



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO
PROGRAMA DE MAESTRÍA Y DOCTORADO EN INGENIERÍA
INGENIERÍA AMBIENTAL- AGUA

**REMOCIÓN DE AS (III Y V) PRESENTE EN AGUA MEDIANTE EL
PROCESO DE ADSORCIÓN CON ESCORIA METALÚRGICA DE ACERO**

TESIS
QUE PARA OPTAR POR EL GRADO DE
MAESTRA EN INGENIERÍA

PRESENTA:
CLAUDIA VICTORIA MONTOYA BAUTISTA

TUTORA PRINCIPAL:
DRA. ROSA MARÍA RAMÍREZ ZAMORA
INSTITUTO DE INGENIERÍA

COMITÉ TUTOR:
DRA. ROSARIO ITURBE ARGÜELLES
INSTITUTO DE INGENIERÍA
DR. RAFAEL SCHOUWENAARS FRANSSENS
FACULTAD DE INGENIERÍA
DRA. MARÍA DE LA LUZ DEL RAZO JIMÉNEZ
PROGRAMA DE MAESTRÍA Y DOCTORADO EN INGENIERÍA
DR. FRANCISCO JAVIER GARFIAS VÁSQUEZ
FACULTAD DE QUÍMICA

MÉXICO, D. F. OCTUBRE 2013



Universidad Nacional
Autónoma de México

Dirección General de Bibliotecas de la UNAM

Biblioteca Central



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

Todo el material contenido en esta tesis esta protegido por la Ley Federal del Derecho de Autor (LFDA) de los Estados Unidos Mexicanos (México).

El uso de imágenes, fragmentos de videos, y demás material que sea objeto de protección de los derechos de autor, será exclusivamente para fines educativos e informativos y deberá citar la fuente donde la obtuvo mencionando el autor o autores. Cualquier uso distinto como el lucro, reproducción, edición o modificación, será perseguido y sancionado por el respectivo titular de los Derechos de Autor.

JURADO ASIGNADO:

Presidente: Dra. Rosario Iturbe Argüelles
Secretario: Dr. Rafael Shouwenaars Franssens
Vocal: Dra. María de la Luz del Razo Jiménez
1er. Suplente: Dra. Rosa María Ramírez Zamora
2do. Suplente: Dr. Francisco Javier Garfias Vasquez

Lugar o lugares donde se realizó la tesis: **Instituto de Ingeniería UNAM**

TUTOR DE TESIS:

Dra. Rosa María Ramírez Zamora

Dedicatorias:

A mi esposo Miguel Ángel por aconsejarme, enseñarme a ser tolerante, apoyarme de forma académica y moral en la realización de este trabajo.

A mis padres por alentarme a seguir estudiando, estar conmigo ante las adversidades y por creer en mí, los quiero mucho.

A mis hermanos Efrén y Samuel por inspirarme a ser mejor cada día.

A mis amigos de la maestría Reyna y Raúl por estar siempre conmigo, compartir su tiempo y experiencias.

Y a mi familia, en especial a mis abuelos por su cariño y apoyo.

Agradecimientos:

A mi universidad por darme la oportunidad de utilizar sus instalaciones, disfrutar del acervo cultural y la formación académica que he adquirido.

A la Dra. Rosa María Ramírez Zamora por guiarme y apoyarme en la elaboración de este trabajo de tesis.

A los integrantes de mi comité tutorial y jurado por dedicarme su tiempo, compartir su conocimiento y contribuir en este trabajo.

A mis compañeros y amigos de cubículo, Fabricio, Myriam, Alejandro y Ariadna por su apoyo y en especial a Bertha por guiarme en la realización de esta tesis.

A la técnico académico Leticia Montes de Oca por sus consejos y apoyo en la realización de este trabajo.

Al CONACYT por otorgarme una beca para realizar mis estudios de maestría.

Al IINGEN por los recursos humanos, materiales y económicos otorgados para este trabajo.

Índice

ÍNDICE DE FIGURAS Y GRÁFICAS	6
ÍNDICE DE TABLAS	7
Abreviaturas.....	8
Resumen	9
1) Introducción	11
2) Objetivos.....	13
Objetivo General:.....	13
Objetivos particulares:	13
3) Marco teórico.....	13
3.1) Arsénico.....	14
3.1.1 Química del arsénico en agua.....	14
3.2 Toxicidad y epidemiología relacionada con el arsénico	16
3.2.1 Contenido de arsénico en agua y epidemiología en México	19
3.3 Contenido de arsénico en agua regulado por la legislación	21
3.3.1 Legislación internacional	21
3.3.2 Legislación nacional	21
3.3.3 Técnicas de determinación de arsénico	24
3.4 Tecnologías de remoción de arsénico en agua	26
3.4.1 Procesos de oxidación	26
3.4.2 Coagulación-floculación	26
3.4.3 Intercambio iónico	27
3.4.4 Ósmosis inversa	27
3.4.5 Procesos biológicos y de fitorremediación	28
3.4.6 Adsorción.....	28
Adsorbentes empleados para la remoción de arsénico	29
3.5 Escorias metalúrgicas.....	33
3.5.1 Tipos de escorias	33
3.5.2 Uso de escorias.....	34
3.6 Modelos de adsorción.....	37
3.6.1 Cinéticas de adsorción	37
3.6.2. Isotermas de adsorción	38
Freundlich	38
Langmuir	38
BET (Brauner, Emmett, Teller).....	39
MET (Mac Millan- Teller).....	39
Redlich-Peterson (R.P)	40
Fritz Schlunder.....	40
Otros modelos matemáticos empleados.....	41
4) Metodología experimental	43
4.1 Materiales y reactivos:	44
Adsorbente	44
4.2 Técnica analítica para determinar As (III) y As (V)	44
4.3 Programa de muestreo	46
Muestreo y preservación de las muestras	46
Técnicas analíticas	46
4.4 Selección de parámetros para la adsorción de As(V) y las pruebas exploratorias de As(III).....	47
4.5 Pruebas de adsorción	49
4.6 Pruebas de adsorción con agua subterránea	50
5) Resultados y análisis de resultados	51

5.1 Cuantificación de As (III y V).....	51
5.2 Muestreo y caracterización del agua de pozo.....	53
5.3 Pruebas de adsorción con disoluciones preparadas de As (III y V).....	54
5.3.1 As (III).....	54
Cinéticas de adsorción.....	55
Isotermas de adsorción.....	56
5.3.2 As (V).....	60
Cinéticas de adsorción.....	60
Isotermas de adsorción.....	61
5.3.3 As (III y V).....	64
Proporción 50% As (V) y 50% As (III).....	65
Isotermas de adsorción.....	65
Proporción 70% As (V) y 30 % As (III).....	69
Isotermas de adsorción.....	69
Proporción 90% As (V) y 10% As (III).....	73
Isotermas de adsorción.....	74
5.4 Pruebas de adsorción con un agua subterránea.....	76
Cinéticas de adsorción.....	77
Isotermas de adsorción.....	80
5.5 Costos del proceso de adsorción.....	85
6) Conclusiones.....	86
Referencias.....	88
Anexo 1.....	92
Anexo 2.....	94
Anexo 3.....	96
Anexo 4.....	97
Anexo 5.....	99

ÍNDICE DE FIGURAS Y GRÁFICAS

Fig. 1. Estructura química del ácido arsenioso y ácido arsénico (Henken y Hutchison, 2009).	14
Fig. 2. Adsorción de arsénico en una superficie de un óxido de hierro.	31
Fig. 3 Diagrama de predominio de especies de As (III y V) en función del pH donde se muestra el punto de carga cero de la escoria.	48
Gráfica 1. Gráfico de calibración de As total.	51
Gráfica 2. Gráfico de calibración para As (V).	52
Gráfica 4. Cinéticas de adsorción de As (III) con diferentes dosis de escoria (n=3).	55
Gráfica 5. Relación lineal del modelo de pseudo segundo orden. (n=3)	55
Gráfica 6. Concentración residual de As (III) con diferentes dosis de escoria metalúrgica.	57
Gráfica 7. Comparación de varios modelos no lineales de isotermas de adsorción de As (III) en escoria metalúrgica.	58
Gráfica 8. Cinética de adsorción de As (V) con diferentes dosis de escoria.	60
Gráfica 9. Cinéticas de adsorción modeladas con la ecuación linealizada de Ho.	61
Gráfica 10. Concentración residual de As (V) contra dosis de adsorbente.	62
Gráfica 11. Comparación de varios modelos no lineales de isotermas de adsorción de As (V) en escoria metalúrgica.	62
Gráfica 12. Concentración residual de As total contra dosis de adsorbente.	65
Gráfica 13. Isotermas de adsorción de As (V) con diferentes dosis de escoria metalúrgica.	66
Gráfica 14. Isoterma de adsorción de As (III).	67
Gráfica 15. Comparación de las isotermas de adsorción de As (V) y As (III) sobre escoria metalúrgica.	69
Gráfica 16. Concentración residual de As total contra dosis de escoria metalúrgica.	69
Gráfica 17. Comparación de los modelos isotérmicos por regresión no lineal.	70
En la Gráfica 17 se muestran algunos de los modelos que se ajustan a los datos experimentales de acuerdo a la prueba estadística F; entre los modelos que mejor se ajustan son el de Fritz Schlunder de 4 parámetros (el cual se tomó de referencia para la prueba estadística), Langmuir, Freundlich, Redlich-Peterson, Sips, Toth, Radke Praunitz, Langmuir-Freundlich y Baudu, la mayoría de estos modelos se deducen de los modelos de Langmuir y Freundlich.	
Gráfica 18. Comparación de los modelos de isotermas de adsorción de As (III).	72
Gráfica 19. Comparación de isotermas de adsorción As (III y V).	73
Gráfica 20. Concentración residual de As total contra dosis de adsorbente.	74
Gráfica 21. Comparación de los modelos isotérmicos por regresión no lineal para As (V).	75
Gráfica 22. Cinéticas de adsorción para As (III) del agua de pozo El Muhí con la escoria metalúrgica.	77
Gráfica 23. Modelo linealizado de Ho de la adsorción de As (III) del agua de Pozo El Muhí sobre escoria metalúrgica.	78
Gráfica 24. Cinéticas de adsorción de As (III) del agua de pozo El Muhí con diferentes dosis de escoria metalúrgica (n=3).	79
Gráfica 25. Ajuste de los resultados al modelo de pseudo segundo orden para As (V).	80
Gráfica 26. Concentración residual al equilibrio de As total del agua de pozo El Muhí sobre escoria metalúrgica	80
Gráfica 27. Isoterma de adsorción y ajuste de modelos de As (V) de agua de pozo El Muhí con escoria metalúrgica.	81
Gráfica 28. Isoterma de adsorción de As (III) y su ajuste de modelos de adsorción.	83
Gráfica 29. Comparación de las isotermas de adsorción para As (III y V) del agua de pozo El Muhí con escoria metalúrgica.	84
Fig. 4 Ubicación geográfica de Zimapán, Hidalgo.	92

ÍNDICE DE TABLAS

Tabla 1. Estimación de la población mundial expuesta a arsénico por ingesta de agua (Meliker et al. 2008).	18
Tabla 2. Contaminación de arsénico en diversas regiones de la República Mexicana.	19
Tabla 3. Concentración de As (V y III) en diversas regiones de la República Mexicana.	19
Tabla 4. Cumplimiento gradual en la reducción de arsénico en agua.	22
Tabla 5. Límites máximos permisibles para metales pesados y cianuros en un agua residual.	22
Tabla 6. Límites máximos permisibles en descargas de agua residual en alcantarillado público o municipal.	23
Tabla 7. Técnicas analíticas para determinar arsénico.	24
Tabla 8. Ventajas y desventajas de los procesos de remoción de arsénico.	32
Tabla 9. Composición y propiedades fisicoquímicas de algunas escorias de acero empleadas para remover arsénico.	35
Tabla 10. Modelos empleados para evaluar las cinéticas de adsorción.	37
Tabla 11. Diversos modelos empleados para la descripción de isotermas	41
Tabla 12. Análisis de fluorescencia de la escoria metalúrgica.	44
Tabla 13. Análisis de difracción de rayos X, fases mineralógicas de la escoria.	44
Tabla 14. Mezclas de arsénico para determinar parámetros de adsorción.	48
Tabla 15 Análisis fisicoquímico del agua de pozo de "El Muhí", realizado por un laboratorio acreditado.	53
Tabla 16. Comparación del análisis fisicoquímico del agua de pozo de "el Muhí", realizado en el IINGEN (n=6).	54
Tabla 17. Parámetros estimados y desviación estándar de la cinética de pseudo segundo orden (1.43 mg As (III)/L, pH: 10.5).	56
Tabla 18. Modelos de isotermas de adsorción para As (III).	58
Tabla 19. Prueba F de los modelos de adsorción para As (III).	59
Tabla 20. Comparación de las capacidades máximas de adsorción de As (III) con otros adsorbentes.	59
Tabla 21. Parámetros estimados y desviación estándar de la cinética de pseudo segundo orden para As (V).	61
Tabla 22. Modelos de adsorción y sus parámetros para As (V).	63
Tabla 23. Comparación de capacidad máxima de adsorción de As (V) con distintos materiales.	64
Tabla 24. Modelos de adsorción y sus parámetros para As (V).	66
Tabla 25. Modelos de adsorción y sus parámetros para As (III).	68
Tabla 26. Modelos de adsorción y sus parámetros para As (V).	71
Tabla 27. Modelos de adsorción y prueba F para As (III).	72
Tabla 28. Modelos de adsorción y sus parámetros para As (V).	75
Tabla 29. Modelos evaluados y sus parámetros cinéticos para la adsorción de As (III) en escoria metalúrgica.	78
Tabla 30. Parámetros cinéticos de adsorción para As (V).	79
Tabla 31. Resultados de los modelos de adsorción y pruebas estadísticas para As (V).	82
Tabla 32. Modelos de adsorción y prueba estadística para As (III).	83
Tabla 33. Costos del proceso de adsorción de As del pozo el Muhí.	85
Tabla 34. Metodos de cuantificación de parámetros físicos y químicos en muestra de agua.	94
Tabla 35. Valores límite de la distribución F con un 10% de significancia.	98
Tabla 36. Especificaciones para el diseño de una columna piloto de adsorción del pozo "El Muhí"	99
Tabla 37. Desglose de costos unitarios de materia prima y fletes.	101
Tabla 38. Cálculo de costos de la planta piloto de adsorción de arsénico.	102

ABREVIATURAS

ADP	Adenosin difosfato
AH	Alto horno
As	Arsénico
As (III)	Arsénico en estado de oxidación 3
As (V)	Arsénico en estado de oxidación 5
ATSDR	Agencia para sustancias tóxicas y registro de enfermedades (del inglés Agency for Toxic Substances and Disease Registry)
ATP	Adenosin trifosfato
BOF	Convertidor básico al oxígeno
CANACERO	Cámara Nacional de la Industria del Hierro y del Acero
Ce	Concentración al equilibrio
CONAGUA	Comisión Nacional del Agua
EPA	Agencia de Protección Ambiental de Estados Unidos (del inglés Environmental Protection Agency)
HAE	Horno de arco eléctrico
HAS	Horno de arco sumergido
HO	Horno de olla
LDC	Límite de cuantificación
LDD	Límite de detección
LMP	Límite máximo permisible
NAD	Nicotinamida adenina dinucleótido
NOM-127	NOM-127-SSA1-1994: Norma oficial Mexicana de Salud ambiental, agua para uso y consumo humano - Límites permisibles de calidad y tratamientos a que debe someterse un agua para su potabilización.
OMS	Organización Mundial de la Salud
OPS	Organización Panamericana de la Salud
SEMARNAT	Secretaría de Medio Ambiente y Recursos Naturales
SSA	Secretaría de Salud
UE	Unión Europea
UV-Vis	Espectroscopía Ultravioleta - Visible

RESUMEN

El objetivo general de este trabajo fue evaluar la remoción de arsénico inorgánico (III y V) presente en agua mediante un proceso de adsorción empleando como material adsorbente una escoria metalúrgica de acero.

El propósito del trabajo es remover las dos especies inorgánicas de arsénico (III y V) de un agua contaminada con un material no convencional el cual es económico y de fácil obtención en nuestro país como lo son las escorias metalúrgicas; la mayoría de los trabajos que remueven arsénico del agua emplean o monitorean únicamente al As total o el As (V) debido a que es más fácil de remover del agua.

El estudio de evaluación del proceso de adsorción con la escoria metalúrgica se dividió en 5 etapas: En la primera se realizó la adaptación de una técnica analítica espectrofotométrica para cuantificar As (III y V), la cual es económica y de fácil manejo en el laboratorio, y muestra pocas interferencias con otros iones contenidos en un agua natural.

En la segunda etapa, debido a que este estudio se desarrolló para tratar agua de un pozo en Zimapán (proyecto OSEO-CONACYT No. 143758), se muestreó y analizó el agua del pozo El Muhí, Zimapán para determinar sus características más importantes como pH, contenido de arsénico y de otros aniones del agua a reatar (disoluciones preparadas y real). La concentración promedio cuantificada (1.4 mg As/L) se utilizó como referencia para preparar disoluciones en agua destilada con As (III y V). En la tercera etapa se seleccionaron los parámetros e intervalos empleados para realizar las pruebas de adsorción de As (V) y de As (III) con la escoria metalúrgica de acero. En la cuarta etapa se realizaron pruebas de adsorción con disoluciones de As (III y V) de dos tipos: cinéticas e isotermas, con el fin de determinar los principales parámetros de operación de un sistema de tratamiento en reactor perfectamente agitado y operado a régimen batch o discontinuo. En la quinta etapa se realizaron pruebas de adsorción con el agua subterránea, por medio de cinéticas e isotermas en régimen batch con escoria metalúrgica de acero, con la finalidad de evaluar el comportamiento de la adsorción de As (III y V) en presencia de aniones capaces de competir por los sitios de adsorción.

En todas las pruebas de adsorción se evaluaron diferentes modelos de cinéticas e isotermas; mediante los modelos cinéticos se calculó la velocidad de adsorción de las dos especies de arsénico y con de las isotermas se estimó la capacidad máxima de adsorción de las escorias. En este último caso, se evaluaron cerca de doce modelos de isotermas de adsorción y para determinar el mejor modelo se empleó la prueba estadística F, además de una revisión de sus bases teóricas y experimentales. Con base en los criterios de selección, se

determinó que el modelo de Fritz Schlunder es el más adecuado para describir los resultados obtenidos para las isothermas de adsorción de As (III) y As (V).

Finalmente, se realizó una estimación de los costos del proceso de adsorción de un agua subterránea con escoria metalúrgica de acero, donde se encontró que el proceso de adsorción con escorias metalúrgicas es económicamente viable y mejor comparándolo con nanopartículas de óxidos de hierro.

1) INTRODUCCIÓN

El arsénico es un metaloide que se encuentra ampliamente distribuido en la naturaleza, en la corteza terrestre tiene concentraciones de 200 µg/kg, en el agua existe en concentraciones de 10 a 20 µg/L y la erosión del suelo contribuye a la generación de 61.2 x 10³ ton/año de arsénico disuelto y 238 x 10³ ton/año de arsénico suspendido en los océanos, está presente en actividades como la minería generando la producción de jales, en la quema de combustibles fósiles, en la preservación de la madera, etc. Es el elemento número 20 en abundancia en la Tierra, el número 14 en el mar y el número 12 en el cuerpo humano (Mohan y Pittson, 2007; OMS, 2008).

Es clasificado como uno de los elementos químicos más tóxicos y carcinógenos, puede encontrarse como especies inorgánicas en aguas naturales, las cuales son resultado de la disolución de minerales en agua como el óxido de arsénico y arsenopirita entre otros; se tienen dos estados de oxidación como As (III y V), lo cual depende de la concentración del semimetal, las condiciones de óxido-reducción y el pH del agua. (Katsoviannis y Zouboulis, 2002; Meliker *et al.*, 2008; Henke y Huchitson, 2009).

La contaminación por arsénico en el agua es un problema mundial, la movilización de este metaloide se puede realizar de forma natural, siendo el As (III) la especie más tóxica y soluble en agua que puede provocar la muerte con una dosis de 4.5 mg/kg [DL₅₀]; dependiendo del tiempo y la concentración a la cual se expone la población se han reportado daños a la salud como enfermedades hepáticas, cáncer, diabetes, etc. En Latinoamérica el daño involucra a distintos países como Argentina, Chile, Brasil y México, por mencionar los más representativos (Bundschuh *et al.*, 2010; Del Razo *et al.*, 1990; OMS, 2008).

Debido a los problemas de salud diversas organizaciones internacionales como la OMS, la UE y la EPA han propuesto límites máximos permisibles de As en el agua fijando una concentración de 10 µg/L, mientras que en México la concentración límite es 25 µg/L del metaloide (Didier *et al.*, 2009; SSA, 1994).

En México el impacto social es muy grande ya que 17 estados que conforman casi el 75% de la población presentan problemas de contaminación por arsénico en agua. En el caso particular del municipio de Zimapán en Hidalgo, la concentración de arsénico, en varios pozos de la región que son utilizados para el suministro de agua, sobrepasan significativamente el valor límite establecido por la NOM-127-SSA1-1994 de 0.025 mg/L As, por ejemplo en el pozo El Muhí se reporta una concentración de 1.07 mg/L del metaloide (Armienta *et al.*, 1997; Armienta *et al.*, 2004).

Dada la toxicidad del As y el número de regiones afectadas, diversos procesos de remoción han sido evaluados, entre los más sobresalientes se tiene el proceso de coagulación-floculación, intercambio iónico, ósmosis inversa y adsorción (Bundush *et al.*, 2007).

El proceso de adsorción controla la movilidad y disponibilidad del arsénico en agua, es un proceso que ofrece ventajas con respecto a otros tratamientos debido al manejo de sus materiales, a su aplicabilidad en aguas potables, su alta remoción de As (<95%). En años recientes se han investigado materiales adsorbentes que aumenten la remoción del metaloide en busca de una mayor capacidad de adsorción, un menor costo del adsorbente y del proceso.

Incluso se ha comenzado a optar por desechos o subproductos entre ellos las cenizas volantes, escorias metalúrgicas, gabazo de frutas, etc. Se pretende revalorizar los materiales antes mencionados, en especial las escorias metalúrgicas ricas en hierro, magnesio, calcio y aluminio las cuales han probado remover fosfatos, carbonatos y arsénico (V) (Zhang *et al.*, 2005; Oh *et al.*, 2012; Ilina *et al.*, 2011; Mercado, 2013). Sin embargo, no se ha identificado algún estudio que remueva la especie inorgánica de As (III) en más de un 90%.

2) OBJETIVOS

OBJETIVO GENERAL:

Determinar la eficiencia de remoción de As (III y V) presente en agua mediante el proceso de adsorción con escoria metalúrgica de acero.

OBJETIVOS PARTICULARES:

- Realizar la adaptación de una técnica espectrofotométrica rápida y económica para cuantificar As (III y V).
- Establecer los modelos de isothermas y cinéticas que mejor se ajusten a los resultados experimentales de adsorción para As (III y V) sobre escoria metalúrgica de acero.
- Estimar los valores de la constante de velocidad y el tiempo de equilibrio para la adsorción de As (III y V) sobre escoria metalúrgica mediante el modelo cinético que presente el mejor ajuste de los resultados experimentales.
- Calcular los valores de la capacidad máxima de adsorción de As (III y V) sobre escorias metalúrgicas mediante el mejor modelo de isothermas de adsorción.
- Establecer las dosis de escoria con las cuales se obtienen concentraciones residuales por debajo del límite máximo permisible de As en agua de uso y consumo humano de acuerdo con la NOM-127-SSA1-1997.
- Estimar los costos del tratamiento del agua contaminada con As (III y V) mediante el proceso de adsorción con escoria metalúrgica de acero.

3) MARCO TEÓRICO

3.1) ARSÉNICO

3.1.1 QUÍMICA DEL ARSÉNICO EN AGUA

El arsénico es un metaloide muy reactivo que puede estar presente en diferentes estados de oxidación: -3, 0, +3 y +5. Este elemento se puede encontrar de dos formas: arsénico inorgánico libre o como compuestos inorgánicos y orgánicos del metaloide (Tongesayi *et al.*, 2006). En aguas naturales el arsénico generalmente se encuentra como arsenito y arseniato, referidos a las especies de arsénico (III) y arsénico (V), en la figura 1 se muestran los ácidos de arsénico referido a estas dos especies.

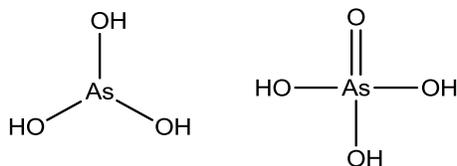
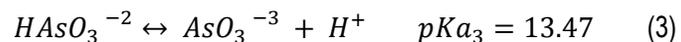
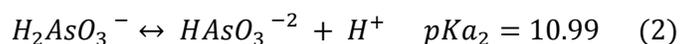
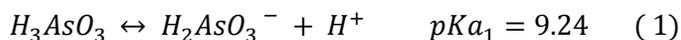


Fig. 1. Estructura química del ácido arsenioso y ácido arsénico (Henken y Hutchison, 2009).

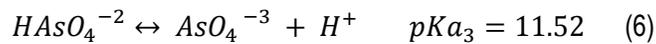
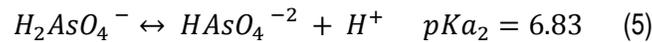
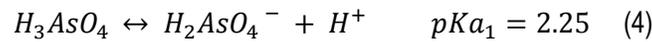
El arsénico (III) usualmente se encuentra en aguas subterráneas y en aguas hidrotermales, mientras que el arsénico (V) es común en aguas superficiales y aguas subterráneas oxidadas. Entre los factores que controlan los estados de oxidación del semimetal son: la concentración, el pH, las condiciones químicas (redox) y el ambiente microbiológico (Henken y Hutchison, 2009).

El arsenito hidratado forma el ácido arsenioso, y dependiendo del pH en el que se encuentre se forman cuatro especies. Las reacciones de disociación del ácido arsenioso y sus respectivos aniones se muestran en las siguientes reacciones, presentadas con su valor de pKa (donde $pK_a = -\log K_a$).¹



¹ Valores de pKa reportados por Wholters 2005, bajo las condiciones de 25° C y 1 atm.

El arsénico (V) en forma hidratada forma el ácido arsénico. Las especies más comunes son $H_2AsO_4^-$ y $HAsO_4^{2-}$. Los equilibrios de disociación del ácido arsénico y sus especies se muestran a continuación, con sus respectivos valores de pKa.



El pKa es la medida cuantitativa de un ácido que indica la fuerza de disociación, el valor de pKa está relacionado por lo tanto con la liberación de iones hidrógeno en disolución con base en ello el pKa puede indicar el pH a partir del cual se tiene una determinada especie química, por ejemplo para el ácido arsénico su primer pKa se encuentra en 2.25 lo cual sugiere que a un pH de entre 0 a 2.25 se tendrá la especie H_3AsO_4 y después de 2.25 la especie $H_2AsO_4^-$ y así sucesivamente (Harris, 2003).

La toxicidad del arsénico depende de las especies en el medio, las de As (III) son significativamente más tóxicas que las de As (V). Típicamente es más difícil remover arsenito que arseniato del agua contaminada, esto se debe a que en aguas naturales bajo condiciones de pH normal (7-8), el arsenito se encuentra como la especie H_3AsO_3 , mientras que las especies $H_2AsO_3^-$, $HAsO_3^{2-}$ y AsO_3^{3-} se encuentran únicamente a un pH > 9, siendo este hidrofílico por lo cual es muy soluble (Nriagu, 2007).

El arseniato se encuentra comúnmente con cargas negativas ($H_2AsO_4^-$ y $HAsO_4^{2-}$), las cuales son fáciles de remover, en comparación con las especies de H_3AsO_4 y H_3AsO_3 , porque las cargas de los oxoaniones del As (V) permiten una mayor interacción con el medio y se pueden remover por los procesos de adsorción, intercambio aniónico o por precipitación/coprecipitación. Debido a esto se emplean tratamientos de pre-oxidación en diversos procesos, ya que las especies de As(V), al tener en su estructura un doble enlace y un par de electrones libres tiene un efecto de resonancia que hace más estable al As (V) (Henken y Hutchison, 2009).

Las especies de arsénico en agua pueden tener diferentes configuraciones químicas dependiendo de las propiedades fisicoquímicas del ambiente en el cual se encuentre: se puede metilar por la interacción con organismos biológicos o se puede llevar a cabo un proceso de óxido-reducción por la acción de compuestos químicos (Henken y Hutchison, 2009).

3.2 TOXICIDAD Y EPIDEMIOLOGÍA RELACIONADA CON EL ARSÉNICO

El arsénico y sus compuestos se introducen al organismo principalmente por los siguientes mecanismos:

- a) Inhalación de polvos en el aire contaminado, el pulmón puede absorber una proporción de un 50% del arsénico inhalado en estado gaseoso. Este compuesto se conoce como arsina o hidruro de arsénico.
- b) Ingestión por agua o alimentos contaminados en donde el sistema gastrointestinal absorbe en promedio el 80% del arsénico, ya sea como arsenito o arseniato, siendo esta la principal vía de exposición.
- c) Y por absorción en la piel, de arsenito y arseniato, siendo la vía de menor exposición.

Una vez absorbido, este metaloide se distribuye a través de la sangre por todo el cuerpo y unas cuantas horas después se pueden verificar las altas concentraciones de As en el hígado y los riñones. Si el arsénico es ingerido, el cuerpo tiende a eliminarlo, sin embargo es bioacumulable y se deposita esencialmente en los huesos y los músculos (OMS, 2008).

Cuando ingresa el arsénico a un organismo vivo y ocurre la intoxicación, se presentan dos tipos de manifestaciones principales: gastrointestinales (vómito, diarrea y dolores abdominales) y nerviosas (cefalea, crisis convulsivas y pérdida del conocimiento). El grado de toxicidad varía según el derivado del arsénico. El hidruro de arsénico (arsina) es el compuesto más tóxico, letal de forma instantánea a una concentración de 250 ppm, o con una concentración de 50 ppm en 30 minutos. Le sigue el arsénico trivalente, cuya dosis letal es inferior a 5 miligramos por kilo. El arsénico pentavalente requiere dosis de 15 miligramos por kilo para ser mortal (Gisbert y Villanueva, 2004; OMS, 2008).

El As (III) es más tóxico que el As (V), debido a que el As (III) inhibe la reducción de la nicotinamida adenina dinucleótido [NAD] al desactivar los sistemas enzimáticos críticos se une a los grupos sulfhídricos en el ciclo de los ácidos tricarbóxicos (TCA) o del ácido cítrico (ciclo de Krebs), también inhibe la ruta de oxidación del piruvato. El arsenito reacciona de manera específica con los receptores hormonales que contienen grupos de tioles, de esta manera, previene que los esteroides se puedan unir eficientemente a sus receptores, el arsenito inhibe muchas reacciones enzimáticas llevando a una menor producción de energía (ATSDR, 2011; OMS, 2011).

El anión de As (V) es estable e inhibe la fosforilación oxidativa (esto es, en pocas palabras, la formación de ATP a partir del ADP) al unirse con el ADP, por reemplazar al fósforo, forma ésteres de arseniato que son

rápidamente hidrolizados. Entonces, los llamados enlaces de alta energía del adenosín trifosfato (ATP) no son conservados en la presencia del arseniato e incrementa la producción de radicales libres, llevando a la muerte celular. Este proceso se denomina "arsenólisis"(ATSDR, 2011; OMS, 2011).

Las manifestaciones crónicas de la intoxicación son muy importantes porque son las que frecuentemente se observan en la población expuesta. Las más usuales son las lesiones en la piel, la mayoría de estas lesiones se ubican en las palmas de las manos y en las plantas de los pies y consisten en ulceraciones simétricas, hiperqueratosis, hiperpigmentación con máculas blancas (mancha en la piel causada por una alteración en la pigmentación) y prurito (irritación de la piel). En casos graves se han descubierto lesiones en el abdomen, tórax y espalda. Estas lesiones pueden transformarse en carcinomas (OMS, 2008). En los ojos la exposición con el arsénico produce conjuntivitis que puede terminar en necrosis y ulceración de la córnea, mientras que las vías aéreas al sufrir una irritación crónica origina la perforación del tabique nasal en su porción cartilaginosa, la cual no produce algún síntoma o molestia. En el sistema nervioso el arsenicismo crónico provoca neuritis periférica que afecta las extremidades inferiores y síntomas en el sistema motor (OMS, 2008).

El arsénico en su forma inorgánica siempre ha sido considerado un potente cancerígeno asociado con el incremento del riesgo de padecer cáncer de piel, pulmón, riñón e hígado (Choong *et al.* 2007). De acuerdo con estudios realizados a individuos expuestos al arsénico, ya sea a través de una solución de arsenito de potasio administrada como tratamiento médico o por exposición ocupacional en minas de cobre o por contaminación natural en agua; en muchos casos se encontró cáncer. Estudios adicionales indican que el cáncer de los órganos internos ocurre en una población que ha estado expuesta a consumir agua contaminada con arsénico (Hughes *et al.*, 2002). Aunque ha sido propuesto por algunos autores no se ha demostrado que el arsénico sea un elemento esencial en el ser humano.

Se han encontrado acuíferos contaminados por arsénico en todo el mundo ya sea de forma natural o por contaminación antropogénica siendo América Latina, algunos estados de América del Norte y ciertos países de Asia los que tienen una mayor concentración del metaloide; en la Tabla 1 se muestra una estimación de la población de estas regiones expuesta al As en agua potable.

En México cerca de 400,000 habitantes están expuestos a concentraciones mayores de 50 µg/L de arsénico en agua por lo cual pueden presentar enfermedades derivadas de esta exposición (Meliker y Nriagu, 2008). En Bangladesh una ciudad que por sus propias características geológicas sus cuerpos de agua contienen altos contenidos de arsénico se ha estimado que cerca de 50 millones de personas están expuestas a

desarrollar algún tipo de cáncer y en Estados Unidos de América 3 millones de personas pueden presentar cáncer debido a que se abastecen de cuerpos de agua contaminados con el metaloide (Meliker y Nriagu, 2008).

Tabla 1. Estimación de la población mundial expuesta a arsénico por ingesta de agua (Meliker *et al.* 2008).

País	Población expuesta > 300 $\mu\text{g/L As}$	Población expuesta > 50 $\mu\text{g/L As}$	Población expuesta > 10 $\mu\text{g/L As}$
Bangladesh	5 000 000	25 000 000	38 000 000
India	1 000 000	6 000 000	12 000 000
Nepal	?	?	2 500 000
Taiwán	150 000	900 000	1 800 000
China	1 000 000	5 600 000	14 600 000
Vietnam	600 000	3 000 000	6 000 000
Argentina	?	270 000	?
Chile	?	500 000	?
México	?	400 000	?
Estados Unidos Americanos	?	350 000	13 000 000
Hungría	?	29 000	450 000
Total	~10 000 000	~50 000 000	~100 000 000

?: No se tienen datos de la contaminación por arsénico en agua

En la Tabla 1 se observa que cerca de 10 millones de personas están expuestas a concentraciones mayores de 300 $\mu\text{g/L}$ de arsénico por ingesta de agua, lo cual es preocupante para los gobiernos por lo que la OMS, la OPS y la UE han creado programas para remover este contaminante del agua para consumo humano.

También se ha asociado la exposición de arsénico presente en agua con enfermedades como la diabetes *Mellitus* tipo 2 en varios países. En Taiwán se realizó un estudio en un área que se abastecía de agua contaminada con arsénico y se encontró que un 10.9% de 891 residentes que consumían esta les provocó diabetes, compararon su estudio con Taipéi, Taiwán donde no hay contaminación por el metaloide y encontraron que un 5.2% de 2206 habitantes tenían diabetes (Chen *et al.*, 2007).

3.2.1 CONTENIDO DE ARSÉNICO EN AGUA Y EPIDEMIOLOGÍA EN MÉXICO

Como se puede observar en la Tabla 1 México se encuentra entre los países con mayor población expuesta y se han detectado concentraciones por arriba de los límites máximos permitidos para arsénico en agua potable en los estados de Coahuila, Chihuahua, Durango, Hidalgo, Michoacán, Morelos, Guanajuato y Sonora. Hay cerca de 13 estados de la República y dentro de ellos 26 municipios que presentan contaminación por el metaloide y se ha calculado que aproximadamente 2'073,752 habitantes están en riesgo de sufrir alguna enfermedad derivada de la exposición al arsénico en agua por concentraciones mayores a 25 µg/L (Gleason, 2005).

La Tabla 2 muestra las concentraciones de arsénico encontradas en diversas regiones de México al cuantificar este semimetal en agua (Gleason, 2005).

Tabla 2. Contaminación de arsénico en diversas regiones de la República Mexicana.

Región y/o municipio, Estado	Concentración de arsénico
Comarca Lagunera y Coahuila	0.008 a 0.624 mg/L
Valle del Guadiana y la Ciudad de Durango, Durango	0.05 a 0.146 mg/L
Delicias-Meoqui, Chihuahua	0.05 a 0.5 mg/L
Jiménez-Camargo, Chihuahua	0.05 a 0.5 mg/L
Cabecera Municipal de Zimapán, Hidalgo	0.32 a 0.72 mg/L
La Ortiga-El Mezquite-La Majada en Zimapán, Hidalgo	0.064 a 0.14 mg/L

En la Tabla 2 se puede observar que la concentración de arsénico varía de los 0.008 hasta 0.72 mg/L dependiendo de la región, siendo las regiones mineras y con un clima semiárido las más afectadas, debido a la contaminación antropogénica o a las características naturales del suelo rico en minerales con altos contenidos de arsénico que logran solubilizarse al tener contacto con el agua (Armienta *et al.*, 2004; OPS, 2005).

En medio acuoso el As (V) predomina en mayor concentración con respecto al As (III). Como muestra la Tabla 3, el As (V) se puede encontrar entre un 70 a un 90% mientras el As (III) se encuentra entre un 10% hasta un 30% para la mayoría de los estados de la República Mexicana (Mercedes *et al.*, 2004; Del Razo *et al.*, 1990).

Tabla 3. Concentración de As (V y III) en diversas regiones de la República Mexicana

Ciudad y Estado	As total (mg/L)	As (III) %	As (V) %
Santa Ana, Coahuila	0.39	2	98
Quinta Mula, Morelos	0.12- 0.20	30-50	50-70
Región Lagunera	0.2 – 0.5	30	70
Valle Yaqui, Sonora	0.3 – 0.6	10-30	70-90

En la Tabla 3 se observa el alto contenido de arsénico total que va de 0.12 a 0.6 mg/L en agua, que podría ocasionar que la población de estas regiones y/o ciudades sufran daños a la salud o bien que ya estén afectadas como se describe a continuación:

En el estado de Coahuila, al analizar las estadísticas de las enfermedades que padece la población, se encontró que cerca de un 30% (549,678 habitantes) está expuesta a altas concentraciones de arsénico en aguas subterráneas presentando Diabetes *mellitus* tipo 2 (CENAVECE, 2009).

En San Luis Potosí y Durango se han presentado problemas en el sistema nervioso central en 132 niños de 6 a 10 años debido al consumo de agua contaminada con arsénico (Rocha, 2005).

En Zimapán se han encontrado altas concentraciones de As en el agua subterránea entre 0.4 y 1.0 ppm del metaloide, con prevalencia de arseniato y en menor concentración arsenito, lo cual ha originado efectos adversos a la salud en la región como lesiones en piel (Valenzuela *et al.*, 2005), riesgo a cáncer de vejiga (Valenzuela *et al.*, 2007), disminución de respuesta inmune (Soto *et al.*,) y recientemente riesgo a problemas cardiovasculares (Osorio-Yañez *et al.*, 2013).

3.3 CONTENIDO DE ARSÉNICO EN AGUA REGULADO POR LA LEGISLACIÓN

Debido a la problemática mencionada anteriormente La UE, la EPA y la OMS reconocen la contaminación por arsénico como uno de los mayores riesgos a la salud humana y se posiciona en segundo lugar de la lista de prioridades para el control de la calidad del agua potable, justo después de la contaminación microbiana (Didier *et al.*, 2009).

3.3.1 LEGISLACIÓN INTERNACIONAL

Las normas internacionales para agua potable de la OMS de 1958 recomendaron una concentración máxima de arsénico de 0.2 mg/L, basándose en sus posibles efectos perjudiciales a la salud. En las normas internacionales se redujo este valor a 0.05 mg/L, el cual se mantuvo como límite superior provisional de concentración de las normas internacionales hasta 1971. El valor de referencia de 0.05 mg/L se mantuvo en la primera edición de las guías para la calidad del agua potable, publicada en 1984. En las guías de 1993 se fijó un valor de referencia provisional para el arsénico en el límite práctico de cuantificación de 0.01 mg/L basándose en estudios que ponían a la luz la capacidad carcinógena de este metaloide en el ser humano. La Unión Europea aceptó el límite de la OMS en el año de 1998 y ha mantenido este estándar para agua potable. La norma actual mexicana es de 0.025 mg/L para agua potable. La EPA marca como límite máximo permitido para agua de riego de 0.01 mg/L de arsénico (EPA, 2010).

No existe una regulación a nivel nacional que indique los límites máximos permisibles de As (III y V) en agua de uso y consumo humano, lo cual es preocupante debido a la alta toxicidad del As (III). En muchos países es deseable reducir la concentración de arsénico en agua, sin embargo por cuestiones económicas, sociales y políticas es difícil que países como los de América Latina lleguen a tener límites máximos permisibles de arsénico total, iguales o menores de 0.01 mg/L.

3.3.2 LEGISLACIÓN NACIONAL

Las dependencias de gobierno que se encargan de regular el agua en México son: la SSA para agua potable, la SEMARNAT para descarga de agua a cuerpos de agua y su reutilización, así como la CONAGUA que establece el manejo de este bien nacional..

Las normas oficiales mexicanas se encargan de establecer los límites máximos permisibles de arsénico en aguas potables o residuales, entre las cuales se pueden destacar:

- 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 , la cual establecía como límite 0.05 mg/L de arsénico en agua potable, en el año 2000 esta norma sufrió una modificación en el límite permisible para arsénico que se ajustó anualmente, de conformidad con la siguiente Tabla 4 de cumplimiento gradual:

Tabla 4. Cumplimiento gradual en la reducción de arsénico en agua.

Límite permisible mg/L	Año
0.045	2001
0.040	2002
0.035	2003
0.030	2004
0.025	2005

En esta Tabla 4 se muestra el límite máximo permisible de arsénico actual (2011) el cual se encuentra en 25µg/L.

- NOM-001-SEMARNAT-1996 que establece los límites máximos permisibles de contaminantes en las descargas de aguas residuales en aguas y bienes nacionales, en la cual se encuentra la Tabla 5:

Tabla 5. Límites máximos permisibles para metales pesados y cianuros en un agua residual

Límites máximos permisibles para metales pesados y cianuros																				
Parámetros (mg/L)	Ríos						Embalses naturales y artificiales				Aguas costeras				Suelo					
	Uso en riego agrícola (A)		Uso público Urbano (B)		Protección de vida acuática ©		Uso en riego agrícola (B)		Uso público urbano ©		Explotación pesquera, navegación y otros usos (A)		Recreación (B)		Estuarios (B)		Uso en riego agrícola (A)		Humedales naturales	
	P.M.	P.D.	P.M.	P.D.	P.M.	P.D.	P.M.	P.D.	P.M.	P.D.	P.M.	P.D.	P.M.	P.D.	P.M.	P.D.	P.M.	P.D.	P.M.	P.D.
Arsénico	0.2	0.4	0.1	0.2	0.1	0.2	0.2	0.4	0.1	0.2	0.1	0.2	0.2	0.4	0.1	0.2	0.2	0.4	0.1	0.2
Cadmio	0.2	0.4	0.1	0.2	0.1	0.2	0.2	0.4	0.1	0.2	0.1	0.2	0.2	0.4	0.1	0.2	0.05	0.1	0.1	0.2
Cianuros	1	3	1	2	1	2	2	3	1	2	1	2	2	3	1	2	2	3	1	2

P.M.= Promedio mensual, P.D.= Promedio diario, (A), (B) y (C) = Tipo de cuerpo receptor según la Ley Federal de Derechos.

En la Tabla 5 se encuentran los límites máximos permisibles de arsénico en ríos, embalses naturales y artificiales, aguas costeras y su descarga directa a suelos de uso agrícola o humedales naturales. Como se observa, el uso de esta agua residual determina la cantidad máxima del metaloide.

- NOM-002-SEMARNAT-1996- que establece los límites máximos permisibles de contaminantes en las descargas de aguas residuales a los sistemas de alcantarillado urbano o municipal. En la Tabla 5 se muestran las cantidad de arsénico total permisible que van de 0.5 a 1 mg/L en el punto de descarga.
- NOM-003-SEMARNAT-1996- que establece los límites máximos permisibles de contaminantes para las aguas tratadas que se reúsen en servicio al público. En el apartado 4.3 enuncia que el agua residual tratada para reúso en servicios al público no deberá contener concentraciones de metales pesados y cianuros mayores a los límites máximos permisibles establecidos en la columna que corresponde a embalses naturales y artificiales con uso en riego agrícola de la tabla 4 de la NOM-001-SEMARNAT. (Tabla 6 de este trabajo).

Tabla 6. Límites máximos permisibles en descargas de agua residual en alcantarillado público o municipal.

Límites máximos permisibles			
Parámetros (miligramos por litro, excepto cuando se especifique otra cosa)	Promedio mensual	Promedio diario	Instantáneo
Grasas y aceites	50	75	100
Sólidos sedimentables (mL por L)	5	7.5	10
Arsénico total	0.5	0.75	1
Cadmio total	0.5	0.75	1
Cianuro total	1	1.5	2
Cobre total	10	15	20
Cromo hexavalente	0.5	0.75	1
Mercurio total	0.01	0.015	0.02
Níquel total	4	6	8
Plomo total	1	1.5	2
Zinc total	6	9	12

3.3.3 TÉCNICAS DE DETERMINACIÓN DE ARSÉNICO

Las normas mexicanas establecen técnicas de análisis e identificación de contaminantes en el agua, una de las normas que cuantifica arsénico es:

- NMX-051-AA-SCFI-2001 - Análisis de agua - Determinación de metales por absorción atómica en aguas naturales, potables, residuales y residuales tratadas - Método de prueba, la cual como su título lo indica cuantifica metales (entre ellos el arsénico) por la técnica de Absorción Atómica.

También la Norma oficial mexicana 117 de la Secretaría de Salud establece la determinación de arsénico en alimentos, bebidas, agua potable y agua purificada.

- 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.

Como se muestra la normatividad nacional emplea la absorción atómica, sin embargo, se han desarrollado otras técnicas en la búsqueda de reducir costos, mejorar los niveles de detección y cuantificación:

Tabla 7. Técnicas analíticas para determinar arsénico.

Tipo de técnica analítica	Reactivo químico principal para la determinación	Especies de arsénico cuantificables	Límite de cuantificación y detección	Rango de cuantificación	Referencia
Espectrofotométrica UV-Vis	Dietilditiocarbamato de plata	As total	LDD: 5 ppb	5-200 ppb	Castro <i>et al.</i> 2000
Absorción atómica por generación de hidruros	-----	As total	LDD: 1.2 ± 0.5 ppb LDC: 4.0 ± 0.5 ppb	-----	Silva 2007
Espectrofotométrica UV-Vis	Tetracloruro de carbono	As Total	LDD: 0.5 ppb LDC: 32 ppb	0.5- 35 ppb	Nyamah 1986
HPLC-ICP-MS*	-----	As (III), As (V) MMA ^V , DMA ^V , y AsBet.	LDD: 0.5 ppb LDC: 1.5 ± 1.5 ppb	0.5-2 ppb	Ronkart <i>et al.</i> 2007
Espectrofotométrica UV-Vis	Molibdeno	As total As (III) As (V)	LDD: 5 ± 0.4 ppb LDC:	0.005 – 10 ppm	Hu <i>et al.</i> 2012 Lenoble <i>et al.</i> 2003

*HPLC-ICP-MS= Cromatografía líquida de alta resolución-Plasma acoplado inductivamente-Espectrometría de masas

MMA^V= Monometil arsénico (V), DMA^V= Dimetil arsénico (V) y AsBet= Arsenobetaina.

En la Tabla 7 se muestran diversas técnicas de cuantificación de arsénico, la mayoría de ellas determinan únicamente arsénico total sin distinguir entre las dos especies inorgánicas del semimetal, en muchos casos se usan resinas de intercambio para separar las especies del metaloide.

La absorción atómica es una técnica costosa debido al empleo de gases como el acetileno, gas LP, oxígeno e incluso argón (como gas de arrastre) para la generación de hidruros además de los tiempos de preparación de las muestras y los altos volúmenes de inyección. Es una técnica muy arraigada en los laboratorios de análisis químico por la confiabilidad de su análisis, sin embargo no logra distinguir entre especies de arsénico.

En cuanto a las técnicas espectrofotométricas se encuentran diversos problemas de uso, comenzando por las interferencias con otros iones como el fosfato, silicio e incluso los bicarbonatos seguido por los bajos rangos de cuantificación, así como la preparación de las muestras; sin embargo la determinación de arsénico por la técnica espectrofotométrica del azul de arsenomolibdeno reportada por Lenoble y colaboradores en 2003 y desarrollada por Hu y su grupo de investigación en 2012 permite cuantificar As(III y V) y As total de una muestra. Además de las interferencias con otros iones como fosfato son casi nulas cuando hay concentraciones por debajo de 1.5 mg/L. Sin embargo, la técnica necesita altos volúmenes de muestra y reactivos, no indica la cantidad necesaria de permanganato de potasio para oxidar al As(III) y no indica los límites de cuantificación para cada especie, por lo que fue necesario realizar una adaptación y mejora a la técnica.

3.4 TECNOLOGÍAS DE REMOCIÓN DE ARSÉNICO EN AGUA

Varias tecnologías están actualmente disponibles para la remoción de arsénico en agua, tales como intercambio iónico, coagulación, ósmosis inversa (proceso de membranas), adsorción e incluso procesos biológicos (Zhu *et al.*, 2009). Muchas de estas técnicas alcanzan eficiencias de remoción altas. Sin embargo, algunas tienen elevados costos de inversión y mantenimiento (Mundo, 2011). De manera general los procesos de remoción de arsénico requieren una oxidación del arsénico (III) a arsénico (V), ya que esta última especie es más estable, más fácil de remover y menos tóxica (Bissen y Frimmel, 2003).

3.4.1 PROCESOS DE OXIDACIÓN

Como ya se mencionó las tecnologías de remoción involucran en muchos casos un pretratamiento para oxidar el As (III) a As (V) para lo cual se emplean oxidantes tales como ozono, cloro, hipoclorito y dióxido de cloro. Kim y Nriagu en 1999, emplearon ozono para oxidar cerca de 55 µg/L de As (III) a As (V) en 20 minutos y después colocaron filtros de arena cubierta con hierro para remover el As (V) (Bissen y Frimmel, 2003).

Cuando se aplica una concentración de 1 mg/L de cloro libre se oxida más de un 95% del As (III) en menos de 5 segundos de tiempo de reacción y a un pH de 6.5 a 9 (AWWA, 1990). Aunque el hipoclorito de sodio es el oxidante más común para muchos procesos de tratamiento de agua, éste puede generar subproductos que resultan ser tóxicos. Como ejemplo, reacciona con la materia orgánica formando trihalometanos (THM) o reaccionando con el amonio y forma cloraminas (Castro, 2008; Elías, 2012).

3.4.2 COAGULACIÓN-FLOCULACIÓN

Los procesos de coagulación- floculación, que remueven arsénico en agua, se emplean en general para procesos que emplean grandes cantidades de agua, utilizan reactivos de sales metálicas tales como sulfato de aluminio ($\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$), sulfato férrico ($\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$), cloruro férrico (FeCl_3). Este tipo de coagulantes se han empleado por varios años (Zhu *et al.*, 2009).

Sin embargo en años recientes se han buscado otros compuestos químicos capaces de mejorar este tipo de procesos como el empleo de hipoclorito de calcio (CaOCl_2) con sulfato de aluminio para remover arsénico del agua de pozos de Zimapán, ya que el hipoclorito es capaz de oxidar el arsénico (III) a arsénico (V) y al adicionar el sulfato de aluminio, éste logra la coagulación del medio y la remoción del metaloide (IMTA, 2002).

Este proceso empleado para la remoción de arsénico tiene como ventajas: que los compuestos químicos utilizados son en su mayoría económicos y que logran remociones hasta de un 90%. Sin embargo se presentan desventajas como el manejo inadecuado de los residuos y la alta producción de lodos, así como la toxicidad de los residuos (Mohan *et al.*, 2007).

3.4.3 INTERCAMBIO IÓNICO

En la remoción de arsénico, las resinas de intercambio aniónico requeridas son de base débil y fuerte. Las de base fuerte pueden remover el arseniato del agua hasta en un 87 % en un intervalo de pH de 8 a 9 e incluso se han reportado remociones del 99% de As (V) con una concentración inicial del metaloide de 0.5 mg/L (Korngold *et al.*, 2001). Este método no remueve el arsenito, aunque permite la diferenciación analítica entre las especies de arsénico. Tienen ventajas, tales como una alta capacidad y afinidad por el metaloide, aunque tienen altos costos de operación y manejo (Kim y Benjamin, 2005).

Para este tipo de tecnología es necesario tener valores altos de pH, lo cual implica aumento de costos de operación debido al uso de reactivos para ajustar el pH. Algunos iones tales como el selenio, fluoruro, fosfato, sulfato, nitrato y los sólidos disueltos totales compiten con el arsénico y afectan la duración del proceso (Mohan *et al.*, 2007, Parga *et al.*, 2005).

3.4.4 ÓSMOSIS INVERSA

Existen varios procesos que incluyen membranas para remover arsénico, una de ellas es la ósmosis inversa la cual es una técnica que utiliza una bomba de alta presión para forzar una porción del agua de alimentación a pasar a través de una membrana semipermeable que remueve un amplio rango de especies disueltas en agua. La membrana requiere que el agua a tratar no contenga cantidades altas de materia coloidal y en especial de materia orgánica.

Por medio de esta técnica se puede eliminar cerca de un 90% o más de As (V). En 2011, Akin y colaboradores emplearon osmosis inversa para remover As de un agua natural de Turquía con una concentración inicial de 0.012 As (III) y 0.05 mg/L As (V) con un pH de operación mayor a 9.0 y 35 bar de presión, obtuvieron remociones de un 93% de As (III), equivalente a una concentración residual de 0.001 mg/L y del 97 % para As (V) lo cual corresponde a una concentración residual de 0.0009 mg/L (Johnston *et al.*, 2001).

3.4.5 PROCESOS BIOLÓGICOS Y DE FITORREMEDIACIÓN

Un proceso biológico emplea microorganismos que son capaces de remover arsénico mediante actividades metabólicas como la biometilación, co-precipitación y procesos de óxido-reducción en la biomasa o empleando biofiltros. En un ejemplo de esto Choong y colaboradores en el 2007 emplearon bacterias sulfato reductoras que removieron cerca del 80% de arsénico.

En el 2010, Wolf-Simon y colaboradores exploraban un lago en California y encontraron colonias de bacterias, de la familia de las halomonadaceas, analizándolas descubrieron que éstas incorporan al metaloide en su ADN lo que indica que estas bacterias sustituyeron el fósforo y metabolizan completamente al metaloide.

Mientras la fitorremediación es un proceso que tiene por objeto descontaminar suelos o agua valiéndose de especies vegetales capaces de extraer, metabolizar y acumular las sustancias tóxicas presentes en el ambiente. Se encontró que los helechos: *Pteris vittata*, *Pteris cretica* y *Fastuca orthophylla* remueven cerca de un 90% de arsénico y estas plantas pueden contener hasta 22 gramos de arsénico por kilo de materia vegetal, son resistentes y de rápido crecimiento (Litter *et al.*, 2010; Wilkins y Salter, 2003).

3.4.6 ADSORCIÓN

La adsorción es un fenómeno que se produce en la superficie de partículas llamadas adsorbentes los cuales pueden ser carbón activado, óxidos de minerales y resinas poliméricas (Mohan *et al.* 2007). Es un proceso que consiste en la captación de sustancias solubles presentes en la interfase de una solución que puede hallarse entre líquido y gas, sólido, o entre dos líquidos diferentes; la forma más común de que ocurra es la adsorción entre la interfase líquido a sólido (Metcalf y Eddy, 2004).

El proceso de adsorción se realiza en tres etapas: macrotransporte, microtransporte y sorción. El macrotransporte engloba el movimiento por advección y difusión de las sustancias a través del líquido hasta alcanzar la interfase líquido-sólido. Por su parte el microtransporte hace referencia a la difusión de las sustancias a través del sistema de macroporos del carbón activado hasta alcanzar las zonas de adsorción que se hallan en los microporos y submicroporos de los gránulos del material adsorbente. La adsorción se produce en su superficie y en los macroporos y mesoporos, pero el área superficial de estas zonas es tan pequeña que es comparada con el área micro y submicroporos, que la cantidad de material absorbido en ellos se considera despreciable. El equilibrio se alcanza cuando se igualan las velocidades de sorción y desorción,

momento en el que se agota la capacidad de adsorción al carbón activado. La capacidad teórica de adsorción de un determinado contaminante por medio del adsorbente se puede determinar calculando su isoterma de adsorción. (Metcalf y Eddy 2004)

Entre los adsorbentes más empleados para remover arsénico se encuentran el carbón activado, la alúmina activada, calcio y magnesio y principalmente aquellos que contienen hierro debido a la alta afinidad de este elemento por el arsénico. A continuación se muestran su descripción y aplicaciones.

ADSORBENTES EMPLEADOS PARA LA REMOCIÓN DE ARSÉNICO

CARBÓN ACTIVADO

Al hablar de adsorción es común tener en mente al carbón activado. El carbón es una forma cruda del grafito con poros aleatorios o amorfos en su estructura con un amplio intervalo de tamaños en sus grietas. La superficie química del carbón depende de sus condiciones de activación y temperaturas usadas. La activación refina los poros, en el interior de las grietas del carbón activado pueden existir grupos ácidos y grupos básicos; los grupos ácidos logran absorber iones metálicos (Mohan 2007, Metcalf y Eddy 2004).

La capacidad de adsorción depende de las propiedades del carbón activado, propiedades químicas del adsorbato, temperatura, pH, fuerza iónica, etc. Por lo tanto no necesariamente se necesita un área amplia para que sea un buen adsorbente.

Chuang y colaboradores en 2005 obtuvieron un carbón activado a partir de cáscara de avena, lo emplearon en un agua potable para remover As (V) en una concentración inicial de 25-200 $\mu\text{g/L}$, obteniendo cerca de un 90% de remoción.

Muchos carbones activados están disponibles comercialmente, pero pocos son selectivos para remover metales pesados, entre los que remueven metales muchos de ellos se han usado ampliamente para adsorber As(III) y As(V) en agua (Mohan, 2007).

ALÚMINA ACTIVADA

La alúmina activada (AA) se prepara por deshidratación térmica del hidróxido de aluminio, ésta presenta una gran área superficial y una amplia distribución de micro y macroporos.

La adsorción de arsénico en AA es eficiente ya que elimina eficazmente al arsénico del agua potable con pH casi neutros. La adsorción de las especies de arsénico (V) es mejor en un pH 6.0 a 8.0, mientras la adsorción

de As (III) en AA es dependiente del pH y presenta una elevada afinidad a un pH 7.6, sin embargo muestra remociones bajas para esta especie de arsénico (Mohan, 2007).

En Estados Unidos de América, la EPA recomienda el uso de la alúmina activada debido a que se ha reportado cerca del 90 % de eliminación del metaloide en agua (Rosemblud, 1998).

La alúmina activada tiene mal definidas las estructuras de poros y exhibe una cinética lenta, por lo cual en el 2004 se sintetizó una alúmina mesoporosa la cual tiene una superficie amplia (307 m²/g) y un tamaño de poro uniforme (3.5 nm), con la cual se hizo la remoción de arsénico en aguas contaminadas. La alúmina mesoporosa era insoluble y estable a un pH 3.7 y su cinética de adsorción fue rápida. El máximo de arsénico (V) adsorbido fue de 121 mg As (V)/g y para la adsorción de arsénico (III) fue 47 mg As (III)/g, lo cual es mayor a la alúmina activada común. El factor clave fue el tamaño del poro el cual era uniforme (Kim, 2004).

MAGNESIO Y CALCIO

En años recientes se ha investigado el uso de nuevos materiales, más económicos y disponibles en el mercado que los actualmente comercializados. El hidróxido de magnesio Mg(OH)₂ ha probado ser un adsorbente eficiente de arsénico en tiempos de contacto muy pequeños (1 min) y logra remover cerca de un 99% de arsénico, sin embargo la velocidad de adsorción se ve afectada por el pH, temperatura y la concentración inicial de arsénico. El hidróxido de calcio presenta remociones similares.

Existe una controversia entre cuál de los dos adsorbentes [Ca(OH)₂ y Mg(OH)₂] es mejor, sin embargo han probado ser muy eficientes para remover arsénico en aguas contaminadas (Moore y Anderson, 2004)

FERRIHIDRITA / HIDRÓXIDO DE HIERRO / ÓXIDOS DE HIERRO

Óxidos de hierro, oxihidróxidos e hidróxidos, los cuales incluyen óxido de hierro hidratado amorfo (FeO-OH), goetita (α-FeO-OH) y hematita (β-Fe₂O₃), son adsorbentes que han mostrado remover As (III) y As (V) del agua (Tang, 2011; Mohan, 2007).

El FeO-OH tiene una mayor capacidad de adsorción ya que tiene una mayor área superficial. Muchos óxidos de hierro son polvos finos difíciles de separar en solución por lo cual es preferente que sean soportados en otros materiales como carbón activado, zeolita, arena, etc. (Mohan, 2007). Algunos autores o instituciones como el caso de la EPA ha propuesto un método económico y eficiente de remover arsénico del agua por medio recubrimientos de óxidos de hierro sobre arena, este material se utiliza en pequeñas instalaciones de agua (Mohan, 2007; EPA, 2007).

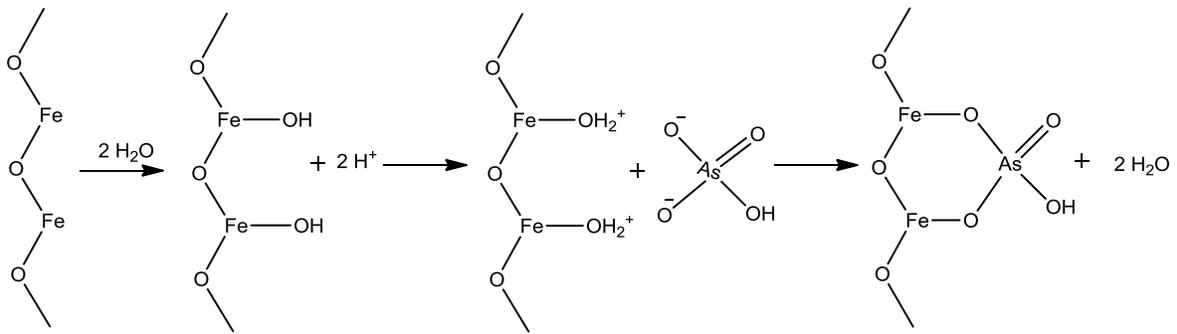


Fig. 2. Adsorción de arsénico en una superficie de un óxido de hierro.

En la Figura 2 se muestra el mecanismo de adsorción de los óxidos de hierro para remover arsénico del agua, se observa que los óxidos se transforman en oxihidróxidos de hierro, los cuales al interactuar con aniones de arsénico, logran intercambiarlos por grupos hidroxílicos, el mecanismo más apropiado para describir la adsorción del semimetal es el binuclear bidentado con especies de As (V), se logra enlazar una molécula de arsénico por cada dos núcleos metálicos.

Algunos estudios reportan la presencia de diversos iones en agua real que afectan el proceso de adsorción, como es el caso de los aniones: fosfatos, silicatos y bicarbonatos. Algunos autores reportan que los sulfatos, debido a su estructura y propiedades químicas similares al arsénico, logran unirse al metal y compiten por los sitios de adsorción (Meng *et al.*, 2000; Meng *et al.*, 2002; Frau *et al.*, 2010; Jeong *et al.*, 2007). Entre los cationes que favorecen la adsorción de arsénico se encuentran el calcio y el magnesio ya que son capaces de unirse a la superficie del oxihidróxido y crear puentes con otros iones (Guan *et al.*, 2009 y Jing *et al.*, 2003) .

En la Tabla 8 se muestran las ventajas y desventajas de los procesos de remoción de arsénico, con la concentración inicial de arsénico con la cual se realizó el proceso y el porcentaje de remoción del metaloide (Mohan *et al.*, 2007; Roseblud, 1998; Bissen y Frimel, 2003; Zhu *et al.*, 2009; Oh *et al.*, 2012; Parga *et al.*, 2005).

Otro tipo de materiales que se han usado para remover arsénico son las escorias procedentes de la industriminera, debido a los altos contenidos de hierro y otros elementos, estos materiales han sido probados para remover fosfatos, metales pesados e incluso arsénico (Mercado, 2013; Oh, 2012 y Kwon *et al.*, 2011), sin embargo, no se ha probado remover As (III) en su totalidad.

Tabla 8. Ventajas y desventajas de los procesos de remoción de arsénico.

Tratamiento		% de remoción máxima	[As] inicial	Ventajas	Desventajas
Preoxidación (NaClO)		95	300 µg/L [As (III)]	Reactivos comunes Proceso rápido Bajo costo	Oxidación de otros compuestos o metales Daños a la salud por subproductos de la oxidación
Coagulación-floculación Fe ₂ (SO ₄) ₃ y Al(SO ₄) ₃		95	100 µg/L	Fácil obtención de insumos Funcionamiento simple Efectivo sobre un amplio intervalo de pH	Alta producción de lodos, Requiere ajuste de pH Remoción baja de As (III) requiere preoxidación
Ósmosis inversa		95	300 µg/L	Remueve cerca del 98% de iones presentes Eficaz en el tratamiento del agua con Sólidos Suspendidos Totales (SST)	Requiere pretratamiento Caudales grandes de agua Altos costos de operación e inversión
Intercambio iónico		97	120 µg/L	Regeneración de la resina Resinas comercialmente disponibles	Requiere pretratamiento y ajuste de pH Competencia con otros aniones
Procesos biológicos y fitorremediación		90	200 µg/L	Económicos Cuidados especiales (mantener pH, alimentación adecuada, entre otros) en el caso de microorganismos	Largos tiempos de operación Transferencia del contaminante al ser vivo Remoción a largo plazo
Procesos de Adsorción	Alúmina activada	>95	250 mg/L	Buen adsorbente y selectivo para As (V) Comercialmente disponible	Altos costos para la regeneración Reajuste de pH
	Óxidos de hierro	>95	5 mg/L	Adsorción de As (III y V) Alta abundancia en la naturaleza Remoción de altas concentraciones Tiempos de contacto bajos	Sólidos suspendidos y precipitados de hierro Disposición final del adsorbente Competencia con otros iones
	Carbón activado	80	200 µg/L	Amplia disponibilidad de insumos Algunos son selectivos para metales pesados	Remoción a bajas concentraciones Altos costos Competencia con otros iones

3.5 ESCORIAS METALÚRGICAS

Una escoria es un subproducto que se obtiene en la reducción de los metales y que flota en la superficie del metal líquido y está formado principalmente por una combinación de óxidos, fundentes, carga metálica, ceniza y revestimiento del horno (CANACERO, 2005).

En general las escorias se generan a partir de la neutralización de óxidos ácidos y básicos que flotan en el baño de la fundición del metal y se separa del mismo para su posterior enfriamiento. Los compuestos en la escoria son principalmente silicatos, caliza, **óxidos de hierro**, calcio, magnesio y aluminio. Además de remanentes de otros elementos químicos que son agregados al horno durante el proceso de fusión y refinación de los metales.

Las escorias pueden ser resultantes de un amplio abanico de procedencias como de la metalurgia del hierro, del acero, del níquel, del manganeso, del cromo, del cobre, etc.

3.5.1 TIPOS DE ESCORIAS

En general las escorias se pueden clasificar para fines prácticos según su procedencia las cuales se dividen en procesos ferrosos y no ferrosos. En México existen en mayor cantidad los procesos ferrosos y una alta producción de escorias, las cuales se clasifican según el horno donde se produzcan se tienen cinco tipos (CANACERO, 2005):

- Escorias procedentes de la producción de hierro por medio de alto horno (AH).
- Escorias procedentes de la producción de acero por medio de convertidor básico al oxígeno (BOF).
- Escorias procedentes de la producción de acero por medio de horno de arco eléctrico (HAE).
- Escorias procedentes de la refinación del acero por medio de horno de olla (HO) y
- Las escorias obtenidas de la producción de ferroaleaciones por medio de horno de arco sumergido (HAS).

Dependiendo del proceso de fundición del hierro las escorias tendrán diferentes composiciones, de acuerdo con la literatura las escorias con mayor contenido de hierro y calcio son las que provienen de la producción de acero (Wilkens *et al.*, 2003; Oh *et al.*, 2012).

3.5.2 USO DE ESCORIAS

En México se producen cerca de 14 millones de toneladas/año de escorias de acuerdo con lo reportado por Mercado en el 2013, estudio basado en reportes de INEGI en el 2011. Hasta el año 2002, las escorias se clasificaban como un residuo peligroso de la industria metalúrgica, posteriormente se les reclasificó como un subproducto de la extracción de metales. Debido a lo anterior, se creó un convenio voluntario de concertación entre la SEMARNAT y la CANACERO “CVSC ITN 02; Escorias”, este documento promueve la reutilización, acopio, almacenamiento y valorización entre otros puntos de este subproducto (SEMARNAT- CANACERO, 2006).

En este documento se establece la posible utilización de las escorias en:

- a) La fabricación de cemento y agregados de concreto,
- b) Base de pavimentación para caminos y autopistas,
- c) Acondicionamiento de suelos,
- d) Recuperación de suelos sulfato-ácidos,
- e) Balastro de ferrocarril,
- f) Cierre de celdas en rellenos sanitarios,
- g) Aplicaciones agrícolas,
- h) Antideslizantes para el control de nieve y hielo,
- i) Estabilización de taludes,
- j) Bancos de estabilización para controlar la erosión,
- k) Materia prima en la construcción,
- l) Formación de gaviones,
- m) Procesos de abrasión por impacto de partículas (sandblast),
- n) Superficie de rodamiento en caminos y estacionamientos,
- o) Relleno y nivelación de terrenos,
- p) Conformación de terraplenes,
- q) Formulación y fabricación de acondicionadores de escorias para procesos metalúrgicos y
- r) Lecho filtrante para tratamiento de aguas.

El uso de escorias como lecho filtrante para la remoción de iones en agua, se ha llevado a cabo en otros países y se han usado diversos tipos de escorias. En Estados Unidos se han realizado estudios con escorias para remoción de nutrientes del agua (específicamente remoción de fósforo) que han reportado óptimos resultados (Okochi *et al.*, 2011)

Como se mencionó, debido a que las escorias de acero tienen altos contenidos de hierro y calcio, pueden remover arsénico (V) en aguas contaminadas, en la Tabla 9 se muestra la composición y algunas características fisicoquímicas reportadas para estos materiales en diversos trabajos.

Tabla 9. Composición y propiedades fisicoquímicas de algunas escorias de acero empleadas para remover arsénico.

Composición y características fisicoquímicas	Proceso de obtención			
	BOF	HAE	AH	HAE
	Wilkins, 2003	Oh, 2012	Kanel, 2006	Mercado <i>et al.</i> , 2013
SiO ₂ (%)	12	14.23	10.08	13.3
Al ₂ O ₃ (%)	5	5.23	3.24	7.9
TiO ₂ (%)	0.5	0.62	0.48	1
Fe ₂ O ₃ (%)	27	35.67	43.14	41.7
MgO (%)	9	2.95	2.06	10.5
CaO (%)	41	35.01	35.43	22.4
MnO (%)	5	3.6	2.52	1.6
Área superficial (m ² /g)	nr	5.74	12.56	0.3
Potencial Z	nr	nr	3.2	6.5

nr = no reportado

Como se observa en la Tabla 9, las escorias metalúrgicas de acero contienen cerca de un 27 a 43 % de hierro y un 22 a 41 % de calcio, aunque con áreas superficiales pequeñas comparadas a las grandes áreas de los carbones activados (800-1200 m²); solamente dos trabajos reportan el potencial Z, la escoria que empleó Mercado (2013) muestra un valor de 6.5 y de 3.2 de acuerdo al trabajo de Kanel y colaboradores indicando que por debajo del pH de 3.2 y 6.5, respectivo a cada material, la superficie esta cargada positivamente y es capaz de atraer aniones en disolución.

En 2005, Zhang y colaboradores realizaron un estudio de la remoción de arsénico con escorias en Japón, se encontró que 15 g de escorias con un pretratamiento previo de enriquecimiento de hidróxido férrico en la superficie remueven cerca de 200 mg de As (V) en 1 L de agua a tratar (Zhang *et al.*, 2005). También se realizó un estudio de remoción de arsénico en escorias de cobre, las cuales tienen altas cantidades de óxidos de hierro (+ 50%), donde se logró una eficiencia cerca del 90% de As(V) removido (Riveros *et al.*, 2000).

En el 2012, Oh y colaboradores trataron remover As(V) y As(III) con una escoria rica en calcio y hierro proveniente de un proceso de acero, encontrando un posible mecanismo de remoción en el cual el calcio se lixivia a pH bajo (menor de 3) y forma carbonato de calcio, el cual es capaz de subir el pH (a más de 8) y formar un precipitado con arsénico (capaz de adsorber arsénico en su superficie); por otra parte, los óxidos de hierro adsorben al arsénico por medio de quimisorción y con remociones de más de 90%.

En 2013, Mercado removió As (V) y boro de un agua contaminada empleando dos tipos de escoria metalúrgica, la que removía arsénico provenía de un horno de arco eléctrico, empleó una disolución preparada de 6 mg/L de As y una dosis de 7 g/L de escoria, eliminando cerca del 99% de arsénico en disolución.

Una forma común de evaluar la eficiencia de adsorción de un adsorbente y para estimar las condiciones de diseño y operación de reactores discontinuos es por medio de la obtención experimental de datos de cinéticas e isothermas de adsorción, que permitan correlacionar los resultados experimentales con modelos de adsorción que describan adecuadamente el sistema, en las siguientes páginas se muestran los modelos empleados y una descripción de los mismos.

3.6 MODELOS DE ADSORCIÓN

Un modelo de adsorción debe ser capaz de reproducir el comportamiento del proceso, ya sea para calcular la velocidad de adsorción en una cinética y/o para calcular la capacidad máxima de adsorción en una isoterma, existen diversos tipos de modelos los cuales se presentan a continuación:

3.6.1 CINÉTICAS DE ADSORCIÓN

Las cinéticas de adsorción se emplean para determinar el tiempo necesario para establecer las condiciones de equilibrio para el desarrollo de isothermas de adsorción, éstas muestran la velocidad de adsorción en el material empleado.

Entre los modelos más empleados y que han probado ser útiles para describir la cinética de adsorción de metales pesados en diferentes tipos de adsorbentes, se tienen el modelo de Lagergren siendo un modelo de pseudo-primer-orden y el modelo de Ho denominado de pseudo-segundo-orden.

Tabla 10. Modelos empleados para evaluar las cinéticas de adsorción.

Nombre del modelo	Ecuación lineal del modelo	Parámetros del modelo
Lagregren (Pseudo 1er. orden)	$q_t = q_e (1 - e^{-k_1 t})$	q_e : capacidad de adsorción en el equilibrio [mg/g] q_t : capacidad de adsorción al tiempo t [mg/g] t: tiempo [min] k_1 : constante de rapidez de adsorción de pseudo 1° orden [1/min]
Describe la velocidad de adsorción y depende de los sitios disponibles en el adsorbente para un proceso de fisisorción.		
Ho (Pseudo 2do. orden)	$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 q_e^2} + \frac{1}{q_e} t$	q_e : capacidad de adsorción en el equilibrio [mg/g] q_t : capacidad de adsorción al tiempo t [mg/g] t: tiempo [min] k_2 : constante de rapidez de adsorción de pseudo 2° orden [g/mg min]
Describe la velocidad de reacción de adsorción la cual depende de los sitios energéticamente heterogéneos sobre el adsorbente, se considera un modelo de quimisorción.		
Elovich	$q_t = b \ln(ab) + \ln(t)$	q_t : capacidad de adsorción al tiempo t [mg/g] t: tiempo [min] a: rapidez de adsorción inicial [mg/g min] b: constante de desorción [g/mg]
Este modelo asume que las superficies sólidas son energéticamente heterogéneas y que ni la desorción ni las interacciones entre las especies adsorbidas podrían afectar sustancialmente la cinética de adsorción a la baja cobertura de la superficie. Este modelo describe una cinética de quimisorción.		

Para este trabajo únicamente se emplearon los modelos de Ho y Elovich, con base en sus fundamentos teóricos, ya que de acuerdo al mecanismo de adsorción se forman enlaces entre arsénico y hierro, lo cual describe un proceso de quimisorción.

3.6.2. ISOTERMAS DE ADSORCIÓN

Comúnmente se realizan ensayos con cantidades de adsorbente a una concentración definida del analito a adsorber a temperatura constante y la función resultante se denomina isoterma de adsorción, estas funciones permiten encontrar la relación de la cantidad adsorbida por peso unitario de adsorbente. Existen varios modelos matemáticos que describen el comportamiento de estas isotermas y permiten encontrar la capacidad máxima de adsorción y la cantidad necesaria del adsorbente. Entre los modelos más empleados son: Freundlich, Langmuir y BET (Brauner, Emmet y Teller); sin embargo en la búsqueda de describir adecuadamente el proceso de adsorción muchos autores han propuesto modelos más avanzados, algunos de ellos empleados en este trabajo.

FREUNDLICH

Esta ecuación se desarrolló a partir de consideraciones heurísticas, el modelo de Freundlich es el siguiente:

$$q_e = K_f C_e^{1/n}$$

Donde:

q_e = cantidad adsorbida por peso unitario de adsorbente $\left(\frac{mg}{g}\right)$

C_e = concentración de equilibrio del adsorbato en la solución después de la adsorción $\left(\frac{mg}{L}\right)$

K_f, n = constantes empíricas

Este modelo se adapta a las adsorciones donde el adsorbato forma una monocapa en el adsorbente. Las constantes de la isoterma de Freundlich se determinan representando gráficamente la relación q_e vs. C_e (Freundlich, 1907).

LANGMUIR

Esta isoterma se define como:

$$q_e = \frac{abC_e}{1 + bC_e}$$

q_e = cantidad adsorbida por peso unitario de adsorbente $\left(\frac{mg}{g}\right)$

a, b = constantes empíricas; siendo b la capacidad máxima de adsorción $\left(\frac{mg}{g}\right)$

C_e = concentración de equilibrio de adsorbato en solución después de la adsorción $\left(\frac{mg}{L}\right)$

La isoterma de Langmuir se desarrolló adoptando las siguientes hipótesis: (1) existe un número fijo de partículas accesibles disponibles en la superficie adsorbente, las cuales poseen la misma energía y (2) la adsorción es reversible. El equilibrio se alcanza cuando la velocidad de adsorción de las moléculas sobre la superficie es la misma que la velocidad de desorción de las mismas. Así pues, la velocidad a la que se lleva a cabo la adsorción es proporcional a la fuerza que se produce, que corresponde a la diferencia entre la cantidad adsorbida para una cierta concentración y la capacidad de adsorción a dicha concentración. Para la concentración del equilibrio esta fuerza es nula (Metcalf y Eddy, 2004; Langmuir, 1916).

BET (BRAUNER, EMETT, TELLER)

Es un modelo que describe sistemas de adsorción multicapa. Este modelo fue desarrollado para gases, sin embargo se ha aplicado también para líquidos, y se basa en la teoría de polarización en la cual se describe la unión entre capas, debido a la densidad de carga que generan las moléculas en una capa (Brunauer *et al.*, 1938). :

$$q_e = \frac{q_s C_{BET} C_e}{(C_s - C_e) [1 + (C_{BET} - 1) (C_e / C_s)]}$$

C_{BET} = concentración del adsorbato en la monocapa de saturación $\left(\frac{L}{mg}\right)$

q_s = capacidad de adsorción al equilibrio $\left(\frac{mg}{g}\right)$

C_s = capacidad teórica de saturación $\left(\frac{mg}{g}\right)$

q_e = cantidad adsorbida por peso unitario de adsorbente $\left(\frac{mg}{g}\right)$

C_e = concentración de equilibrio del adsorbato en la solución $\left(\frac{mg}{L}\right)$

MET (MAC MILLAN- TELLER)

La isoterma MET, es derivada del modelo BET. Este modelo incluye los efectos de tensión superficial en las capas formadas por la adsorción en el adsorbente:

$$q_e = q_s \left(\frac{k}{\ln(C_s / C_e)} \right)^{\frac{1}{3}}$$

q_s = capacidad de adsorción al equilibrio $\left(\frac{mg}{g}\right)$
 C_s = capacidad teórica de saturación $\left(\frac{mg}{g}\right)$
 q_e = cantidad adsorbida por peso unitario de adsorbente $\left(\frac{mg}{g}\right)$
 C_e = concentración de equilibrio del adsorbato en la solución $\left(\frac{mg}{L}\right)$
 k = constante empírica

REDLICH-PETERSON (R.P)

Es un modelo que integra a Freundlich y Langmuir, con tres parámetros dentro de la ecuación empírica la cual no sigue un mecanismo de adsorción de monocapa:

$$q_e = \frac{AC_e}{1 + BC_e^\beta}$$

A y B = constantes empíricas de R.P $\left(\frac{L}{g} \text{ y } \frac{L}{mg} \text{ respectivamente}\right)$

q_e = cantidad adsorbida por peso unitario de adsorbente $\left(\frac{mg}{g}\right)$
 C_e = concentración de equilibrio del adsorbato en la solución $\left(\frac{mg}{L}\right)$
 β = exponente de R.P el cual tiene valor de 0 a 1.

A altas concentraciones de adsorbato en la fase líquida, se reduce a la ecuación de Freundlich y con la posibilidad de reducirse a la ecuación de Langmuir cuando $\beta=1$.

FRITZ-SCHLUNDER

Este modelo isotérmico fue desarrollado a partir de la competencia entre dos adsorbatos y trata de describir la influencia que tiene una especie química sobre la otra, fue derivado a partir de la ecuación de Freundlich:

$$q_e = \frac{q_{mFS} k_{FS} C_e}{1 + q_{mFS} C_e^{mFS}}$$

q_{mFS} = capacidad máxima de adsorción de Fritz-Schlunder [mg/g]
 k_{FS} = constante de equilibrio de Fritz-Schlunder [L/mg]
 mFS = exponente de Fritz-Schlunder
 C_e = concentración en equilibrio [mg/L]
 q_e = capacidad de adsorción

OTROS MODELOS MATEMÁTICOS EMPLEADOS

Otros modelos empleados para evaluar las isothermas obtenidas se presentan en la Tabla 11:

Tabla 11. Diversos modelos empleados para la descripción de isothermas

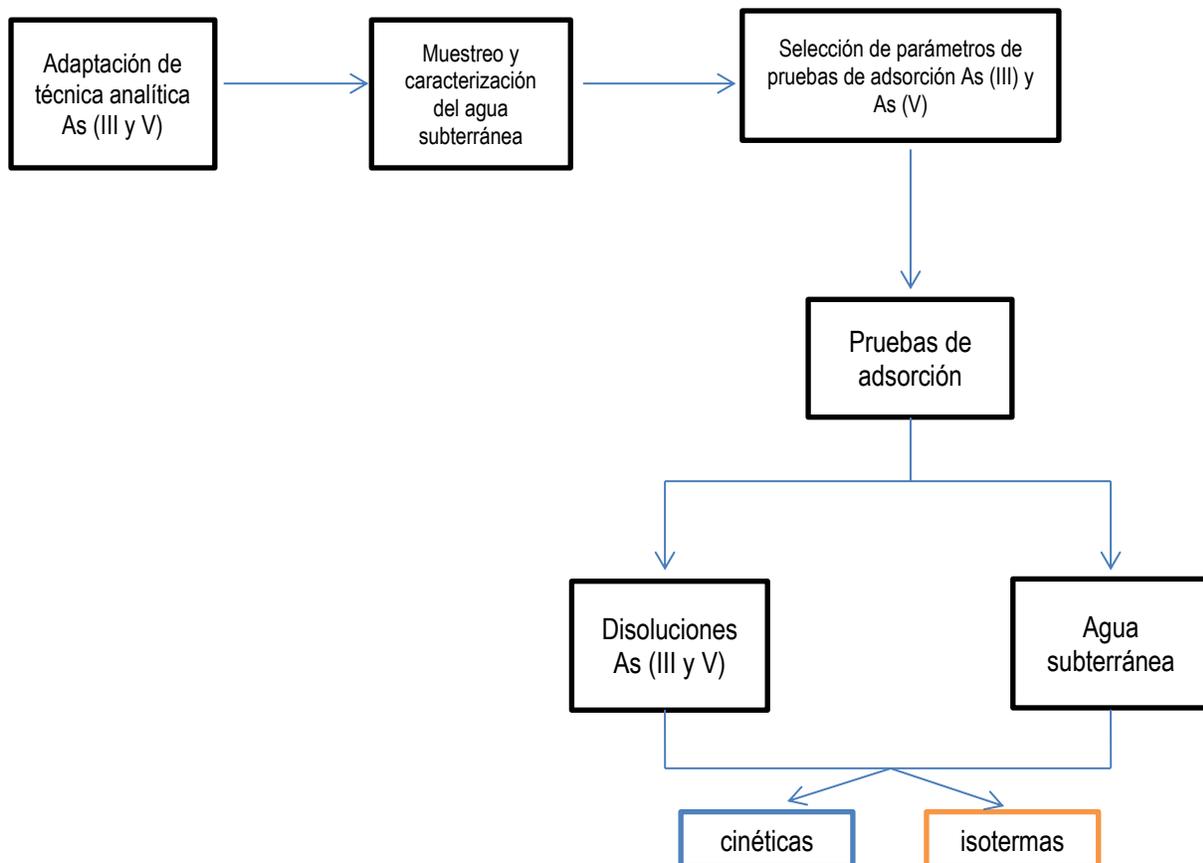
Nombre del modelo	Ecuación del modelo	Variables y constantes
Langmuir-Freundlich	$q_e = \frac{q_{mLF} (k_{LF} C_e)^{mLF}}{1 + (k_{LF} C_e)^{mLF}}$	q _{mLF} : capacidad máxima de adsorción de Langmuir-Freundlich [mg/g] k _{LF} : constante de equilibrio para un sólido heterogéneo [L/mg] ^{mS} mLF: parámetro de heterogeneidad (0 < m _{LF} < 1) C _e : concentración en equilibrio [mg/L] q _e : capacidad de adsorción en el equilibrio [mg/g]
<ul style="list-style-type: none"> Este modelo fue desarrollado en base al concepto de Langmuir, donde se plantea que la superficie del sólido tiene un número finito de sitios activos de adsorción pero donde los sitios de adsorción son iguales. Con esta ecuación que es una combinación de Freundlich y Langmuir se puede conocer la capacidad máxima de adsorción planteando la existencia de diferentes tipos de sitios de adsorción en la superficie del sólido. Se plantea una constante de equilibrio para un sólido heterogéneo (diferentes tipos de adsorción), k_{LF}. Un ajuste perfecto de este modelo, no demuestra la existencia de diferentes tipos de sitios de adsorción. Existe una disminución de la adsorción como la fracción en el aumento de los sitios ocupados, de esta forma los sitios de adsorción no son independientes. 		
Sips	$q_e = \frac{q_{mS} k_S C_e^{mS}}{1 + k_S C_e^{mS}}$	q _{mS} : capacidad máxima de adsorción de Sips [mg/g] k _S : constante de equilibrio de Sips [L/mg] ^{mS} mS: exponente de Sips C _e : concentración en equilibrio [mg/L] q _e : capacidad de adsorción en el equilibrio [mg/g]
<ul style="list-style-type: none"> Esta ecuación fue propuesta reconociendo el problema del aumento continuo en la cantidad adsorbida por el adsorbente con el aumento de la concentración en solución en la ecuación de Freundlich. Se propone una ecuación similar en forma a la ecuación de Freundlich, pero tiene un límite finito cuando la concentración en solución es suficientemente alta. 		
Toth	$q_e = \frac{q_{mT} C_e}{\left(\frac{1}{k_T} + C_e^{mT} \right)^{\frac{1}{mT}}}$	q _{mT} : capacidad máxima de adsorción de Toth [mg/g] k _T : constante de equilibrio de Toth [L/g] mT: exponente de Toth C _e : concentración en equilibrio [mg/L] q _e : capacidad de adsorción
<ul style="list-style-type: none"> Es un modelo modificado de la ecuación de Langmuir, planteando para reducir el error entre los datos experimentales y los valores pronosticados de equilibrio de adsorción. La aplicación de esta ecuación es el más adecuado para la adsorción de múltiples capas similar a la isoterma de BET que es un tipo especial de la isoterma de Langmuir, y tiene una validez restrictiva. 		
Tempkin	$q_e = \frac{RT}{b} \ln(K_T C_e)$	k _T : constante de asociación al equilibrio [L/mg] T: temperatura [K] b: variación de la energía de adsorción [J/mol] C _e : concentración en equilibrio [mg/L] q _e : capacidad de adsorción
<ul style="list-style-type: none"> Este modelo asume que el calor de adsorción de todas las moléculas en la capa decrece linealmente debido a las interacciones adsorbente-adsorbato, y la adsorción es caracterizada por una distribución 		

uniforme de las energías de enlace.		
Radke- Prausnitz	$q_e = \frac{q_{mRPI} k_{RPI} C_e}{(1 + k_{RPI} C_e)^{mRPI}}$ $q_e = \frac{q_{mRPII} k_{RPII} C_e}{1 + k_{RPII} C_e^{mRPII}}$ $q_e = \frac{q_{mRPIII} k_{RPIII} C_e^{mRPIII}}{1 + k_{RPIII} C_e^{mRPIII-1}}$	$q_{mRPI}, q_{mRPII}, q_{mRPIII}$: capacidades máximas de adsorción de Radke-Prausnitz [mg/g] $k_{RPI}, k_{RPII}, k_{RPIII}$: constantes de equilibrio de Radke- Prausnitz [L/mg], [L/mg] ^{mRPII} , [L/mg] ^{mRPIII-1} $m_{RPI}, m_{RPII}, m_{RPIII}$: exponentes de Radke-Prausnitz C_e : concentración en equilibrio [mg/L] q_e : capacidad de adsorción [mg/g]
<ul style="list-style-type: none"> • Se desarrolló a partir de la competición de 2 solutos • Son diferentes modelos matemáticos empíricos propuestos para describir los datos en equilibrio. 		
Fritz- Schlunder 4 parámetros	$q_e = \frac{AC_e^\alpha}{1 + BC_e^\beta}$	A : parámetros de Fritz-Schlunder [L/g] ^α B : parámetros de Fritz-Schlunder [L/mg] ^β α : exponentes de Fritz-Schlunder β : exponentes de Fritz-Schlunder C_e : concentración en equilibrio [mg/L] q_e : capacidad de adsorción [mg/g]
<ul style="list-style-type: none"> • Es un modelo desarrollado a partir de la ecuación de Langmuir-Freundlich de forma empírica para describir los datos en equilibrio. • A altas concentración en solución se reduce a la ecuación de Freundlich y cuando α y β son iguales a 1 se reduce a la ecuación de Langmuir. 		

4) METODOLOGÍA EXPERIMENTAL

El desarrollo experimental del presente trabajo se divide en cinco etapas:

- 1) Adaptación de una técnica analítica para determinar As (III y V) en disolución.
- 2) Muestreo y caracterización de un agua subterránea para conocer su composición fisicoquímica y concentración de As (III y V).
- 3) Selección de parámetros e intervalos empleados en las pruebas de adsorción de As (III) y As (V) con la escoria metalúrgica de acero.
- 4) Realización de pruebas de adsorción (cinéticas e isotermas) con disoluciones de As (III y V) y escoria metalúrgica de acero.
- 5) Realización de pruebas de adsorción (cinéticas e isotermas) con un agua subterránea y escoria metalúrgica de acero.



4.1 MATERIALES Y REACTIVOS

ADSORBENTE

Se empleó una escoria metalúrgica procedente de un proceso de extracción de acero de un Horno Básico al Oxígeno (HBO) la cual es rica en calcio, hierro y magnesio de acuerdo con el análisis de fluorescencia y la difracción de rayos-X (Mercado *et al.*, 2013).

Tabla 12. Análisis de fluorescencia de la escoria metalúrgica.

%Fe ₂ O ₃	%CaO	%SiO ₂	%MgO	%Al ₂ O ₃	%MnO	%TiO ₂
39.16	26.73	12.57	9.61	4.34	2.74	0.46

Tabla 13. Análisis de difracción de rayos X, fases mineralógicas de la escoria.

Óxidos e Hidróxidos	
Portlandita Ca(OH) ₂	(29.87%)
Óxido de calcio y hierro CaFe ₂ O ₄	(12.89%)
Brucita Mg(OH) ₂	(38.11%)

Otras características fisicoquímicas de la escoria son:

Área superficial: 7.2 m²/g

Volumen de poro: 0.0028 m³

Diámetro de poro: 15.1 nm

Densidad de la escoria: 3.11 g/cm³

Potencial Z o punto de carga cero (pH_{PzC}): 8.5

4.2 TÉCNICA ANALÍTICA PARA DETERMINAR AS (III) Y AS (V)

Para emplear esta técnica fue necesario adaptar las concentraciones de los reactivos y los volúmenes de muestra a emplear, hacer pruebas exploratorias en el laboratorio con permanganato de potasio para oxidar al As (III), debido a que los artículos consultados no contenían toda la información necesaria para aplicar la técnica a un análisis de agua.

Esta técnica consiste en oxidar el As (III) a As (V) con permanganato de potasio, seguida de la formación de un complejo llamado azul de arsenomolibdeno. A continuación se describe el procedimiento:

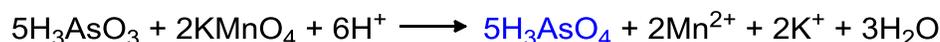
a) Oxidación:

1. Se coloca la muestra en un frasco ámbar, manteniéndola preservada a 4 °C a un pH menor de 2 unidades y en un lapso no mayor de 24 horas, se procede a:
2. Agregar 200 µL de una disolución de KMnO_4 [0.001 M] en un matraz volumétrico de 10 mL,
3. Se adicionan 8 mL de la muestra y se deja reposar por 5 minutos.

b) Cuantificación:

1. Se agregan 200 µL de ácido ascórbico [10 %].
2. Se agregan 400 µL de una disolución previamente preparada de molibdato de amonio [2.6 %] con tartrato de antimonio y potasio [0.07 %] aforada con ácido sulfúrico [9 M].
3. Se afora con agua desionizada.
4. Se agita y deja reposar por 1 hora.
5. Se analiza en un espectrofotómetro a una longitud de onda de 870 nm.

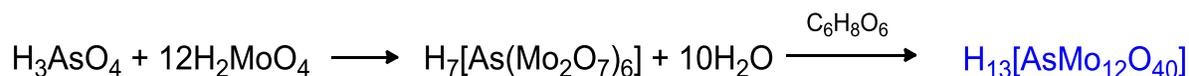
La reacción que se lleva a cabo es la siguiente:



La determinación de As (V) se realiza por la técnica antes descrita, la cual consiste en la formación de un complejo llamado azul de arsenomolibdeno mediante el siguiente procedimiento:

1. En un matraz volumétrico de 10 mL se agregan 200 µL de ácido ascórbico [10 %].
2. Se agregan 400 µL de una disolución previamente preparada de molibdato de amonio [2.6 %] con tartrato de antimonio y potasio [0.07 %] aforada con ácido sulfúrico [9 M].
3. Se afora con agua desionizada.
4. Se agita y dejar reposar por 1 hora.
5. Se analiza en un espectrofotómetro a una longitud de onda de 870 nm.

La reacción que se lleva a cabo es la siguiente:



4.3 PROGRAMA DE MUESTREO

El agua de varios pozos en Zimapán está contaminada por arsénico en especial el pozo llamado El Muhí por lo cual fue elegido para este estudio, tiene como coordenadas geográficas N 20°44'162" y W 99°21'479", cuenta con aproximadamente 20 metros de profundidad y tiene un flujo de extracción de aproximadamente 22 L/s. . Se realizaron tres muestreos en este pozo basados en la NOM-014-SSA1-1993, los cuales se realizaron en los meses de Octubre de 2010, Enero y Marzo de 2011.

MUESTREO Y PRESERVACIÓN DE LAS MUESTRAS

Se tomaron 10 muestras simples a las cuales se les midieron los parámetros físicos y químicos tales como pH, temperatura y la conductividad eléctrica *in situ*.

El análisis químico de especies inorgánicas presentes tales como hierro, arsénico, fluoruros y fosfatos se realizó en el laboratorio. Las muestras se recolectaron en bidones de 20 L, previamente lavados con ácido nítrico (HNO₃) y dextran (agente limpiador para laboratorios); se guardaron en el cuarto frío del laboratorio de Ingeniería Ambiental en el Instituto de Ingeniería UNAM y para su análisis se preparó una mezcla compuesta de aproximadamente 4 L utilizando agua de los bidones, que se preservó con HNO₃ a un pH inferior a 2 unidades y se colocó en una hielera la cual se resguardó en el cuarto frío, con la finalidad de analizar metales y arsénico presentes en el agua.

TÉCNICAS ANALÍTICAS

Los análisis fisicoquímicos del agua se basaron en procedimientos normalizados nacionales, internacionales y de diversos autores con equipos del laboratorio del Instituto de Ingeniería UNAM, además un laboratorio acreditado realizó un análisis semicompleto del agua de Zimapán con la finalidad de conocer aquellos iones que podrían interferir en el proceso de adsorción con la escoria metalúrgica y la posible contaminación por otros iones en el agua. En el **anexo 2** se muestran las técnicas empleadas.

4.4 SELECCIÓN DE PARÁMETROS PARA LA ADSORCIÓN DE AS(V) Y AS(III)

Con base en un análisis de la información identificada sobre la remoción de arsénico por medio del proceso de adsorción de As (III y V) se determinaron los factores de mayor influencia en este proceso, los cuales son:

- pH
- Concentración total inicial de arsénico
- Relación másica o molar de As (III y V) en disolución y
- Dosis del material adsorbente

En este trabajo se decidió no modificar el pH y la concentración total inicial de arsénico y solamente variar la relación As (III):As (V) debido a las justificaciones que a continuación se presentan.

En cuanto al pH se decidió no evaluar este parámetro con base en los resultados obtenidos por Mercado (2013), quien menciona que para ajustar el pH en sistema escoria: agua contaminada con arsénico se requiere una gran cantidad de reactivos, debido a que la escoria eleva el valor de este parámetro hasta 10-11, lo que eleva significativamente el costo total de tratamiento del agua. Por otra parte, el pH que se obtiene al agregar la escoria favorece la adsorción de las dos especies de arsénico. En efecto, de acuerdo a Mercado (2013), entre 0 a 8.4 unidades de pH la carga de la superficie en la escoria es negativa y después de pH 8.5 la superficie está cargada positivamente. De acuerdo con el diagrama de predominio de especies de As (III y V) que se muestra en la Figura 3, entre 10 y 11 unidades de pH se tienen respectivamente las especies $\text{H}_2\text{AsO}_3^{2-}$ y HAsO_4^{2-} , lo que favorece las interacciones electrostáticas en la superficie y las especies de arsénico con carga.

La concentración total inicial de arsénico se conservó constante en todas las pruebas, debido a que este trabajo se realizó en el marco de un proyecto del CONACYT el cual se desarrolló para remoción de arsénico en Zimapán. De acuerdo con los resultados de la caracterización del agua del pozo El Muhí, Zimapán (sitio de estudio) se encontró que la concentración de arsénico total es de 1.49 mg/L, siendo la mayor concentración encontrada en acuíferos para producción de agua potable de la República Mexicana.

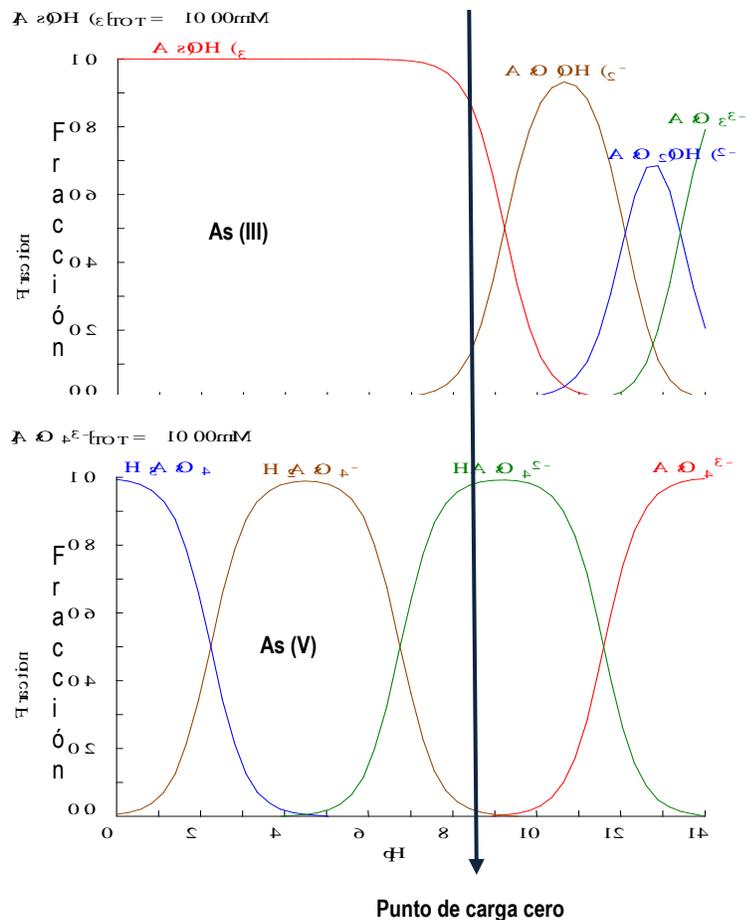


Fig. 3 Diagrama de predominio de especies de As (III y V) en función del pH donde se muestra el punto de carga cero de la escoria.

En cuanto a la relación de As (III y V) en agua, se sabe que la concentración de estas especies en disolución puede afectar la adsorción debido a la posible competencia entre ambas. De acuerdo con la literatura, en México se tienen diferentes concentraciones y proporciones de As (III y V) en las aguas contaminadas, por lo cual se prepararon cinco disoluciones a partir de soluciones *stock* (**Ver Anexo 3**) con el fin de evaluar la capacidad de adsorción, tiempo de adsorción y concentración residual de arsénico en el proceso de adsorción con la escoria metalúrgica de acero (Tabla 14).

Tabla 14. Mezclas de arsénico para determinar parámetros de adsorción.

Disolución	As (III) $\left[\frac{mg}{L}\right]$	As (V) $\left[\frac{mg}{L}\right]$	As T $\left[\frac{mg}{L}\right]$
As (V)	0	1.4	1.4
As (III)	1.4	0	1.4
Mezclas	10% 0.14	90% 1.26	1.4
	30% 0.42	70% 0.98	1.4
	50% 0.7	50% 0.7	1.4

4.5 PRUEBAS DE ADSORCIÓN DE AS (III Y V)

Para llevar a cabo las pruebas de adsorción se prepararon disoluciones de arsénico en diferentes proporciones de As (III y V). Las pruebas de adsorción fueron de dos tipos:

- Cinéticas de adsorción
- Isotermas de adsorción

El sistema experimental para las pruebas de adsorción en general consistió en reactores *batch* (Matraces Erlenmeyer de polipropileno de 250 mL Nalgene®). Se empleó un dispositivo de agitación oscilatoria continua a 220 rpm, con un volumen de muestra de 200 mL, con diferentes dosis de material adsorbente (escoria metalúrgica) a temperatura ambiente (19 °C) y pH constante (10.5 u 11), para la filtración de todas las muestras se empleó papel filtro Whatman® (45 µm). Todas las pruebas se realizaron por triplicado.

Para analizar cada una de las pruebas se necesita conocer la capacidad de adsorción en cada punto de la curva cinética o la curva de la isoterma, para lo cual se emplea la siguiente fórmula:

$$q_e = \frac{C_0 - C_r}{d}$$

Dónde:

q_e = capacidad de adsorción al equilibrio (mg/g)

C_0 = Concentración inicial del contaminante (mg/L)

C_r = Concentración residual o al equilibrio del contaminante (mg/L)

d = Dosis de adsorbente (g/L)

Cinéticas de adsorción

Se realizaron cinéticas con tres dosis de escoria metalúrgica 1, 3 y 7 g/L con una concentración de As conocida y se les colocó en agitación constante, se tomó muestra en seis intervalos de tiempo de 1, 6, 15, 30, 60 y 120 minutos. Posteriormente se filtró la muestra y a la disolución obtenida se procedió a cuantificar el arsénico residual, se construyeron las cinéticas y se evaluaron los modelos estadísticos.

Isotermas de adsorción

Se emplearon siete dosis de escoria metalúrgica: 1, 2, 3, 4, 5, 7 y 9 g/L, las cuales se colocaron en los matraces con una disolución de arsénico de concentración conocida, posteriormente se cerraron los recipientes y se colocaron en agitación constante cerca de 2 horas. Una vez transcurrido el tiempo de

agitación, se filtró la muestra para separar la escoria metalúrgica del sobrenadante y se analizó éste para cuantificar la concentración residual de arsénico. Posteriormente, los datos se analizaron con la función solver de Excel® para determinar las constantes de los modelos de isotermas de adsorción evaluados. Al final se realizó un análisis estadístico para determinar el modelo que presentara el mayor ajuste.

4.6 PRUEBAS DE ADSORCIÓN CON AGUA SUBTERRÁNEA

Una vez realizadas las pruebas de adsorción con las disoluciones de As (III) y (V), se procedió a realizar pruebas de adsorción para el agua real, que se describen a continuación:

- **Cinéticas de adsorción**, se colocaron 200 mL de agua con una dosis de escoria de 1, 3, 5 y 9 g/L se colocaron en agitación constante, se tomó muestra en seis intervalos de tiempo de 1, 6, 15, 30, 60 y 120 minutos, seguido de ello se filtró la muestra y a la disolución obtenida se procedió a cuantificar el arsénico residual, se construyeron las cinéticas y se evaluaron los modelos estadísticos.
- **Isotermas de adsorción**, también se colocaron 200 mL de agua y se emplearon las siguientes dosis de escoria 1, 3, 5, 7 y 9 g/L. Las mezclas se colocaron en agitación constante cerca de 2 horas. Una vez transcurrido el tiempo de agitación, se filtró la muestra para separar la escoria metalúrgica del sobrenadante y se analizó para cuantificar la concentración residual de arsénico, seguido de ello se construyeron las curvas de adsorción y se evaluaron con modelos estadísticos.

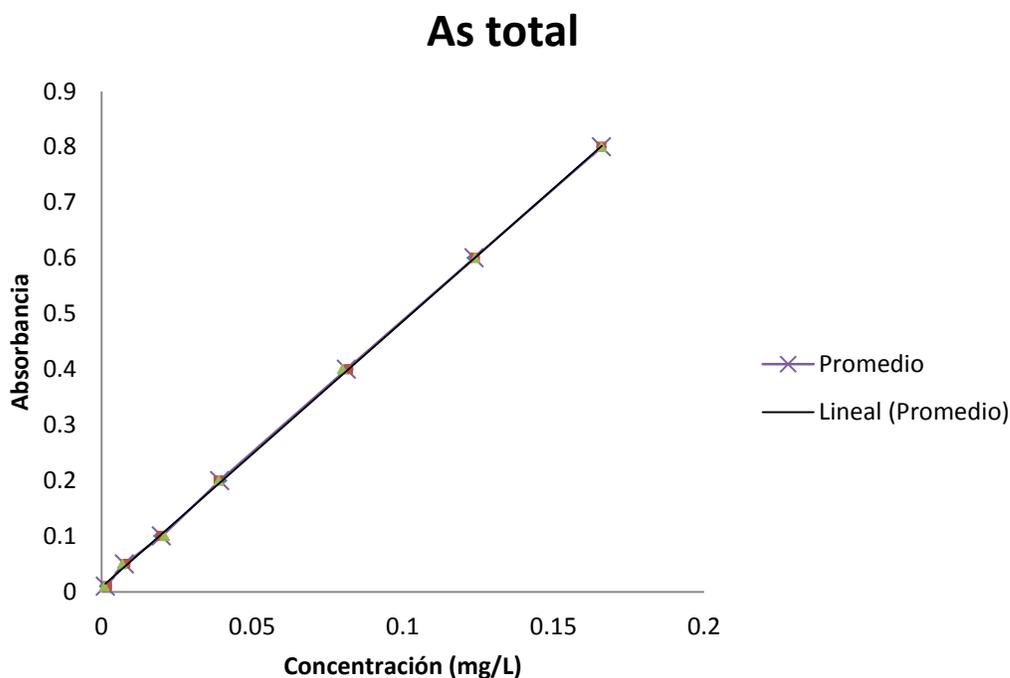
Los datos se analizaron con la función solver de Excel® para determinar las constantes de los modelos de isotermas de adsorción evaluados, seguido de un análisis estadístico para determinar el modelo que presentara el mayor ajuste.

5) RESULTADOS Y ANÁLISIS DE RESULTADOS

En este capítulo se muestran y discuten los resultados obtenidos, comenzando por la implementación de la técnica analítica con la cual fue posible cuantificar As (III y V), se muestran las pruebas de adsorción de As (III y V) por medio de cinéticas e isothermas y su ajuste a modelos matemáticos al final se muestran los resultados obtenidos de las pruebas de adsorción con el agua de pozo y por último el análisis de costos del proceso de adsorción con escoria metalúrgica para remover arsénico de un agua de pozo.

5.1 CUANTIFICACIÓN DE AS (III Y V)

La adaptación de la técnica reportada por Lenoble y colaboradores en 2003, propuesta por Hu y colaboradores en 2012 permitió cuantificar As (III) y As (V). La técnica analítica cuantifica As total que consiste en oxidar al As (III) con permanganato de potasio y después cuantificar todo el As (V) por medio de la formación de un complejo llamado azul de molibdeno. A continuación se muestran las curvas de calibración.

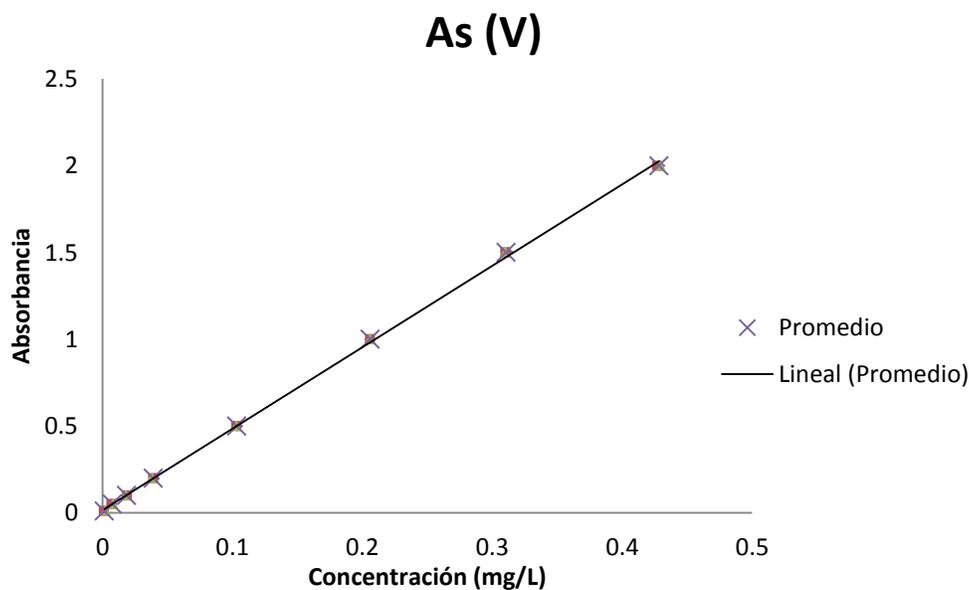


Gráfica 1. Gráfico de calibración de As total.

En la Gráfica 1 se muestra el gráfico de calibración de As total, en donde se puede apreciar una tendencia lineal y realizando la regresión lineal se obtuvo una ecuación la cual se arregló para obtener la siguiente ecuación:

$$As\ total\ \left[\frac{mg}{L}\right] = 4.7798\ (Absorbancia) + 0.0086$$

El coeficiente de correlación es de 0.9998, que indica una reciprocidad de los datos experimentales con su ajuste lineal lo cual es indispensable para una curva de calibración, el límite de detección (LDD) de 0.0026 mg/L y su límite de cuantificación (LDC) de 0.0078 mg/L, que indican que esta técnica es capaz de detectar concentraciones por debajo del límite máximo permisible de As para la NOM-127-SSA1-1994, lo cual es necesario para evaluar la remoción del arsénico en agua.



Gráfica 2. Gráfico de calibración para As (V).

En la Gráfica 2 se muestra la curva de calibración de As (V), la cual muestra una tendencia lineal y al realizar regresión lineal se obtiene una ecuación la cual se arregla para obtener la concentración de As (V) de forma directa con la siguiente ecuación:

$$As\ (V)\ \left[\frac{mg}{L}\right] = 4.6929\ (Absorbancia) + 0.0163$$

El coeficiente de correlación obtenido es de 0.9995, valor que indica reciprocidad de los datos experimentales con su ajuste lineal, el límite de detección (LD) = 0.0006 mg/L y su límite de cuantificación (LC) = 0.0018 mg/L lo cual muestra que esta técnica es capaz de detectar concentraciones por debajo del límite máximo permisible de arsénico en agua.

Para obtener la concentración de As (III) únicamente se resta la concentración del As (V) total menos la concentración del As (V):

$$[As (III)] = [As total] - [As (V)]$$

5.2 MUESTREO Y CARACTERIZACIÓN DEL AGUA DE POZO

Los resultados del análisis fisicoquímico semicompleto del agua realizado por un laboratorio acreditado se presenta en la Tabla 15. Los datos de los análisis realizados en laboratorio se muestran en la Tabla 19. Con base en los resultados de ambas tablas, se puede determinar que se cuantificaron los iones: arsénico, flúor y hierro, que sobrepasan los límites máximos permisibles de la NOM-127-SSA1-1994 para un agua para uso y consumo humano (Tablas 18 y 19).

Tabla 15 Análisis fisicoquímico del agua de pozo de "El Muhí", realizado por un laboratorio acreditado.

Parámetro	Resultado
Calcio (mg/L)	52.3
Conductividad eléctrica (µS/cm)	619
Magnesio (mg/L)	16.62
Silicio total (mg/L)	24.73
Arsénico (mg/L)	1.4
Boro (mg/L)	0.10
Color verdadero (U Pt-Co)	15
Fluoruros (mg/L)	2.57
Hierro (mg/L)	1.33
Manganeso (mg/L)	0.031
Nitratos (mg/L)	0.008
pH	8.09
Sólidos disueltos totales (mg/L)	445
Sulfatos (mg/L)	83.81
Turbiedad UTN	6.2
Zinc (mg/L)	0.016
Sólidos suspendidos totales (mg/L)	7.3
Alcalinidad total (mg/L)	247
Bicarbonatos (mg/L)	247
Fosfatos totales (mg/L)	0.53

Tabla 16. Comparación del análisis fisicoquímico del agua de pozo de "el Muhí", realizado en el IINGEN (n=6).

Parámetro	Muestras	Desviación estándar de los muestreos	Armienta 2004	Pérez 2003	NOM-127
Hierro (mg/L)	0.71	+/- 0.53	--	1.2	0.3
Arsénico Total (mg/L)	1.49	+/- 0.2	1.0 -1.2	0.7	0.025
As (V) (mg/L)	1.26	--	--	--	--
As (III) (mg/L)	0.23	--	--	--	--
Fosfatos (mg/L)	0.56	+/- 0.54	---	---	---
Fluoruro (mg/L)	2.37	+/- 0.36	---	---	1.5
pH	7-8	--	---	8.0	6.5-8.5
Conductividad eléctrica (μ S/cm)	571	+/- 0.1	---	485	--

En las Tablas 15 y 16 se muestran los resultados de la caracterización del agua, en esta última se comparan los valores de la concentración de arsénico obtenidos de la caracterización realizada para este estudio con los reportados en la literatura, el contenido de As Total en el agua del pozo "El Muhí" es de 1.49 mg/L lo cual es semejante con resultados de la Dra. María Aurora Armienta en 2004 y aproximadamente un 85% del total de arsénico se encuentra como As (V) en el agua mientras el 15% restante es As (III)

5.3 PRUEBAS DE ADSORCIÓN CON DISOLUCIONES PREPARADAS DE AS (III Y V)

Con base en los resultados de la cuantificación de As (III y V) en el agua de pozo y de acuerdo a las concentraciones reportadas en la literatura se prepararon disoluciones en diferentes proporciones de As (III y V) para realizar las pruebas de adsorción.

Para evaluar la capacidad máxima de adsorción de las escorias se emplearon cerca de 12 modelos de isotermas de adsorción, los cuales fueron seleccionados con base en la revisión bibliográfica, analizando a sus bases teóricas y su desarrollo experimental, sólo se muestran los resultados de aquellos que estadísticamente fueron significativos en cada caso.

5.3.1 As (III)

Se empleó una disolución de As (III) con una concentración experimental de 1.43 mg/L para evaluar su adsorción en la escoria metalúrgica.

De los parámetros cinéticos se observa que los valores de las capacidades de adsorción experimental y calculada son similares y no muestran una diferencia estadística significativa.

Tabla 17. Parámetros estimados y desviación estándar de la cinética de *pseudo* segundo orden (1.43 mg As (III)/L, pH: 10.5).

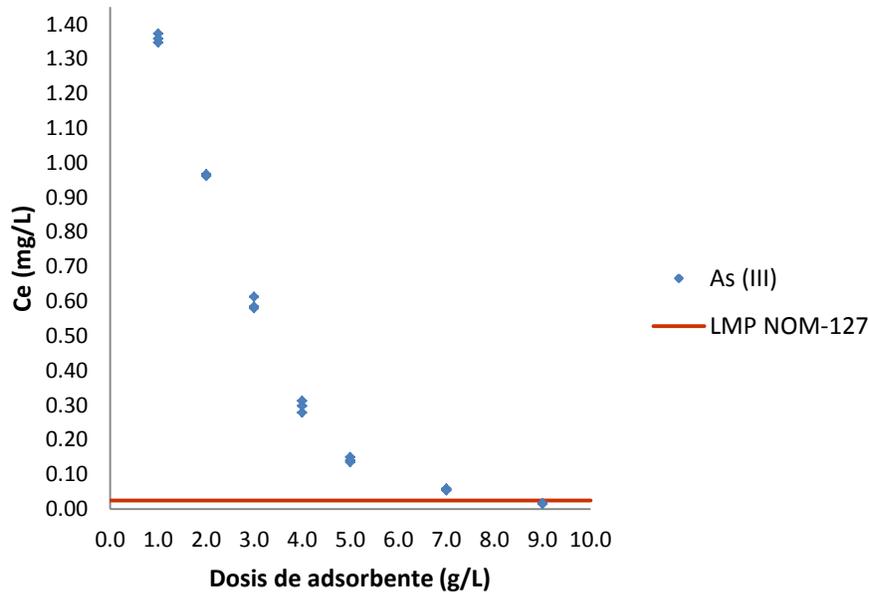
Dosis de adsorbente	q_e experimental [mg/g]	q_e calculada [mg/g]	k_2 [g/mg min]	σ
1 g/L	0.419	0.420	4.56	4.0
5 g/L	0.225	0.227	5.97	3.9
7 g/L	0.19	0.199	4.67	4.6

En la Tabla 20 se muestran los parámetros cinéticos calculados por el modelo de *pseudo* segundo orden, mostrando que las velocidades de adsorción son similares con diferentes dosis de adsorbente, lo cual indica que para la concentración de As (III) la dosis de adsorbente no afecta la velocidad de adsorción en la escoria metalúrgica de acero (Kundu y Gupta, 2006)

ISOTERMAS DE ADSORCIÓN

El desempeño de un adsorbente se puede juzgar de una manera más sistemática y cuantitativa por medio del análisis de isotermas de adsorción (Foo y Hamed, 2010). Los modelos de isotermas de adsorción pueden describir la distribución del semimetal en la fase líquida y la fase sólida, así como dar la capacidad máxima de adsorción del material.

La Gráfica 6 se muestra la remoción de As (III) con diferentes dosis de escoria metalúrgica de acero.

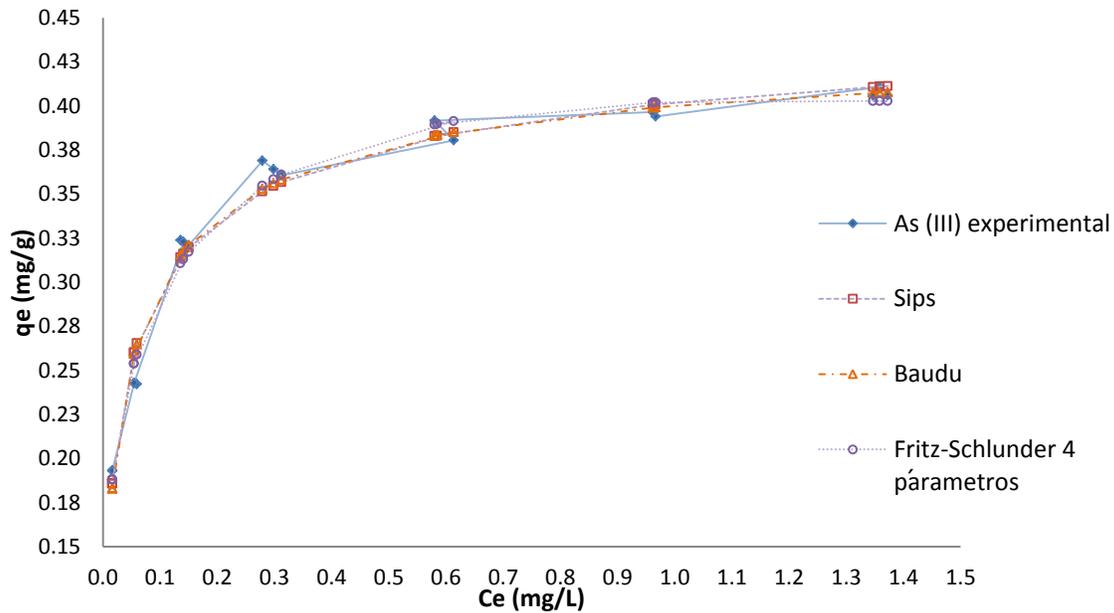


Gráfica 6. Concentración residual de As (III) con diferentes dosis de escoria metalúrgica.

Como se muestra en la Gráfica 6, con una dosis de 5 g/L se obtiene una concentración residual de 0.12 mg/L lo cual es cercano a un 90% de remoción del semimetal y con una dosis de 9 g/L se logran remociones de un 99 % equivalente a una concentración residual de 0.016 mg/L por debajo del LMP de la NOM-127.

Se evaluaron 12 modelos de adsorción para las isotermas, con base en la literatura se consideraron aquellos empleados en la adsorción de As y otros que por su desarrollo experimental o teórico parecen atractivos para describir la adsorción de As (III y V); para ajustar estos modelos se realizó un ajuste de los parámetros de cada modelo por medio de la función Solver de Excel realizando una suma de cuadrados de la diferencia entre la capacidad de adsorción experimental y la calculada por el modelo; seguido de esto se empleó la prueba estadística F ya que esta prueba permite comparar modelos y definir si existen diferencias estadísticamente significativas entre ellos (**Anexo 4**).

En la Gráfica 7 se muestran algunos modelos que se ajustaron mejor a la isoterma de adsorción experimental para As (III).



Gráfica 7. Comparación de varios modelos no lineales de isothermas de adsorción de As (III) en escoria metalúrgica.

En la Gráfica 7 se muestran los modelos que mejor ajustaron a los resultados experimentales con base en la prueba estadística de Fisher denominada F: Fritz Schlunder de 4 parámetros, Baudu y Sips.

Tabla 18. Modelos de isothermas de adsorción para As (III).

Modelo	Constantes	σ^2
Isotermas de 2 parámetros		
Freundlich	k_F : 0.41 [L/mg]	4.2E-4
	$1/n$: 6.36	
Langmuir	a : 0.4 [mg/g]	4.8E-4
	b : 39.42 [L/mg]	
Isotermas de 3 parámetros		
Sips	k_s : 0.47 [mg/L]	1.1E-4
	q_{ms} : 0.53[mg/g]	
	m_s : 5.73	
Isotermas de 4 parámetros		
Fritz Schlunder	A : 0.58 [mg/g]	8.4E-05
	B : 0.45 [L/mg]	
	α : 0.27	
	β : 0.79	
Baudu	q_m : 0.49[mg/g]	1.1-E-4
	b_0 : 4.56 [L/mg]	
	x : -0.46	
	y : -0.03	

En la Tabla 18 se muestran los valores de los parámetro de cada modelo y las desviaciones estándar, las cuales si se dividen se obtiene la prueba F que se muestra en la Tabla 19. Esta prueba se realizó confrontando el modelo de Fritz Schlunder con respecto a los otros modelos, teniendo en consideración que este modelo tiene 17 grados de libertad, y que el valor aproximado de los valores críticos de la distribución F es de 1.8 para un $\alpha=0.1$ con 17 a 19 grados de libertad en el numerador (dependiendo de los parámetros del modelo).

Tabla 19. Prueba F de los modelos de adsorción para As (III).

Modelo	<i>Baudu</i>	<i>Sips</i>	<i>Langmuir</i>
Grados de libertad	17	18	19
Valor F	1.378	1.394	5.657

En la Tabla 19 se muestran los resultados de la prueba F con lo cual se puede afirmar que los modelos de Baudu y Sips no muestran una diferencia estadística con el modelo de Fritz Schlunder, estos tres modelos parten de deducciones de los modelos de Freundlich y Langmuir; sin embargo, muestran mejoras en la construcción de sus ecuaciones. Es conveniente mencionar que el modelo de Sips ya se ha probado en la adsorción de arsénico (Mercado 2013) y los datos experimentales presentaron un buen ajuste, debido a que los principios sobre los que desarrollaron este modelo indican que se emplea para sistemas heterogéneos y con altas concentraciones del contaminante, como es el caso presente.

La capacidad máxima de adsorción del modelo de Langmuir se puede comparar con los valores de otros modelos como se puede observar en la Tabla 21, además diversos autores reportan estos valores de adsorción de sus materiales empleados para remover arsénico, en la Tabla 20 se muestra una comparación de este parámetro.

Tabla 20. Comparación de las capacidades máximas de adsorción de As (III) con otros adsorbentes.

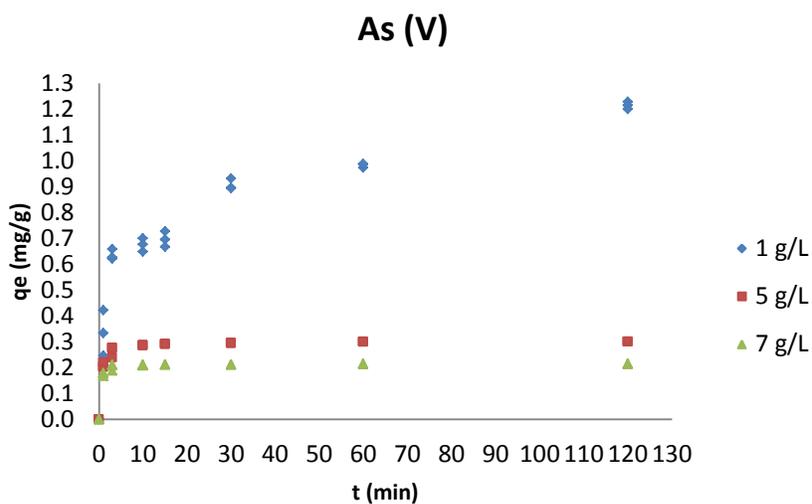
Adsorbente	Capacidad máxima de adsorción Langmuir As (III) (mg/g)	Concentración Inicial o rango de concentraciones de As (III) (mg/L)	Referencia
Arena recubierta con óxidos de hierro	0.029	0.01-0.5	Hsu <i>et al.</i> , 2008
Óxido de hierro impregnado con alúmina activada	0.734	1.3	Kuriakose <i>et al.</i> , 2004
Arcilla o barro impregnado con hierro	13	7	Lenoble <i>et al.</i> , 2002
Cemento cubierto de óxidos de hierro	0.689	0.7	Kundu <i>et al.</i> 2006
Escoria Metalúrgica	0.40	1.43	Este trabajo

La comparación de las capacidades de adsorción de As (III) se muestra en la Tabla 20 y se observa que la escoria metalúrgica es un adsorbente con una capacidad de adsorción media con respecto a los materiales mostrados; sin embargo, se debe resaltar que es un material económico y accesible.

5.3.2 As (V)

Se empleó una disolución de As (V) con una concentración inicial de 1.52 mg/L para evaluar su adsorción en la escoria metalúrgica.

CINÉTICAS DE ADSORCIÓN

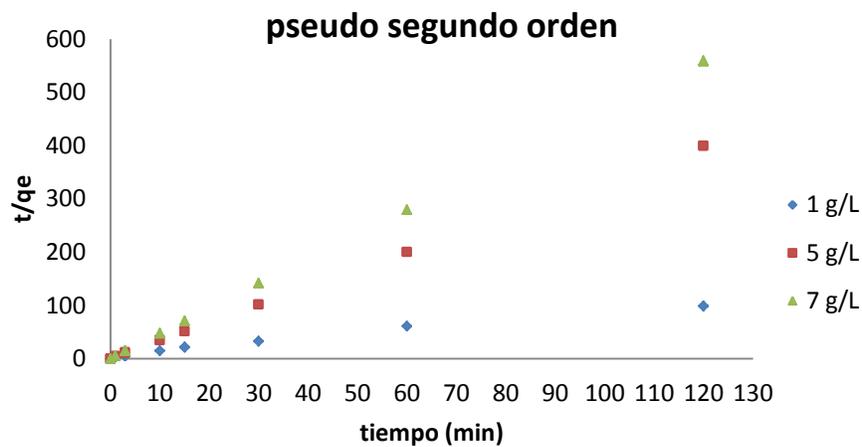


Gráfica 8. Cinética de adsorción de As (V) con diferentes dosis de escoria.

El análisis de los datos cinéticos revela una rápida remoción de As (V), en los primeros 15 minutos se alcanzan las condiciones de equilibrio para una dosis de 5 y 7 g/L, la adsorción se estabiliza a los 30 minutos y se hace constante a los 60 minutos.

Se ajustaron estos resultados a tres diferentes modelos cinéticos de adsorción en su forma lineal: Ho y Elovich, siendo el modelo de Ho de pseudo segundo orden el que describe mejor el comportamiento de las cinéticas.

En la Gráfica 9 se muestra el ajuste lineal de los resultados experimentales al modelo de *pseudo* segundo orden de Ho, este modelo cinético se ajusta a procesos en los cuales ocurre la quimisorción en la adsorción.



Gráfica 9. Cinéticas de adsorción modeladas con la ecuación linealizada de Ho.

Al analizar los parámetros cinéticos de la adsorción de As (V) en la Tabla 21, se determina que la capacidad de adsorción experimental y calculada son similares y las velocidades de adsorción aumentan conforme se incrementa la dosis de escoria metalúrgica. Comparando las velocidades de adsorción del As (III) y As (V) en disoluciones puras, se puede determinar que esta última especie se adsorbe de una manera más rápida, esto puede deberse a que el As (V) es más hidrofílico o soluble en agua que el As(III).

Tabla 21. Parámetros estimados y desviación estándar de la cinética de pseudo segundo orden para As (V).

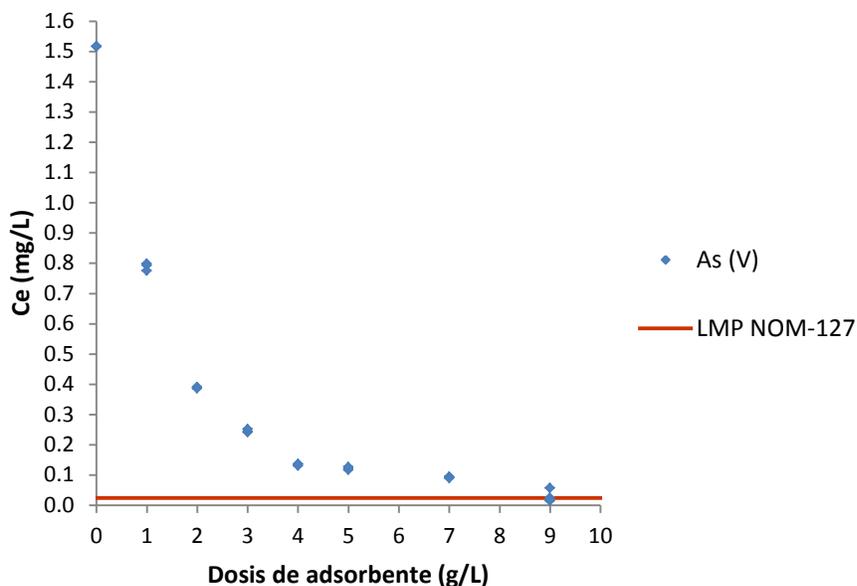
Dosis de adsorbente	q_e experimental [mg/g]	q_e calculada [mg/g]	k_2 [g/mg min]	σ
1 g/L	1.2141	1.2194	0.1304	4.3
5 g/L	0.2928	0.3013	8.0852	0.7
7 g/L	0.2100	0.2150	21.0288	0.7

ISOTERMAS DE ADSORCIÓN

A continuación se muestran los resultados de las isotermas de adsorción para As (V) y el ajuste de estos resultados a modelos de adsorción. Se emplearon siete dosis de adsorbente para construir las curvas de las isotermas a una concentración de 1.52 mg/L.

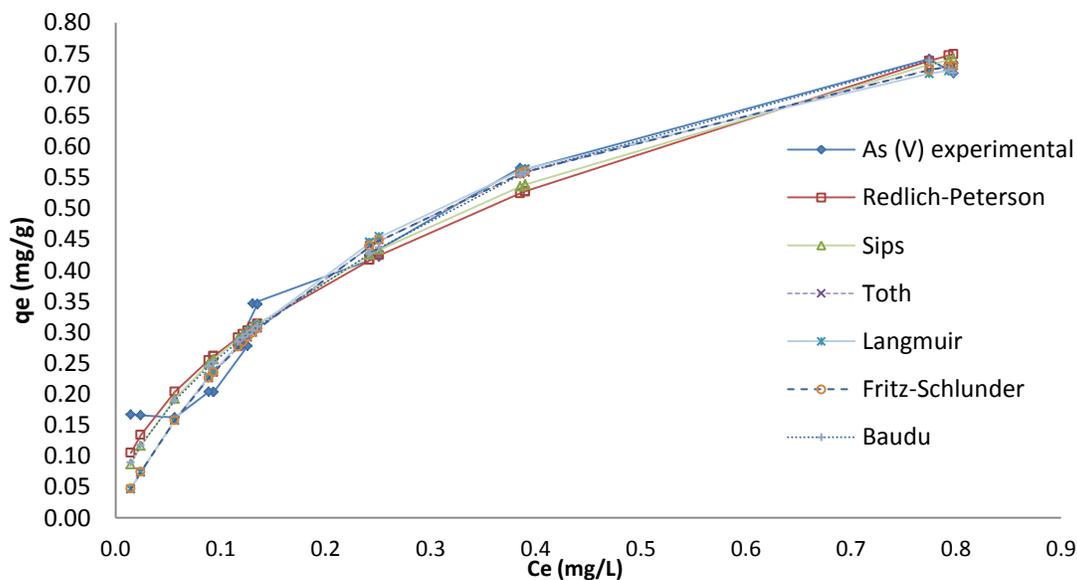
La Gráfica 10 muestra el comportamiento de la remoción de arsénico con escoria metalúrgica en la cual se observa que desde la dosis de 5 g/L se obtuvo una concentración residual de 0.13 mg/L, lo cual corresponde

a una remoción de más de un 90% y a una dosis de 9 g/L se obtienen concentraciones por debajo del límite propuesto por la NOM-127 de 0.023 mg/L que corresponde a una remoción aproximada de un 98 %.



Gráfica 10. Concentración residual de As (V) contra dosis de adsorbente.

En la Gráfica 11 se muestra el ajuste de algunos modelos de adsorción con respecto a los resultados experimentales.



Gráfica 11. Comparación de varios modelos no lineales de isotermas de adsorción de As (V) en escoria metalúrgica.

Para la elección de los mejores modelos de adsorción, se empleó la función Solver de Excel que realiza un ajuste de cuadrados de la capacidad de adsorción experimental con respecto a la calculada y al dividir entre los grados de libertad se obtienen las desviaciones estándar las cuales se evalúan para obtener los valores de la prueba F, con la cual fue posible elegir los modelos que describen adecuadamente la adsorción (Tabla 25).

Tabla 22. Modelos de adsorción y sus parámetros para As (V).

Modelo matemático	Constantes	σ^2	n	Valor F
Isotermas de 2 parámetros				
Freundlich	Kf: 0.84 (L/g)	1.4E-3	19	1.13
	n: 2.08			
Langmuir	Q _o : 0.99 [mg/g]	0.2	19	1.42
	b : 3.37 [L/mg]			
Isotermas de 3 parámetros				
Redlich-Peterson	k _r :2651.42 [L/mg]	1.4E-3	18	1.20
	A _r : 3166.70 [mg/g]			
	g : 0.51			
Radke Praunitz	Apr: 3.4 [L/mg] ^{0.05}	1.8E-3	18	1.47
	Rr:1.01 [mg/g]			
	As:0.05			
Sips	k _s : 2.18 [mg/L] ^{0.59}	1.4E-3	18	1.13
	q _{ms} : 0.63 [mg/g]			
	ms : 0.59			
Toth	q _{mt} :0.95 [mg/g]	1.8E-3	18	1.48
	K _T : 3.95			
	m _T : 1.09			
Fritz Schlunder	q _{mFs} : 1.01 [mg/g]	1.8E-3	17	1.47
	K _{FS} : 3.37			
	m _{FS} : 0.95			
Isotermas de 4 parámetros				
Baudu	q _m : 0.91 [mg/g]	1.2E-3	17	1.00
	b ₀ : 3.01			
	x: 12.09			
	y: -12.53			
Fritz-Schlunder	A: 0.94 [mg/g]	1.2E-3	17	----
	B: 4.16 [L/mg]			
	α: 0.54			
	β: 14.47			

----: es el modelo tomado en consideración para la prueba estadística

El modelo que tiene una menor desviación estándar es el de Fritz Schlunder 4 parámetros y con respecto a este modelo se realizó la prueba estadística F, para un $\alpha = 0.1$ y con 17 grados de libertad, los demás modelos presentados en la Tabla 22 mostraron no tener una diferencia estadística significativa con este modelo.

Comparando las capacidades máximas de adsorción de los modelos, los cuales varían desde 0.63 a 1.01 [mg/g] se puede observar que los modelos de Fritz Schlunder de 3 y 4 parámetros, Baudu, Toth y Radke Praunitz tienen este parámetro numéricamente cercano al modelo de Langmuir y esto seguramente a que parten de deducciones empíricas de los modelos de Freundlich y Langmuir.

Es importante comparar la capacidad de adsorción de la escoria metalúrgica con respecto a otros materiales empleados con características fisicoquímicas similares.

Tabla 23. Comparación de capacidad máxima de adsorción de As (V) con distintos materiales.

Adsorbente	Capacidad máxima de adsorción de Langmuir para As (V) (mg/g)	Rango de concentración As (V)	Referencia
Arena recubierta con óxidos de hierro	0.023	0.75 mg/L	Ramhan <i>et al.</i> 2013
Hematita	0.752	0.1-0.5 mg/L	Aredes <i>et al.</i> 2004
Hidróxido de hierro granular	0.09	1 mg/L	Mohan <i>et al.</i> 2007
Cemento Portland	0.23	0.2 mg/L	Lenoble <i>et al.</i> 2002
Cemento cubierto con óxidos de hierro	0.99	0.5-10 mg/L	Kundu <i>et al.</i> 2006
Escoria metalúrgica	2.83	----	Chamteut <i>et al.</i> 2012
Escoria metalúrgica	0.99	1.52 mg/L	Este trabajo

La capacidad máxima de adsorción de As(V) es considerable con materiales incluso recomendados por la EPA como la arena cubierta con óxidos de hierro y otros materiales que se han empleado para remover esta especie del semimetal.

5.3.3 As (III y V)

Como se mostró en el marco teórico, la contaminación de arsénico en agua en México va desde una concentración de 0.2 ppm hasta 1.0 ppm y las especies predominantes de arsénico son As (V) y As (III) en su forma inorgánica, en estas aguas el As (V) se puede encontrar en una proporción de un 90 a un 50% mientras el As (III) se encuentra entre un 10% hasta un 50% del contenido total de arsénico, por lo tanto para este trabajo se propone evaluar tres proporciones de As (III y V): una que contenga 50% As (V) y 50% de As (III), otra con 70 % As (V) y 30% As (III) y la última con un 90% As (V) y 10 % de As (III), empleando la concentración de As total del agua del pozo el Muhí por tener altas concentraciones de As.

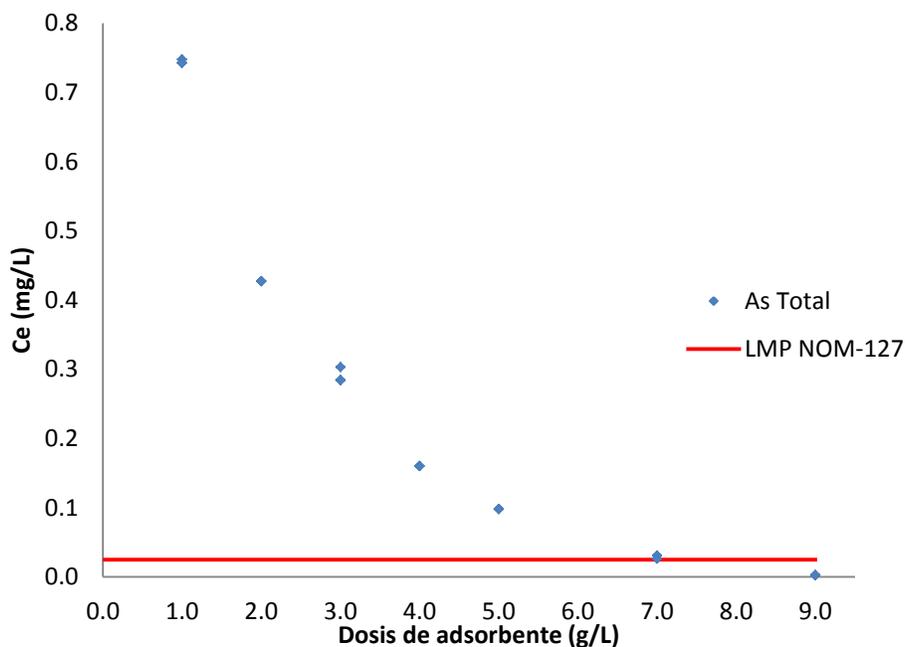
PROPORCIÓN 50% As (V) Y 50% As (III)

Se empleó una disolución de As total con una concentración experimental de 1.56 mg/L, la cual contenía 0.725 mg/L de As (V) y 0.835 mg/L de As (III) para evaluar su adsorción y su competencia en la escoria metalúrgica.

ISOTERMAS DE ADSORCIÓN

A continuación se muestran los resultados de las isotermas de adsorción para la mezcla de As (III y V) nombrado As total y después de forma individual cada isoterma de adsorción para As (III y V). Se emplearon 7 dosis de adsorbente para construir las curvas a una concentración de 1.52 mg/L.

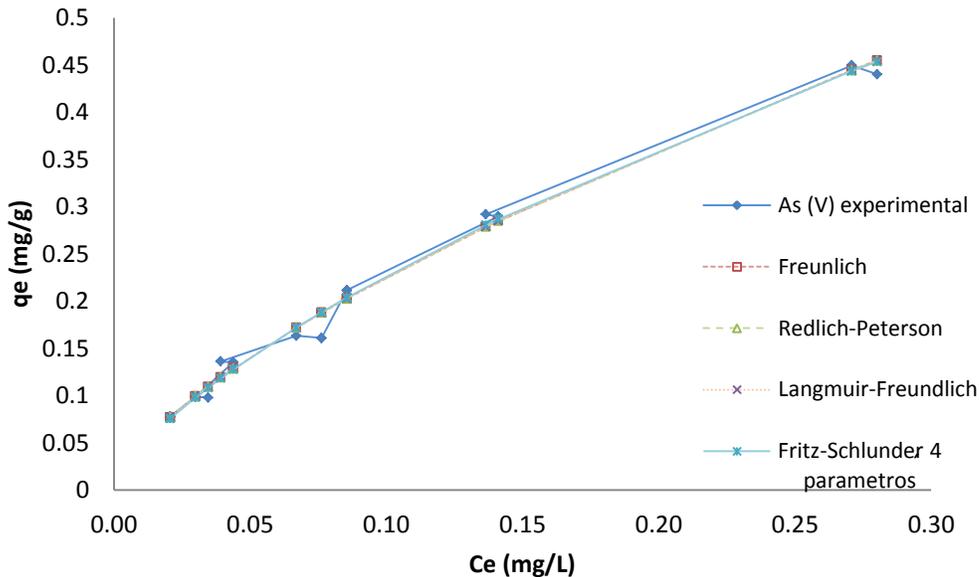
La Gráfica 12 muestra el comportamiento de la remoción de arsénico total con escoria metalúrgica en la cual se muestra que con una dosis de 5 g/L se obtuvo una concentración residual de 0.097 mg/L, lo cual corresponde a una remoción de más de un 94% y a una dosis de 9 g/L se obtienen concentraciones de 0.002 mg/L que están por debajo del LMP de la NOM-127 y corresponde a una remoción aproximada de un 99.9 %.



Gráfica 12. Concentración residual de As total contra dosis de adsorbente.

Se puede observar en la Gráfica 12 que la mezcla de As (III y V), se removió todo el arsénico con una dosis de 9 g/L, sin embargo, se debe analizar de forma independiente la remoción de cada especie.

As (V)



Gráfica 13. Isotermas de adsorción de As (V) con diferentes dosis de escoria metalúrgica.

Por medio del proceso de adsorción se obtuvieron concentraciones residuales de As (V) menores a 25 µg/L con una dosis de 9 g/L, y en la Gráfica 13 se muestra la isoterma de adsorción del semimetal y los modelos que se ajustan a los datos experimentales para lo cual se empleó la prueba F.

Tabla 24. Modelos de adsorción y sus parámetros para As (V).

Modelo matemático	Constantes	σ^2	n	Valor F
Isotermas de 2 parámetros				
Freundlich	Kf: 1.08 (g/L) n: 1.47	1.4E-4		-----
Langmuir	Qo : 0.89 [mg/g] b : 3.62 [L/mg]	2.4E-4		1.707
Isotermas de 3 parámetros				
Radke Praunitz	Apr: 18.17 [L/mg] Rr: 1.12 [mg/g] As: 0.64	1.5E-4		1.055
Sips	ks: 1.2 [mg/L] ^{0.59} qms: 0.71 [mg/g] ms : 0.18	1.5E-4		1.048
Fritz Schlunder	qmFs: 1.08 [mg/g] KFS: 264.27	1.5E-4		1.055

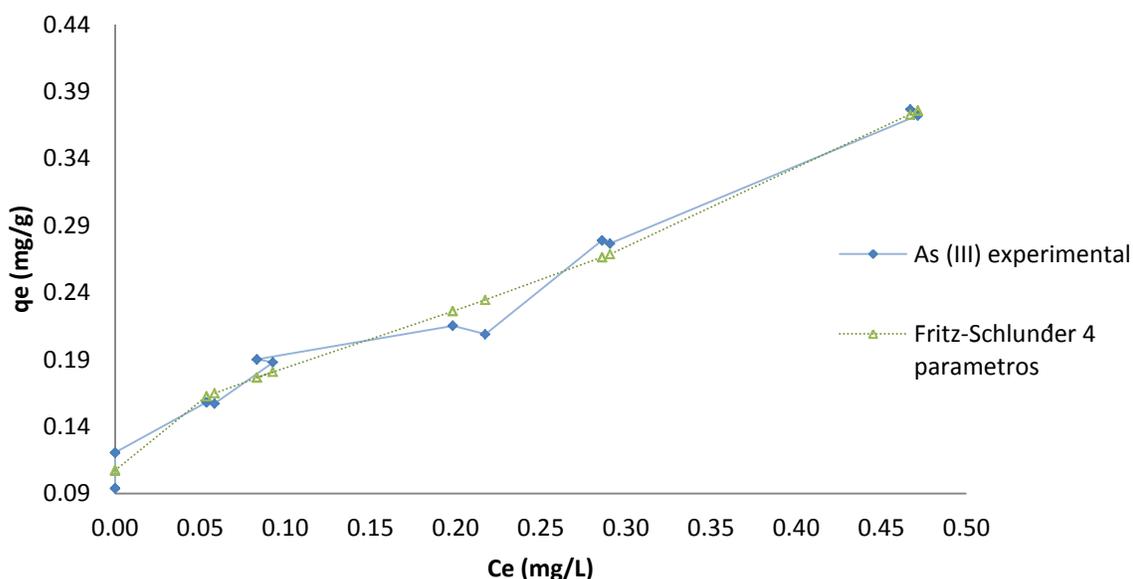
	$m_{FS}: 0.32$		
Isotermas de 4 parámetros			
Baudu	$q_m: 2.12$ [mg/g]	1.59E-4	1.121
	$b_0: 0.93$		
	$x: -0.65$		
	$y: 0.43$		
Fritz-Schlunder	$A: 1.16$ [mg/g]	1.56E-4	1.103
	$B: 0.23$ [L/mg]		
	$\alpha: 0.7$		
	$\beta: 1.28$		

--- : modelo empleado para realizar la prueba F

Utilizando los resultados de adsorción de As (V) se determinó, según la prueba F, que los modelos que mejor se ajustan los datos experimentales lo son: Freundlich, Langmuir, Radke Praunitz, Sips, Baudu y Fritz Schlunder de 3 y 4 parámetros no tienen una diferencia estadística significativa (Tabla 24).

As (III)

El As (III) en esta mezcla tiene una concentración de 0.84 mg/L, se cuantificó la concentración residual de esta especie y se graficó contra la capacidad de adsorción y se obtuvo una isoterma, la cual muestra el siguiente comportamiento.



Gráfica 14. Isoterma de adsorción de As (III).

Al realizar la remoción de As se observa que para la especie de As (III), con una dosis de 7 g/L se obtiene una concentración residual muy por debajo del límite máximo permisible de As según la normatividad mexicana.

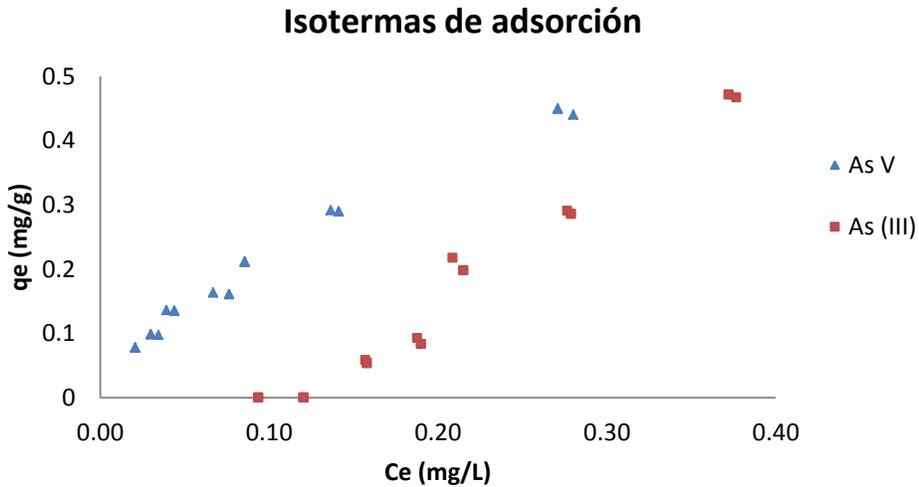
La Gráfica 14 muestra la isoterma de adsorción de esta especie y realizando la prueba F se observa que el modelo de Fritz Schlunder de 4 parámetros y Sips son significativamente mejor pero no se puede diferenciar entre ellos en términos de calidad de ajuste (Tabla 25).

El comportamiento de la adsorción de As (III) con respecto al As (V) según la Gráfica 15 muestra la posible competencia por los sitios de adsorción en la escoria metalúrgica de estas dos especies. Con una dosis de 1g/L se observa una clara preferencia por el As (V) al tener una concentración residual de 0.28 mg/L mientras que para As (III) es de 0.47 mg/L; sin embargo, al aumentar la cantidad de escoria metalúrgica se observa que aumenta la adsorción de As (III) y con una dosis de 7 g/L se adsorbe esta especie mientras que para el As (V) con una dosis de 9 g/L se obtienen concentraciones residuales por debajo de la NOM-127, además debe de notarse que las capacidad de adsorción va a la par en ambas isotermas, es decir pareciera que no hay diferencias significativas.

Tabla 25. Modelos de adsorción y sus parámetros para As (III).

Modelo	Constantes	σ^2	n	Valor F
Isotermas de 2 parámetros				
Freundlich	Kf: 0.34 (g/L)	2.2E-3	19	13.92
	n: 5.92			
Langmuir	Q _o : 0.42 [mg/g]	4.5E-3	19	27.52
	b : 8.05 [L/mg]			
Isotermas de 3 parámetros				
Sips	k _s : 1.2 [mg/L] ^{10.59}	1.4E-4	18	1.04
	q _{ms} : 0.71 [mg/g]			
	m _s : 0.18			
Isotermas de 4 parámetros				
Fritz-Schlunder	A: 1.16 [mg/g]	1.5E-4	17	-----
	B: 0.23 [L/mg]			
	α : 0.7			
	β : 1.28			

--- : modelo empleado para realizar la prueba F



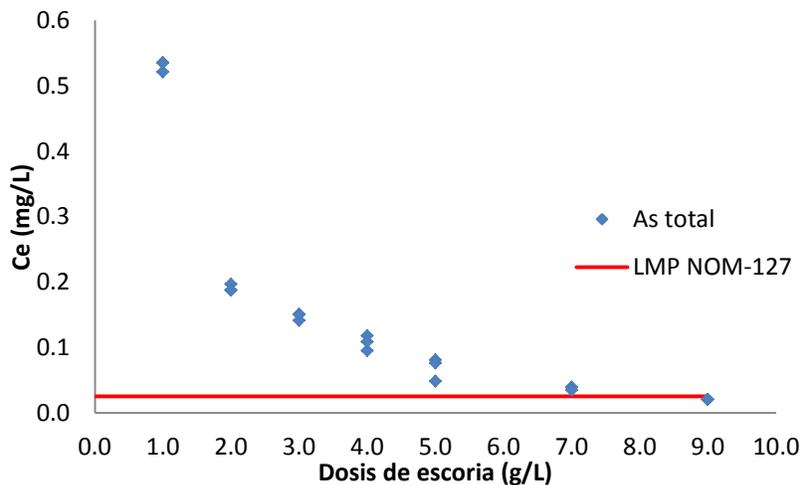
Gráfica 15. Comparación de las isotermas de adsorción de As (V) y As (III) sobre escoria metalúrgica.

PROPORCIÓN 70% AS (V) Y 30 % AS (III)

Se empleó una disolución de As total con una concentración experimental de 1.7 mg/L, la cual contenía 1.24 mg/L de As (V) y 0.46 mg/L de As (III) para evaluar su adsorción y su competición en la escoria metalúrgica.

ISOTERMAS DE ADSORCIÓN

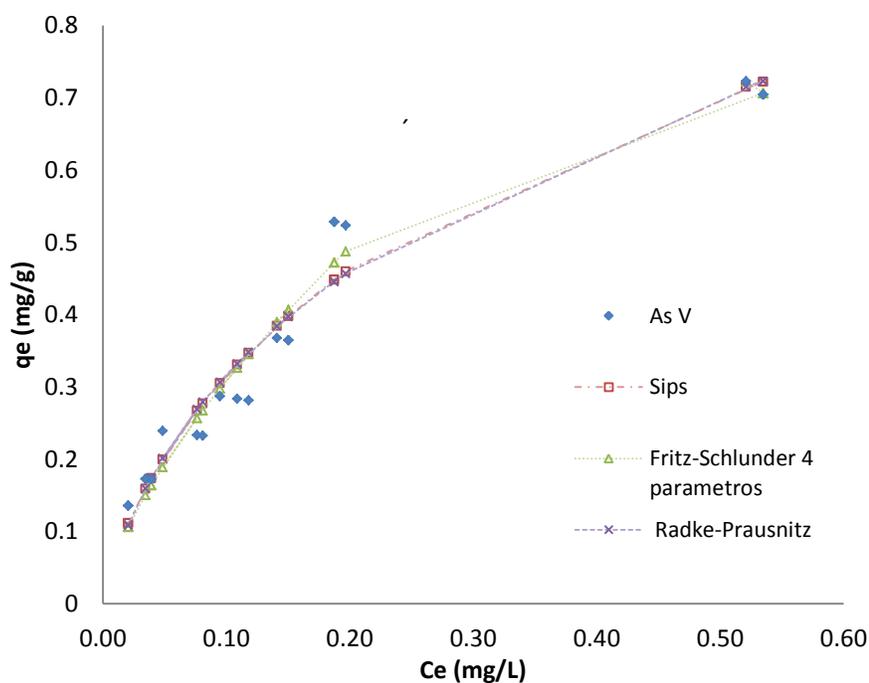
A continuación se muestran los resultados de la adsorción para la mezcla de As llamada As total y su ajuste de éstos. Se emplearon siete dosis de adsorbente para construir las curvas de las isotermas.



Gráfica 16. Concentración residual de As total contra dosis de escoria metalúrgica.

La remoción de arsénico total con escoria metalúrgica de acero se muestra en la Gráfica 17 y se muestra que con una dosis de 5 g/L se obtuvo una concentración residual de 0.04 mg/L lo cual corresponde a una remoción de más de un 97% y a una dosis de 9 g/L se obtienen concentraciones por debajo de la NOM-127 de 0.020 mg/L lo cual corresponde a una remoción aproximada de un 99 %.

Para el As (V) se muestran los resultados de su adsorción en la Gráfica 19, con una dosis de 1 g/L la concentración residual de As es de 0.52 mg/L lo cual equivale a un 42 % de la concentración inicial lo cual indica que removió cerca de un 58% con esta dosis y con 9 g/L se encuentran concentraciones por debajo del límite máximo permisible de arsénico de la NOM-127.



Gráfica 17. Comparación de los modelos isotérmicos por regresión no lineal.

En la Gráfica 17 se muestran algunos de los modelos que se ajustan a los datos experimentales de acuerdo a la prueba estadística F; entre los modelos que mejor se ajustan son el de Fritz Schlunder de 4 parámetros (el cual se tomó de referencia para la prueba estadística), Langmuir, Freundlich, Redlich-Peterson, Sips, Toth, Radke Prausnitz, Langmuir-Freundlich y Baudu, la mayoría de estos modelos se deducen de los modelos de Langmuir y Freundlich.

Tabla 26. Modelos de adsorción y sus parámetros para As (V).

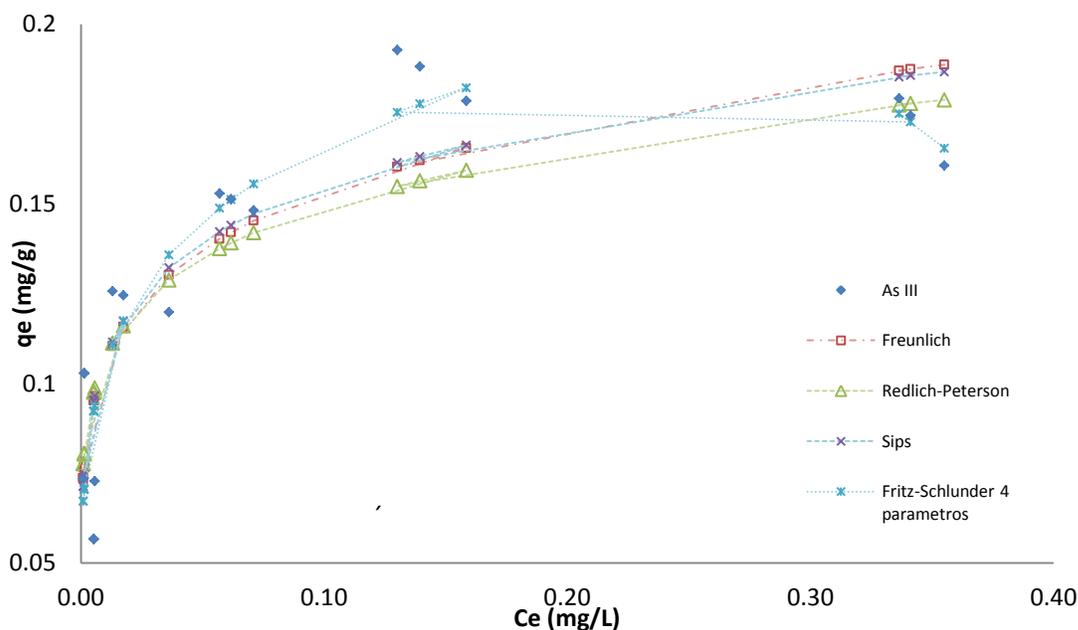
Modelo	Constantes	σ^2	n	Valor F
Isotermas de 2 parámetros				
Freundlich	Kf: 1.02 (g/L)	0.002	19	1.39
	n: 1.94			
Langmuir	Q _o : 1.01 [mg/g]	0.002	19	1.35
	b : 4.57 [L/mg]			
Isotermas de 3 parámetros				
Radke Praunitz	Apr: 7.45 [L/mg]	0.0019	18	1.33
	Rr:1.05 [mg/g]			
	As:0.3			
Sips	ks: 0.76 [mg/L]	0.0018	18	1.17
	q _{ms} : 2.34 [mg/g]			
	ms : 1.73			
Isotermas de 4 parámetros				
Fritz- Schlunder	A: 1.46 [mg/g]	0.0014	17	-----
	B: 16.93 [L/mg]			
	α : 0.68			
	β : 6.16			

--- : modelo empleado para realizar la prueba F

Comparando las capacidades máximas de adsorción de los modelos isotérmicos las cuales van desde 1.01 a 1.46 [mg/g] se puede observar que hay una ligera variación entre los modelos que emplean este parámetro.

As (III)

La concentración del As (III) en esta mezcla es de 0.46 mg/L, para evaluar la remoción de esta especie se empleó una isoterma de adsorción y su ajuste con algunos modelos.



Gráfica 18. Comparación de los modelos de isotermas de adsorción de As (III).

Con una dosis de 4 g/L de escoria se remueve más de un 90% de As obteniendo concentraciones por debajo de 0.025 mg/L del semimetal, en la Gráfica 18 se muestran los resultados de la isoterma de adsorción de As (III) y el ajuste de otros modelos. De acuerdo a las desviaciones estándar el modelo que muestra una menor variación con los datos experimentales es el modelo de Fritz Schlunder de 4 parámetros (F.S. 4) y los modelos de Sips, Redlich-Peterson, Freundlich, Baudu y Fritz Schlunder de 3 parámetros de acuerdo a la prueba F no muestran diferencia significativa con el modelo de F.S. 4, además en la Tabla 27 se muestran los parámetros de adsorción de algunos modelos que describen la isoterma de adsorción.

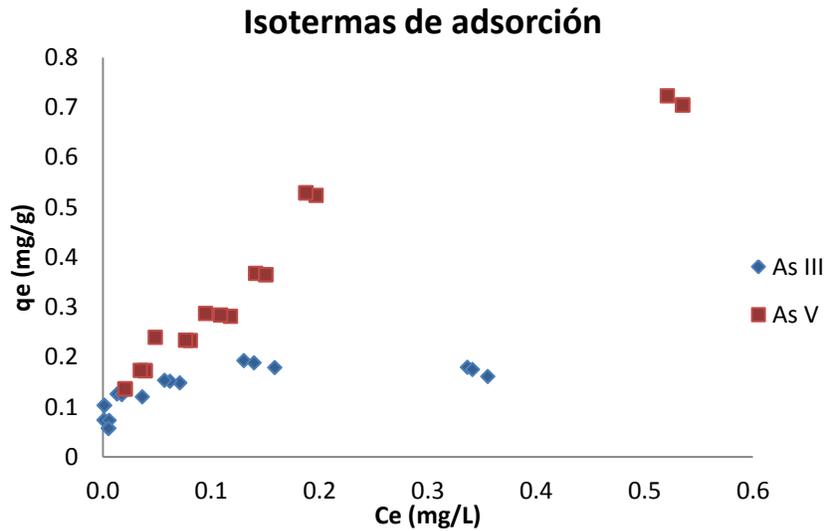
Tabla 27. Modelos de adsorción y prueba F para As (III)

Modelo matemático	Constantes	σ^2	n	Valor F
Isotermas de 2 parámetros				
Freundlich	Kf: 0.22 (g/L)	5.6E-4	19	1.12
	n: 6.15			
Langmuir	Qo : 0.16 [mg/g]	1.1E-3	19	2.27
	b : 345.87 [L/mg]			
Isotermas de 3 parámetros				
Redlich Petersosn	Apr: 17660 [L/mg]	1.5E-4	18	1.24
	Rr:36689 [mg/g]			
	As:0.86			
Sips	ks: 0.22 [mg/L]	5.8E-4	18	1.17
	qms: 0.37 [mg/g]			
	ms : 0.71			
Fritz Schlunder	qmFS: 2.5 E+6 [mg/g]	5.9E-4	18	1.18

	KFS: 0.22			
	mFS: 20.84			
Isotermas de 4 parámetros				
Baudu	qm: 0.06 [mg/g]	5.1E-4	17	1.02
	b0: 4.77			
	x: 1.79			
	y: -2.59			
Fritz-Schlunder	A: 0.27 [mg/g]	5.0E-4	17	-----
	B: 179.67 [L/mg]			
	α : 0.2			
	β : 6.18			

-----: modelo empleado en el denominador para realizar la prueba F

En la Gráfica 19 se ilustran las isotermas de adsorción experimentales para As (III y V) respectivamente, se puede observar que la capacidad de adsorción para el As (V) va decreciendo, mientras la capacidad de adsorción de As (III) se mantiene casi constante.



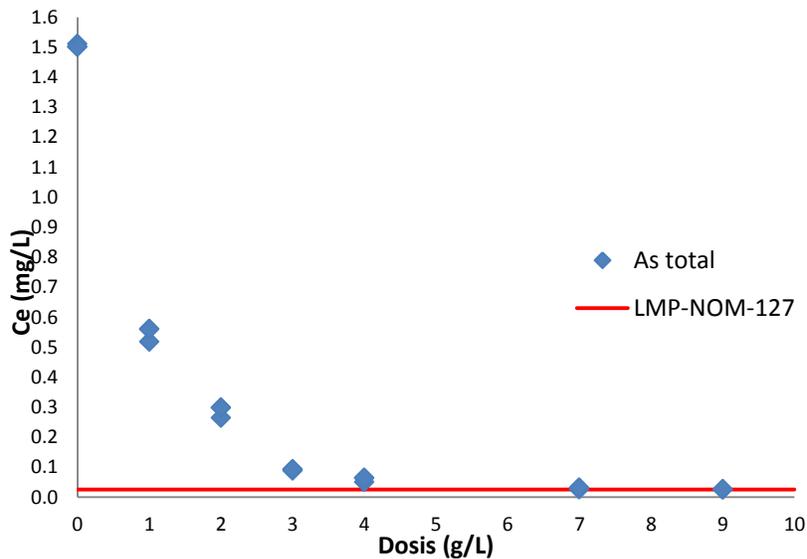
Gráfica 19. Comparación de isotermas de adsorción As (III y V).

PROPORCIÓN 90% AS (V) Y 10% AS (III)

Se empleó una disolución de As total con una concentración experimental de 1.5 mg/L, la cual contenía 1.37 mg/L de As (V) y 0.13 mg/L de As (III) para evaluar su adsorción y su competencia por los sitios de adsorción en la escoria metalúrgica.

ISOTERMAS DE ADSORCIÓN

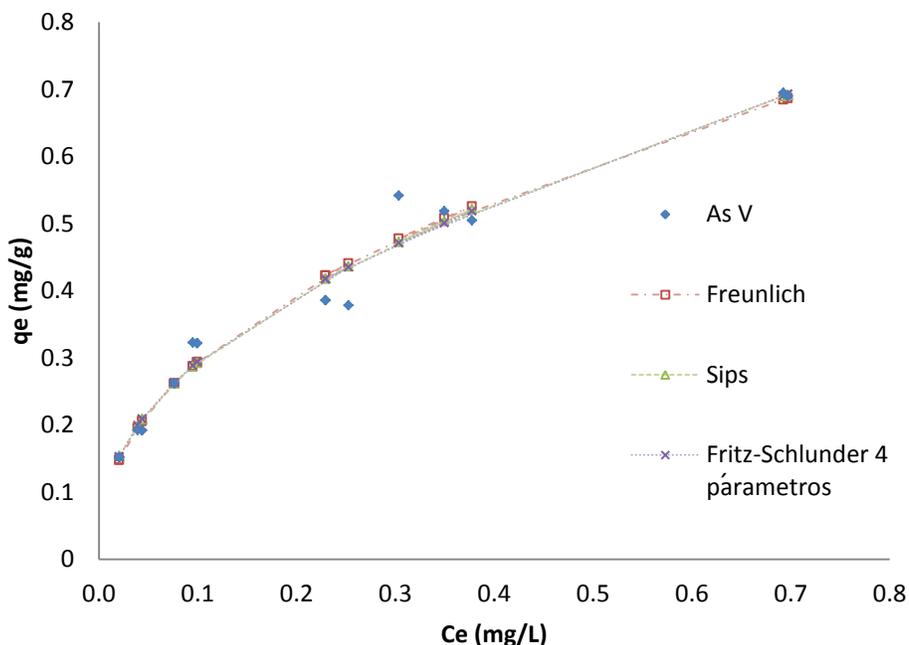
A continuación se muestran los resultados de las isotermas de adsorción para la mezcla de As (III y V) denominada para este trabajo As total, la remoción de arsénico con escoria metalúrgica con una dosis de 4 g/L se obtuvo una concentración residual de 0.05 mg/L lo cual corresponde a una remoción de más de un 97% y a una dosis de 9 g/L se obtienen concentraciones por debajo de la NOM-127 de 0.020 mg/L, lo cual corresponde a una remoción aproximada de un 99 %.



Gráfica 20. Concentración residual de As total contra dosis de adsorbente.

As (V)

Esta especie de arsénico en la mezcla tuvo una concentración de 1.37 mg/L y para evaluar su adsorción en escoria metalúrgica se empleó una isoterma la cual muestra la capacidad de adsorción de As por gramo de escoria, así como la concentración residual.



Gráfica 21. Comparación de los modelos isotérmicos por regresión no lineal para As (V).

De acuerdo a la Gráfica 21 se observa que a una dosis de 1 g/L de escoria se obtienen remociones de As (V) de aproximadamente un 50% lo cual equivale a una concentración residual de 0.69 mg/L con una capacidad de adsorción de 0.7 mg/g y con una dosis de 9 g/L se obtienen remociones de hasta un 99% equivalente a una concentración residual de 0.020 mg/L, concentración por debajo del límite máximo permitido para As según la NOM-127.

En la Gráfica 21 también se muestra la comparación de los modelos de adsorción que mejor se ajustan a los resultados experimentales y en la tabla 31 los parámetros de adsorción de cada modelo y los resultados de la prueba estadística F.

Tabla 28. Modelos de adsorción y sus parámetros para As (V).

Modelo	Constantes	σ^2	Valor F
Isotermas de 2 parámetros			
Freundlich	Kf: 0.8 (g/L)	7.73E-4	-----
	n: 2.3		
Langmuir	Qo : 0.78 [mg/g]	2.63E-3	3.33
	b : 6.41 [L/mg]		
Isotermas de 3 parámetros			
Radke Praunitz	Apr: 103.71 [L/mg]	8.3E-4	1.07
	Rr:0.81 [mg/g]		
	As:0.42		
Sips	ks: 0.38 [mg/L]	7.9E-4	1.03
	qms: 0.64 [mg/g]		
	ms : 0.23		

Fritz Schlunder	qmFs: 0.8 [mg/g]	8.2E-4	1.06
	K _{FS} : 264.27		
	m _{FS} : 0.57		
Isotermas de 4 parámetros			
Fritz-Schlunder	A:0.77 [mg/g]	7.9E-4	1.02
	B: 0.01 [L/mg]		
	α: 0.42		
	β: 2.01		

--- : modelo empleado para realizar la prueba F

De acuerdo al ajuste de los modelos de adsorción por medio de regresión no lineal y con los resultados estadísticos, el modelo que tiene la desviación estándar más pequeña es el modelo de Freundlich y en base a este se realizó la prueba F la cual indica que los modelos de Sips, Radke-Praunitz, Fritz Schlunder de 3 parámetros, Redlich-Peterson, Langmuir-Freundlich, Baudu y Fritz Schlunder no tienen diferencia estadística significativa con el modelo de Freundlich.

As (III)

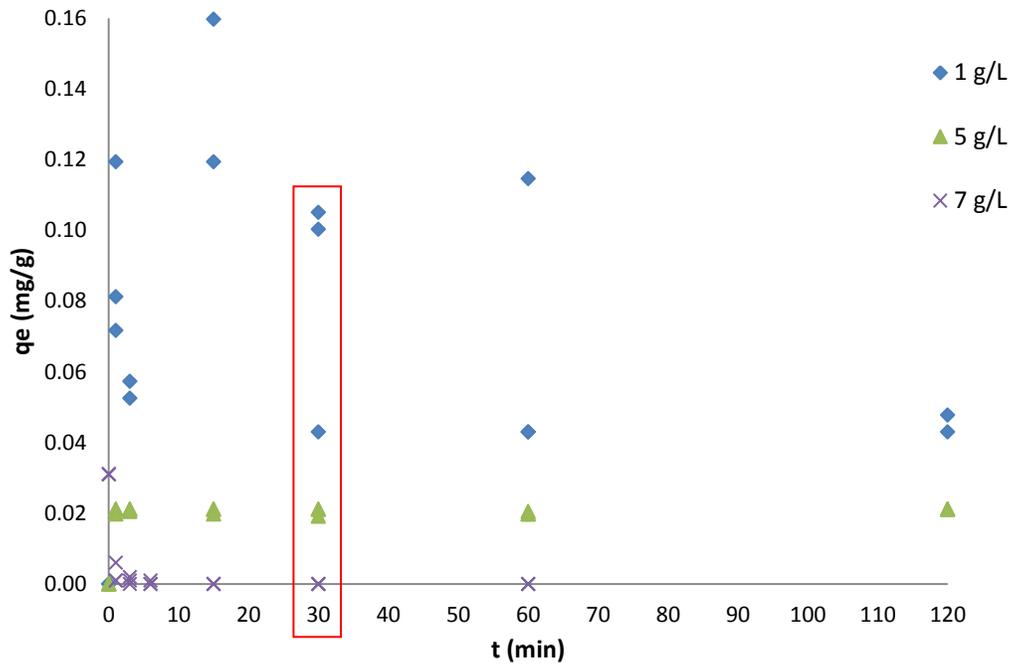
La concentración de As (III) en esta mezcla fue de 0.13 mg/L, no se obtuvieron datos de la remoción de esta especie ni resultados para una isoterma de adsorción lo cual indica que el As (III) se adsorbió completamente en la escoria metalúrgica.

Cuando se tiene una mezcla de As (III) y As (V) en un agua y en proporción mayor, cercana al 90%, al As (V) se observa una clara competencia entre especies y se muestra que el As (III) es la especie del semimetal que primero se adsorbe y por lo visto completamente en la escoria metalúrgica de acero, por lo cual no se muestra una gráfica ni de esta especie ni de las isotermas de adsorción de As (III y V).

5.4 PRUEBAS DE ADSORCIÓN CON UN AGUA SUBTERRÁNEA

El agua del pozo El Muhí es un agua contaminada de arsénico, con una concentración de As por encima de 1 ppm y al realizar el análisis fisicoquímico de esta agua se encontró que un 84.5 % del arsénico esta como la especie de As (V) y un 15.5 % de As (III).

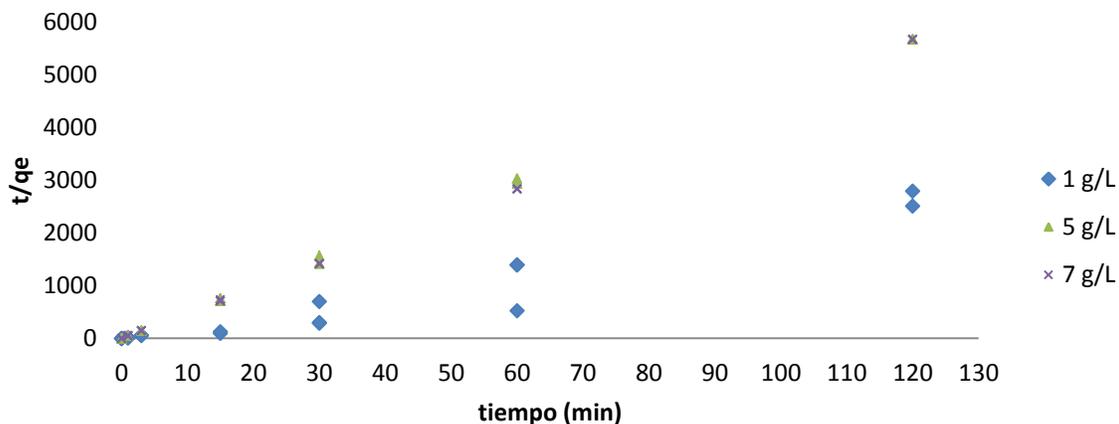
CINÉTICAS DE ADSORCIÓN



Gráfica 22. Cinéticas de adsorción para As (III) del agua de pozo El Muhí con la escoria metalúrgica.

La Gráfica 22 muestra los resultados de las cinéticas de adsorción de As (III). En esta figura se puede observar que el tiempo para alcanzar el equilibrio para una dosis de 5 g/L y 7 g/L de escoria metalúrgica es de 5 minutos. El equilibrio con las tres dosis de escoria metalúrgica se alcanza a los 30 minutos. Se observa que para una dosis de 1 g/L no hay un comportamiento claro debido a la competencia entre la adsorción del As (III y V) y otros iones presentes como los bicarbonatos, fosfatos y sulfatos.

Se ajustaron los resultados experimentales a diferentes modelos cinéticos de adsorción en su forma lineal: Ho y Elovich, siendo el modelo de Ho de pseudo segundo orden el que describe el comportamiento de las cinéticas y los parámetros cinéticos se obtuvieron a partir de una regresión lineal.



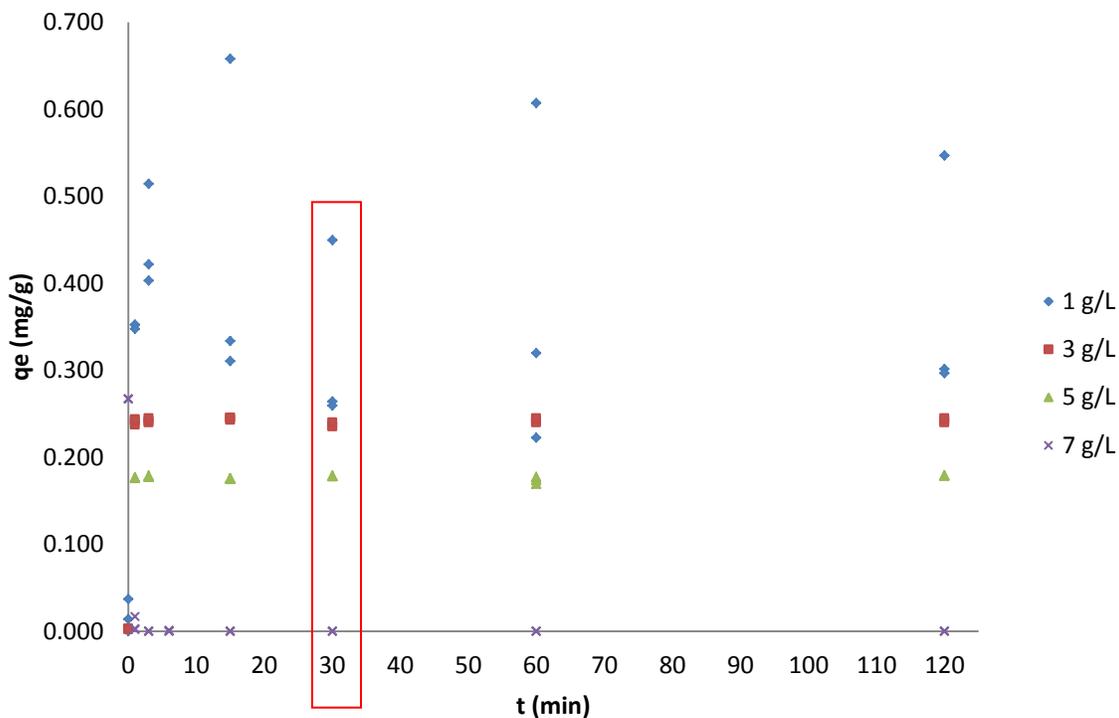
Gráfica 23. Modelo linealizado de Ho de la adsorción de As (III) del agua de Pozo El Muhi sobre escoria metalúrgica.

En la Gráfica 23 se observa el comportamiento de los datos de adsorción de As (III) con el modelo de Ho, a lo cual los datos experimentales se ajustan bien de acuerdo a la regresión lineal, en la Tabla 29 se muestran los parámetros obtenidos del modelo como la velocidad de adsorción, la cual indica que con una dosis alta de escoria metalúrgica es muy rápida la adsorción del As (III).

Tabla 29. Modelos evaluados y sus parámetros cinéticos para la adsorción de As (III) en escoria metalúrgica.

Modelo	Constantes cinéticas			
	Símbolo o abreviatura	1 g/L	5 g/L	7 g/L
Cinética de pseudo 2º orden, ecuación de Ho	q_e [mg/g]:	0.04	0.02	0.02
	k_2 [g/mg min]:	0	102.6	597.6
	σ^2	5.76	3.92	0.81

En cuanto a los resultados de las cinéticas de adsorción para As (V) se muestra el mismo comportamiento como se puede observar en la Gráfica 24.



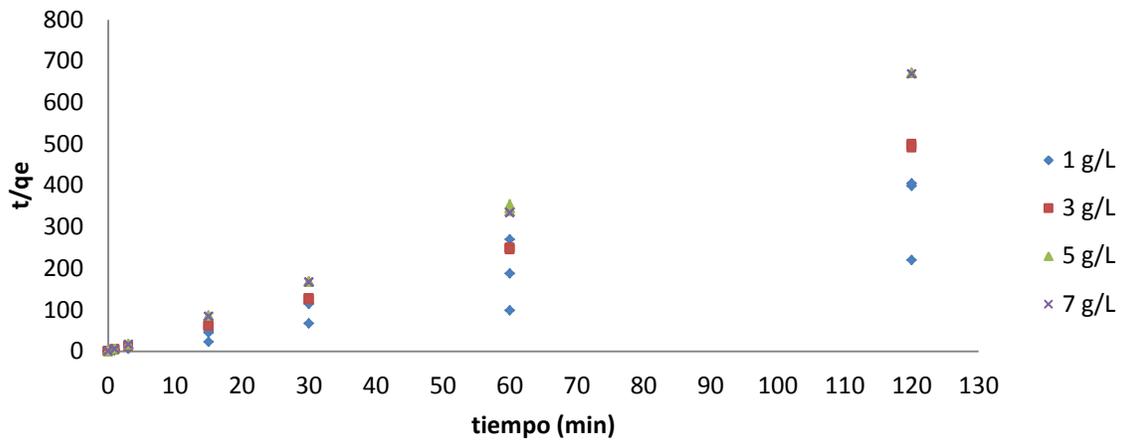
Gráfica 24. Cinéticas de adsorción de As (III) del agua de pozo El Muhí con diferentes dosis de escoria metalúrgica (n=3).

El equilibrio de la adsorción se alcanza desde los 5 primeros minutos y con una dosis de 1 g/L se observa que no hay una tendencia clara, esto probablemente por la competencia entre los aniones que se encuentran en el agua como lo son: fosfatos, bicarbonatos y sulfatos principalmente. Con una dosis de 7 g/L se observa que la remoción de arsénico es muy rápida y que incluso no se observan concentraciones residuales del metaloide después de 3 minutos. Sin embargo, se podría decir que el equilibrio se alcanza desde los 30 minutos.

Para ajustar los resultados experimentales con 3 modelos cinéticos empleados en todas las cinéticas se requirió realizar una regresión lineal. El único modelo que ajustó fue el de Ho (gráfica 25), con el cual se obtuvieron velocidades de adsorción y la capacidad de adsorción al equilibrio mostrados en la Tabla 30, donde se aprecia que, conforme aumenta la dosis de escoria, la velocidad de adsorción es de una magnitud mayor.

Tabla 30. Parámetros cinéticos de adsorción para As (III).

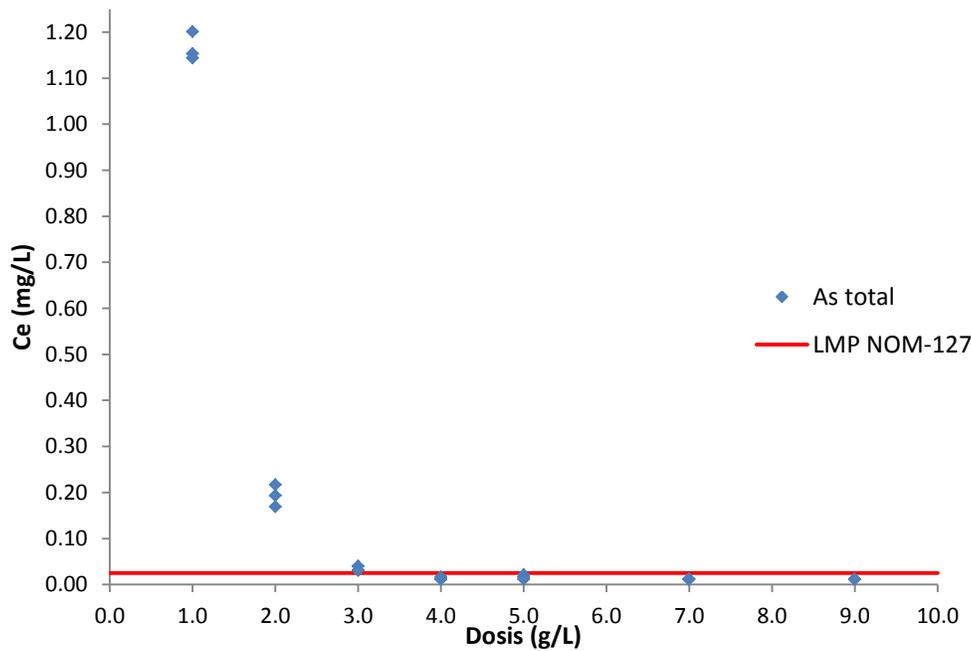
Modelo	Constantes cinéticas				
	Símbolo o abreviatura	1 g/L	3 g/L	5 g/L	7 g/L
Cinética de pseudo 2º orden, ecuación de Ho	q_e [mg/g]:	0.34	0.24	0.17	0.17
	k_2 [g/mg min]:	4.4	57.28	29.74	546.9
	σ^2	6.34	4.33	4.54	0.83



Gráfica 25. Ajuste de los resultados al modelo de *pseudo* segundo orden para As (V).

ISOTERMAS DE ADSORCIÓN

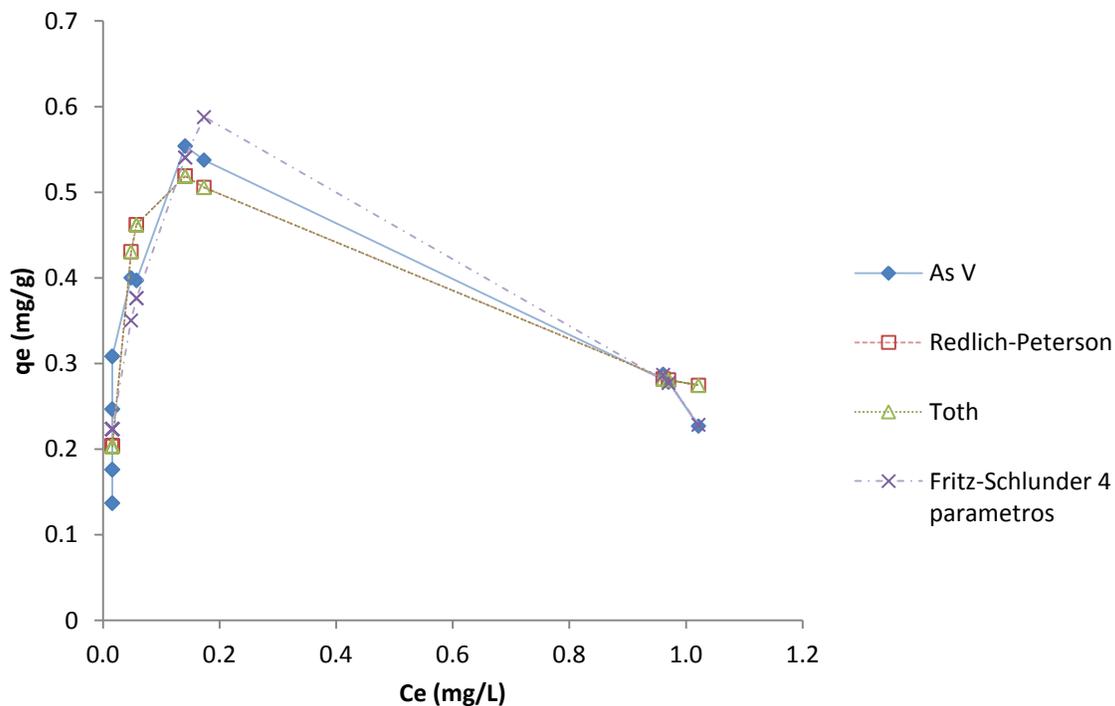
La Gráfica 26 muestra los resultados de la remoción de arsénico total con escoria metalúrgica de acero, se muestra que con una dosis de 4 g/L se tienen remociones del 99% de As total lo cual es equivalente a una concentración residual de 0.01 mg/L y por debajo del límite máximo permitido del metaloide en agua.



Gráfica 26. Concentración residual al equilibrio de As total del agua de pozo El Muhí sobre escoria metalúrgica

La dosis de escoria metalúrgica de acero con la cual se obtienen concentraciones por debajo del límite máximo permisible de acuerdo a los resultados es de 9 g/L ya sea en mezclas o como disoluciones puras de cada especie inorgánica del arsénico, sin embargo en agua subterránea se remueve a este semimetal con una dosis de 4 g/L en tan solo 5 minutos. Esto se puede deber al efecto del calcio contenido de manera natural en el agua subterránea ya que este catión es capaz de formar enlaces con el oxihidróxido de hierro con lo cual a pH mayores de 9.0 forma cargas positivas a la superficie y favorece la adsorción del semimetal en la escoria metalúrgica, este efecto ya ha sido estudiado por otros investigadores (Hering *et al.*, 1996; Wilkie y Hering, 1996; Smith *et al.*, 2002; Smith y Edwards, 2005; Guan *et al.*, 2009).

En la Gráfica 27 se muestra la isoterma de As (V) y el ajuste de los modelos de adsorción para esta curva, se observa que con una dosis de 1 g/L de escoria metalúrgica la capacidad de adsorción de As (V) es baja y la concentración es muy alta de 1 mg/L con respecto al siguiente punto de la curva el cual corresponde a una dosis de 2 g/L la cual muestra una capacidad de adsorción superior y una concentración de 0.17 mg/L. Este fenómeno puede deberse a la competencia existente entre aniones con características fisicoquímicas similares con el arseniato, estos aniones se encuentran de manera natural en el agua subterránea y son: fosfato, sulfato, bicarbonato y silicato.



Gráfica 27. Isoterma de adsorción y ajuste de modelos de As (V) de agua de pozo El Muhí con escoria metalúrgica.

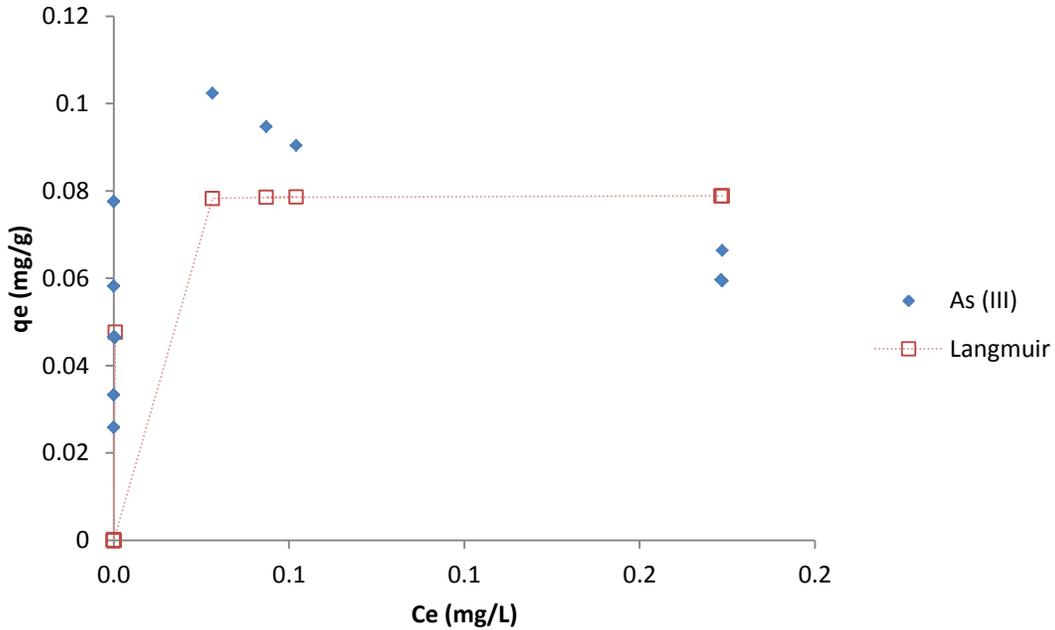
El ajuste de los modelos de adsorción se realizó por medio de la función Solver de Excel, también se empleó la prueba estadística de Fisher denominada **F** para encontrar diferencias estadísticas entre los modelos de adsorción y así elegir los que mejor se ajustan a los resultados experimentales, en la Tabla 31 se muestran los resultados del ajuste de los modelos de adsorción y la prueba estadística F.

Tabla 31. Resultados de los modelos de adsorción y pruebas estadísticas para As (V).

Modelo matemático	Constantes	σ^2	n	Valor F
Isotermas de 2 parámetros				
Langmuir	Q _o : 0.42 [mg/g]	1.1E-2	19	3.26
	b : 78.74 [L/mg]			
Isotermas de 3 parámetros				
Redlich Peterson	Apr: 50.3 [L/mg]	3.8E-4	18	1.11
	Rr:14.21 [mg/g]			
	As:1.46			
Toth	kt: 50.30 [mg/L]	3.8E-4	18	1.11
	q _{ms} : 0.22 [mg/g]			
	ms : 0.68			
Fritz Schlunder	qmFs: 50.3 [mg/g]	3.8E-4	18	1.11
	K _{FS} : 0.28			
	m _{FS} : 1.46			
Isotermas de 4 parámetros				
Fritz-Schlunder	A: 1.2 [mg/g]	3.4E-4	17	-----
	B: 3.82 [L/mg]			
	α: 0.41			
	β: 5.28			

--- : modelo empleado para realizar la prueba F

Para la isoterma de adsorción de As (III) mostrada en la Gráfica 28 se observa que con una dosis de 1 g/L también hay la competencia con los aniones del agua y con el As (V), con una dosis de 2 g/L se obtiene la mayor capacidad de adsorción de 0.1 mg/g y la concentración se reduce a 0.1 mg/L As (III) y a partir de una dosis de 3 g/L ya no se observan cambios en la concentración debido a que se remueve a niveles por debajo del límite de detección de la técnica analítica del As (III).



Gráfica 28. Isoterma de adsorción de As (III) y su ajuste de modelos de adsorción.

Se observa en la Gráfica 28 que el modelo que ajusta para los datos experimentales es el modelo de Langmuir y en la Tabla 32 se muestra los resultados del ajuste por medio de la prueba estadística F y sus parámetros del modelo.

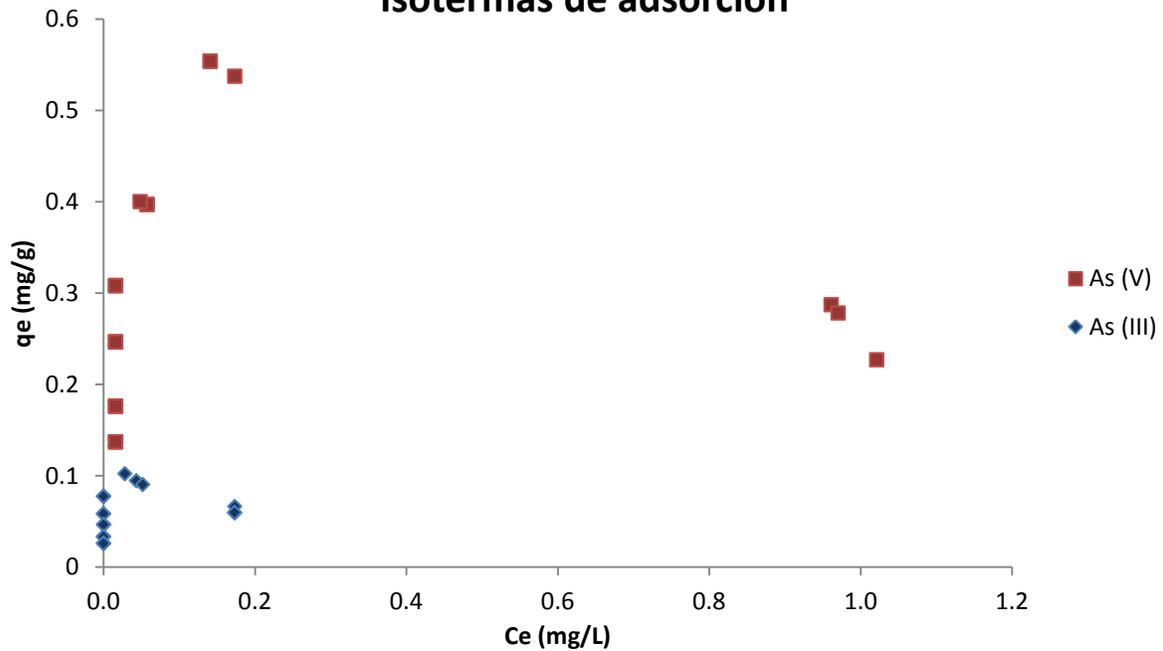
Tabla 32. Modelos de adsorción y prueba estadística para As (III).

Modelo	Constantes	σ^2	n	Valor F
Isotermas de 2 parámetros				
Freundlich	Kf: 0.08 (g/L) n: 35.17	2.1E-4	19	1.9
Langmuir	Q _o : 0.08 [mg/g] b: 4041 [L/mg]	2.0E-4	19	---

--- : modelo empleado para realizar la prueba F

Se muestra que la capacidad máxima de adsorción es muy pequeña de 0.08 mg/g debido a la baja concentración de As(III) en el agua subterránea aunque tienen una alta afinidad la escoria metalúrgica por esta especie, según la isoterma de adsorción.

Isotermas de adsorción



Gráfica 29. Comparación de las isotermas de adsorción para As (III) y V) del agua de pozo El Muhí con escoria metalúrgica.

En la Gráfica 29 se muestra la comparación de las isotermas de adsorción de As (III y V) del agua de pozo en la cual se observa que con una dosis de 1 g/L de escoria metalúrgica se aprecia el efecto de competencia entre las especies inorgánicas de As y los aniones contenidos en el agua; además se observa que la capacidad de adsorción de As (V) con respecto a la especie de As (III) es mayor.

5.5 COSTOS DEL PROCESO DE ADSORCIÓN

Los resultados de las pruebas de adsorción para la remoción de As con los que se presenta el análisis económico son con una concentración de 1.49 mg/L y con un flujo promedio de extracción de 0.022 m³/s en el pozo el Muhí el cual tiene un flujo anual de 684,288 m³.

Los costos del proceso de adsorción de As con escoria metalúrgica de acero se encuentran resumidos en la Tabla 33, en el anexo 5 se presenta el detalle del cálculo de éstos.

Tabla 33. Costos del proceso de adsorción de As del pozo el Muhí.

Materia prima	\$679,512.00
Sueldos y salarios	\$865,296.00
Gastos de operación	\$4'566,000.00
Total	\$6'110,808.00
Costo unitario	\$8.04 MX/m ³

De acuerdo con la Tabla 36 el costo del proceso de adsorción con escoria metalúrgica es de \$ 8.04 pesos mexicanos, comparando este costo con el reportado por Mercado en 2013 para un proceso de adsorción con una escoria metalúrgica es mayor, debido a que en este trabajo los gastos de operación son muy altos por los costos de traslado de la escoria metalúrgica.

Sin embargo es más económico que un proceso de adsorción con nanopartículas de óxidos de hierro el cual según Mercado (2013) es de 9.22 MX/m³.

6) CONCLUSIONES

La conclusión general de este trabajo es que la eficiencia de remoción de As (III y V) es elevada para las dos especies mediante el proceso de adsorción empleando escoria metalúrgica, ya que remueve más del 90% de As en cuestión de minutos.

De manera adicional en este estudio se logró determinar de manera específica que:

- La técnica analítica adaptada cuantifica el As (III y V) con un límite de detección para As total de 0.0078 mg/L y de 0.0018 mg/L para As (V), que es económica porque sus reactivos tienen bajo costo y es rápida ya que en menos de 1 hora se forma el complejo colorido.
- El modelo de la cinética de adsorción que mejor se ajusta para As (III y V) es el de pseudo segundo orden de Ho; los modelos de isotermas de adsorción que presentan el mejor ajuste de los resultados experimentales para As (III) fueron los de Sips, Fritz Schlunder y Langmuir. El modelo que mejor ajuste presentó en todos los casos para As (V) es el modelo de Fritz Schlunder de cuatro parámetros.
- Se estimaron los valores de la constante de velocidad para As (III y V) con el modelo cinético de pseudo segundo orden de Ho, siendo más rápido el proceso de adsorción para la especie de As (V) que para As (III) en disoluciones puras de la misma concentración. En el caso del agua de Zimapán las constantes de velocidad y el tiempo necesario con el cual se llega al equilibrio son muy similares y la concentración de As (V) en esta agua es muy superior a la de As (III) mostrando el efecto de la baja concentración de As (III) tiene en el proceso de adsorción.
- Las capacidades máximas de adsorción de As (III y V) calculadas por medio del modelo de Fritz Schlunder de 4 parámetros para As (V) van desde 0.7 mg/g para la máxima concentración de esta especie en disolución y la capacidad más baja es de 0.28 mg/g en el agua de Zimapán mostrando un efecto los aniones contenidos de forma natural en el agua. Para As (III) la máxima capacidad de adsorción es de 0.4 mg/g en la disolución de mayor concentración y en el agua de Zimapán la capacidad de adsorción disminuye a 0.06 mg/g; esto se puede atribuir a la baja concentración de esta especie y al efecto de competencia con el As (V) y los demás aniones.

- Se obtienen remociones por encima del 99% que corresponden a concentraciones residuales de As por debajo de los límites máximos permisibles de la NOM-127-SSA1-1997, para el caso de las disoluciones preparadas a 1.47 mg/L se requieren dosis de 9 g escoria/L y para el agua de Zimapán con la misma concentración total inicial se requieren dosis de 4 g escoria/L.
- De acuerdo a la estimación de costos del proceso de adsorción con escoria metalúrgica de As (III y V) es elevado debido a los altos costos de operación, sin embargo es más económico que el proceso de adsorción con nanopartículas de óxidos de hierro.

REFERENCIAS

1. Ahmed, K.M., Bhattacharya, P., Hasan, M.A., Akhter, S.H., Alam, S.M.M., Bhuyian, M.A.H., et al. (2004). Arsenic enrichment in groundwater of the alluvial aquifers in Bangladesh: an overview. *Applied Geochemistry*, 19, 181–200.
2. Ahsan, H.; Chen, Y.; Parvez, F.; Zablotska, L.; Argos, M.; Hussain, I. et al. (2006). Arsenic Exposure from Drinking Water and Risk of Premalignant Skin Lesions in Bangladesh: Baseline Results from the Health Effects of Arsenic Longitudinal Study. *American Journal Epidemiology*, 163, 12, 1138–1148.
3. Akin, I., Arslan, G., Tor, A., Cengeloglu, Y. y Ersoz, M. (2006). Removal of arsenate [As(V)] and arsenite [As(III)] from water by SWHR and BW-30 reverse osmosis, *Desalination*, 281, 88-92.
4. Alarcón Herrera, M.T y López Paraguay, M.Z. (2011). Caracterización de nanopartículas de óxidos de hierro y su aplicación en la remoción de arsénico del agua subterránea. En: Chihuahua, México. *Primer seminario nacional de la Red Temática del Agua (RETAC); Flúor y Arsénico en Agua de Consumo Humano en México: Situación actual, Retos y Perspectivas*.
5. Armienta, A.; Rodríguez, R. y Ramos, J.A. (2004). Groundwater arsenic variations: the role of local geology and rainfall, *Applied Geochemistry*, 19, 2, 245-250.
6. Armienta, M.A.; Rodríguez, R y Cruz O. (1997). Arsenic content in hair of people exposed to natural arsenic polluted groundwater at Zimapán, México, *Bull. Environ. Contam. Toxicol.*, 59, 583-589
7. ATDSM. (2012). La toxicidad del arsénico ¿Cómo puede inducir el arsénico a cambios patogénicos? [versión electrónica]. Consultado el 12 de Octubre de 2012, en <http://www.atdsm.com/arsenic>.
8. Bang, S.; Korfiatis, G. P.; Men, X. (2006). Removal of arsenic from water by zero-valent iron, *Journal of Hazardous Materials*, 121, 1-3, 61–67.
9. Battaglia-Brunet, F.; Dictor, M.C.; Garrido, F. (2002). An arsenic(III)-oxidizing bacterial population: selection, characterization, and performance in reactors, *Journal of Applied Microbiology*, 93, 4, 656-667.
10. Bhattacharya, P., Welch, A. H., Ahmed, K. A., Jacks, G., Naidu, R. (2004). Arsenic in groundwater of sedimentary aquifers. *Appl. Geochem.*, 19, 2, 163-167.
11. Bissen, M. y Frimmel, F.H. (2003). Arsenic – a review. Part II: Oxidation of arsenic and its removal in water treatment. *Acta hydrochim. hidrobiol.*, 31, 2, 97-107
12. Braunauer, S., Emmett, P. H. y Teller, E. (1938). *The Journal of the American Chemical Society*, 60, 309, 309-319.
13. Bull, R. J. (1992). Toxicology of drinking water disinfection. In: Lippman M. Ed. Environmental toxicants: Human exposures and their health effects. New York, Van Nostrand Reinhold, 184-230.
14. Bull, R.J. y Kopfler, F.C. (1991). Health Effects of Disinfectants and Disinfection by-products. American Water Works Association, Denver.
15. Bundschuh, J., Litter, M. I., Parvez, F., Román-Ross, G., Nicolli, H. B., Jean, J-S., Liu, C-W., López, D., Armienta, M. A., Guilherme, L.R. G., Gomez, A., Cornejo, L. Cumbal, L. y Toujaguez, R. (2012). One century of arsenic exposure in Latin America: A review of history and occurrence from 14 countries, *Science of the total environment*, 429, 2-35.
16. Choong, T.S.Y; Chuah, T.G; Robiah, Y. ; Koay, F.L. G y Azni, I. (2007). Arsenic toxicity, health hazards and removal techniques from water: an overview. *Desalination*, 217, 1-3, 139–166.
17. Convenio de concertación SEMARNAT- CANACERO, “CVSC – ITN 02 -2006; Metodología para establecer el plan de manejo de escorias generadas en los procesos de fabricación de hierro, acero y ferroatomados”.
18. Crane, R. A., Dickinson, M., Pospescu, I.C. y Scott, T. B. (2011). Magnetite and zero-valent iron nanoparticles for the remediation of uranium contaminated environmental water. *Water Research*, 45, 9, 2931-2942.
19. Del Razo, L. M., Arellano, M. A., Cebrián, M. E. (1990). The oxidation states of arsenic in well-water from a chronic arsenic area of Northern Mexico. *Environmental Pollution*, 64, 2,143-153.
20. Del Razo, L. M., Corona, J. C., García-Vargas, G., Albores, A., Cebrián, M.E. (1993). Fluoride levels in well-water from a chronic arsenic area of Northern Mexico. *Environmental Pollution*, 80, 1, 91-94.
21. Del Razo, L. M., García-Vargas G. G., Valenzuela, O. L., Hernandez, E., Sánchez-Peña, L. C., Currier, J. M., Drobná, Z., Loomis D., y Stýblo, M. (2011). Exposure to arsenic in drinking water is associated with increased prevalence of diabetes: a cross-sectional study in the Zimapán and Lagunera regions in Mexico, *Environmental Health*, 10:73, 1-11.
22. Didier, L.; Philippe, N.B.y Lett, M-C. (2009). Arsenic in contaminated waters: Biogeochemical cycle, microbial metabolism and biotreatment processes. *Biochimie*, 91, 10, 1229–1237.

23. Driehaus, W. y Jekel, M. (1993). Arsen in der Trinkwasserversorgung. *DVGW Schriftenreihe Wasser*, 82, 55–70.
24. Flanagan, S. V., Johnston, R. B. y Zheng, Y. (2012). Arsenic in tube well water in Bangladesh: health and economic impacts and implications for arsenic mitigation. *Bull. World Health Organ*, 90, 11, 839-846.
25. Freundlich, H.; *Z. Physik. Chem.* (1907). 57, 385
26. Fritz, W. y Schluender, E.-U. (1974). Simultaneous adsorption equilibria of organic solutes in dilute aqueous solutions on activated carbon. *Chemical Engineering Science*, 29, 1279-1282
27. Garcia, G.M., Hiriart, J., Giulliti, J., Lin, H., Custo, G., Hidalgo, M., Litter, M.I. y Blesa, M.A. (2004) Solar light induced removal of arsenic from contaminated groundwater: the interplay of solar energy and chemical variables. *Solar Energy*, 77, 601-613.
28. Giles, D.E., Mohapatra, M., Issa, T.B., Anand, S., Singh, P. (2011). Iron and aluminium based adsorption strategies for removing arsenic from water. *Journal of Environmental Management*, 92, 3011–3022.
29. Gimenez, J., Martínez, M., Pablo, J., Rovira, M. y Duro L. (2007). Arsenic sorption onto natural hematite, magnetite, and goethite. *Journal of Hazardous Materials*, 141, 575–580.
30. Gisbert Calabuig, J. A., Villanueva Cañadas, E. (2004). Intoxicación por arsénico. Medicina legal y toxicología. Barcelona: Masson.
31. Gupta, V.K.; Saini, V.K.; Jain, N. (2005). Adsorption of As (III) from aqueous solutions by iron oxide-coated sand. *J. Colloid Interf. Sci.*, 288, 1, 55-60.
32. Hao, J.M.; Han, M.J; Meng, X.G. (2009). Preparation and evaluation of thiol-functionalized activated alumina for arsenite removal from water. *Journal of Hazardous Materials*, 167, 1-3, 1215-1221.
33. Henke, K. R. y Hutchinson A. (2009). Química del arsénico. En *arsénico: química ambiental, tratamientos a la salud y tratamiento de agua*, , Reino Unido, John Wiley y Sons.
34. Hu, S.; Lu, J. y Jing, C. (2012). A novel colorimetric method for field arsenic speciation analysis. *Journal of Environmental Sciences*, 24, 7, 1341-1346.
35. Hugues, F.M. (2002). Arsenic toxicity and potential mechanisms of action. *Toxicology Letters*, 133, 1, 1–16.
36. Iliina, A., Lopez-Sanchez, A., Segura, P.E., Martínez, H. y Villareal, S. (2011). Características fisicoquímicas de la remoción de arsénico en materiales obtenidos a partir de derivados de algas y cáscara de maracuyá. XII Congreso Nacional de Biotecnología y Bioingeniería. Morelos, México
37. IMTA –SEMARNAT. (2007). trabajo conjunto para remover arsénico del agua de la zona lagunera.
38. Jian, C.K. y Singh R.D. (2012). Technological options for the removal of arsenic with special reference to South East Asia. *Journal of Environment Management*, 1-18.
39. Jiang J.Q. (2001). Removing arsenic from groundwater for the developing world - A review. *Water Sci. Technol.* 44, 89–98
40. Jiang J.Q.; Ashekuzzaman, S.M. (2012). Development of novel inorganic adsorbent for water treatment. *Curr. Opin. Chem. Eng.* 1, 191–199.
41. Jiang, J.-Q.; Ashekuzzaman, S.M.; Jiang, A.; Sharifuzzaman, S.M.; Chowdhury, S.R. (2013). *Int. J. Environ. Res. Public Health*, 10, 18-46.
42. Jiang, J.Q.; Xu, Y.; Quill, K.; Simon, J.; Shettle, K. (2007). Laboratory Study of Boron Removal by Mg/Al Double-Layered Hydroxides. *Ind. Eng. Chem. Res.* 46, 4577–4583.
43. Katsoyiannis, I.A y Zouboulis ,A.I.(2002). Removal of arsenic from contaminated water sources by sorption onto iron-oxide-coated polymeric materials. *Water Research*, 36, 5141–5155.
44. Katsoyiannis, I.A.; Zouboulis, A.I. (2004). Application of biological processes for the removal of arsenic from groundwaters. *Water Research*, 38, 1, 17-26.
45. Kim, J. y Benjamin, M. M. (2004). Modeling a novel ion exchange process for arsenic and nitrate removal. *Water Research*, 38, 8, 2053-2062.
46. Kim, M. J. y Nriagu, J. (1999).Oxidation of arsenite in groundwater using ozone and oxygen. *Sci. Total Environ.* 247, 71–79
47. Korngold, E., Belayev, N. y Aronov, L. (2001). Removal of arsenic from drinking water by anion exchangers. *Desalination*, 141, 81-84.
48. Kumar, G. A.; Deva, D.; Ashutosh, S. y Nishith, V. (2010). Fe-Grown Carbon Nanofibers for Removal of Arsenic(V) in wastewater. *Ind. Eng. Chem. Res.* 49, 7074–7084.
49. Kundu, S. y Gupta, A.K. (2006). Adsorptive removal of As(III) from aqueous solution using iron oxide coated cement (IOCC): Evaluation of kinetic, equilibrium and thermodynamic models. *Separation and Purification*, 51, 2, 165-172.
50. Kuriacose, S.; Singh, T.T.; Pant, K.K., *Water Qual. Res. J. Can.*, 2004, 258.
51. Langmuir, J. (1916). *Journal of American Chemistry Society*, 38, 2221.
52. Lenoble, V.; Bouras, O.; Deluchat, V.; Serpaud B.; Bollinger, J.-C. (2002). Arsenic Adsorption onto Pillared Clays and

Iron Oxides. *J. Colloid Interf. Sci.*, 255, 1, 52.

53. Li, Z.; Jean, J.S.; Jiang, W.T.; Chang, P.H.; Chen, C.J.; Liao, L. (2011). Removal of arsenic from water using Fe-exchanged natural zeolite. *Journal of Hazardous Materials*, 187, 1-3, 318–323.
54. Lièvremon, D.; Bertin, P.N.; Lett, M.C. (2009). Arsenic in contaminated waters: Biogeochemical cycle, microbial metabolism and biotreatment processes. *Biochimie*, 91, 1229-1237.
55. Maity, J.P.; Nath, B.; Chen, C.Y.; Bhattacharya, P.; Sracek, O.; Bundschuh, J.; Kar, S.; Thunvik, R.; Chatterjee, D.; Ahmed, K.M.; Jacks, G.; Mukherjee, A.B.; Jean, J.S. (2011). Arsenic-enriched groundwaters of India, Bangladesh and Taiwan Comparison of hydrochemical characteristics and mobility constraints. *J. Environ. Sci. Health A*, 46, 11, 1163–1176.
56. Meichtry, J.M., Lin, H.J., Fuente, L., Levy, I.K., Gautier, E.A., Blesa, M.A., Litter, M. (2007). Low-cost TiO₂ photocatalytic technology of water potabilization in plastic bottles for isolated regions. *J. Sol. Energy Eng.*, 129, 119-126.
57. Meliker, J. R. y Nriagu, J. O. (2008). Arsenic. *International Encyclopedia of Public Health*, 233-238.
58. Mercado-Borraro, B. M., Shouwenars, R., González- Chavez, J. L. y Ramírez Zamora, R. M. (2013). Multi-analytical assessment of iron and steel slag characteristics to estimate the removal of metalloids from contaminated water. *Journal of environmental science and health, Part A: Toxic/Hazardous substances and environmental engineering*, 48, 887-895.
59. Mercedes, M., Kopplin, M. J., Burgess, J. L., Gandolfi, A. J. (2004). Arsenic drinking water exposure and urinary excretion among adults in the Yaqui Valley, Sonora, Mexico. *Environmental Research*, 96, 2, 119-126.
60. Metcalf y Eddy. (2004). *Ingeniería de aguas residuales: tratamiento, vertido y reutilización*. México. Editorial: Mc Graw Hill.
61. Mohan D. y Pittson U. C. Jr. (2007). Arsenic removal from water/wastewater using adsorbents—A critical review. *Journal of Hazardous Materials*, 142, 1-2, 1-53.
62. Mondal, D.; Polya, D.A. (2008). Rice is a major exposure route for arsenic in Chakdaha block, Nadia district, West Bengal, India: A probabilistic risk assessment. *Appl. Geochem.* 23, 2987–2998.
63. Moores, A. y Goetmann, F. (2006). The plasmon band in noble metal nanoparticles: an introduction to theory and applications. *New Journal Chemistry*, 30, 1121-1132.
64. Mundo, A. E. (2011). *Remoción de arsénico en agua para consumo humano comparando la electrocoagulación-microfiltración con la coagulación química-microfiltración*. Tesis de maestría, Instituto Mexicano de Tecnología del Agua (IMTA), Universidad Nacional Autónoma de México (UNAM), Morelos, México
65. National Drinking Water Advisory Council (NDWAC). (2001). *Final Report of the Arsenic Cost Working Group to the National Drinking Water Advisory Council*; USEPA: Washington, DC, USA.
66. Nyamah, D. y Obodai, T. (1986). Colorimetric method for the determination of arsenic in potable water. *Water Research*, 20, 11, 1341-1344.
67. Oh, C., Rhee, S., Oh, M. y Park J. (2012). Removal characteristics of As(III) and As(V) from acidic aqueous solution by steel making slag. *Journal of Hazardous Materials*, 213-214, 147-155.
68. Okochi, C. y McMartin, D. (2011). Laboratory investigations of stormwater remediation via slag: Effects of metals on phosphorus removal. *Journal of Hazardous Materials*, 187, 250-257.
69. OMS. (2008). Arsenic in drinking-water. Documento de referencia para la elaboración de las *Guías de la OMS para la calidad del agua potable*. Consultado el 15 de Octubre de 2012 en www.who.org.
70. OPS. (2005). Riesgo sanitario ambiental por la presencia de arsénico y fluoruros en los acuíferos de México. Elaborado por Sylvia Vega Gleason.
71. Parga, J. R., Cocke, D. L., Valenzuela, J. L., Gomes, A. J., Kesmez, M., Irwin, G., Moreno, H., Weir, M. (2005). Arsenic removal via electrocoagulation from heavy metal contaminated groundwater in La Comarca Lagunera México. *Journal of Hazardous Materials*, 124, 1-3, 247-254.
72. Pérez, F. M.; Prieto G. F. ; Barrado, E.E. ; Rojas, A.; Galán, V.C.A y Romo, G. C. (2003). Arsenic in Zimapan *Hidrobiológica*, 13, 2, 95-102.
73. Perez, M. F.; Prieto G. F. ; Barrado, E.E. ; Rojas, A. y Marzo, M.A. (2002). Optimización del método de determinación de arsénico en aguas potables por espectrofotometría UV-Vis con dietil ditiocarbamato de plata. *Revista de la Sociedad Química de México*, 46, 2, 175-179.
74. Pettine, M., Campanella, L. y Millero, F.J. (1999). Arsenite oxidation by H₂O₂ in aqueous solutions. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 63, 18, 2727–2735
75. Pierce, M.L. y Moore C.B. (1982). Adsorption of arsenite and arsenate on amorphous iron hydroxide. *Water Research*, 16, 1247-1253.
76. Pierce, L. B., Argos, M., Chen, Y., Melkonian, S., Parvez, F., Islam, T., et al. (2010). Arsenic Exposure, Dietary Patterns, and Skin Lesion Risk in Bangladesh: A Prospective Study. *173*, 3, 345-354.

77. Pillewan, P., Mukherjee, S., Roychowdhury, T., Das, S., Bansiwala, A., Rayalu, S. (2011). Removal of As (III) and As (V) from water by copper oxide incorporated mesoporous alumina. *Journal of Hazardous Materials*, 186, 367-375.
78. Radke, C.J. y Praunitz, J.M. (1972). *Ind. Engng Chem. Fundls*, 11, 445.
79. Redlich, O. y Peterson, D.L. (1959). *Journal of Chemical Physics*, 63, 6, 1024.
80. Rocha Amador, D. O. (2005). *Efectos sobre el sistema nervioso central por la exposición simultánea al flúor y arsénico*. Tesis de maestría en ciencias ambientales, Universidad Autónoma de San Luis Potosí, San Luis Potosí, México.
81. Ronkart, S.N., Laurent, V., Carbonelle, P., Mabon, N., Copin, A. y Barthelem, J-P. (2007). Speciation of five arsenic species (arsenite, arsenate, MMAAV, DMAAV and AsBet) in different kind of water by HPLC-ICP-MS *Chemosphere*, 66, 4, 738-745.
82. Salgado Transito, Iván. (2007). Diseño de colectores solares parabólico compuesto para estudios de fotocatalisis heterogénea, UNAM, México.
83. Shaofen, W.J. y Chein M.W. (2004). Arsenic in Drinking Water—A Global Environmental Problem. *Journal of Chemical Education*, 81, 2, 207-213.
84. Singh, A.K. (2006). Chemistry of arsenic in groundwater of Ganges-Brahmaputra river basin. *Current Science*, 91, 5, 599-606.
85. Singh, T.S. y Pant, K.K. (2004). Equilibrium, kinetics and thermodynamic studies for adsorption of As(III) on activated alumina. *Separ. Purif. Technol.*, 36, 139-147.
86. Sips, R. (1948). On the structure of a catalyst surface. *The Journal of Chemical Physics*, 16, 5, 490-495.
87. Sorlini, S. y Gialdini, F. (2010). Conventional oxidation treatments for the removal of arsenic with chlorine dioxide, hypochlorite, potassium permanganate and monochloramine. *Water Research*, 44, 19, 5653-5659
88. Soto- Peña, G. A., Luna, L. A., Acosta-Saavedra, L., Conde-Moo, P., López- Carrillo, L., Cebrian, M. E., et al. (2006). Assessment of lymphocyte subpopulations and cytokine secretion in children exposed to arsenic. *The FASEB Journal*, 1-18.
89. Stroud, J.L., Norton, G.J., Islam, M.R., Dasgupta, T., White, R.P., Price, A.H., Meharg, A.A., McGrath, S.P., Zaho, F-J. (2011). The dynamics of arsenic in four paddy fields in the Bengal delta. *Environ. Pollut.*, 159, 4, 947-953.
90. Tang, W., Li, Q., Gao, S., Shang, J. K. (2011). Arsenic (III,V) removal from aqueous solution by ultrafine α -Fe₂O₃ nanoparticles synthesized from solvent thermal method. *Journal of Hazardous Materials*, 192, 131- 138.
91. Tongesayi, T. y Smart, R. B. (2006). Arsenic speciation: Reduction of arsenic(V) to arsenic(III) by fulvic acid *Environ. Chem.* 3, 2, 137-141.
92. Trejos, S.P. (2008). Validación de la metodología para determinación cuantitativa de arsénico en aguas potables por generación de hidruros. *Tecnología en marcha*, 21-2, 25-29.
93. Valenzuela, O. L., Germolec, D. R., Borja-Aburto, V. H., Contreras-Ruiz, J., García-Vargas, G. G., Del Razo, L. Ma. (2007). Chronic arsenic exposure increases TGF α concentration in bladder urothelial cells of Mexican populations environmentally exposed to inorganic arsenic. *Toxicology and Applied Pharmacology*, 222, 264-270.
94. Wolfe-Simon, F., Switzer, J. B., Kulp, T. R., Gordon, G. W., Hoefft, S. E., Pett-Ridge, J., Stolz, J. F., Webb, S. M., Weber, P. W., Davies, P. C. W., Anbar, A. D., Oremland, R. S. (2011). A Bacterium That Can Grow by Using Arsenic Instead of Phosphorus. *Science*, 332, 1163-1166.
95. Zhang, F.S. e Itoh, H. (2006). Photocatalytic oxidation and removal of arsenite from water using slag-iron oxide-TiO₂ adsorbent. *Chemosphere*, 65, 125-131.
96. Zhang, F-S. e Itoh, H. (2005). Iron oxide-loaded slag for arsenic removal from aqueous system. *Chemosphere*, 60, 319-325.
97. Zhu, H., Jia, Y., Wu, X. y Wang, E. (2009). Removal of arsenic from water by supported nano zero-valent iron on activated carbon. *Journal of Hazardous Materials*, 172, 2-3, 1591-1596.

ANEXO 1

ZIMAPÁN

El valle de Zimapán es una región semiárida que se localiza en el estado de Hidalgo, en las estribaciones de la Sierra Madre Oriental. El valle está limitado al norte por la sierra El Monte, y al sur por la barranca Tolimán que constituye el drenaje del río del mismo nombre, el cual es afluente del río Moctezuma, que bajo el nombre de Pánuco desemboca en el Golfo de México. Hacia el surponiente, la sierra de Daxi delimita al valle (Armienta *et al.*, 2004)

Zimapán es catalogado como uno de los principales distritos mineros y es rico en minerales arsenicales (Figura 4) como: arsenopirita (FeAsS), rejalgar (As_2S_2), oropimento (As_2O_3), loellingita (FeAs_2) y tennantita ($\text{Cu}_{12}\text{As}_4\text{S}_{13}$), entre otros. (Perez *et al.*, 2002; Armienta *et al.*, 2004; OPS, 2005)

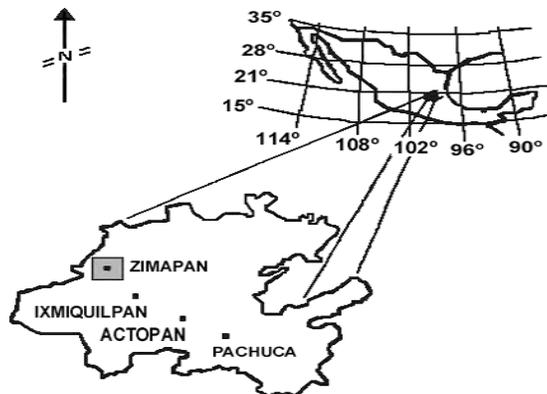


Fig. 4 Ubicación geográfica de Zimapán, Hidalgo.

Cuenta con una población cercana a los 42 000 habitantes en todo el municipio (Perez *et al.*, 2002), la cual se abastece principalmente de agua proveniente de diversos pozos debido a la poca precipitación pluvial, siendo los principales El Muhi, Batallón, Zimapán y Detzani.

En el periodo de 1992 a 1993 la Comisión Nacional del Agua (CONAGUA) realizó una campaña para detectar el *Vibrio cholerae* hicieron un análisis en el cual se incluía la determinación de metales pesados entre ellos al arsénico y encontraron concentraciones en los pozos desde 0.4 ppm hasta 1.0 ppm As (OPS, 2005; Armienta *et al.*, 1997; Armienta *et al.*, 2004). El pozo El Muhí era uno de los principales para el suministro de agua, este pozo abastecía a cerca de 9000 habitantes y fue clausurado en 1997 debido a que tenía

concentraciones desde 0.8 mg/L hasta 1.12 mg/L de arsénico, dependiendo de la precipitación pluvial mensual (Armienta *et al.*, 2004).

Actualmente el pozo esta clausurado. Sin embargo la población tiene problemas de suministro de agua por lo cual es necesario que esta agua sea tratada de una forma adecuada. En un estudio realizado por Armienta y su grupo de investigación en 1997 encontraron problemas de salud en la población abastecida por este pozo. Se tomaron muestras de cabello en un pequeño grupo, y se analizó para conocer su contenido de As y la relación con la hiperpigmentación, hiperqueratosis, hipoqueratosis, etc.

Encontraron que uno de los signos más visibles de la contaminación del agua con arsénico es la hiperqueratosis ya que un 27 % mostro esta enfermedad. Hay registros en el municipio que indican altos índices de cáncer de piel, hígado, vejiga y otros por la exposición al metaloide (Armienta *et al.* 1997). En el municipio se clausuraron otros pozos por lo cual han tenido que abastecer agua de otras regiones, sin embargo el gobierno municipal busca restablecer el abastecimiento de agua en Zimapán con sus propios pozos y por ello han realizado diversos estudios para tratar esta agua y hacerla potable

ANEXO 2

A continuación se describen algunos de los procedimientos de cuantificación con los cuales se analizaron las muestras del agua de Zimapán:

Tabla 34 Cuantificación de parámetros físicos y químicos.

Parámetro	Método/LDD	Técnica	Equipo (y reactivos)	Referencia
Arsénico (mg/L)	(0.007 µg/L – 50 mg/L)	Método del azul de molibdeno	Fotómetro Genesys 20	Lenoble (2003) Mercado (2009)
Aluminio (mg/L)	SM 3500-Al D (0.10-1.20 mg/L)	Método de eriocromo con cianuro	Spectroquant Al y Fotómetro Merck Nova 60.	Standard Methods Committee (2010)
Hierro (mg/L)	SM 3500-Fe B (0.05-5.00 mg/L)	Tioglicolato y un derivado de triazina	Spectroquant Fe, espectrofotómetro Genesys 20	Vogel (1978), Merck (2011)
Fluoruro (mg/L)	SM 4500-F B (0.02-2.0mg/L)	Reactivo SPANDS	HACH SPANDS #8029 y Fotómetro Genesys 20	Standard Methods Committee (2010) HACH (2011) NMX-AA-077-SCFI-2001
Fosfatos (mg/L)	SM 4500-P E (0.05-5.0 mg/L)	Método del azul de fosfomolibdeno	Spectroquant PO4-3	Standard Methods Committee(2010) NMX-AA-029-SCFI-2001
Color (U. Pt-Co)	SM 2120 C (15-500 uPtCo)	Método espectrofotométrico de Color.	HACH DR-4000U	Standard Methods Committee (2010)
pH (pH)	NMX-AA-008-SCFI-2000 (-2 – 19.99 pH)	Potenciométrico	Thermo Electronics Orion 5 Stars	NMX-AA-008-SCFI-2000
Conductividad (mS/s)	NMX-AA-093-SCFI-2000 (0-3000 mS/cm)	Medición directa	Thermo Electronics Orion 5 Stars	NMX-AA-093-SCFI-2000
Temperatura (° C)	NMX-007-SCFI-2000 (0-80 ° C)	Medición directa	Thermo Electronics Orion 5 Stars	NMX-007-SCFI-2000

En la Tabla 34 se muestra cada uno de los métodos empleados con su límite de detección, la técnica, equipo y reactivos para la cuantificación del agua subterránea.

Se describirán a mayor detalle las técnicas de análisis cuantitativas de flúor y fosfatos, debido a la importancia ambiental que estos dos iones representan.

Cuantificación de fluoruros por el método SPANDS²:

El método consiste en formar un complejo entre el fluoruro y circonio (ZrF_6^{2-}), el cual es incoloro, el fluoruro logra desplazar al complejo formado por el Zr-SPANDS de color rojo. Obteniéndose una curva de valoración de pendiente negativa.

Reactivos:

HACH SPANDS #8029

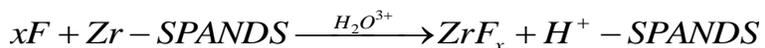
Agua desionizada

Ácido clorhídrico concentrado

Técnica:

1. Se colocan 2 mL de muestra problema en un tubo de polipropileno.
2. Se adicionan 400 μ L de reactivo SPANDS (HACH).
3. Se deja reposar la disolución por 1 minuto sin tapar el tubo.
4. Se coloca la muestra en una celda de cuarzo para ser medida en un espectrofotómetro a una longitud de onda de 570 nm.

Nota: Para el blanco analítico se coloca únicamente agua desionizada.



Cuantificación de fosfatos por el método azul de fosfomolibdeno

En solución sulfúrica los iones ortofosfatos forman con los iones molibdato ácido la especie molibdofosfórico. Este último, con ácido ascórbico, se reduce a azul de fosfomolibdeno ("PMB") que se determina fotométricamente a una longitud de onda de 690 nm.

Técnica:

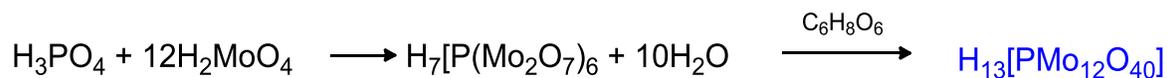
- 1.- Con una pipeta se adicionaron 5 mL de la muestra preparada en un tubo de ensayo 5 mL.
- 2.- Se agregan 5 gotas del reactivo PO4-1 (Reactivo HACH) y mezclar. Debe cuidarse que el frasco del reactivo se mantenga en posición vertical durante la adición del reactivo.
- 3.- Se agrega una microcuchara estandarizado del reactivo PO4-2 (Reactivo HACH) y se agita vigorosamente hasta que el reactivo se haya disuelto completamente.

² SPANDS: (Parasulfofenilazo) 1,8-dihidroxi-3,6 naftalendisulfonato de sodio

4-. Dejar en reposo 5 minutos (tiempo de reacción), luego introducir la muestra de medición en la cubeta y medir en el fotómetro a 690 nm.

Nota: El blanco analítico se prepara con agua desionizada, siguiendo el mismo procedimiento.

La reacción es la siguiente:



ANEXO 3

DISOLUCIONES STOCK DE ARSÉNICO

Disolución *stock* de As (III) [1000 $\frac{\text{mg}}{\text{L}}$]

Se pesaron 0.1302 g de trióxido de arsénico (As_2O_3 , >99%, Aldrich), el cual se disuelve en agua desionizada con 1 g de hidróxido de sodio (NaOH) y 20 mL de ácido clorhídrico (HCl) concentrado y se afora a 100 mL. Esta disolución se preparó cada 15 días y se preservó en un frasco ámbar cubierto por aluminio en el refrigerador, para asegurar su conservación.

Disolución *stock* de As (V) [1000 $\frac{\text{mg}}{\text{L}}$]

Se pesaron 0.4245 g de arseniato de sodio dibásico heptahidratado ($\text{HAsNa}_2\text{O}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, 99%, Aldrich), se disuelve en agua desionizada y se afora a 100 mL.

ANEXO 4

PRUEBA ESTADÍSTICA F

La prueba F es una prueba estadística donde los valores de la población tienen una distribución del tipo F y se requiere comprobar o rechazar una hipótesis nula. Se usa cuando se comparan modelos estadísticos, con el fin de identificar el modelo que mejor se ajusta a la población de la que se tomaron muestras de los datos. Se basa en la confrontación de varianzas estadísticas.

La fórmula de la prueba estadística F es:

$$F = \frac{\sigma^2_1}{\sigma^2_2}$$

Dónde:

σ^2_1 = Varianza estadística mayor

σ^2_2 = Varianza estadística menor

La varianza estadística se calcula a partir de la siguiente fórmula:

$$\sigma^2 = \frac{\sum(q_e - q_m)^2}{n - p}$$

Dónde:

q_e = Capacidad de adsorción al equilibrio experimental

q_m = Capacidad de adsorción al equilibrio del modelo empleado

n = Número total de experimentos

p = Parámetros del modelo empleado

Y los valores críticos de la distribución F para una cola a un $\alpha = 0.1$, es decir un 10 % de significancia para un número total de experimentos igual a 21 y considerando que se tienen modelos de isothermas de adsorción de 2, 3 y 4 parámetros los valores que pueden tomar los grados de libertad son 17, 18 y 19 :

Tabla 35. Valores límite de la distribución F con un 10% de significancia.

v_2/v_1	17	18	19
17	1.889	1.879	1.870
18	1.864	1.854	1.845
19	1.841	1.831	1.822

En la Tabla 35 se muestran los valores límite para la prueba F con un $\alpha = 0.1$, donde v_1 son los grados de libertad para el numerador y v_2 son los grados de libertad para el denominador.

ANEXO 5

ESTIMACIÓN DE COSTOS

Para realizar la estimación de costos del proceso de adsorción de arsénico con escoria metalúrgica se empleó la metodología RSSCT (por sus siglas en inglés Rapid Small Scale Colum Test), la cual se basa en el modelo de difusión de poro de flujo disperso (DFPSCM), debido que éste considera muchos de los mecanismos que ocurren en el proceso de adsorción de lecho fijo (Crittenden, *et al.*, 1986 y 1987). Los siguientes mecanismos originan que la curva de ruptura se extienda (y crean una zona de transferencia de masa), son considerados por el DFPSDM: (1) resistencia a la transferencia de masa externa o película de transferencia, (2) mezclado axial debido a la dispersión, y (3) resistencia de transferencia de masa interna de poro y difusión superficial.

Esta metodología describe el diseño y operación de las minicolumnas empacadas, al inicio estas columnas se llenaban con carbón activado y se removían compuestos orgánicos volátiles (COV); actualmente se han probado diferentes tipos de materiales adsorbentes para remover diversos tipos de compuestos o contaminantes en disolución.

En un trabajo paralelo al presente, se evaluó la remoción de As (V) [proyecto OSEO-CONACYT No. 143758], en este trabajo se realizaron pruebas de adsorción en minicolumnas, con base en esos resultados y datos del pozo “El Muhi” de Zimapán, Hidalgo y la metodología ya mencionada se calcularon los parámetros de diseño y operación de una columna piloto (Tabla 36)

Tabla 36. Especificaciones para el diseño de una columna piloto de adsorción del pozo “El Muhi”

Parámetro	Valor
pH	7 - 8
Concentración inicial de Arsénico	1.49 mg/L
Tamaño de la partícula (Minicolumna)	≈ 0.23 mm
Tamaño de la partícula (Columna)	≈ 1.05 mm
Tipo de flujo de alimentación de la columna	Descendente
Tiempo de contacto de lecho vacío de minicolumnas (EBCT)	5, 10 y 15 min
Carga hidráulica de operación (C_H)	20-45 m ³ / m ² . h
Flujo de diseño (Minicolumna)	22 mL/s
Flujo de diseño (Columna)	22 L/s
Concentración	25 µg/L

A partir del EBCT (por sus siglas en inglés empty bed contact time), de la minicolumna de 5 minutos se pudo calcular con la Ecuación 1, el tiempo de contacto del vacío para la columna piloto:

$$\frac{EBCT_{SC}}{EBCT_{LC}} = \frac{[d_{p\ SC}]^2}{[d_{p\ LC}]^2} \quad \text{Ecuación 1}$$

Dónde:

d_p : Diámetro de partícula

SC: Minicolumna

LC: Columna piloto

Realizando el cálculo para la columna piloto:

$$EBCT_{LC} = \frac{EBCT_{SC} [d_{p\ LC}]^2}{[d_{p\ SC}]^2} = \frac{5 \text{ min} \times [1.05 \text{ mm}]^2}{[0.23 \text{ mm}]^2} = 104.25 \text{ min o } 1.73 \text{ h}$$

El volumen del lecho se puede calcular por medio de la ecuación 2:

$$V_L = Q_{LC} \times EBCT_{LC} \quad \text{Ecuación 2}$$

Dónde:

V_L : Volumen del lecho, m^3

Q_{LC} : Flujo de la columna piloto, m^3/s

$EBCT_{LC}$: Tiempo de contacto del lecho vacío, min

Resolviendo la ecuación 2 se tiene:

$$V_L = 0.022 \frac{m^3}{s} \times 104.25 \text{ min} \times 60 \frac{s}{min} = 137.55 m^3$$

A partir del volumen de escoria se puede conocer la masa de escoria metalúrgica, para lo cual se emplea la ecuación 3:

$$M_{LC} = V_L \times \rho \quad \text{Ecuación 3}$$

Dónde:

M_{LC} : Masa de la columna piloto

V_L : Volumen del lecho m^3

ρ : Densidad de la escoria, g/cm^3

Resolviendo la ecuación 3:

$$M_{LC} = 137.54 m^3 \times 3.11 \frac{g}{cm^3} \times \left(\frac{100 \text{ cm}}{1 \text{ m}}\right)^3 \times \frac{1 \text{ kg}}{1000 \text{ g}} \times \frac{1 \text{ ton}}{1000 \text{ kg}} = 427.78 \text{ ton}$$

Con estos datos se pueden calcular los costos por metro cuadrado de la columna piloto, para lo cual se deben considerar los gastos de la materia prima, gastos de sueldos y salarios del personal, y gastos de operación.

Los gastos de materia prima tomados en consideración fueron:

- Escoria metalúrgica, material adsorbente
- Energía eléctrica, necesaria para una bomba que distribuya el agua en la columna de flujo descendente
- Reactivos químicos, indispensables para muestrear la concentración de arsénico en agua
- Agua cruda

Los gastos de sueldos y salarios del personal necesario para la planta:

- 1 operador de la planta por turno
- Ingeniero químico
- Supervisor de calidad
- Ingeniero Ambiental
- Contador
- Secretaria

Los gastos de operación considerados:

- Renta del lugar
- Fletes, para el traslado de la escoria desde Monclova, Coahuila.
- Servicios del lugar (agua, luz, teléfono, servicios digitales, etc.)
- Papelería
- Viáticos

Para calcular los gastos de materia prima se hizo una búsqueda de los costos unitarios de cada concepto, y se obtuvieron los datos de la Tabla 37.

Tabla 37. Desglose de costos unitarios de materia prima y fletes

Concepto	Costo unitario
Agua cruda sin clorar	\$0.1611 / m ³
Luz	\$4.47 KW/ h
Escoria	\$20.00/m ³
Reactivos	\$2730.00
Fletes	\$1000.00/ 12 ton

Ya una vez identificados los costos unitarios, se calcularon los costos mensuales de cada concepto, a continuación se muestra el desglose de cada costo:

$$\text{Agua cruda} = \frac{22 \text{ L}}{\text{s}} \times \frac{86400 \text{ s}}{\text{día}} \times \frac{30 \text{ días}}{1 \text{ mes}} \times \frac{1 \text{ m}^3}{1000} \times \frac{\$0.1611}{\text{m}^3} = \$9,186.56/\text{mes}$$

$$\text{Luz} = \frac{1.66 \text{ KW}}{\text{h}} \times \frac{\$4.47}{1 \text{ KW}} \times \frac{24 \text{ h}}{1 \text{ día}} \times \frac{30 \text{ días}}{1 \text{ mes}} = \$5,342.54/\text{mes}$$

$$\text{Escoria metalúrgica} = \frac{\$20}{m^3} \times \frac{cm^3}{3.11 g} \times \left(\frac{1 m}{100 cm}\right)^3 \times \frac{1000 g}{1 kg} \times \frac{1000 kg}{1 ton} = \$6.43/ ton$$

$$\text{Fletes} = \frac{\$10000}{1 Flete} \times \frac{1 Flete}{13 ton} \times 428 ton = \$329,331 \text{ por la escoria necesaria para la columna piloto}$$

En la Tabla 38 se pueden encontrar los costos de materia prima, sueldos y salarios, y de operación de la columna piloto por mes y el total anual, en donde se puede observar que el costo de operación es muy elevado, en particular por concepto de fletes debido a la distancia de traslado de la escoria metalúrgica hasta la planta piloto.

Tabla 38. Cálculo de costos de la planta piloto de adsorción de arsénico.

Determinación de costos y gastos		
	Mensual	Anual
Concepto	Precio	
Escorias	\$ 2,753	
Energía eléctrica	\$ 5,343	
Reactivos químicos	\$ 20,730	
Agua cruda	\$ 9,186	
TOTAL	\$ 38,012	\$ 456,144
Operador	Nómina	
Operador (3 operadores)	\$ 20,112	
Ing. Químico	\$ 10,206	
Supervisor de Calidad	\$ 13,608	
Ing. Ambiental	\$ 15,540	
Contador	\$ 8,008	
Secretaria	\$ 4,634	
TOTAL	\$ 72,108	\$ 865,296
Concepto	Precio	
Renta	\$ 10,000	
Fletes	\$ 329,000	
Servicios	\$ 5,000	
Papelería	\$ 2,500	
Viáticos	\$ 2,000	
TOTAL	\$ 348,500	\$ 4'182,000

El costo total anual es de \$6'110,808.00 al dividir entre el flujo anual de agua (684,288 m³/año), se obtiene el precio por metro cuadrado de la planta de tratamiento para remover arsénico, el cual es de **\$8.04 MX/m³**.