



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO

FACULTAD DE QUÍMICA

TESIS

**OXIDACIÓN, RETENCIÓN Y DISPOSICIÓN DEL AS (III) DE
UN LICOR ÁCIDO RESIDUAL PARA SU REÚSO**

**QUE PARA OBTENER EL TÍTULO DE
INGENIERO QUÍMICO**

PRESENTA

JAVIER GONZÁLEZ BALERIO

CIUDAD UNIVERSITARIA, CDMX. 2017





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: Profesora: MARGARITA EUGENIA GUTIÉRREZ RUIZ

VOCAL: Profesor: SILVIA ELENA CASTILLO BLUM

SECRETARIO: Profesor: VÍCTOR MANUEL LUNA PABELLO

1er. SUPLENTE: Profesor: FRANCISCO JAVIER GARFIAS VASQUEZ

2° SUPLENTE: Profesor: LUIS GERARDO MARTÍNEZ JARDINES

SITIO DONDE SE DESARROLLÓ EL TEMA:

LABORATORIO DE BIOGEOQUÍMICA AMBIENTAL (LABQA), FACULTAD DE QUÍMICA, UNAM

ASESOR DEL TEMA:

Dra. Margarita Eugenia Gutiérrez Ruiz

SUSTENTANTE:

Javier González Balerio

Índice de contenido

Introducción.....	1
1. Antecedentes	2
1.1. Historia del arsénico, usos y producción	2
1.1.1. Historia.....	2
1.1.2. Usos.....	2
1.1.3. Producción.....	4
1.2. Generalidades del arsénico.....	4
1.2.1. Propiedades generales.....	4
1.2.2. Aspectos termodinámicos del arsénico.....	5
1.2.3. Adsorción de As.....	7
1.3. Procesos minero-metalúrgicos	8
1.3.1. Flotación del cobre.....	8
1.3.2. Hidrometalurgia y electrólisis del cobre	9
1.3.3. Residuos minero-metalúrgicos relacionados	11
1.4. Toxicología	13
1.4.1. Mecanismos de toxicidad.....	14
1.4.2. Vías de ingreso.....	15
1.5. Arsénico en el ambiente	16
1.5.1. Abundancia de arsénico	16
1.5.2. Distribución natural y antropogénica.....	22
1.5.3. Control del arsénico en compartimentos naturales.....	23
1.6. Descripción de la zona y estudios previos.....	29
1.6.1. Generalidades.....	29
1.6.2. Estudios previos sobre control de As en polvos y soluciones residuales... 30	
2. Metodología.....	33
2.1. Equipos, materiales y muestras de jales utilizadas	33
2.1.1. Equipos.....	33
2.1.2. Materiales y reactivos	33
2.1.3. Descripción de las muestras.....	34
2.2. Caracterización del jal original.....	35

2.2.1.	Composición elemental.....	36
2.2.2.	Composición mineral	36
2.2.3.	Digestión total	36
2.2.4.	Granulometría	37
2.2.5.	Metales solubles del jal.....	38
2.2.6.	Solubilidad del Cu en el jal original a diferentes pH.....	38
2.2.7.	Punto de carga cero.....	38
2.3.	Tratamiento del jal para preparación de muestras especiales	39
2.3.1.	Oxidación con aire	39
2.3.2.	Oxidación en medio ácido.....	40
2.4.	Fraccionamiento de las partículas del jal.....	40
2.4.1.	Sedimentación	41
2.4.2.	Tamizado	42
2.5.	Caracterización del ácido residual.....	42
2.5.1.	Concentración de H ₂ SO ₄	42
2.5.2.	Concentración de As y Cu	42
2.6.	Tratamiento del ácido residual	43
2.6.1.	Oxidación del As ^{III} con MnO ₂	43
2.6.2.	Ajuste de pH para retención	44
2.7.	Experimentos de retención de As.....	44
3.	Resultados	47
3.1.	Caracterización de jal oxidado	47
3.1.1.	Granulometría del jal.....	48
3.1.2.	Composición elemental.....	51
3.1.3.	Composición mineral del jal	52
3.1.4.	Digestión total del jal.....	53
3.1.5.	Metales solubles en el jal.....	53
3.1.6.	Influencia del pH en la solubilidad del Cu en el jal.....	54
3.1.7.	Punto de carga cero.....	55
3.2.	Preparación de las muestras de jal para los experimentos de retención.....	56
3.3.	Fraccionamiento de las partículas del jal.....	57
3.3.1.	Tamizado	57

3.3.2. Sedimentación	61
3.4. Caracterización del ácido residual.....	67
3.5. Tratamiento del ácido residual	68
3.5.1. Oxidación del arsénico contenido en el ácido residual	68
3.6. Experimentos de retención.....	70
3.6.1. Efecto de oxidación del jal con aire y relación jal/solución As	71
3.6.2. Efecto de la concentración inicial de As.....	71
3.6.3. Efecto del tamaño de partícula del jal	73
3.6.4. Efecto de oxidación del jal en ácido residual	73
3.6.5. Efecto del pH	74
4. Conclusiones y recomendaciones	76
Bibliografía.....	78

Índice de figuras

Figura 1 Diagrama de Eh-pH para el sistema As-H ₂ O.....	6
Figura 2 Diagrama de distribución de especies As.....	7
Figura 3 Transferencia ambiental del arsénico.....	18
Figura 4 Distribución de arsénico en México.....	22
Figura 5 Distribución de problemas documentados de As.....	23
Figura 6 Descripción de muestras experimentales.....	35
Figura 7 Celdas de análisis para FRX.....	36
Figura 8 Oxidación del jal con aire.....	39
Figura 9 Oxidación del jal con ácido residual.....	40
Figura 10 Oxidación con MnO ₂ y filtrado del ácido residual.....	44
Figura 11 Experimentos de retención de As.....	46
Figura 12 Apariencia física del jal.....	47
Figura 13 Imágenes MEB del jal original con composición puntual en %m/m.....	47
Figura 14 Granulometría del jal %m/m.....	48
Figura 15 Diagrama de clasificación de suelos USDA.....	49
Figura 16 Imágenes MEB fracción de jal < 50 µm.....	50
Figura 17 Imágenes MEB fracción de jal < 32 µm.....	50
Figura 18 Imágenes MEB fracción de jal > 20 µm.....	51
Figura 19 Imágenes MEB fracción de jal < 20 µm.....	51
Figura 20. Composición del jal.....	52
Figura 21 Difractograma del jal.....	52
Figura 22 Gráfica determinación de punto de carga cero del jal.....	55
Figura 23 Apariencia de Cristales formados al filtrar el jal ox ac.....	56
Figura 24 Composición de CuSO ₄ puro y cristales formados al secar “jal ox ác” (FRX).....	56
Figura 25 Imágenes MEB fracción tamizada entre 2.0 y 0.149 mm.....	57
Figura 26 Imágenes MEB fracción tamizada menor que 0.149 mm.....	58
Figura 27 Imágenes MEB fracción pulverizada.....	58
Figura 28 Composición Al, Si fracciones del jal separadas por tamaño de partícula....	59
Figura 29 Composición Fe, S fracciones del jal separadas por tamaño de partícula....	59

Figura 30 Composición Mo fracciones del jal separadas por tamaño de partícula.....	60
Figura 31 Composición As fracciones del jal separadas por tamaño de partícula.....	60
Figura 32 Composición Cu fracciones del jal separadas por tamaño de partícula	60
Figura 33 Fracciones de jal separadas por sedimentación	61
Figura 34 Imágenes MEB fracción 1 jal separado por sedimentación.....	62
Figura 35 Imágenes MEB fracción 2 jal separado por sedimentación.....	62
Figura 36 Imágenes MEB fracción 3 jal separado por sedimentación.....	63
Figura 37 Imágenes MEB fracción 4 jal separado por sedimentación.....	63
Figura 38 Imágenes MEB fracción 5 jal separado por sedimentación.....	64
Figura 39 Imágenes MEB fracción 6 jal separado por sedimentación.....	64
Figura 40 Composición Al, Si fracciones separadas por sedimentación del jal.....	65
Figura 41 Composición Fe, S fracciones separadas por sedimentación del jal.....	65
Figura 42 Composición Mo fracciones separadas por sedimentación del jal	66
Figura 43 Composición Cu fracciones separadas por sedimentación del jal.....	66
Figura 44 Composición As fracciones separadas por sedimentación del jal	67
Figura 45 Formación de precipitado del ácido residual a pH 1	68
Figura 46 Filtrado y cristalización de precipitado del ácido residual	69
Figura 47 Composición de precipitado formado a pH 1 medida por FRX.....	69
Figura 48 Difracción de rayos X del precipitado del ácido residual	70
Figura 49 Experimentos retención jal sin modificar y jal ox ai relación 1:2 y 1:20	71
Figura 50. Experimentos de retención, efecto de la concentración inicial de As	72
Figura 51 Isoterma de adsorción del jal original	72
Figura 52 Experimentos retención, efecto del tamaño de partícula.....	73
Figura 53 Experimentos retención jal oxidado en ácido residual.....	74
Figura 54 Gráfica retención As, distribución de especies As, potencial z vs pH.....	75

Índice de tablas

Tabla 1 Concentración límite de arsénico según instituciones de México y EUA	17
Tabla 2 Ventajas y desventajas de algunos adsorbentes comerciales	27
Tabla 3 Resumen experimentos previos de retención de As.....	32
Tabla 4 Clasificación de suelos por tamaño de partículas (USDA)	37
Tabla 5 Resumen de experimentos de retención	45
Tabla 6 Clasificación granulométrica del jal	48
Tabla 7 Digestión ácida (resultados ICP).....	53
Tabla 8 Metales solubles del jal (resultados ICP mg solubles/ kg de jal)	54
Tabla 9 Resultados solubilidad de Cu del jal a diferente pH.....	54
Tabla 10 Concentración de H ₂ SO ₄ en muestras de ácido residual (mol/L).....	68
Tabla 11 Concentración de As en ácido residual (Absorción atómica)	68

Resumen

El arsénico se encuentra ampliamente distribuido en la naturaleza, frecuentemente combinado con oxígeno y azufre. Es muy abundante en yacimientos mineros que contienen oro, plata, cobalto, níquel, hierro, cobre, plomo y antimonio. Existen más de 180 minerales que contienen arsénico (Valenzuela, 2000).

Este elemento es tóxico, carcinógeno y representa un problema mayor para las industrias metalúrgicas del mundo debido a que es una impureza muy abundante que se concentra en diferentes partes de los procesos, especialmente en las soluciones hidrometalúrgicas; lo que genera problemas técnicos y ambientales. Además, su manejo conforma un reto para los programas ambientales ya que muchas de las legislaciones son muy estrictas en lo que respecta a la disposición del arsénico al ambiente, aunque en países en vías de desarrollo la legislación para actividades mineras es un fenómeno relativamente reciente (Suppen, Carranza, Huerta & Hernández, 2006).

Los métodos convencionales para la disposición del arsénico de soluciones hidrometalúrgicas incluyen: coprecipitación con ferrihidrita y precipitación como arsenitos y arseniatos de calcio. Sin embargo, si hay un cambio de las condiciones termodinámicas los procesos de remoción pueden ser reversibles, por lo que es necesario un control a lo largo del tiempo. Usualmente, para su remoción se requiere que el arsénico se encuentre en forma pentavalente ya que este es más fácil de remover ya sea en ferrihidrita, jarosita, o como arseniato de calcio, además este estado de oxidación es el más estable. Por lo tanto, para la fijación como arseniato férrico es fundamental la oxidación de As^{III} a As^V en solución lo que es posible usando diversos oxidantes fuertes, como oxígeno a $90^{\circ}C$ o aire, aunque este último es menos efectivo. Para una conversión más completa puede usarse ozono, H_2O_2 , cloro gaseoso o ácido nítrico. (Swash & Monhemius, 1998).

La composición de los residuos que generan los complejos mineros depende del tipo de mineral y del proceso al que se somete. Cuando los yacimientos son ricos en elementos potencialmente tóxicos (EPT), en parte se quedan en los residuos, pero en menor cantidad pasan al concentrado y posteriormente a los procesos metalúrgicos. Otro

problema importante son los jales, éstos son los residuos sin valor comercial que se generan durante la flotación en las actividades mineras. Respecto al arsénico, los jales se clasifican como peligrosos cuando la concentración de este es mayor que 5 mg/L de acuerdo a las especificaciones establecidas en la NOM-141-SEMARNAT-2003 (SEMARNAT, 2004). No obstante, hay residuos que contienen cantidades totales altas, pero de baja geodisponibilidad y cuando se almacenan en presas de jales bien no representan un riesgo al ambiente.

Entre los procesos mineros que contienen arsénico trivalente que es móvil y de mayor toxicidad, se encuentran los polvos de las chimeneas de las plantas de fundición, el ácido débil de las plantas de ácido sulfúrico y los ácidos de los procesos electroquímicos.

El objetivo del presente proyecto fue establecer un método de remoción del As de los ácidos residuales que permita reintegrar el ácido al proceso de extracción de metales de valor. Específicamente se buscó oxidar el As^{III} del ácido sulfúrico residual que se utiliza para lixiviar polvos de las plantas de fundición y está enriquecido con Cu y Re, para lo cual se propone el uso de residuos ricos en Mn^{IV} o dióxido de manganeso comercial. Una vez lograda la oxidación a As^{V} se buscó determinar las condiciones para retener esta especie en oxi-hidróxidos de hierro presentes en los jales oxidados. Sin embargo, recientemente la presa de jales fue cubierta para su mejora visual, lo cual cambió las condiciones en que se encuentran los jales a reductoras. Se pretende determinar si el jal conserva su capacidad para retener As a pesar de las nuevas condiciones de la presa de jales y determinar las condiciones de retención que disminuyan las pérdidas de cobre del ácido gastado.

Se comparó la capacidad para remover arsénico del jal oxidado y de muestras de jal modificadas en experimentos controlados con estándares y muestras de ácido residual, a un $\text{pH}=2.1$ y relación jal/disolución 1:20 se obtuvo la mejor remoción para la mayoría de los experimentos realizados, la mejor remoción de arsénico que se obtuvo fue de 14,613 mg de arsénico removido por kg de jal, lo cual representa el 19% del arsénico en disolución del ácido residual por lo que para remover el total de arsénico se necesitarían al menos seis extracciones.

Introducción

Las operaciones de los procesos hidrometalúrgicos generan residuos sólidos y líquidos que contienen diversos elementos potencialmente tóxicos (EPT) y, por lo tanto, se deben disponer de manera adecuada para no afectar al ambiente. Tal es el caso del licor ácido residual proveniente de un proceso de extracción de cobre de un consorcio minero ubicado en el norte de Sonora, México, que contiene diversos EPT entre los que destacan por su alto contenido el arsénico (As) y el cobre (Cu): el primero, un metaloide de alta toxicidad y difícil remediación; el segundo, un metal importante por su valor comercial.

La disposición del As conforma un reto ambiental muy importante y todavía no resuelto, por lo que se han explorado diversas opciones. Esta tesis se llevó a cabo para proponer un método que permita el almacenamiento seguro del arsénico y la recuperación de los metales de valor de los residuos ácidos; Su objetivo es el desarrollar un método de manejo ambientalmente seguro del ácido residual, para ello se pretende oxidar el As^{III} a As^{V} y remover este del licor ácido mediante su retención en un residuo sólido (jal) rico en óxidos de hierro, de manera que pueda ser confinado en una presa de jales en donde no representa un riesgo para el ambiente y así poder reintegrar la fase líquida enriquecida con cobre al proceso de recuperación de este metal.

Los objetivos particulares de este estudio son:

- a) Caracterizar una muestra representativa de los jales oxidados para identificar el contenido de óxidos e hidróxidos de hierro mediante las técnicas de fluorescencia de rayos X (FRX), difracción de rayos X (DRX), microscopía electrónica de barrido (MEB) entre otras.
- b) Probar la capacidad del jal y sus modificaciones para remover As, mediante experimentos por lotes.
- c) Establecer las condiciones adecuadas de relación sólido/líquido, pH, concentración de As, y tipos de jales con las que se obtiene la mejor retención de As en los jales.

1. Antecedentes

1.1. Historia del arsénico, usos y producción

1.1.1. Historia

El nombre del arsénico proviene del griego arsenikon que significa “potente”, a su vez, la palabra griega tiene origen del vocablo sirio zarnikh que significa “color dorado”, por lo que también se le conocía como oropimente. Se cree que Alberto Magno fue el primero en aislar este elemento calentando óxido de arsénico con jabón. (Domínguez Carmona, 2017)

Este elemento cobró mucha importancia en las civilizaciones primitivas ya que sus compuestos presentaban color amarillo o dorado y tenía aspecto de polvillo, se consideraba que favorecía la conversión de los metales en oro, y, por lo tanto, durante la época de la alquimia. (Solá de los Santos, Hernández Pérez, & Fernández Cruz, 2017)

Desde la edad media se consolidó este elemento como veneno, ya que es inodoro, incoloro e insípido y las personas intoxicadas con arsénico presentaban síntomas similares al cólera (enfermedad muy frecuente en esa época) esto complicaba identificar a una víctima de envenenamiento. (Reyna Rosas, 2017)

1.1.2. Usos

Debido a sus propiedades fisicoquímicas y fácil obtención este elemento mostró ser versátil, los griegos usaron el óxido de arsénico (III) como depilatorio y 4,000 años antes de la era cristiana el arsénico ya era parte de la producción de los primeros bronce (Ziobrowski, Cabanillas, Palacios, & Gonzalez, 1996).

En 1755, el químico sueco Carl Wilhelm Scheele preparó un pigmento verde conocido como verde Scheele, el cual era arsenito ácido de cobre (CuHAsO_3), que fue utilizado en pinturas, para teñir telas y papel, aunque poco después se sustituyó por el verde de París o acetoarsenito de cobre el cual se utilizó en la fabricación de pinturas hasta el siglo XX. Estos dos pigmentos ampliamente utilizados en las artes plásticas se cree que contribuyeron a la ceguera de Monet, la diabetes de Cézanne y los desórdenes

neurológicos de van Gogh, aunque no eran los únicos compuestos peligrosos que usaban los artistas, ya que además existían pigmentos derivados de plomo y mercurio cuya toxicidad es actualmente conocida. (Gasque Silva, 2013).

El arsénico fue empleado con fines terapéuticos prácticamente abandonados por la medicina occidental. La arsfenamina, desarrollada por Paul Ehrlich en 1910, fue uno de los primeros fármacos para curar la sífilis, una enfermedad infecciosa de elevada mortalidad, este compuesto se utilizó hasta que, en 1943, por su eficacia e inocuidad la penicilina lo sustituyó (Janier & Caumes, 2004).

Recientemente se ha renovado el interés por su uso farmacéutico, como demuestra el caso del trióxido de arsénico para el tratamiento de pacientes con leucemia promielocítica aguda que presenta menos efectos adversos que medicamentos hasta ahora utilizados (Gibaud & Jaouen, 2010; Suárez Beyrías, Noa Tamayo, Rodríguez Reyes, Hernández Galano, & Beatriz O., 2014; Zhang, 2017). El mecanismo de acción del trióxido de arsénico no se conoce por completo, produce cambios morfológicos y fragmentación de ADN característicos de apoptosis en las células de leucemia promielocítica NB4 humanas "in vitro". El trióxido de arsénico produce asimismo lesión o degradación de la proteína de fusión leucemia promielocítica/receptor alfa del ácido retinoico. (Vidal Vademecum Spain, 2018)

Actualmente, aunque los usos del arsénico se han restringido por su toxicidad, todavía se utiliza como herbicida y plaguicida en algunas regiones del mundo, así como en la elaboración de preservantes de madera y desecantes de algodón. También es usado como decolorante en la manufactura de vidrio y vidrio ópalo y para purificar gases industriales (remoción de sulfuros). Los usos más recientes se relacionan con compuestos artificiales como es el arseniuro de galio GaAs y arseniuro de indio que han cobrado importancia como semiconductores. Estos compuestos forman parte fundamental de dispositivos como teléfonos celulares y reproductores de música. Además, en el campo de energías renovables y desarrollo espacial se utiliza GaAs como semiconductor en la fabricación de celdas solares, ya que aumenta la eficiencia de estas respecto a las típicas de silicio. Sin embargo, el alto costo de este compuesto ha limitado

su uso masivo para la construcción de celdas comerciales, restringiéndolo para las celdas de los satélites artificiales en las que su elevado costo se justifica (Gasque Silva, 2013)

1.1.3. Producción

En los Estados Unidos, y en casi todo el mundo, la producción de arsénico se debe casi enteramente a la formación de subproductos de la industria de fundición de minerales de metales no ferrosos. Algunos compuestos de arsénico se volatilizan durante la fundición y deben ser removidos de los gases de escape en los hornos. Su presencia en metales reduce la conductividad eléctrica y maleabilidad por debajo de las especificaciones comerciales para la mayoría de usos y el costo para remover el arsénico durante la fundición y refinación excede su valor. La última vez que se produjo arsénico por su propio valor fue durante la Segunda Guerra Mundial cuando los usos militares incrementaron la demanda del metaloide. (National Academy of Sciences, 1977; Nordberg, Fowler, Nordberg, & Friberg, 2007).

1.2. Generalidades del arsénico

1.2.1. Propiedades generales

El arsénico cuyo símbolo es As, es un elemento que pertenece al grupo 15 de la tabla periódica, su número atómico es 33 y su masa atómica es 74.92 uma. De acuerdo con la posición que ocupa en la tabla periódica, muestra propiedades intermedias entre los metales y los no metales, aunque por su electronegatividad (2.1) y energía de ionización (10.08 eV) predominan las características de no metal y forma más fácilmente aniones que cationes. Su comportamiento es similar al resto de los elementos de su grupo (fósforo, antimonio y bismuto). Generalmente, se encuentra presente en minerales como la arsenopirita (FeAsS) y como trióxido de arsénico (As_2O_3), y puede obtenerse del procesamiento de minerales que contienen cobre (Cu), plomo (Pb), zinc (Zn), plata (Ag) y oro (Au). (Rachana, Samiksha, Parul, Pratap & Mohan, 2015)

El As suele unirse covalentemente con la mayoría de los metales y los no metales, y puede formar parte de moléculas orgánicas estables. Presenta los estados de oxidación -3, 0, +3 y +5 (Bissen & Frimmel, 2003). En las arsinas y las metilarsinas, compuestos

que únicamente existen en ambientes fuertemente reductores su estado de oxidación es -3. El arsénico elemental (As^0) es también conocido como arsénico metálico y se forma por reducción de los óxidos de arsénico (Leonard & Meriam, 1991) Esta especie neutra es inestable en ambientes oxidantes y presenta tres formas alotrópicas. La gris es la forma más estable y tiene la misma estructura cristalina que el antimonio, elemento del mismo grupo de la tabla periódica que se encuentra en el siguiente periodo, el As amarillo presenta una estructura tetraédrica similar al fósforo blanco y el alótropo negro una estructura cristalina análoga a la del fósforo rojo. Cuando su estado de oxidación es +3, forma el trióxido de arsénico (As_2O_3), mientras que en ambientes oxidantes su estado de oxidación es +5 y forma el pentóxido de arsénico (As_2O_5) o sus respectivos aniones (Roussel, Bril, & Fernandez, 2002; O'day, 2006; P. Asta, Cama, Martínez, & Giménez, 2009)

Los compuestos en que el As está unido a grupos del carbón se clasifican como orgánicos, mientras que al resto se les consideran inorgánicos. Esta típica clasificación de arsénico orgánico e inorgánico se utiliza en química ambiental, aunque hay que tener cuidado ya que algunos autores interpretan el arsénico orgánico únicamente como los compuestos de este elemento encontrados en tejido biológico y no en los que se encuentra al As unido a grupos orgánicos.

Los compuestos de As orgánico presentan enlaces de alto carácter covalente, mientras que en los compuestos inorgánicos dominan los enlaces iónicos. Normalmente el As se combina con oxígeno, cloro, azufre y con hierro, este último es un metal con el cual presenta gran afinidad (US Department of Health and Human Services, 2007).

1.2.2. Aspectos termodinámicos del arsénico

La química acuosa del arsénico es compleja y la estabilidad de las especies en el equilibrio depende del pH y el potencial redox expresado como Eh o como pE. (Henke & Hutchison, 2009). En la Figura 1 se presenta un diagrama que muestra las zonas de predominio de las diferentes especies y su dependencia con los valores de Eh y pH. Por ejemplo, para valores de pH de 2.3 a 6.9 bajo condiciones oxidantes, la especie que

predomina es el H_2AsO_4 , mientras que a valores de pH de 6.9 a 11.5 predomina la especie HAsO_4^{2-} (Pourbaix, 1966).

En los sistemas geoquímicos comúnmente se utiliza en lugar del Eh, el potencial de electrón $\text{pE} = \log(e^-)$ (actividad hipotética del electrón al equilibrio) (R. Cullen & J. Reimer, 1989). La relación entre estos dos valores es $\text{Eh} = 2.3 \text{ RT pe/F}$ (Murray, 2001; Buffle & DeVitre, 1993).

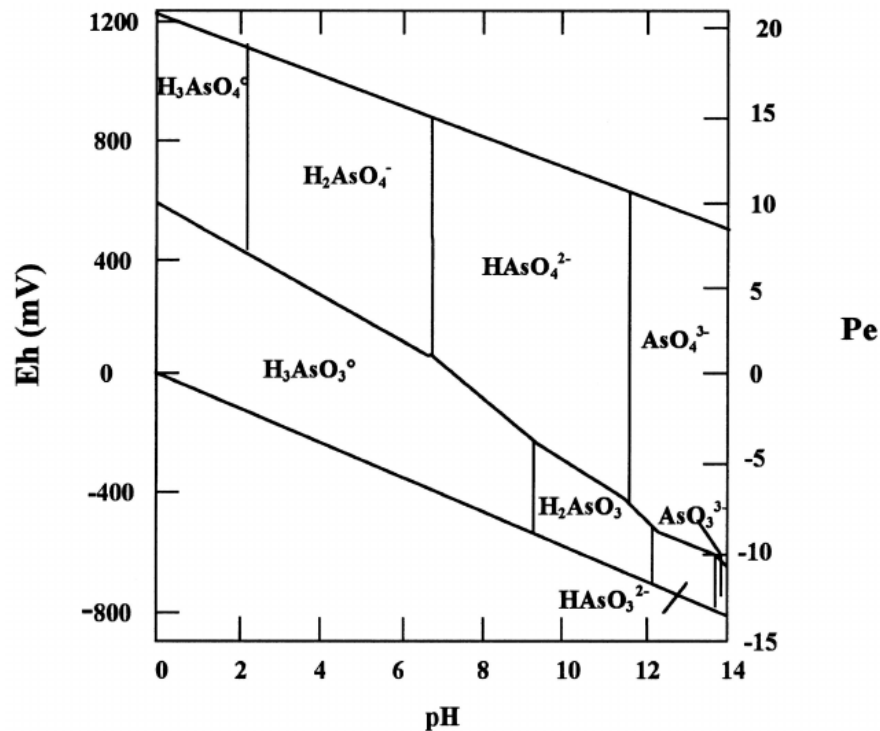


Figura 1 Diagrama de Eh-pH para el sistema As-H₂O (Pourbaix, 1966)

Los valores de pE para sistemas acuosos están restringidos por la estabilidad del agua y se encuentran (para un pH de 4 a 10) entre aproximadamente 17 y -10, ya que fuera de estos límites, el agua se oxida a O_2 o se reduce a H_2 , respectivamente. El número de especies estables en un sistema de agua natural es restringido, ya que en agua dulce rara vez existe un pH menor a 5 o mayor a 9 y en el agua salada el intervalo de pH es aún más estrecho (7.5-8.3). Bajo estas condiciones de acidez y en un ambiente oxidante, predomina en el equilibrio, generalmente la especie de As^{V} sobre la de As^{III} . No obstante, en sistemas acuosos anóxicos la actividad bacteriana provoca una reducción en el pE y

se favorece la prevalencia del As^{III} sobre el As^{V} . En presencia de azufre disuelto se forman sulfuros de arsénico insolubles, como es el caso del oropimente As_2S_3 . (R. Cullen & J. Reimer, 1989).

En la Figura 2 se presenta el diagrama de distribución de especies para el arseniato realizado a partir de los valores de pKa. Se puede observar que el arseniato forma un ácido más fuerte que el arsenito, ya que sus constantes de disociación son 2.25, 6.67 y 11.6, mientras que el arsenito pierde el primer protón a un pH de 10.29 Sadiq et. al. (1997) señalan que en soluciones de suelos a $\text{pH}=7$ y condiciones oxidantes ($\text{pe}+\text{pH} > 9$) predominan las especies de As^{V} como HAsO_4^{2-} y H_2AsO_4^- mientras que, en soluciones de suelo al mismo pH, pero en condiciones relativamente anóxicas ($\text{pe} + \text{pH} < 7$) se espera encontrar el arsénico en forma reducida (As^{III}) como AsO_3^{3-} , HAsO_3^{2-} , H_2AsO_3^- , H_3AsO_3 .

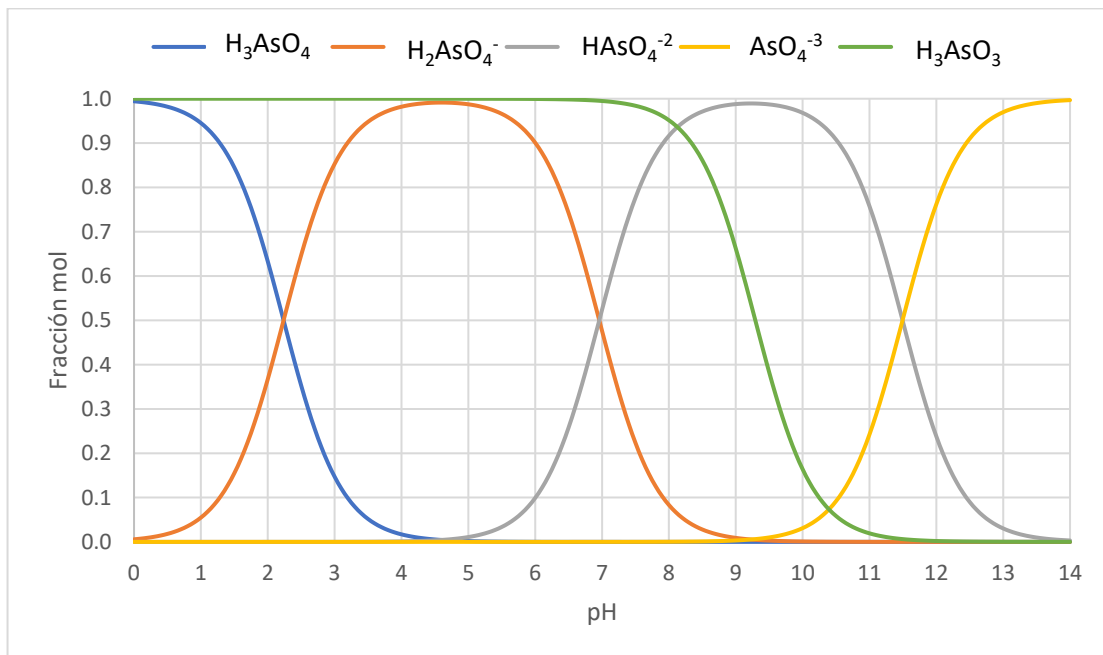


Figura 2 Diagrama de distribución de especies As

1.2.3. Adsorción de As

La adsorción es un proceso en el que una sustancia disuelta o un gas se retiene en una superficie sólida o líquida con la que entra en contacto. Existen dos tipos de adsorción: adsorción física también llamada adsorción de van der Waal's y adsorción química o

quimisorción (González, 2010). Ya que la adsorción es la retención superficial de átomos, iones o moléculas de un gas, líquido o sólido disuelto en una superficie, esta depende de las características fisicoquímicas de la superficie del adsorbente y la naturaleza del adsorbato (González, 2010). El As^{V} en forma de arseniato es adsorbido fuertemente por los óxidos e hidróxidos de Fe^{III} en un amplio intervalo de pH. Es por ello que, para remover el As^{III} se requiere previamente oxidarlo a su especie pentavalente que es la más estable termodinámicamente y posteriormente ponerlo en contacto con una especie que lo adsorba, como son los oxi-hidróxidos de hierro u otros (Mohan & Pittman, 2007; Adra, Guillaume, Ona-Nguema, & Brest, 2016).

Una forma de optimizar la adsorción es la determinación del punto de carga cero a partir de mediciones del potencial zeta del adsorbente. El punto de carga cero se define como el valor de pH en el cual la carga neta total de las partículas sobre la superficie del material adsorbente es neutra, esto sucede cuando el número de sitios positivos y negativos es igual. Entonces valores de pH mayores que el punto de carga cero generan una superficie cargada negativamente, mientras que valores menores generan una superficie cargada positivamente, es aquí donde radica la importancia de la determinación de este parámetro para establecer las condiciones de pH más favorables para la remoción eficiente de un contaminante iónico (Amaringo Villa & Hormaza Anaguano, 2013)

1.3. Procesos minero-metalúrgicos

1.3.1. Flotación del cobre

La flotación es un proceso fisicoquímico que permite la separación de los minerales sulfurados de cobre y otros elementos, del resto de los minerales que componen la mayor parte de la roca original (Cantú, Ibarra, Camacho, & Pérez, 2016).

La pulpa proveniente de la molienda, que tiene ya incorporados los reactivos necesarios para la flotación, se introduce en grandes tanques llamados celdas de flotación. Desde el fondo de las celdas, se hace burbujear aire y se mantiene la mezcla en constante agitación para que el proceso sea intensivo (Agorhom, Lem, Skinner, & Zaninb, 2015). Los reactivos que se incorporan en la molienda tienen diferentes naturalezas y cumplen diferentes funciones:

Reactivos espumantes: tienen como objetivo el producir burbujas resistentes.

Reactivos colectores: tienen la misión de impregnar las partículas de sulfuros de cobre y de molibdeno para que se separen del agua (efecto hidrófobo) y se adhieran a las burbujas.

Reactivos depresantes: destinados a provocar el efecto inverso al de los reactivos colectores para evitar la recolección de otros minerales como la pirita, que es un sulfuro que no tiene cobre.

Otros aditivos: como la cal sirven para estabilizar la acidez de la mezcla en un valor de pH determinado, proporcionando el ambiente adecuado para que ocurra todo el proceso de flotación.

Las burbujas arrastran consigo los minerales sulfurados hacia la superficie, donde rebasan por el borde de la celda hacia canaletas que las conducen hacia estanques especiales, desde donde esta pulpa es enviada a la siguiente etapa.

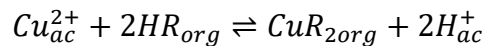
El proceso es reiterado en varios ciclos, de manera que cada ciclo va produciendo un producto cada vez más concentrado. Luego de varios ciclos en que las burbujas rebasan el borde de las celdas, se obtiene el concentrado, en el cual el contenido de cobre ha sido aumentado desde valores del orden del 1% (originales en la roca) a un valor de hasta 31% de cobre total. El concentrado final es secado mediante filtros y llevado al proceso de fundición (Cuadra, 2017).

1.3.2. Hidrometalurgia y electrólisis del cobre

El proceso hidrometalúrgico de extracción de cobre con disolventes generalmente consiste en cuatro etapas, lixiviación, extracción con disolventes orgánicos, reextracción en medio acuoso y deposición electrolítica.

En la operación de lixiviación se disuelven los minerales de cobre con ácido sulfúrico, en esta etapa se obtienen disoluciones acuosas que contienen desde menos de 1 g/L a cerca de 35 g/L de cobre, el pH de estas soluciones se encuentra entre 1.1 y 3.0 y contienen una alta concentración de impurezas dependiendo del mineral tratado, así como del ácido empleado y la evaporación durante el proceso.

La obtención de cobre mediante extracción con disolventes es una práctica que comenzó sobre el año 1840 con Peligot, químico francés que empleó el etiléter para extraer nitrato de uranilo, en el caso de la extracción de cobre a gran escala, en 1962 General Mills Chem. identificó una molécula orgánica que forma un complejo con el cobre y es insoluble en medio acuoso, desde entonces se han desarrollado agentes de extracción para el cobre que normalmente se diluyen para adecuar la concentración a las condiciones particulares de operación con un diluyente alifático. Actualmente existen en el mercado una variedad de agentes de extracción y diluyentes para el cobre que abarcan prácticamente todas las posibilidades de tratamiento de disoluciones acuosas y condiciones operativas. La reacción general de la formación del complejo es:



Donde Cu_{ac} es el cobre en disolución HR_{org} es el agente de extracción CuR_{2org} es el complejo insoluble. En el proceso de extracción el equilibrio se desplaza a la derecha, mientras que en la etapa de reextracción, el cobre se concentra en una fase acuosa desplazando el equilibrio a la izquierda.

Uno de los mayores problemas que presenta este proceso es la formación de lodos, que es consecuencia de factores como la composición de la disolución de lixiviación y el empleo de diluyentes de la fase orgánica.

Otro problema que surge después de tiempos de operación prolongados es que las fases orgánicas pierden efectividad, en casos extremos es necesario reponer totalmente la fase, aunque a veces se puede alargar la vida útil o minimizar la reposición de la fase orgánica degradada poniéndola en contacto con bentonitas ácidas (Mattison, 1983; Yanhong Wanga, 2016)

En la etapa de deposición electrolítica se producen cátodos de este metal a 240-280 A/m² partiendo de un electrolito que contenga 32-37 g/L Cu y 160-180 g/L H₂SO₄. Este se trata en una columna de flotación y se filtra para eliminar elementos orgánicos y/o sólidos.

Este proceso ha cobrado gran importancia y se ha desarrollado de forma continua durante los últimos 25-30 años, prueba de ello es el número creciente de plantas construidas o

en planeación pues ya para 1998 existían más de 40 plantas en el mundo que empleaban este método de extracción de cobre. (Alguacil, 1998).

1.3.3. Residuos minero-metalúrgicos relacionados

Los residuos que se generan durante los procesos de minería y metalurgia son muy abundantes, entre los principales están: terreros, tepetates, residuos de beneficio físico (gravas, gravillas, etc.), jales que contienen sulfuros minerales; escorias vitrificadas, escorias carbonatadas, lodos de tratamiento del ácido débil, lodos de lixiviación, etc. Los residuos que se generan en mayor volumen son los jales, que son residuos de granulometría fina del proceso de flotación selectiva. Estos residuos están formados por la fase líquida y partículas finas (aproximadamente de 2 μm a 0.2 mm), de composición química y mineralógica variable, generalmente, con alto contenido de EPT's. (Md Anawar, 2015). Se almacenan en embalses que en México se llaman presas de jales.

La Secretaria del Medio Ambiente y Recursos Naturales (SEMARNAT) define en la NOM-141-SEMARNAT-2003, los jales como residuos sólidos generados en las operaciones primarias de separación y concentración de minerales. También define una presa de jales como una obra de ingeniería para el almacenamiento o disposición final de los jales, cuya construcción y operación ocurren simultáneamente.

Debido a que los procesos de recuperación no son totalmente eficientes, una pequeña parte de los minerales con valor comercial quedan mezclados con los residuos. Especialmente los jales mineros históricos contienen mayor cantidad de productos con valor, ya que los procesos de concentración no eran tan eficientes como los actuales. Sin embargo, también contienen minerales no deseados, generalmente sulfuros metálicos como la pirita (FeS_2), pirrotita ($\text{Fe}_{1-\alpha}\text{S}$), galena (PbS), esfalerita (ZnS), calcopirita (CuFeS_2) y arsenopirita (FeAsS), que son fuente de As, Cd, Pb, Cu, Zn, Fe, entre otros (Romero, Armienta, Gutiérrez & Villaseñor, 2008).

Para mitigar el riesgo ambiental que representan, los jales son depositados en dichas presas donde quedan expuestos a la intemperie, lo que puede dispersar los contaminantes y, en ciertas condiciones, dar origen a una mineralogía secundaria

(precipitación de fases minerales como óxidos, oxihidróxidos, sulfatos e hidrosulfatos) (Romero, Armienta, Gutiérrez & Villaseñor, 2008).

El principal problema ambiental generado por los jales es su dispersión en el entorno, por los rompimientos de las presas, que son los accidentes más comunes. Sin embargo, también la dispersión eólica es un problema grave. Las partículas de material de tamaño que varía de fino a medio (limoso arenoso) de los jales mineros, en zonas áridas fácilmente pueden transportarse y ser suspendidas en la atmósfera por el viento. La población expuesta puede inhalar estas partículas respirables que pasan a los pulmones y de ahí al torrente sanguíneo. Como, generalmente, contienen altas concentraciones de EPT algunos de los cuales son muy bioaccesibles (solubles en fluidos humanos y disponibles para ser absorbidos por el cuerpo humano), también cuando se ingieren pueden ser absorbidos y dañar diferentes órganos (The University of Arizona, 2017).

Kim et al, (2011) reportaron una relación inversa entre el tamaño de partícula y la concentración de metales vestigiales en residuos mineros provenientes de Rand, California. Encontraron una mayor proporción de As, Cr, Cu, Pb y Zn en las partículas más finas de los residuos, que separaron por tamizado. Además, de la erosión eólica, en zonas lluviosas los jales se dispersan por escurrimientos superficiales (erosión hídrica) afectando zonas lejanas.

Cuando los jales contienen pirita en mayores concentraciones que carbonatos y arcillas básicas, el azufre se oxida y forma ácido sulfúrico que arrastra iones de muchos elementos incluyendo de los considerados potencialmente tóxicos. A esta solución se le denomina drenaje ácido. Para que ocurra la oxidación de los jales, éstos deben contener sulfuros metálicos reactivos, y estar en presencia de aire y agua o atmósfera húmeda; por lo que la oxidación se desarrolla lentamente después de que cesa la acumulación de jales en los depósitos y la porosidad de éstos permite la difusión del oxígeno atmosférico. Cuando hay suficientes minerales básicos (carbonatos, hidróxidos y aluminosilicatos), no se produce drenaje ácido y el pH es cercano al neutro (Romero, Armienta, Gutiérrez, & Villaseñor, 2008).

El drenaje ácido de mina (DAM) se caracteriza por valores bajos de pH y altas concentraciones de EPT disueltos que pueden convertirse en un problema ambiental severo ya que puede contaminar aguas superficiales, y subterráneas, suelos y sedimentos.

La mayoría de métodos usados para remediar el DAM son difíciles de implementar por: bajo rendimiento, imprecisiones de diseño, dificultades en la funcionalidad, altos costos, uso de sustancias químicas peligrosas, agotamiento de recursos naturales y/o generación de residuos adicionales.

Licores ácidos

La extracción de minerales genera diversos residuos de características diferentes, uno de ellos son los licores ácidos que tienen su origen en las operaciones asociadas con la producción de ácido sulfúrico a gran escala a partir del SO₂ que se produce durante los procesos de fundición del metal con valor (Jones, 1950). En el caso del Cu, se adicionó un proceso de recuperación de este metal de los polvos captados en las chimeneas de los hornos de fundición, que consiste en la lixiviación de los mismos, con ácido sulfúrico débil que no es comerciable por su contener agua y muchas impurezas.

1.4. Toxicología

Es bastante conocida la toxicidad del arsénico para el humano y como ya se mencionó, este elemento puede estar presente tanto en el aire, agua, suelo e incluso en los alimentos. Las principales vías de ingreso al organismo son la ingesta y la inhalación, aunque también puede ocurrir absorción por vía dérmica, pero en mucho menor medida. Una vez dentro del organismo el arsénico se distribuye a través del torrente sanguíneo.

La toxicidad del arsénico depende del tipo de compuesto. Los compuestos de arsénico orgánico son menos tóxicos que los inorgánicos. La intoxicación aguda y crónica con este elemento afecta a los sistemas respiratorio, gastrointestinal, cardiovascular, nervioso y hematopoyético. El arsénico es un carcinógeno y puede causar cáncer de pulmón, vejiga, hígado, riñón y piel. (Bissen & Frimmel, 2003)

La toxicidad del arsénico y sus compuestos reside en su capacidad de interrumpir procesos químicos básicos dentro del cuerpo ya que estos son fácilmente absorbidos a través de piel, pulmones y tracto gastrointestinal (Harkup, 2015).

1.4.1. Mecanismos de toxicidad

Los arsenitos y arseniatos interactúan de forma distinta con el cuerpo; los arseniatos (AsO_4^{3-}) son estructural y químicamente similares a los fosfatos (PO_4^{3-}) y el cuerpo es incapaz de distinguir entre los dos. Los fosfatos desempeñan muchos procesos vitales en biología, desde fortalecer los huesos hasta formar parte de la doble hélice del ADN. Estos compuestos también desarrollan procesos vitales dentro de las células, uno de los más importantes es la transferencia y almacenamiento de energía. En nuestro cuerpo la energía de la comida que ingerimos y el oxígeno que respiramos se transforma en adenosina trifosfato ATP. La transferencia de unidades de fosfato del ATP a otras moléculas las hace químicamente más reactivas, esto permite que las reacciones ocurran a temperaturas ligeramente más altas a las ambientales. Cuando los arseniatos sustituyen al fosfato del ATP, lo vuelve menos reactivo y, en consecuencia, las reacciones químicas se ralentizan o incluso pueden detenerse, causando la muerte del organismo envenenado (Harkup, 2015).

Los arsenitos (AsO_3^{3-}) son tóxicos por su afinidad al azufre. En el cuerpo, las reacciones químicas se llevan a cabo por proteínas llamadas enzimas, éstas son moléculas grandes hechas de cadenas de aminoácidos que se envuelven y moldean en formas precisas para realizar su función.

Las enzimas aceleran reacciones específicas entre compuestos llamados sustratos, para ello, la enzima altera el sustrato para que se realice la reacción y después el sustrato se disocia de la enzima para que esta pueda unirse a otro sustrato. Algunos aminoácidos que forman proteínas y enzimas contienen átomos de azufre en compuestos como el tiol (SH-), los cuales frecuentemente forman enlaces que mantienen la forma de las enzimas.

Los arsenitos se unen muy fuertemente a los átomos de azufre, lo que altera la forma de la enzima y detiene su funcionamiento. Una vez que ingresan los compuestos de arsénico en el torrente sanguíneo, pueden distribuirse y afectar cualquier enzima o proteína que

contenga azufre. Algunas de las enzimas afectadas por los arsenitos están involucradas en procesos de transporte de energía dentro de las células, por lo que cuando ocurre en un gran número se provoca la reducción de la energía celular, el fallo de los órganos y, posteriormente, la muerte (Harkup, 2015).

El tiempo de vida media del trióxido de arsénico en humanos es aproximadamente 10 horas. El cuerpo lo desecha sin cambios en la orina o metabolizado en algún compuesto orgánico; los compuestos metilados de arsénico tienen un tiempo de vida media de alrededor de 30 horas (Harkup, 2015).

1.4.2. Vías de ingreso

a. Inhalación

El arsénico en el aire se encuentra usualmente como partículas de As_2O_3 , parte del arsénico inhalado puede pasar al tracto gastrointestinal o bien puede pasar a los pulmones en donde ocurre la deposición de las partículas en la superficie de los pulmones y la absorción del arsénico.

Existen pocos estudios sobre la absorción de arsénico orgánico por inhalación. Sin embargo, DMA (ácido cacodílico $(CH_3)_2AsO_2H$) infundido en pulmones de ratas fue absorbido rápidamente y casi por completo (Stevens, y otros, 1977). Esto indica que muy probablemente los compuestos orgánicos del arsénico pueden ser eficientemente absorbidos por vía respiratoria (US Department of Health and Human Services, 2007).

b. Ingestión

Muchos estudios en humanos indican que los arseniatos y arsenitos son absorbidos eficientemente a través del tracto gastrointestinal, Más del 90% de una dosis ingerida de arsénico inorgánico disuelto ya sea As^V o As^{III} es absorbida en el tracto gastrointestinal en animales y humanos (Bettley, 1975; Charbonneau, Spencer, Bryce, & Sandi, 1978). La absorción de arsénico puede reducirse si se ingieren formas insolubles de arsénico. No existe información que sugiera una diferencia en la absorción de este elemento en el intestino de niños y adultos.

Estudios de biodisponibilidad indican que la absorción de arsénico de polvo o suelo es considerablemente menor que su absorción por ingestión de sales. La biodisponibilidad del arsénico del suelo también se reduce por la baja solubilidad e inaccesibilidad debido a la presencia de productos secundarios o matrices de compuestos insolubles (García Rodríguez, 2013).

El arsénico orgánico proveniente de pescados y mariscos también es fácilmente absorbido por el tracto digestivo, se estima que de estos alimentos se absorbe cerca del 80% tanto en humanos como en animales (Charbonneau, Spencer, Bryce, & Sandi, 1978; Marafante et al 1984). Con base en estudios de excreción urinaria en voluntarios, es evidente que tanto el MMA y DMA son eficientemente absorbidos (al menos 75-85%) por el tracto gastrointestinal. (Buchet et al. 1981; Marafante et al. 1987).

c. Absorción dérmica

La intoxicación por absorción dérmica es mucho menor que en el caso de inhalación o ingestión, una exposición crónica puede derivar en pigmentación de la piel, (hiperqueratosis). Aunque a través de la piel intacta la absorción de este elemento es reducida, se facilita con la irritación que la propia sustancia produce. El As como ya se mencionó es un agente carcinogénico humano (grupo 1), causante de tumores epidermoides en la piel (Ferrer, 2003).

1.5. Arsénico en el ambiente

1.5.1. Abundancia de arsénico

El As se presenta en forma natural en rocas sedimentarias, rocas volcánicas, y en sistemas de aguas termales, ya que su abundancia en el material parental, está estrechamente relacionada con la actividad tectónica, con los sistemas hidrotermales, y las condiciones geológicas que prevalecen en varias regiones de México y el mundo (Boyle, 1973). La erosión física y/o el intemperismo químico de las rocas convierte los sulfuros de arsénico, como la arsenopirita en trióxido de arsénico, el cual puede movilizarse como polvo en el aire o disuelto en lluvia, ríos o agua subterránea (Badal Kumar & Kazuo T., 2002).

El arsénico se encuentra en rocas, suelos, agua y en organismos vivos en concentraciones que van de partes por billón a partes por millón. El uso comercial y producción de compuestos de arsénico orgánico e inorgánico han incrementado las concentraciones locales de este elemento en el ambiente muy por encima de las concentraciones de fondo naturales. (National Academy of Sciences, 1977)

En México la NOM-127-SSA1-1994 establece límites máximos de concentración de arsénico en agua potable y la NOM-201-SSA1-2002 es equivalente para agua embotellada, mientras que la NOM-147-SEMARNAT/SSA1-2004 establece los límites de concentración del metaloide en suelos. En la Tabla 1 se resumen las concentraciones máximas de arsénico permitidas en agua, suelo, aire y alimentos de acuerdo a instituciones nacionales y de Estados Unidos; puede verse que las regulaciones mexicanas son menos estrictas en comparación con las estadounidenses.

Tabla 1 Concentración límite de arsénico según instituciones de México y EUA

Agua		Suelo*		Aire		Alimentos		
Potable	Envasada	uso agrícola residencial comercial	uso industrial	Ambiente	Lugar de trabajo	algodón (sin semilla)	algodón (semilla)	fruta (cítricos)
mg/L		mg/kg		mg/m ³		mg/kg		
0.05 ^a	0.025 ^c	22 ^e	260 ^e	0.01 ^f	0.01 ^h	0.7 ⁱ	0.9 ⁱ	0.35 ⁱ
0.01 ^b	0.01 ^d			0.002 ^g				

* Concentración de referencia total: masa del elemento químico regulado, expresada en mg, por unidad de masa del suelo en estudio, expresada en kg, base seca, por encima de la cual se considera existe riesgo de que se generen efectos adversos para la salud.

- a: 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. (SSA, 1994)
- b: EPA = Agencia de Protección del Medioambiente de EE. UU (EPA, 2004).
- c: NOM-201-SSA1-2002, Productos y servicios. Agua y hielo para consumo humano, envasados y a granel. Especificaciones sanitarias (SSA, 2015).
- d: FDA = Administración de Alimentos y Drogas de EE. UU (FDA, 2005).
- e: NOM-147-SEMARNAT/SSA1-2004, Que establece criterios para determinar las concentraciones de remediación de suelos contaminados por arsénico, bario, berilio, cadmio, cromo hexavalente, mercurio, níquel, plata, plomo, selenio, talio y/o vanadio (SEMARNAT, 2004).
- f: ACGIH = Conferencia Americana de Higienistas Industriales Gubernamentales (ACGIH, 2004).
- g: NIOSH = Instituto Nacional para la Seguridad y la Salud Ocupacional (NIOSH, 2004).
- h: OSHA = Administración de Seguridad y Salud Ocupacional de EE. UU (OSHA, 2005).
- i: EPA = Agencia de Protección del Medioambiente de EE. UU (EPA, 2005).

La Figura 3 muestra un diagrama con las principales fuentes naturales y antropogénicas de arsénico al ambiente, como puede observarse este elemento se acumula en el agua subterránea, así como en algunas plantas y animales con alta exposición a fuentes de agua en las que el arsénico se encuentra solubilizado o biodisponible.

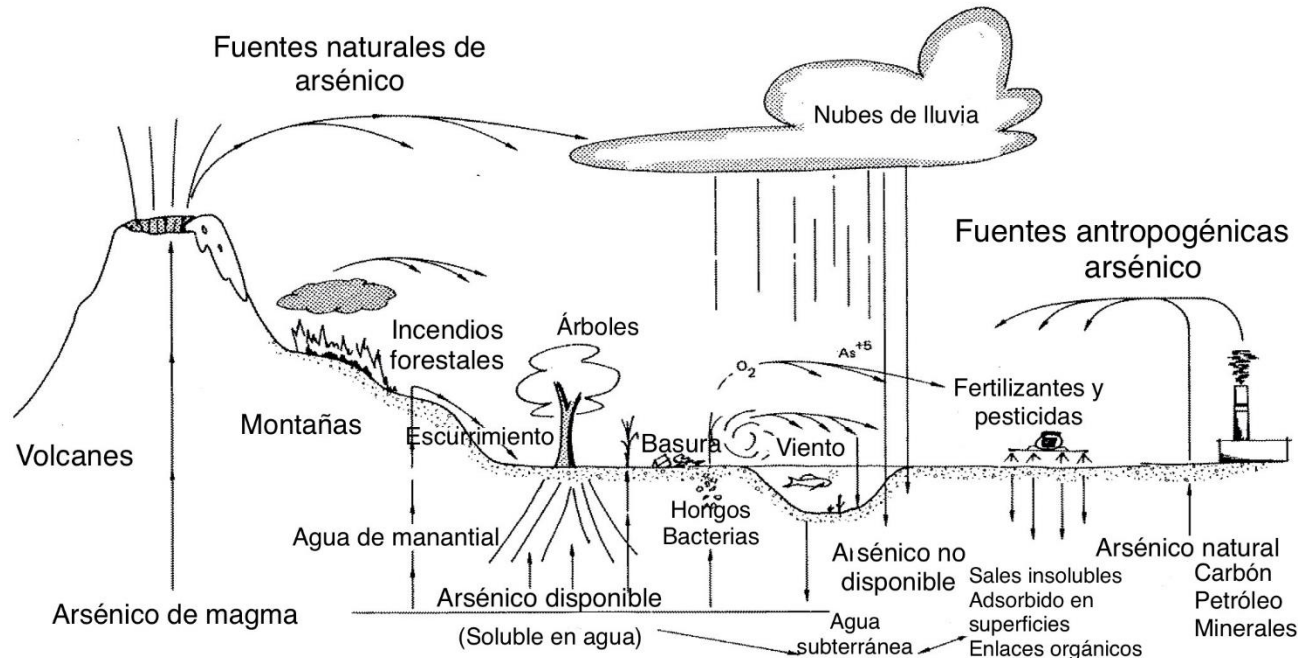


Figura 3 Transferencia ambiental del arsénico.
Modificado de (National Academy of Sciences, 1977)

a. Corteza terrestre y suelo

El arsénico está ampliamente distribuido en el mundo, ocupa el lugar 52 en abundancia en la corteza terrestre ya que ésta contiene aproximadamente 3.4 mg/kg en promedio (Nordberg et. al. 2007; Adriano et. al. 2004) aunque las cantidades y sus estados de oxidación varían en función de las condiciones redox y de pH que prevalecen en los diferentes sistemas naturales (suelos, agua y aire). Este elemento se encuentra en una gran variedad de minerales, la arsenopirita es por mucho el más común, los arseniats conforman el 60%, los arsenosulfuros y sulfosales 20% y el 20 % restante corresponde a arseniuros, arsenitos, óxidos y As elemental (Bissen & Frimmel, 2003; Roussel, Bril & Fernández, 2002; Nesbitt, 1997)

Las concentraciones naturales de arsénico en suelo son muy variables, los principales factores que influyen en la concentración de elementos en suelos son el material parental

(incluso más que el tipo de suelo) y las actividades humanas. Factores como el clima, los componentes inorgánicos y orgánicos de los suelos, así como el potencial redox también afectan la concentración de arsénico en los suelos (Mandal & Suzuki, 2002)

El arsénico puede encontrarse también en la materia orgánica del suelo, en cuyo caso, se libera conforme la materia orgánica se oxida y así queda disponible para ser absorbido por las plantas o para fijarse en cationes del suelo. (National Academy of Sciences, 1977)

b. Aire

Las principales rutas de dispersión del arsénico en la atmósfera son principalmente la erosión eólica de suelos, sedimentos y otros materiales finos ricos en As, y las emisiones volcánicas ya que los gases disueltos del magma contienen entre otros compuestos; vapor de agua, dióxido de carbono, monóxido de carbono, óxidos de azufre, hidrógeno, nitrógeno, flúor, cloro, boro y arsénico. Algunas actividades humanas como la fundición y la refinación pueden emitir este elemento en forma de vapor en concentraciones elevadas si no se cuenta con sistemas de control eficientes.

En el aire pueden encontrarse vestigios de arsénico. En áreas remotas lejos de contaminación industrial, la concentración de arsénico en aire generalmente es menor que $0.02 \mu\text{g}/\text{m}^3$, mientras que en áreas urbanas pueden variar de menos de 0.01 a $0.16 \mu\text{g}/\text{m}^3$ (National Academy of Sciences, 1977).

La fundición de metales no ferrosos, quema de carbón, petróleo y madera además del uso de plaguicidas arsenicales son las mayores contribuciones antropogénicas de contaminación de arsénico en el aire. La fundición de cobre y plomo generan emisiones de arsénico ya que la mayoría de los minerales que contienen estos metales en la naturaleza tienen también grandes cantidades de arsénico. (Badal Kumar & Kazuo T., 2002)

c. Agua

En aguas superficiales y subterráneas, el As proviene de la disolución y erosión de minerales que contienen a este elemento. En ambientes acuáticos las principales formas en que se presenta el arsénico son como arsenito (As^{III}) y arseniato (As^{V}). Las proporciones relativas de dichos estados de oxidación en un determinado ambiente

dependen de los procesos biológicos involucrados, así como de las condiciones fisicoquímicas locales que incluyen el potencial redox (Eh) y el pH. En aguas superficiales predominan las formas oxidadas (As^{V}) y en aguas subterráneas, en las cuales la concentración de oxígeno es limitada, las formas reducidas (As^{III}), o sus mezclas con el As^{V} son las predominantes.

En el océano generalmente el As^{III} se encuentra en mayor proporción que el As^{V} , debido a la reducción biológica que se lleva a cabo en el agua de mar, además, el contenido de arsénico en el agua es una pequeña fracción comparada con la cantidad de este elemento que llega al océano debido a que casi todo el arsénico precipita o se adsorbe en arcillas marinas, fosforita, y óxidos-hidróxidos de hierro y manganeso. (National Academy of Sciences, 1977).

Se ha asumido que el contenido de arsénico en aguas superficiales como el océano son atenuadas por mecanismos naturales como la adsorción en los sedimentos ya que siempre contienen un mayor contenido de arsénico que la fase acuosa. (National Academy of Sciences, 1977)

En condiciones naturales es notable el alto contenido de arsénico en aguas termales, así como concentraciones extremadamente altas en algunos depósitos de agua subterránea, debido a que las condiciones físicas y geoquímicas son favorables para la movilización y acumulación de este elemento, los acuíferos subterráneos suelen contaminarse por procesos geotérmicos que calientan el agua, lo que le da la capacidad para liberar arsénico de rocas por disolución oxidativa y/o reductiva aunque también existen ríos y lagos en los que la contaminación de As se atribuye a la actividad industrial (National Academy of Sciences, 1977; Smedley & Kinniburgh, 2002).

Debido a su conocida toxicidad, la presencia de As en cuerpos de agua utilizados para abastecer a la población representa una amenaza a la salud de millones de personas en todo el mundo, especialmente en lugares donde la principal fuente de agua proviene del subsuelo (Arpan & Biswajit, 2016).

La minería, la metalurgia y la agricultura contribuyen en forma importante al aumento de las concentraciones de arsénico en el ambiente, los acuíferos son los más afectados por

estas actividades (Adriano, Wenzel, Vangronsveld & Bolan, 2004; Cullen & Reimer, 1989). Sin embargo, en muchos sitios donde se ha detectado la presencia de arsénico en agua utilizada por la población, se ha descubierto que su presencia es natural. (National Academy of Sciences, 1977)

d. Plantas, animales y humanos

El arsénico es omnipresente en el reino botánico. Su concentración varía de menos de 0.01 a cerca de 5 ppm (base seca). La variación en el contenido de arsénico refleja probablemente diferencias entre especies de plantas y, a mayor escala, factores ambientales y edáficos en una región geográfica particular. Las plantas marinas, particularmente las algas, pueden tener concentraciones extremadamente altas de arsénico. (National Academy of Sciences, 1977).

El arsénico está presente también en todos los organismos vivos, las concentraciones más altas de arsénico en la biota se han encontrado en organismos marinos. Muchas especies de peces vertebrados contienen entre 1 y 10 mg /kg, los celenterados, algunos moluscos y crustáceos pueden contener concentraciones aún mayores, algunos peces del fondo marino, crustáceos y algas pueden contener más de 100 mg/kg (Lunde, 1973), los peces de agua dulce pueden contener cerca de 3 mg/kg aunque la mayoría contienen menos de 1 mg/kg, por este motivo la ingesta diaria de arsénico en humanos está muy relacionada con la cantidad de peces y mariscos en la dieta.

Los animales domésticos y humanos generalmente contienen menos de 0.3 mg/kg (base húmeda). El total de arsénico en el cuerpo humano varía entre 3 y 4 mg/kg y tiende a incrementarse con la edad, la mayoría de tejidos del cuerpo contienen menos de 0.3 mg/kg, en uñas cabello y dientes (en los que el arsénico se acumula) la concentración puede ser mayor (National Academy of Sciences, 1977). El contenido de arsénico en cabello ha servido como indicador en incidentes en los que se sospecha envenenamiento por arsénico, valores por encima de 3 mg/kg de cabello, indican un posible envenenamiento, aunque concentraciones mucho más altas se han informado en trabajadores expuestos a compuestos con arsénico que no presentan signos de envenenamiento (por ejemplo, trabajadores de plantas de procesamiento de cobre), (Sun, et al., 2015).

Casi todos los compuestos inorgánicos y orgánicos de arsénico no tienen olor ni sabor, esto dificulta identificar en la mayoría de los casos si se consume alimentos o bebidas contaminadas o si está presente este elemento en el aire. La mayoría de alimentos contiene menos de 0.25 mg/kg de As (Jelinek & Corneliussen, 1977), el consumo de arsénico de plantas está relacionado con la especie de planta y si fue tratada con insecticidas o herbicidas a base de arsénico, así como de la concentración soluble de este elemento en el suelo y su composición química. El tabaco contiene arsénico originado de insecticidas usados en los cultivos, principalmente arseniato de plomo.

1.5.2. Distribución natural y antropogénica

Entre los principales lugares del mundo afectados por contaminación de arsénico se encuentran los aluviones de varios estados de la India, algunas partes de Nepal, China, Mongolia, Myanmar, Tailandia, Taiwán, Vietnam, Camboya, Sri Lanka, Pakistán, Afganistán, Japón, Hungría, Ghana, México, Bolivia y Argentina, también existen reportes de concentración de arsénico sobre el límite seguro en suelos o agua en partes de Irán, Australia, Nueva Zelanda, Islandia, Brasil, Canadá, Estados Unidos y partes de la Unión Europea. (Cullen & Reimer, 1989; Arpan & Biswajit, 2016).

En la Figura 4 se muestran las regiones de México donde el arsénico es abundante, las cuales principalmente están ubicadas en las zonas centro y norte del país.



Figura 4 Distribución de arsénico en México (Domínguez Martínez, 2016)

En la Figura 5 están señaladas las zonas a nivel mundial más afectadas con As en aguas subterráneas (zonas rojas), así como problemas ambientales con este elemento relacionados con fuentes geotérmicas (puntos verdes) y actividades mineras (puntos rojos). Las áreas azules son lagos.

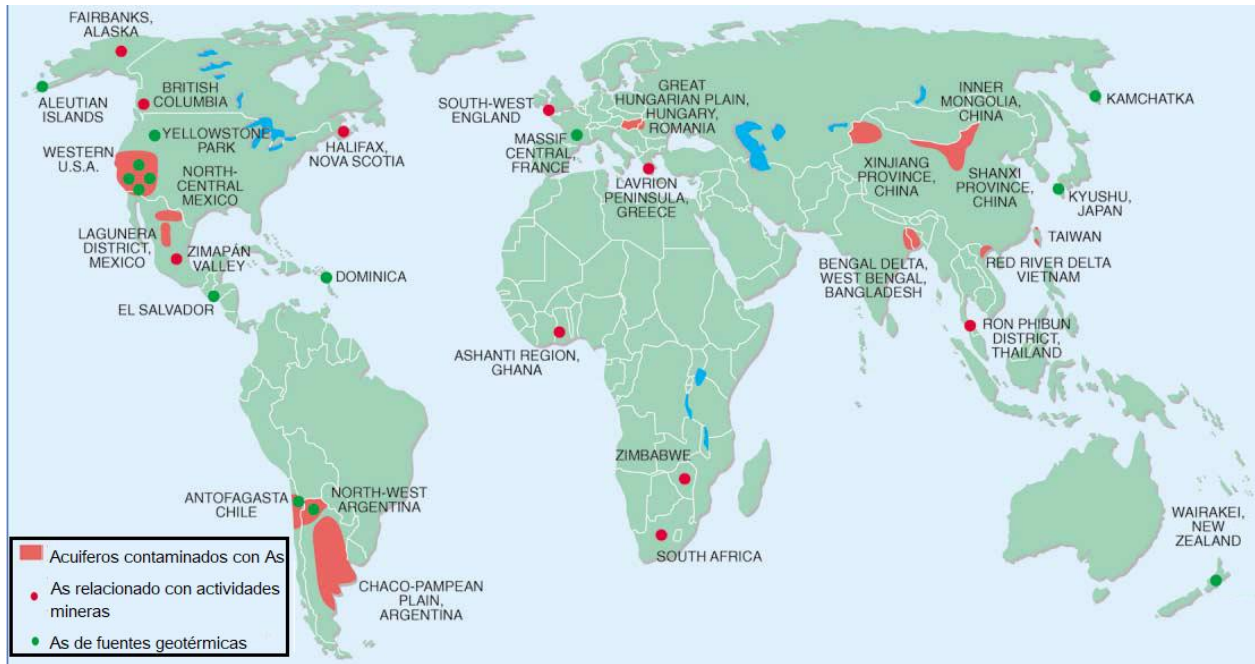


Figura 5 Distribución de problemas documentados de As
Modificado de (Smedley & Kinniburgh, 2002)

1.5.3. Control del arsénico en compartimentos naturales

Procesos de atenuación natural

Los procesos fisicoquímicos naturales actúan en armonía con las transformaciones biológicas para determinar el ciclo biogeoquímico del arsénico, este envuelve diversos procesos fisicoquímicos como la oxidación/reducción, precipitación/solubilización, y adsorción/desorción, así como mecanismos biológicos en los que procesos microbiológicos desempeñan un papel clave. (Chen, Shi, Wu & Zhu, 2016). Los procesos de atenuación natural son el resultado de la tendencia de los ecosistemas a recuperar su equilibrio natural una vez que se ha ocasionado una alteración de alguno o varios de los elementos de los medios abióticos y bióticos. Estos mecanismos, se llevan a cabo in situ bajo condiciones favorables, que actúan para transformar, reducir o inmovilizar la concentración de los contaminantes presentes en el ambiente, los mecanismos de

atenuación más conocidos son: los procesos de biodegradación, dilución, adsorción y estabilización química o biológica (Gutiérrez et al., 2008).

Para dilucidar el riesgo que representan los EPT's procedentes de los procesos de minería que son liberados al ambiente, es importante estudiar los mecanismos de atenuación natural. Los más conocidos ocurren cuando se cambian las condiciones de Eh y pH de los residuos de minería, de tal forma que se favorezca la formación de especies insolubles que precipiten, entre los que se encuentran los oxi-hidróxidos metálicos y los compuestos de baja solubilidad.

Entre los procesos típicos de atenuación que ocurren en los residuos de minería, están la oxidación y neutralización. Los residuos contienen minerales de sulfuros como la pirita, la galena, la esfalerita, etc., que cuando se oxidan liberan al ambiente especies como H^+ , SO_4^{2-} y EPT's. Sin embargo, los residuos mineros también contienen minerales con capacidad de neutralización, por ejemplo, los carbonatos (la calcita $CaCO_3$, la aragonita $CaCO_3$ y la dolomita $CaMg(CO_3)_2$) los cuales permiten formar especies de menor solubilidad (Lin 1997). En el caso de los aluminosilicatos de metales alcalinotérreos se pueden citar como ejemplos la microclina ($KAlSi_3O_8$) y la anortita ($CaAl_2Si_2O_8$), cuando estos minerales quedan expuestos al intemperismo se liberan los cationes básicos (K y Ca), y se transforman en otras arcillas (montmorillonita, illita, caolinita) que, a su vez, pueden adsorber EPT's (Romero, 2004).

La adsorción es otro proceso fisicoquímico de atenuación natural muy importante que permite retener iones con carga contraria a la de la superficie de los coloides, ya sea formando complejos de esfera externa, de esfera interna, coprecipitados, precipitados o que se absorban en el interior de la partícula. Por ejemplo, los óxi-hidróxidos de hierro coloidales presentan cargas superficiales positivas y pueden retener aniones como los arseniatos. Por lo tanto, la precipitación de minerales secundarios de Fe^{III} , como la schwertmanita ($Fe_8O_8(OH)_6(SO_4) \cdot nH_2O$), la goethita ($FeOOH$), la jarosita ($KFe_3(SO_4)_2(OH)_6$), la lepidocrita (β - $FeOOH$), y la ferrihidrita ($Fe(OH)_3$), contribuye a controlar la movilidad del arsénico y de otros EPT's, principalmente por procesos de adsorción (Roussel, Bril, & Fernandez, 2002; Goldberg, 2002; Mohan & Pittman, 2007;

Adra, Guillaume, Ona-Nguema, & Brest, 2016), incluso se ha informado que en presencia de materia orgánica se incrementa significativamente la adsorción de los arseniatos.

La precipitación de los arseniatos de calcio $\text{Ca}_3(\text{AsO}_4)_2$ y CaHAsO_4 también ha sido informada por Navarro et al. (2004) como un posible mecanismo de atenuación natural en ambientes alcalinos.

La precipitación de minerales secundarios en ambientes oxidantes y alcalinos como la anglesita (PbSO_4), la cerusita (PbCO_3), la hidrocerusita ($\text{Pb}(\text{CO}_3)_2(\text{OH})_2$), la beudantita ($\text{Pb}(\text{Fe}^{3+})_3(\text{AsO}_4)(\text{SO}_4)(\text{OH})_6$) y la escorodita ($\text{Fe}^{3+}\text{AsO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) conforman un control importante en la movilidad de los EPT's, que se liberan durante la oxidación de los minerales sulfurosos (Foster, Brown, Tingle, & Parks, 1998; Roussel, Bril, & Fernandez, 2002; Romero, Armienta, & González, 2007; Fujita, Taguchi, Kubo, Shibata, & Nakamura, 2009).

La reducción de arseniato a arsenito se lleva a cabo en la naturaleza principalmente por dos mecanismos; el primero se relaciona con la destoxificación de las células, los iones de arseniato entran en la célula mediante transportadores de fosfato, debido a su similitud estructural con los iones fosfato. Después de alcanzar el citoplasma, el As^{V} se reduce a As^{III} por una enzima antes de ser excretada de la célula. Este proceso de transformación seguido por la excreción del arsénico es muy común en seres vivos y ampliamente distribuido en las bacterias; el segundo proceso es conocido como reducción disimilativa. En este caso las células bacterianas ganan energía metabólica "respirando" arsénico, ya que utilizan As^{V} como aceptor de electrones. Estos procesos contribuyen a la solubilización del arsénico lo cual puede provocar la contaminación de los ambientes acuáticos.

La solubilidad del arsénico y su biodisponibilidad resultante están estrechamente relacionadas con su especiación (García Rodríguez, 2013). La reducción del arseniato a arsenito resulta en la solubilización de este elemento ya que esta última especie no presenta carga en ambientes naturales. Los arseniatos sí presentan cargas por lo que pueden ser aislados por coprecipitación con hierro férrico o azufre o por adsorción en

arcillas, calcita, materia orgánica o hidróxidos, en particular óxidos-hidróxidos de hierro (Shan, 2008).

En resumen, los principales fenómenos de atenuación natural para el arsénico en sitios afectados por residuos mineros son la adsorción sobre superficies de oxi-hidróxidos de hierro y la precipitación de los arseniatos asociados a metales, como los arseniatos de calcio y de plomo. Vaca et al. (2012; 2015) desarrollaron un modelo de adsorción/precipitación para predecir las condiciones donde prevalece la precipitación de los arseniatos de plomo o la adsorción del As sobre superficies de oxi-hidróxidos de hierro, y reportó que a partir de una relación molar muy baja de As^V/Fe^{III} (mayor a 0.02 a pH=7), el mecanismo de precipitación influye significativamente en la atenuación de As^V , y se convierte rápidamente en el proceso dominante sobre el mecanismo de adsorción. Cuando se incrementa el pH hasta 9.5 se observa un pequeño incremento en la región en la que predomina el proceso de adsorción, pero, en general, prevalece la precipitación (Domínguez Martínez, 2016).

Métodos de tratamiento de agua

La contaminación de agua con arsénico es un problema a nivel mundial por este motivo se han desarrollado diversas tecnologías de remediación de As en agua, pero la mayoría son costosas y su eficiencia depende de la concentración inicial, el estado de oxidación del As y el pH de la solución. Los principales métodos para remover arsénico incluyen la oxidación/precipitación, coagulación/coprecipitación, adsorción/intercambio de iones y la separación con membranas (Arpan & Biswajit, 2016). A continuación, se describen brevemente las ventajas y desventajas de estos métodos.

a. Adsorción

La remoción mediante adsorción e intercambio de iones puede realizarse con adsorbentes que se pueden regenerar, aunque algunos de los más conocidos y disponibles comercialmente como la alúmina activada necesitan reemplazarse después de regenerarse de 4 a 5 veces. La arena cubierta de hierro es un adsorbente barato que no requiere regenerarse, sirve para remover As^{III} y As^V pero produce desechos sólidos tóxicos. Otros adsorbentes más especializados incluyen resinas de intercambio iónico

que remueven iones específicos independientemente del pH, la desventaja es su alto costo y requerimientos avanzados de tecnología para operación y mantenimiento, además al rehabilitar la resina se crea un lodo residual y el As^{III} es más difícil de remover (Mohan & Pittman, 2007) en la Tabla 2 se resumen las ventajas y desventajas de algunos adsorbentes comerciales.

Hay informes de una gran variedad de materiales con capacidad de adsorción, desde el carbón activado y diversos residuos orgánicos hasta arcillas activadas con ácido (Goldberg, 2002; Komadel, 2016). Por ejemplo, Iliná et al. (2009) utilizaron materiales derivados de la cáscara de maracuyá como biosorbentes para iones de arsenito y arseniato presentes en aguas de la región Lagunera de Coahuila, México. Estos investigadores evaluaron la influencia de la temperatura y encontraron una mejor adsorción al aumentar de 20 a 25 °C y una disminución al llegar a 45°C, otro factor considerado en el estudio fue la presencia de iones, obtuvieron una menor retención al aumentar la presencia de sulfatos, cloruros y fosfatos, también encontraron que la biosorción de arseniato era más sensible a este cambio que la detectada para arsenito. Además, evaluaron el efecto de enriquecer el material con Fe^{III} con lo que obtuvieron en los materiales modificados una mayor capacidad de adsorción.

Adsorbente	Ventajas	Desventajas
Alúmina activada	Muy eficiente y puede regenerarse en el lugar para extender su vida útil.	La eficiencia es muy buena sólo a pH bajo y los arsenitos deben preoxidarse a arseniatos antes de la adsorción.
Resinas de intercambio iónico	La remoción de arsénico es independiente del pH y también puede regenerarse para extender su vida útil.	Los sulfatos, nitratos y otros sólidos pueden reducir la eficiencia de adsorción, y ésta debe ser monitoreada para prevenir la saturación del adsorbente.
Compuestos de hierro	Remoción más eficiente a costo más bajo que otros adsorbentes y además oxida los arsenitos a arseniatos.	La eficiencia es óptima a pH bajo y el adsorbente no se puede regenerar.
Polímeros orgánicos	Se puede optimizar la eficiencia por la composición del adsorbente y puede reabastecerse en el lugar.	El costo del adsorbente es mayor en comparación y otros contaminantes del agua como sólidos disueltos reducen la eficiencia.
Arcillas caoliníticas	Adsorbente de bajo costo disponible alrededor del mundo y puede regenerarse en el lugar para extender su vida útil.	Menos eficiente que otros adsorbentes y otros contaminantes pueden desactivar las arcillas.
Arena sílica	Bajo costo disponible en todo el mundo y puede regenerarse.	Menos eficiente que otros adsorbentes y otros contaminantes pueden desactivar las arcillas.

Tabla 2 Ventajas y desventajas de algunos adsorbentes comerciales
Traducido de (Haider Malik, Mehmood Khan, Mahmood, Nasreen & Ahmed Bhatti, 2009)

Asta et al. (2009), evaluaron la capacidad para adsorber arsénico en goetita y jarosita sintéticas, ambos minerales de óxidos de hierro, a condiciones altamente ácidas, encontraron que la adsorción disminuyó debido a la presencia de sulfatos (Tomioka, Hiroyoshi, Kubo, & Tsunekawa, 2007) los cuales compiten con los arseniatos por sitios activos de adsorción. Obtuvieron también mejores resultados al disminuir el pH debido a que la superficie de los óxidos de hierro se protona en medio ácido lo que incrementa la cantidad de sitios con carga positiva en la superficie, esto promueve la atracción de los aniones arseniato con lo que aumenta la cantidad de As adsorbido.

b. Coagulación precipitación- filtración

En la coagulación-precipitación se utilizan coagulantes que desestabilizan las partículas coloidales por neutralización de su carga, esto elimina la fuerza de repulsión que actúa entre ellas lo que da paso a la formación de aglomerados que eventualmente, cuando el peso del aglomerado supera la fuerza de flotación, precipitan debido a la fuerza de gravedad.

En este proceso las formas solubles del arsénico se transforman con coagulantes en sólidos insolubles que precipitan para después filtrar y separar el As de la disolución, este último paso es decisivo, tanto que la eficiencia en la remoción por coagulación-precipitación es de 30% sin filtrado, mientras que con filtros de 0.1-1 μ m se obtiene un 96% de efectividad. (Litter, Morgada & Bundschuh, 2010)

Una de las ventajas de la coagulación es la existencia de diversos coagulantes durables y disponibles fácilmente como el alumbre que además es efectivo en un amplio intervalo de pH, el problema de esta tecnología es la producción de lodos tóxicos; baja remoción con ciertos coagulantes, en algunos casos se requiere preoxidar el As^{III} y añadir un proceso de sedimentación y filtración (Mohan & Pittman, 2007)

c. Oxidación - precipitación

La oxidación y precipitación es una tecnología relativamente simple, entre sus ventajas se incluyen bajo costo de operación usando aire como oxidante y la remoción se puede realizar en el sitio, además se oxidan otras impurezas orgánicas e inorgánicas y el uso

de agentes químicos oxidantes elimina microbios y acelera el proceso que es en algunos casos muy lento con aire para fines prácticos. Como desventajas este proceso sirve principalmente para As^V y es necesario un control eficiente del pH durante la oxidación (Mohan & Pittman, 2007)

Gude et al. (2017) encontraron que el dióxido de manganeso (MnO_2) en filtros de arena oxida rápidamente el As^{III} en agua, pero la presencia de Fe^{II} y Mn^{II} redujeron la oxidación comparado con agua desmineralizada, en el mismo trabajo mencionan que para la remoción de As^{III} con Fe^{III} es indispensable oxidar el As.

d. . Remoción con membranas

Una membrana es una barrera semipermeable a través de la cual una fase líquida pasa relativamente rápido mientras que otras sustancias que contiene no pasan o lo hacen a una velocidad menor. Las características fisicoquímicas de los solutos o partículas como la carga eléctrica, peso molecular y el radio molecular en interacción con la carga superficial, hidrofobicidad y el tamaño de poro de las membranas, determinarán si la sustancia en la disolución acuosa es susceptible de traspasar la membrana (Calderón Mólgora, Quezada Jiménez, Segura Beltrán & Hernández Yañez, 2012).

Dentro de las técnicas con membranas se encuentra la nanofiltración que presenta una alta remoción de As, pero necesita acondicionamiento previo del agua a tratar además requiere de una inversión muy grande y el costo de operación es también muy alto, mismas desventajas que presenta la ósmosis inversa con la diferencia que esta última tecnología no produce residuos sólidos. Otra técnica con membranas es la electrodiálisis, capaz de remover además del As otros contaminantes a cambio de producir aguas residuales tóxicas. (Mohan & Pittman, 2007)

1.6. Descripción de la zona y estudios previos

1.6.1. Generalidades

El Complejo Minero Metalúrgico de “La Caridad” se ubica en el municipio de Nacoza de García, Sonora. La cabecera de este municipio se localiza en el paralelo $30^{\circ}23'$ de latitud norte y a $109^{\circ}41'$ de longitud al oeste del meridiano de Greenwich, a una altura de 1,040

metros sobre el nivel del mar. Colinda con los siguientes municipios: al norte con Agua Prieta, al este con Bavispe, al sureste con Bacerac, al sur con Villa Hidalgo y Cumpas, al oeste con Arizpe, y al noroeste con Bacohachi y Fronteras.

La superficie del municipio de Nacozari es de 3,069.52 kilómetros cuadrados, que representan el 1.66 % del total estatal y el 0.16 % de México. Esta mina es una de las principales productoras de cobre y molibdeno del país. Las reservas se estiman en un billón de toneladas con leyes promedio de 0.3% de cobre y 0.03% de molibdeno, y, en consecuencia, tiene una gran importancia económica a nivel local, regional y nacional.

El clima en el municipio de Nacozari de García es variado con una temperatura media anual de 17.8°C. En la cabecera del municipio el clima es cálido seco (BS1hw), con una temperatura media máxima mensual de 27°C en verano (julio y agosto), y una media mínima mensual de 10.9°C en los meses de diciembre a febrero. El régimen de lluvias se presenta en los meses de agosto a septiembre, con una precipitación media anual de 516.7 milímetros (Gutiérrez Ruiz, y otros, 2008).

1.6.2. Estudios previos sobre control de As en polvos y soluciones residuales

Gutiérrez Ruiz, et al. (2008), desarrollaron un estudio integral del manejo de polvos y efluentes en la planta de Cananea. El estudio se dividió en dos fases, la primera enfocada en determinar el método más conveniente para remover As a gran escala del ácido residual del proceso el cual contenía más de 7,000 mg As/L. Para ello, compararon la eficiencia de remoción mediante la precipitación de As con hierro y la adsorción de As en muestras de jal fresco y jal oxidado además de una muestra de un terrero rico en Mn^{IV} que se probaron en experimentos por lotes. Estos investigadores, determinaron que la sorción presenta ventajas para remover As, ya que con la precipitación lograron remover 52% del As de la solución ácida (8580 mg As /L) hasta un pH =2, arriba de este pH la remoción aumentó hasta un 66% pero se presentó una pérdida de hasta 22% del cobre en disolución. El Cu es el producto principal y cualquier proceso debe evitar que se pierda, ya que representa pérdidas económicas para la empresa. Una vez determinada la adsorción como el método más conveniente, la segunda fase se enfocó en determinar el mejor material adsorbente.

Se identificó en la presa de jales antigua del complejo minero-metalúrgico "la Caridad" un residuo con alto contenido de jarosita y óxidos e hidróxidos de hierro que tiene una alta capacidad de retención de As pentavalente. Cabe mencionar que el As presente en el ácido es una mezcla de As trivalente y pentavalente por lo que requiere de un proceso de oxidación para que pueda removerse por adsorción. Bajo las condiciones de sorción establecidas en medio ácido, no se retuvo Cu, por el contrario, se lograba la liberación del Cu que contienen los jales oxidados.

Por otra parte, compararon la retención de un terrero en experimentos por lotes y en columnas, la retención fue de poco menos de la mitad en los experimentos en columnas (471 mg As/Kg) que en los experimentos por lotes (1106 mg As/Kg), aunque al aumentar el tiempo de contacto del jal con el ácido en la columna de dos a seis horas también aumentó la retención hasta 607.6 mg/Kg.

En un experimento con ácido residual a pH 3 obtuvieron una disminución del 7.4% en la concentración de As que representa una capacidad de retención de 18000 mg de As por kg de jal, aunque a ese pH posiblemente se presenta, además de la sorción, una precipitación de As que contribuye a la disminución de la concentración de este elemento en el ácido.

De los materiales probados como adsorbentes, los jales oxidados retuvieron más As (51.6%) en comparación al jal fresco (13.1%) mientras que el terrero retuvo solo el 4.9 % de As de una solución estándar con 500 mg As/L.

En estos experimentos se midió también la concentración de Cu y se corroboró que no se retiene este elemento bajo las condiciones establecidas. Nuevamente se confirmó que el jal oxidado presentaba la mayor capacidad de sorción de As por kg (ver Tabla 3).

Probaron también materiales para oxidar el As a su forma pentavalente, encontraron que con dióxido de manganeso en una relación molar As-Mn 1:2, todo el As en el ácido residual se oxida en 15 minutos, para relaciones menores el tiempo para oxidar completamente el As del ácido se incrementa (Gutierrez Ruiz, y otros, 2012). Robledo (2016) utilizó el mismo jal para retener As en diferentes relaciones adsorbente/disolución de As a pH=2, para ello realizó pruebas con relaciones 1:2, 1:5, 1:10 y 1:20 utilizando

soluciones estándar de arsénico, encontró que con la relación 1:20 jal-disolución As se obtiene una mejor retención en experimentos por lotes.

Tabla 3 Resumen experimentos previos de retención de As

Adsorbente	Disolución As	[As] _i (mg/L)	[As] _f (mg/L)	Retención (mg/kg)	Adsorbente	Disolución As	[As] _i (mg/L)	[As] _f (mg/L)	Retención (mg/kg)
Terrero fresco	estándar de As (III)	5	4.44	11.2	Jal fresco	estándar de As (V)	5	0	100
		50	36.85	263			50	32.9	342
		500	465.5	690			500	434.5	1310
	estándar de As (V)	5	0	100	Jal oxidado	estándar de As (III)	5	n/d	n/d
		50	28.8	424			50	n/d	n/d
		500	468	640			500	477.5	450
Jal fresco	estándar de As (III)	5	4.53	9.4	Jal oxidado	estándar de As (V)	5	0	100
		50	45.65	87			50	0.5	990
		500	500	0			500	242	5160
	estándar de As (V)	5	0	100	Jal fresco 2	estándar de As (V)	50	0	1000
		50	20.55	589			50	20	600
		500	463	740			50	10	800
Jal oxidado	estándar de As (III)	5	5	0	Jal oxidado 2	estándar de As (V)	500	375	2500
		50	45	100			500	50	9000
		500	500	0			500	0	10000
	estándar de As (V)	5	0	100	Terrero fresco	estándar de As (V)	50	25	500
		50	0.3	994			50	20	600
		500	201.5	5970			50	18	640
Terrero fresco	estándar de As (III)	5	3.975	20.5	Jal oxidado 2	Solución ácida 37.8% As (V)	12177	11277	18000
		50	40.85	183				12014.5	3250
		500	491.5	170				11702	9500
	estándar de As (V)	5	0	100	Jal fresco 2			12150	540
		50	15.05	699				12154.5	450
		500	475.5	490				12169.5	150
Jal fresco	estándar de As (III)	5	4.8	4	Terrero fresco	12109	1360		
		50	48.6	28		12127.5	990		
		500	484	320		12177	0		

Datos tomados de (Gutiérrez Ruiz, et al., 2008; 2012)

2. Metodología

2.1. Equipos, materiales y muestras de jales utilizadas

2.1.1. Equipos

Absorción atómica (AA) Varian SpectrAA-110

ICP-OES Agilent Technologies 5100

Horno de secado J. M. Ortiz

Lixiviador Axial Fisher Scientific

Agitador orbital Heidolph Unimax 2010

Nanopure Barnstead, modelo D4741

pHmeter Beckman Φ 720

Conductímetro Corning 441

Balanza Sartorius Research, modelo 1416-MP8

Balanza analítica OHAUS DISCOVERY

Pistola portátil de FRX XOLYMPUS DELTA

Equipo para difracción de Rayos X Olympus, Terra 476

Equipo carga de punto cero, Zetameter 3.0 tipo GT2

Microscopio Electrónico de Barrido HITACHI TM-1000

Horno de digestiones ETHOS EASY

2.1.2. Materiales y reactivos

Ácido sulfúrico (H_2SO_4), J.T. Baker, 97.9%

Hidróxido de sodio (NaOH), J. T. Baker, 98.8%

Agua desionizada con resistividad de 16 $\text{M}\Omega\text{-cm}$

Arseniato dibásico de sodio heptahidratado $\text{Na}_2\text{HAsO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ Sigma, 99.7%

Sulfato de cobre pentahidratado, $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, J. T. Baker, 99.6 %

Dióxido de Manganeso, (MnO_2), Reasol, Técnico

Nitrógeno UAP Praxair, 99.99%

Acetileno Praxair, 99.6 %

Óxido Nitroso (N_2O) Praxair, > 99%

Tamices de aperturas 0.05, 0.032, 0.02 y 0.02 mm

Matraces volumétricos 1 L, 500 mL, 100 mL, 18 mL

Recipientes de plástico con contratapa 1 L, 500 mL, 120 mL, 60 mL

Pipetas volumétricas 100 mL, 25 mL

Probeta 1 L, 100 mL

Micropipeta automática 1 mL, 5 mL

2.1.3. Descripción de las muestras

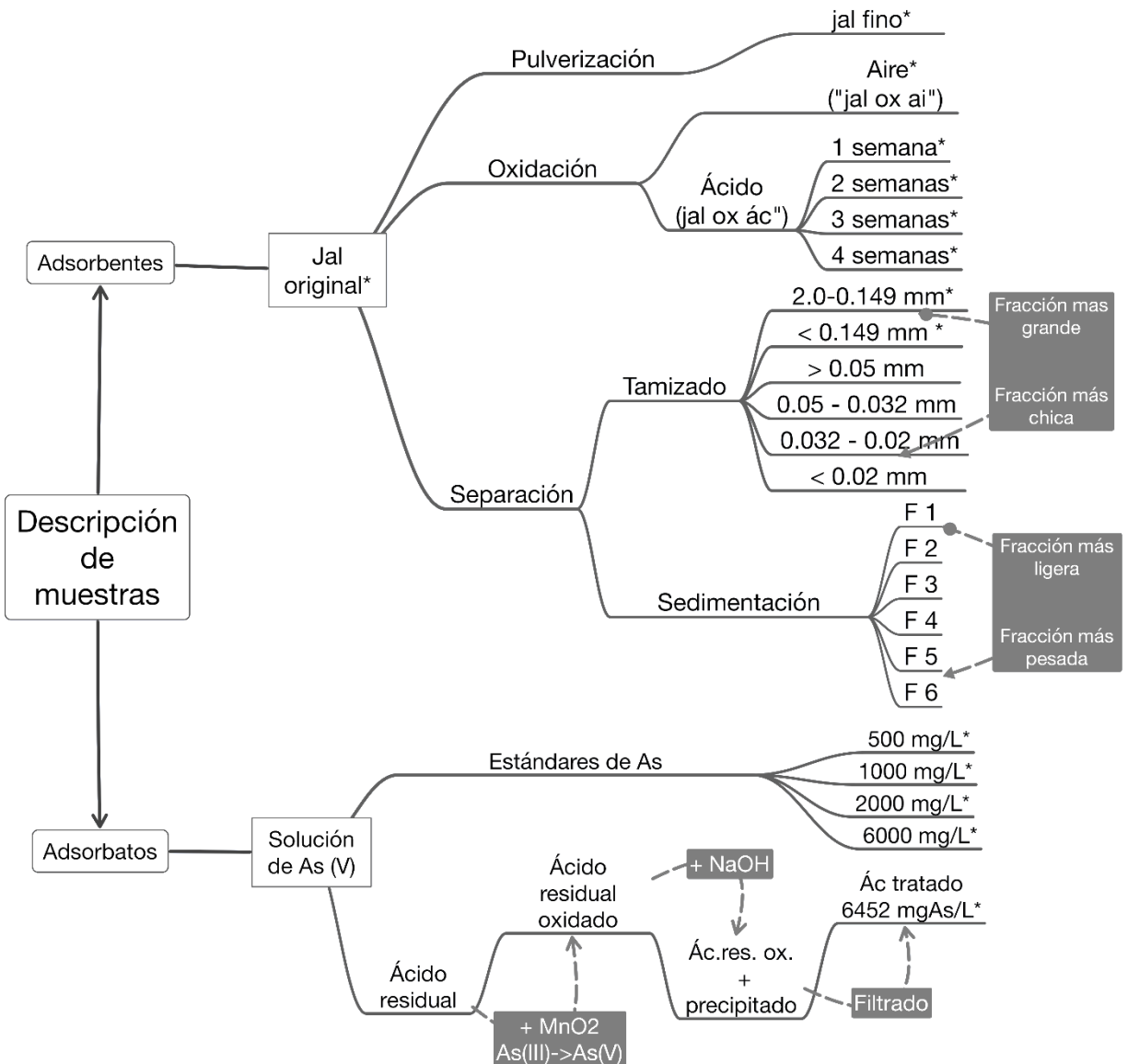
Se tomaron muestras de los jales oxidados (en adelante “jal original”) que habían estado cubiertos con suelo y otros materiales y se prepararon dos muestras de este mismo jal las cuales se sujetaron a condiciones oxidantes para con el fin de aumentar su capacidad de sorción. En un caso la muestra se sometió a aireación durante dos semanas (“jal ox ai”), y la segunda se puso en contacto con el ácido sulfúrico residual (“jal ox ác”) que se consideró como un agente oxidante disponible en la zona que no incrementaría considerablemente el costo de operación en un proceso a gran escala.

Adicionalmente, para determinar la influencia del tamaño de partícula en la retención de As, el jal original se separó mediante tamizado y sedimentación para obtener 4 fracciones de diferente tamaño y composición (ver sección 2.4).

Por otro lado, para los experimentos de retención se utilizaron estándares de As^V de diferentes concentraciones y una muestra del ácido residual que fue tratada para oxidar el As^{III} con MnO_2 y elevar su pH con NaOH.

Las muestras de adsorbentes y adsorbatos se resumen en la Figura 6. Se seleccionaron las muestras tamizadas más grandes debido a que no se observó una diferencia significativa en la composición respecto a las partículas más finas y con el propósito de que el experimento sea escalable ya que separar el jal en fracciones más finas es más complicado, se incluyeron muestras de jal pulverizadas en los experimentos de retención como representativa de las partículas más finas.

No se realizaron experimentos de retención con las fracciones de jal separadas por sedimentación debido a que las fracciones con mayor concentración de hierro representaban un porcentaje mínimo respecto al total del jal.



*Adsorbentes y adsorbatos utilizados en los experimentos de retención

Figura 6 Descripción de muestras experimentales

2.2. Caracterización del jal original

Para determinar pH y conductividad del jal estudiado se siguió el método para medir pH de suelos y residuos de la agencia de protección ambiental de los Estados Unidos (EPA por sus siglas en inglés). Se pesaron por duplicado 20 g de jal en un frasco de 50 mL, se añadieron 20 mL de agua desionizada, con el vaso cubierto se agitó en Agitador orbital Heidolph Unimax 2010 por 5 minutos y se dejó en reposo 15 minutos para sedimentar las

partículas suspendidas, luego de los cuales se midió pH y conductividad con pHmeter Beckman Φ 720 (United States Environmental Protection Agency, 2005).

2.2.1. Composición elemental

Se pesaron 10 g de jal en balanza Sartorius Research, modelo 1416-MP8, la muestra se pulverizó y tamizó a través de una malla # 100 (0.149 mm de apertura). Se colocó aproximadamente 1 g de muestra en celdas de análisis (Figura 7) para ser examinada con una pistola portátil de FRX, marca XOLYMPUS DELTA. Como controles se utilizaron dos materiales de referencia (NIST2710a, NIST2711a) y un blanco de dióxido de silicio (SiO_2). La composición se determinó en modo geoquímica y modo suelos, con el primero se obtienen resultados en porcentaje masa y sirve para determinar con mejor precisión los metales en mayor proporción mientras que con el modo suelos se obtienen los resultados en mg/kg y es mejor para obtener la composición de los metales vestigiales.



Figura 7 Celdas de análisis para FRX

2.2.2. Composición mineral

Se pulverizó y tamizó a través de malla #100 aproximadamente 5 g de jal previamente cuarteado y homogeneizado. Para el análisis se utilizó menos de 1 g de muestra y se realizó en el instituto de geología de la UNAM con Equipo para difracción de Rayos X Olympus, Terra 476, se realizaron 30 exposiciones para disminuir las interferencias en el difractograma. En los resultados se señalan los picos característicos de los minerales identificados de interés para el estudio.

2.2.3. Digestión total

Se realizó la digestión total del jal para su análisis por ICP-OES mediante dos experimentos (a y b) por triplicado, para cada experimento se pesaron 0.05 g de jal en balanza OHAUS DISCOVERY a los que se añadió 1.5 mL de HNO_3 , 2 mL de HF y 3 mL

de HClO₄. En la serie a el jal se dejó en predigestión con los 3 ácidos (nitrógeno, perclórico y fluorhídrico) y al día siguiente se metieron los experimentos al horno de digestión por microondas, en la serie b se dejó el jal en predigestión con ácido nítrico y al día siguiente se adicionaron los dos ácidos restantes en la misma proporción que en el primer experimento y se introdujeron a digestión por microondas para después ser analizados por (ICP-OES).

2.2.4. Granulometría

Se determinó la textura del jal por tamizado. Para ello se pesaron 100 g de jal previamente cuarteado y homogeneizado en Balanza Sartorius Research modelo 1416-MP8, se colocó la masa de jal pesada sobre 7 tamices apilados de menor a mayor tamaño con apertura de malla de 0.5, 0.25, 0.125, 0.063, 0.05, 0.032 y 0.02 mm, se agitaron los tamices manualmente por 1 hora y se pesó la cantidad total de jal sobre cada tamiz para determinar la textura del jal de acuerdo a la clasificación del departamento de agricultura de los Estados Unidos (United States Department of Agriculture, 1987) (Tabla 4).

Tabla 4 Clasificación de suelos por tamaño de partículas (USDA)

Clasificación	diámetro (mm)
Arena muy gruesa	2.0-1.0
Arena gruesa	1.0-0.5
Arena media	0.5-.25
Arena fina	0.25-0.10
Arena muy fina	0.10-0.05
Limo	0.05-0.002
Arcilla	0.002

Además, se analizaron las fracciones separadas del jal por FRX y microscopio electrónico de barrido (MEB) con el fin de identificar variaciones en la composición del jal debido al tamaño de partícula. Las muestras para FRX se prepararon y midieron de manera similar a la realizada para determinar la composición elemental del jal (sección 2.2.1) mientras que para el análisis por MEB se colocó en un portaobjetos con cinta de doble capa, menos de un gramo de muestra previamente triturada en un mortero de ágata, se tomaron de 10 a 15 imágenes por muestra con microscopio HITACHI modelo TM-1000, en los resultados

se muestran dos imágenes de las partículas analizadas con mayor cantidad de hierro y dos imágenes de las partículas con menor cantidad de hierro .

2.2.5. Metales solubles del jal

Se evaluaron cuatro condiciones de extracción de metales utilizando 20 g de jal y 100 mL de dos soluciones lixiviantes distintas las cuales fueron sometidas a dos condiciones, con y sin agitación. Las soluciones lixiviantes fueron una ligeramente ácida preparada con H₂O y HNO₃ hasta tener un pH de 5.7 y la segunda consistió en H₂SO₄ concentración 2M (similar a la del ácido residual) preparada con ácido sulfúrico concentrado (98%). Los experimentos con agitación se mantuvieron por una semana en agitador magnético drager mientras que los experimentos restantes permanecieron en reposo durante el mismo lapso, luego del cual se separó el lixiviado por filtración con una membrana de nitrocelulosa de 0.45 µm. Para el análisis por ICP-OES se realizaron diluciones.

2.2.6. Solubilidad del Cu en el jal original a diferentes pH

Se extrajo Cu del jal con agua desionizada y soluciones a pH 1, 2, y 4 acidificadas con H₂SO₄ concentrado. Se tomaron 100 mL de cada solución con una pipeta volumétrica y se mezclaron en recipientes de plástico de 120 mL con 5 g de jal pesados en Balanza Sartorius Research, modelo 1416-MP8, se mantuvieron en agitación en el equipo Lixiviador Axial Fisher Scientific durante 20 horas en total y se midió pH y conductividad luego de 18, 19.5 y 20 horas con el fin de detener el experimento en el punto de equilibrio al notar poca variación en los parámetros. Se filtraron los experimentos con membranas de nitrocelulosa de 0.45 µm y se prepararon diluciones para medir el Cu en solución por absorción atómica (AA) en Varian SpectrAA-110.

2.2.7. Punto de carga cero

Se prepararon 6 disoluciones con 0.5 g de jal pesados en balanza analítica OHAUS DISCOVERY y 50 mL medidos con pipeta volumétrica de soluciones a pH 2, 3, 4, 5, 6 y 7 preparadas con agua desionizada ajustadas con H₂SO₄ y NaOH. Se analizó cada muestra por triplicado en el equipo Zetameter 3.0 tipo GT2 ubicado en el laboratorio 104 del edificio de posgrado de la facultad de química. Este equipo aplica un campo eléctrico controlado con un par de electrodos inmersos en una disolución con un pH

predeterminado la cual se coloca en una celda en la que pueden observarse las partículas suspendidas y la velocidad con la que se desplazan, para operar el equipo se observa visualmente las partículas en suspensión que se mueven debido a la diferencia de potencial, la celda tiene un intervalo marcado en el cual se da una señal al equipo con un botón para marcar el tiempo que tarda en atravesarlo una partícula suspendida, con estas variables el equipo calcula el potencial zeta. En una gráfica de pH contra potencial zeta el punto de carga cero es la intersección en el eje x.

2.3. Tratamiento del jal para preparación de muestras especiales

2.3.1. Oxidación con aire

Con el fin de aumentar la presencia de óxidos de hierro (III) en el jal y mejorar su capacidad para adsorber As, se sometió a dos procesos de oxidación diferentes, oxidación en medio ácido con ácido residual y oxidación en medio acuoso con aire.



Figura 8 Oxidación del jal con aire

Para la oxidación con aire se introdujeron 100 g de jal en un embudo de separación con 300 mL de agua desionizada, al cual se le adaptó una manguera en la parte inferior conectada a un filtro de hidrocarburos para suministrar un flujo de aire constante ajustado para evitar la sedimentación del jal en la parte inferior del embudo, pero no tan alto para evitar pérdidas de jal por proyecciones (ver Figura 8); el sistema se mantuvo durante 2 semanas, al finalizar se filtró y se secó a temperatura ambiente para ser utilizado en experimentos de sorción. La muestra de jal oxidado en aire se analizó por FRX.

2.3.2. Oxidación en medio ácido

Por otro lado, se realizó una oxidación del jal en medio ácido, este método conocido también como activación ácida es usado tradicionalmente en arcillas, típicamente bentonitas mezcladas con ácido clorhídrico o sulfúrico, para obtener materiales parcialmente disueltos con propiedades superficiales mejoradas, listos para ser usado en nuevas aplicaciones (Komadel, 2016).

La oxidación en medio ácido se realizó en 4 frascos de nalgene de 250 mL con 50 g de jal y 100 mL de ácido residual (ver Figura 9) cada frasco se dejó en reposo durante 1, 2, 3 y 4 semanas respectivamente para después filtrar y secar a temperatura ambiente para su posterior uso en experimentos de retención de As. Las muestras de jal oxidado en medio ácido (jal-ox-ac-1,2,3,4) fueron analizadas por FRX.



Figura 9 Oxidación del jal con ácido residual

2.4. Fraccionamiento de las partículas del jal

Para observar el efecto del tamaño de partícula y de la composición del jal en la retención de arsénico, se separó este utilizando dos métodos diferentes. Los métodos empleados fueron tamizado y sedimentación.

Se realizó un análisis de las fracciones separadas del jal por FRX con el fin de verificar la homogeneidad de las muestras de jal separadas y al mismo tiempo obtener una estimación de su composición elemental, se analizaron las muestras de jal separadas por sedimentación y tamizado en un microscopio electrónico de barrido MEB.

Las muestras para FRX se prepararon y midieron de manera similar a la realizada para determinar la composición elemental del jal (ver sección 2.2.1) mientras que para el análisis por MEB se prepararon y tomaron las imágenes de manera similar a lo realizado con los experimentos de granulometría (ver sección 2.2.4).

2.4.1. Sedimentación

La sedimentación es un método simple que se basa en propiedades físicas como densidad y tamaño de partícula para la separación de una mezcla de sólidos, generalmente se hace uso de hexametáfosfato de sodio como dispersante para evitar la formación de agregados de partículas, como el jal fue disgregado previamente y se mantuvo en agitación se prescindió del uso de dispersante.

Se separaron 100 g de jal pesados en Balanza Sartorius Research, modelo 1416-MP8 y 200 mL de agua desionizada medida en una probeta de 1 L colocados en un embudo de separación de 500 mL al que se adaptó en la parte inferior una manguera con un flujo de aire suficiente para agitar toda la muestra. Posteriormente, el flujo de aire se redujo gradualmente para permitir la sedimentación de las partículas más pesadas en la parte inferior hasta detenerse por completo al cabo de dos días. Se retiró cuidadosamente el lixiviado para evitar mezclar las fracciones y se dejó secar a temperatura ambiente durante dos días. Se separó el jal en 6 fracciones elegidas arbitrariamente de acuerdo a su posición en el embudo retirando con una espátula cada capa de jal separada. Se obtuvo la composición de Cu y As del lixiviado por AA.

Las muestras separadas se analizaron por fluorescencia de rayos X y microscopio electrónico de barrido. El análisis de FRX se realizó en modo suelos (ppm) y geoquímica (%m/m) se seleccionaron 3 puntos que abarcaran la mayor parte de la celda de análisis. Los resultados se trataron estadísticamente, para las gráficas se utilizan los promedios de las 3 lecturas de cada muestra.

2.4.2. Tamizado

Se separó el jal mediante tamizado para ello se utilizaron dos tamices de malla #10 y #100 y se obtuvieron dos fracciones una con tamaño de partícula de 2.0 a 0.149 mm y la otra con partículas menores que 0.149 mm, se incluyeron dos muestras sin separar para comparar la retención de As, una muestra de jal sin modificar y una muestra de jal “fino” la cual fue pulverizada con un mortero de porcelana (menor tamaño de partícula) las fracciones obtenidas fueron analizadas por FRX y MEB.

2.5. Caracterización del ácido residual

Se determinó la concentración de Cu, As y H_2SO_4 de un licor ácido residual obtenido en 2017 proveniente de la planta de ácido sulfúrico resultado de un proceso de extracción de cobre, la concentración de H_2SO_4 se comparó con una muestra de ácido residual de la misma planta obtenida en 2010.

2.5.1. Concentración de H_2SO_4

Se preparó una dilución de ácido residual 2017 tomando 1 mL de muestra con una micropipeta aforado en un matraz volumétrico de 1 L. Se tomó con una pipeta volumétrica 25 mL de la dilución para titular con NaOH 0.0964 M estandarizada con biftalato de potasio.

Adicionalmente se preparó de manera similar una dilución de un ácido residual obtenido en 2010 proveniente del mismo proceso con 7 mL aforados en 1 L, se tomaron 25 mL para titular con NaOH 0.098 M estandarizada también con biftalato de potasio.

La curva potenciométrica se midió con pHmeter Beckman Φ 720 adicionando lentamente NaOH con una bureta de 50 mL hasta alcanzar un $pH > 7$ (pasando el punto de equilibrio).

2.5.2. Concentración de As y Cu

Se midió la concentración de arsénico y cobre en el ácido residual mediante absorción atómica. Para la medición de As se usó una lámpara con longitud de onda de 193.7 nm, un ancho de banda de 0.5 nm, y una corriente de 10 mA. Como oxidante se usó una mezcla de aire y óxido nitroso, el combustible empleado fue acetileno. Se realizó una

curva de calibración para el equipo a partir de diluciones de un estándar de As preparado con $\text{Na}_2\text{HAsO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ con concentraciones de 3, 5, 10, 20, 30, 40, 50, 70 y 100 mg/L. Se prepararon dos diluciones del ácido residual con agua desionizada tomando 1 mL aforado a 100 y 250 mL.

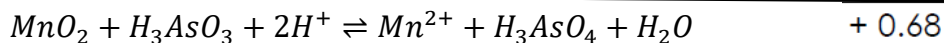
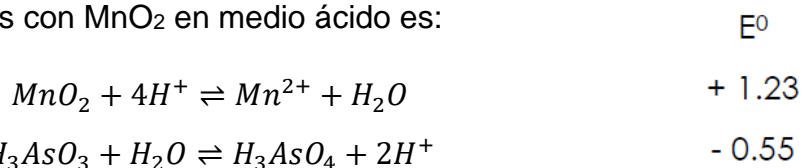
La medición de Cu por absorción atómica se realizó con una lámpara cuya longitud de onda se ajustó a 327.4 nm con un ancho de banda de 0.2 nm, la corriente de la lámpara fue de 4 mA. El oxidante usado fue aire y el combustible acetileno. Las concentraciones de la curva de calibración fueron 1, 3, 5, 10, 15, 20 y 25 mg/L y se prepararon a partir de un concentrado analítico de 1000 mg/L de Cu. Para el análisis se diluyó 0.05 mL del ácido residual en 100 mL de agua desionizada.

2.6. Tratamiento del ácido residual

2.6.1. Oxidación del As^{III} con MnO_2

Debido a su bajo pH y alto contenido de As^{III} , es necesario realizar un tratamiento al ácido residual antes de remover el arsénico por adsorción, para elevar su pH hasta un valor en el que el As tenga carga y oxidar el As a la especie que presenta mejor adsorción (As^{V}). Se oxidó el As del ácido residual con MnO_2 (s) en una relación molar As: Mn 1:1.5 durante una hora con agitación continua, se consideró la concentración total de As en el ácido residual (As^{V} y As^{III}) medida por absorción atómica con el fin de añadir un exceso de Mn para acelerar y asegurar la completa oxidación.

La oxidación de As con MnO_2 en medio ácido es:



El potencial de celda positivo indica una reacción termodinámicamente espontánea.

Se dejó sin agitar la mezcla por un día para después filtrar al vacío el exceso de MnO_2 con un embudo Buchner y papel filtro de celulosa #5 en un matraz Kitasato de 1L, se cambió el papel después de filtrar aproximadamente la mitad del volumen de ácido oxidado (ver Figura 10).



Figura 10 Oxidación con MnO_2 y filtrado del ácido residual

2.6.2. Ajuste de pH para retención

Una vez oxidado, se elevó el pH del ácido residual con $NaOH_{(s)}$ que se añadió hasta obtener un $pH=2.1 \pm 0.1$ medido con pH meter Beckman para usarlo posteriormente en los experimentos de retención

2.7. Experimentos de retención de As

Se realizaron experimentos de retención por lotes en frascos de nalgene de 120 mL con contratapa, como soluciones de As se utilizaron estándares de diferentes concentraciones y ácido residual tratado, como adsorbente, se utilizó el jal y algunas modificaciones de éste. El pH de los experimentos se ajustó a 2.1 ± 0.1 con H_2SO_4 y $NaOH$ previo a la lixiviación para reducir un cambio considerable de este parámetro durante el mezclado debido a la acidez del jal y se midió la conductividad con pHmeter Beckman $\Phi 720$. Las muestras fueron agitadas en Lixiviador Axial Fisher Scientific a 29 rpm durante 18 h, tiempo en que se alcanza el equilibrio de adsorción en el jal (Gutierrez Ruiz, y otros, 2012). Después de la lixiviación se midió nuevamente el pH y la conductividad para después filtrar los experimentos con una membrana de nitrocelulosa de $45 \mu m$. Una vez filtrados los experimentos se midió la concentración de As por absorción atómica. El arsénico retenido se obtuvo por la diferencia entre la concentración de la disolución de As añadida ($As_{inicial}$) y la concentración de As en solución después de la lixiviación ($As_{no\ retenido}$).

$$[As_i] = [As_{ret}] + [As_{ac}]$$

Primero se determinó una relación óptima jal/solución de As para ello se probaron dos relaciones una concentrada de jal 1:2 con 5 g de jal y 10 mL de solución estándar de As, la otra relación con el jal más diluido 1:20 se realizó con 5 g de jal y 100 mL de estándar.

Una vez obtenida la relación óptima, se evaluó el efecto de la concentración inicial de As en la retención, se prepararon estándares de arsénico de 500, 1000, 2000 y 6000 mg/L a un pH de 2.1, y se realizaron experimentos de retención con 5 g de jal en relación 1:20.

Se evaluó también el efecto del tamaño de partícula con las fracciones grandes de jal tamizadas y un estándar de arsénico de 1000 mg/L.

Se comparó la retención de As en el jal original con una muestra del mismo oxidada con aire por dos semanas.

Finalmente se realizaron experimentos en los que se utilizó el ácido residual tratado como solución de As a una relación 1:20 y pH de 2.1 como adsorbente se utilizaron muestras de jal oxidado en el mismo ácido residual antes de ser tratado, esto es a un pH menor que cero y sin oxidación del As presente en el ácido.

Los experimentos realizados se resumen en la Figura 11 y Tabla 5.

Tabla 5 Resumen de experimentos de retención

Experimento	Adsorbente	Adsorbato	Sección
Efecto del tamaño de partícula	2.0 - 0.149 mm	Estándar 1000 mg/L	2.4.2
	> 0.149 mm		3.6.3
	fino		
	Original		
Efecto de la concentración inicial	Original	Estándares 500 mg/L 1000 mg/L 2000 mg/L 6000 mg/L	3.6.2
Efecto de la oxidación con aire	Original	6000 mg/L	2.3.1
	Jal ox ai		3.6.1
Efecto de la oxidación con ácido	1 semana	Ácido residual tratado	2.3.2
	2 semanas		2.6
	3 semanas		3.5
	4 semanas		3.6.4

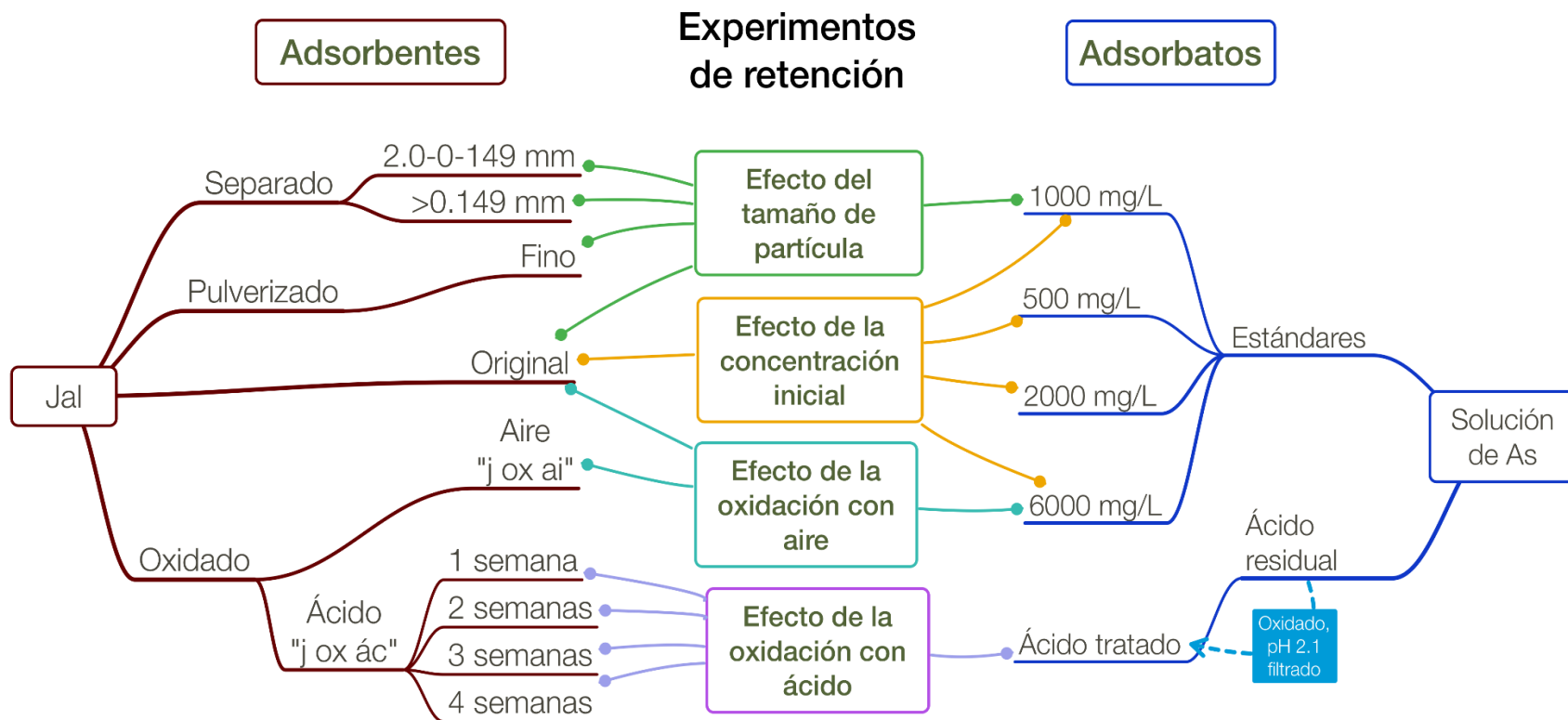


Figura 11 Experimentos de retención de As

Del lado izquierdo se muestran los adsorbentes utilizados en los experimentos de retención, en la parte superior se encuentran las fracciones y muestras de diferente tamaño de partícula mientras que en la parte inferior están las muestras de jal oxidadas, del lado derecho se encuentran los adsorbatos, en la parte superior se encuentran los estándares y sus concentraciones, en la parte inferior se encuentra la muestra de ácido residual tratado utilizada en los experimentos de retención, los cuales se encuentran en el centro, las muestras de adsorbentes y adsorbatos usadas están conectadas con líneas del color correspondiente a cada experimento.

3. Resultados

3.1. Caracterización de jal oxidado

Se observó visualmente que el jal original presenta un color café amarillo/anaranjado, (Figura 12). Este tono normalmente está relacionado con la presencia de óxidos e hidroxisulfatos de hierro y sulfuros metálicos oxidados (Romero, Armienta, Gutiérrez & Villaseñor, 2008). El jal tiene una conductividad eléctrica igual a 2.10 mV/cm y un pH de 3.15, tiene un carácter ácido por lo que puede generar drenaje ácido.



Figura 12 Apariencia física del jal

La Figura 13 muestra imágenes obtenidas en el MEB en las que se identificaron por FRX partículas de aluminio y silicio y otras con un alto contenido de hierro y azufre. Posiblemente son partículas de sulfuros y óxidos de hierro entre otros compuestos.

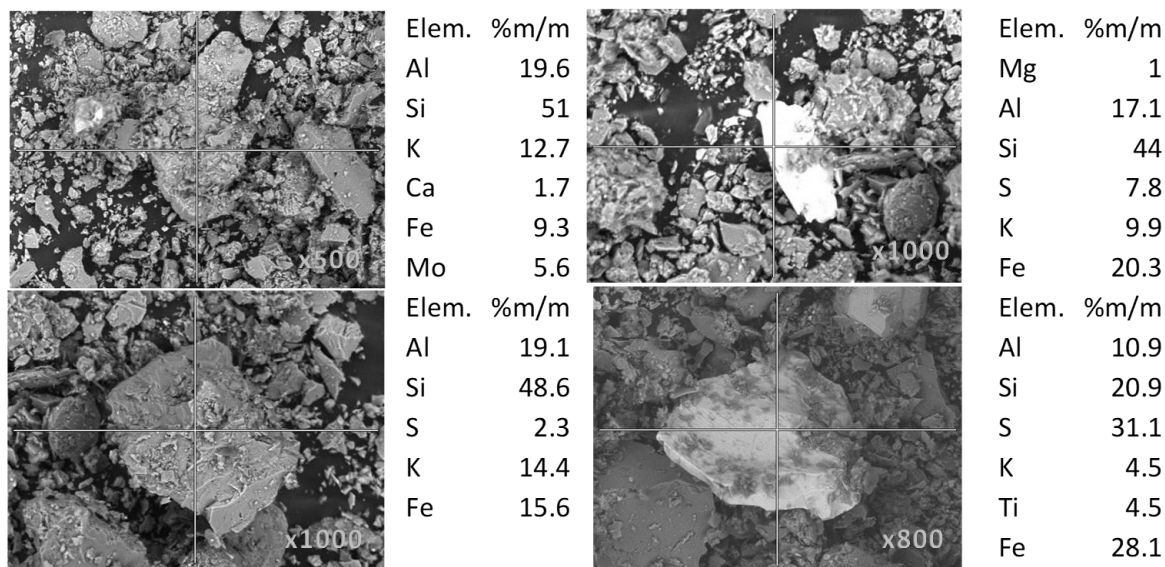


Figura 13 Imágenes MEB del jal original con composición puntual en %m/m

3.1.1. Granulometría del jal

Se determinó que 15% de las partículas del jal son arenas gruesas, 30% son arenas medias, porcentaje similar a las arenas finas, 16% son arenas muy finas y el 7% restante corresponde a limo (Tabla 6, Figura 14). Por lo tanto, por su tamaño de partículas el jal se clasifica como un material arenoso de acuerdo a la clasificación granulométrica de suelos de la USDA (Figura 15).

Tabla 6 Clasificación granulométrica del jal

Apertura tamiz (mm)	%m/m de Jal	DPR	Clasificación (diámetro mm)
0.5	15.54	6%	Arena gruesa (1.0-0.5)
0.25	30.48	1%	Arena media (0.5-0.25)
0.125	30.5	1%	Arena fina (0.25-0.10)
0.063	13.44	3%	Arena muy fina (0.10-0.05)
0.05	2.86	11%	
0.032	6.05	3%	Limo (0.05-0.002)
0.02	1.03	9%	
<0.02	0.09	38%	

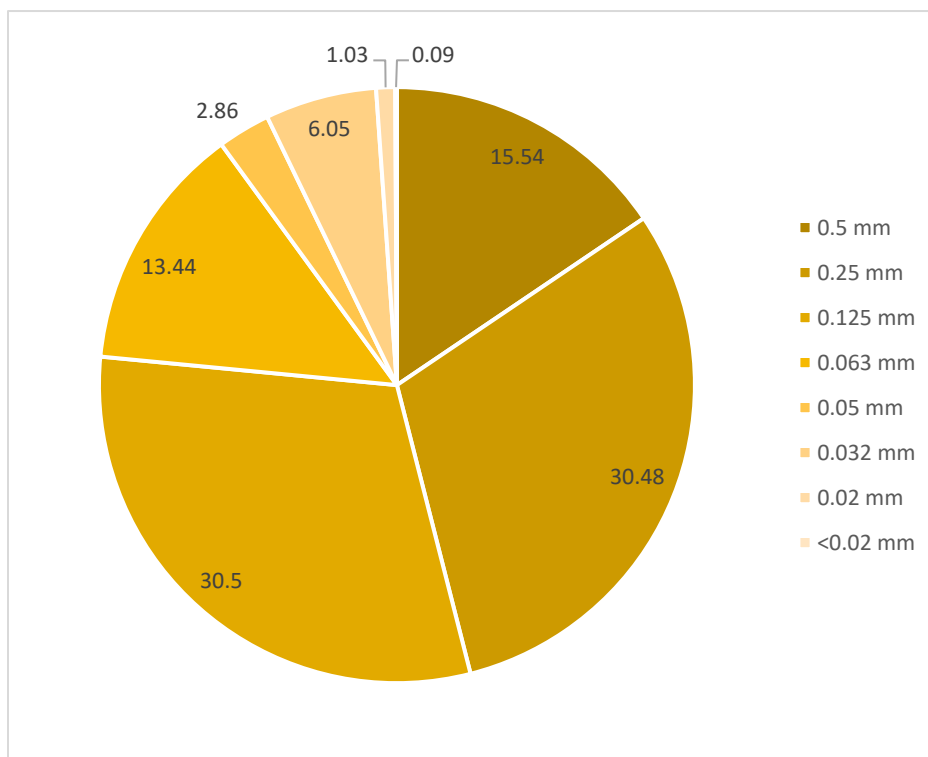
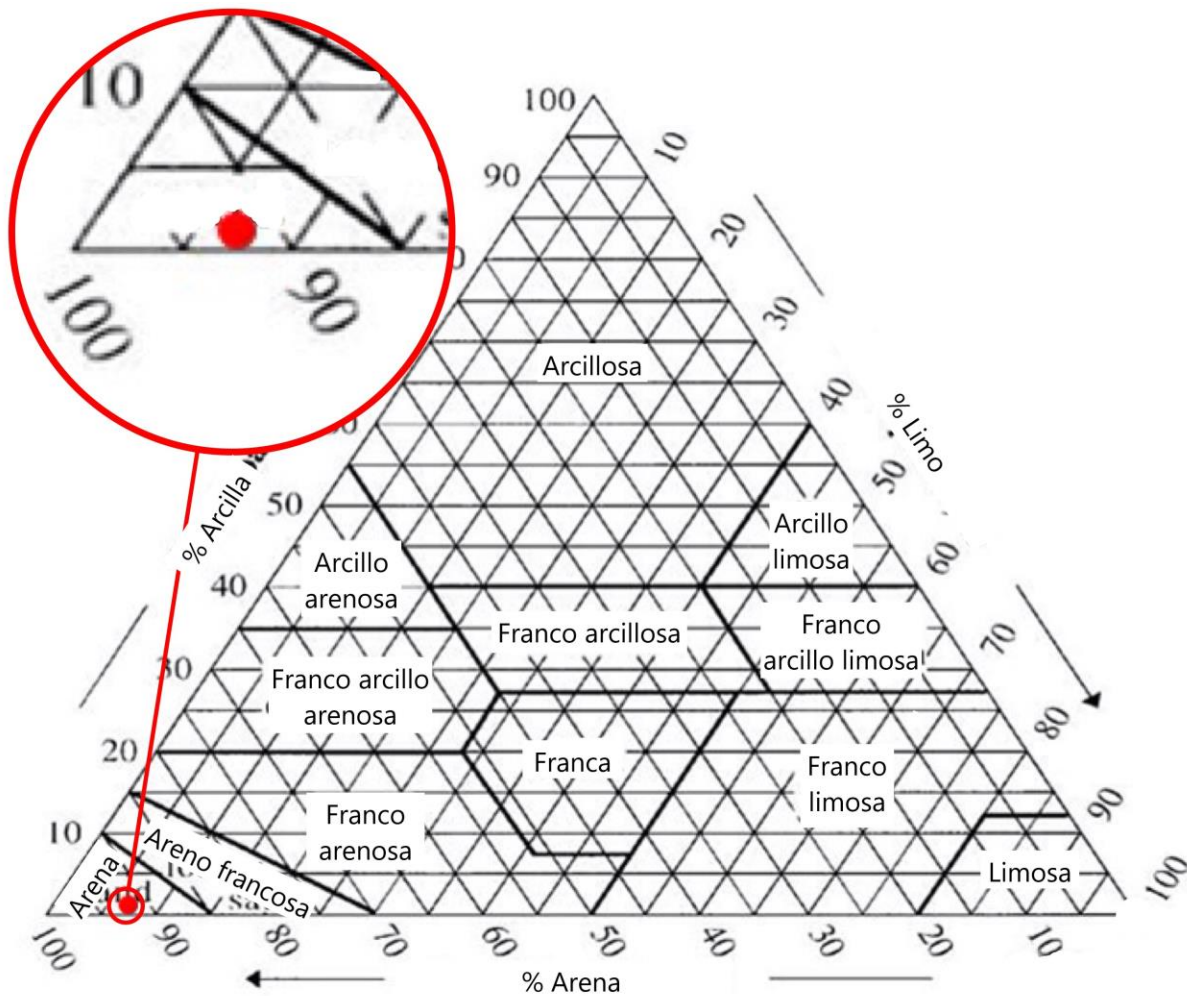


Figura 14 Granulometría del jal %m/m



% Arena	92.83%
% Limo	7.17%
% Arcillas	<0.01%

Figura 15 Diagrama de clasificación de suelos USDA

Se tomaron imágenes por microscopía electrónica de barrido de las fracciones de jal tamizadas para granulometría con tamaño de partícula <50, <32, >20 y <20 μm . De las imágenes tomadas con el MEB se seleccionaron 4 imágenes de las cuales se presentan las dos con mayor cantidad de hierro en la parte superior y las dos con menor cantidad de hierro en la parte inferior. La composición mostrada a la derecha de cada imagen es puntual y corresponde a la intersección de la cruz ubicada al centro de la imagen, además en la esquina inferior derecha de cada una se señala el aumento de la imagen.

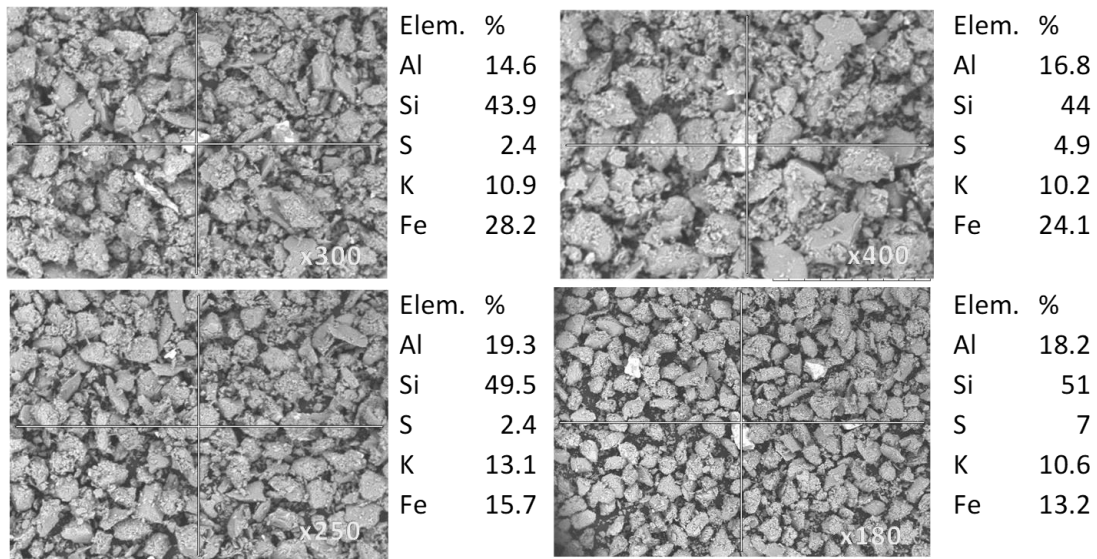


Figura 16 Imágenes MEB fracción de jal < 50 μm

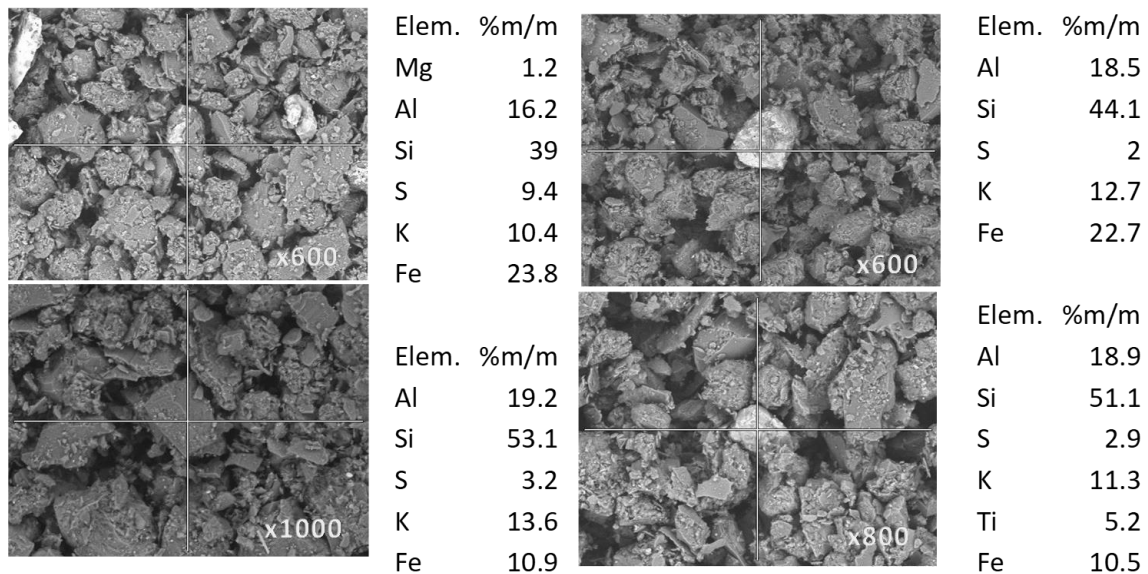


Figura 17 Imágenes MEB fracción de jal < 32 μm

Se observa que las partículas en las que se encontró mayor cantidad de hierro pertenecen a la fracción más pequeña de menos de 20 μm (Figura 19) con partículas que tienen más de 60% de este metal, mientras que en las partículas analizadas de tamaño <50 μm (Figura 16), <32 μm (Figura 17) y >20 μm (Figura 18) no se observó una diferencia considerable, las partículas con más hierro contienen entre 22.7 y 28.2 % y las de menor cantidad de este metal contienen entre 10.5 y 15.7 %m/m.

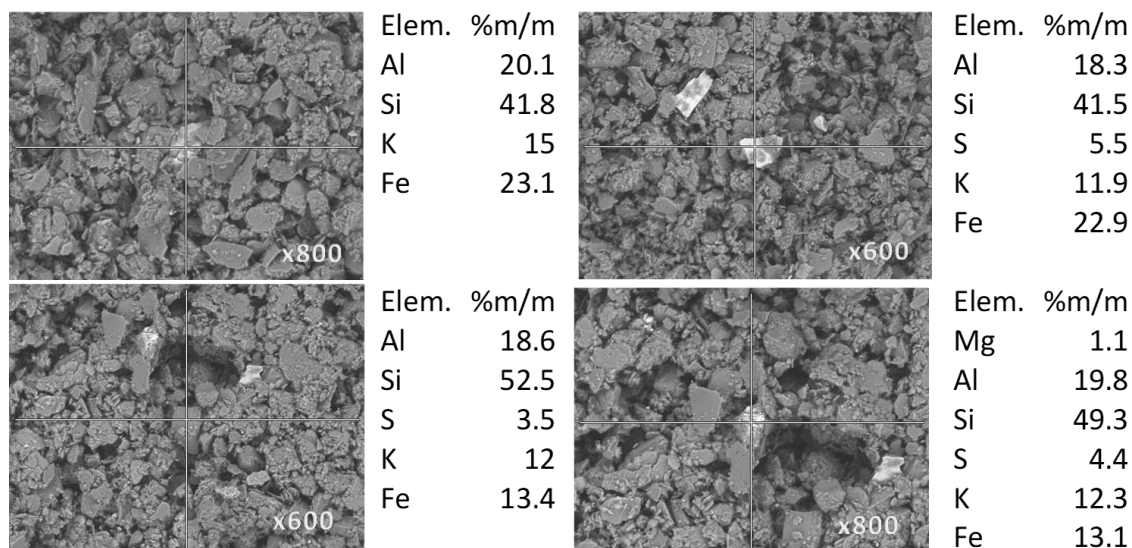


Figura 18 Imágenes MEB fracción de jal > 20 µm

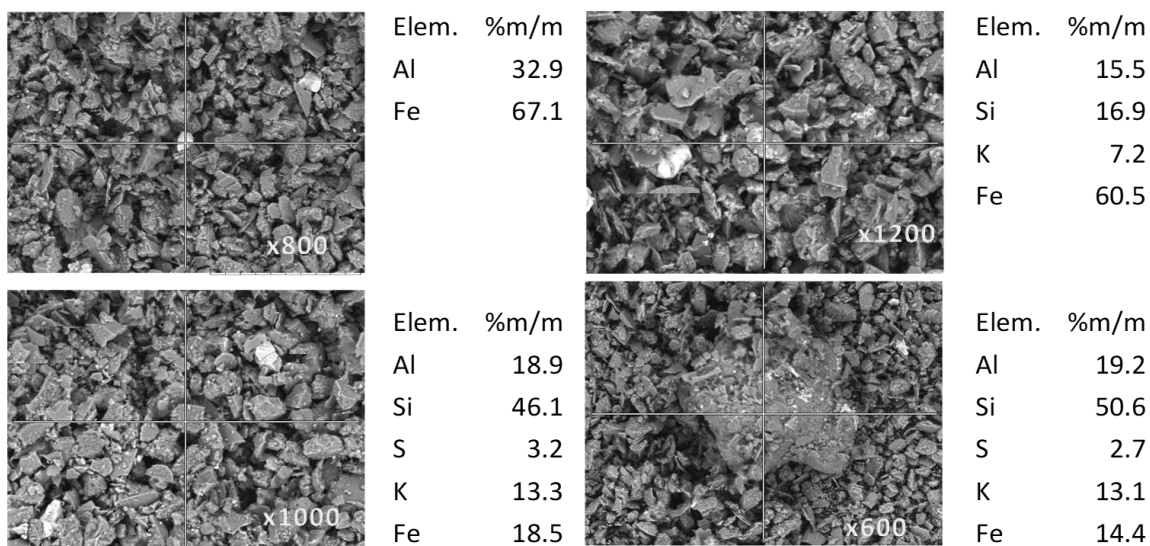
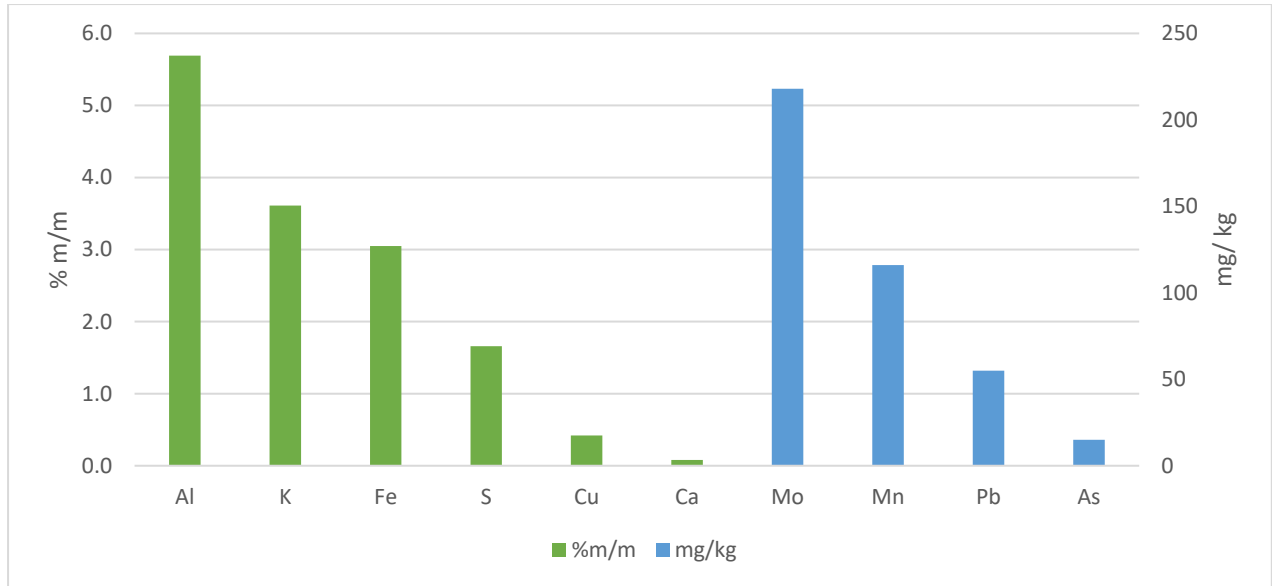


Figura 19 Imágenes MEB fracción de jal < 20 µm

3.1.2. Composición elemental

Mediante el análisis por fluorescencia de rayos X se determinó que el jal tiene altas concentraciones de aluminio (5.69%) potasio (3.65%) hierro (3.05%) y azufre (1.66%) (Figura 20), estos últimos posiblemente en forma de sulfuros y óxidos-hidróxidos de hierro, lo cual explica las coloraciones amarillentas y anaranjadas. El arsénico en el jal se encuentra en concentraciones bajas (15 mg/kg) con una mayor proporción en las partículas más finas (Figura 31), el jal tiene también 2,939 mg/kg de cobre, mismo que puede ser lixiviado en condiciones ácidas (ver sección 3.1.6).

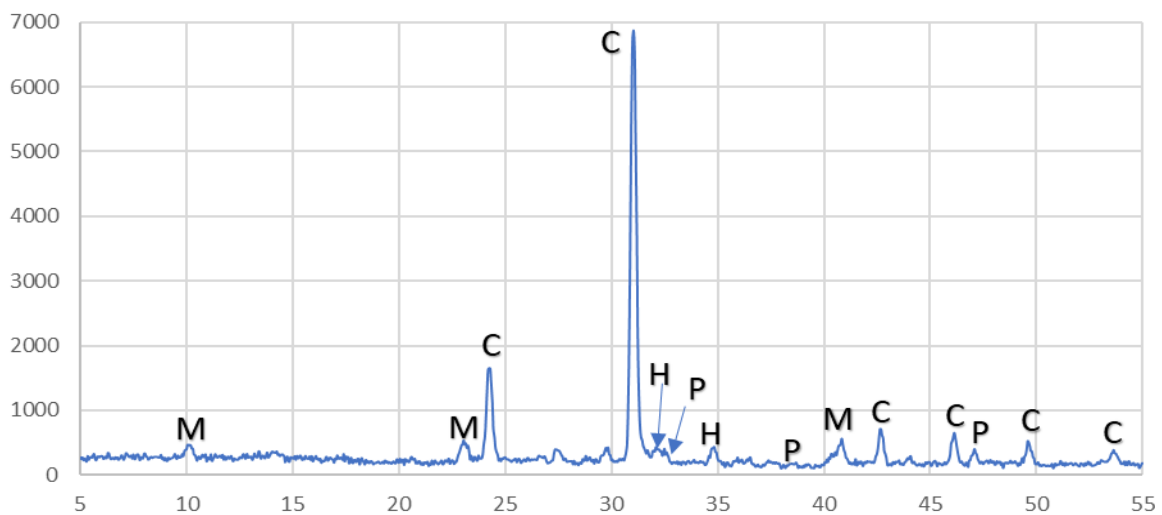


*Eje izquierdo %m/m K, Fe, S, Cu, Ca, eje derecho mg/kg Mo, Mn, Pb, As

Figura 20. Composición del jal

3.1.3. Composición mineral del jal

En la Figura 21 se muestra el difractograma obtenido al analizar una muestra del jal sin modificar por DRX en el cual se señalan los picos correspondientes a cuarzo, pirita y moscovita, el cuarzo y la pirita fueron identificados en el jal por DRX en estudios previos (Gutiérrez Ruiz, y otros, 2008). Puede observarse que el jal es en su mayoría una matriz de cuarzo con minerales cristalinos de hierro y azufre.



*M (Moscovita $KAl_2(AlSi_3O_{10})(OH)_2$), C (Cuarzo SiO_2), P (Pirita FeS_2)

Figura 21 Difractograma del jal

3.1.4. Digestión total del jal

La digestión ácida en horno de microondas, permite disolver las fases del jal resistentes con importancia para el ambiente. Se corrobora que el jal tiene un alto contenido de aluminio (24,771 mg/kg) hierro (21.750 mg/kg), cobre (3.333 mg/kg) y vestigios de arsénico (14 mg/kg), molibdeno (214 mg/kg) entre otros metales, los resultados se presentan en la Tabla 7. Los dos métodos de predigestión utilizados descritos en la sección 2.2.3 (a y b) no presentan diferencias significativas en los resultados obtenidos.

Tabla 7 Digestión ácida (resultados ICP)

	Prom (a)	DPR	Prom (b)	DPR	Promedio a+b	DPR
Al	22416.67	15%	27125.00	22%	24770.83	20%
Fe	21083.33	12%	22416.67	6%	21750.00	9%
Cu	3333.33	9%	3333.33	2%	3333.33	6%
Mg	581.67	48%	548.33	86%	565.00	61%
Ba	270.42	12%	310.42	19%	290.42	17%
Mo	212.08	10%	216.25	17%	214.17	13%
Zn	71.25	6%	68.33	1%	69.79	5%
Cr	59.17	34%	68.33	27%	63.75	28%
V	53.33	1%	55.00	2%	54.17	2%
Pb	45.00	6%	42.92	2%	43.96	5%
Mn	33.75	26%	44.17	29%	38.96	29%
As	14.58	5%	12.92	15%	13.75	11%
Ni	9.17	42%	6.25	53%	7.71	46%

Prom (a): promedio experimentos método "a"

Prom (a+b): promedio experimentos métodos a y b

Prom (b): promedio experimentos método "b"

DPR: desviación porcentual relativa

3.1.5. Metales solubles en el jal

De las condiciones experimentales para extraer metales del jal, aunque es poca la diferencia entre las muestras con y sin agitación se obtiene una mayor extracción en las muestras agitadas. En las pruebas de los extractantes se obtiene una mayor concentración con H₂SO₄, para todos los metales analizados (Tabla 8). El hierro es el metal que presentó mayores diferencias de concentración entre la extracción con agua acidificada y H₂SO₄ seguido por el aluminio, cobre, magnesio y calcio. El 50% del Cu se solubilizó en agua acidificada y el 72% en H₂SO₄. Para el hierro la diferencia fue mayor ya que con agua acidificada únicamente se extrajo 0.06% pero con H₂SO₄ aumentó al 40%, respecto a las concentraciones obtenidas con la digestión ácida (Tabla 7).

Tabla 8 Metales solubles del jal (resultados ICP, mg solubles/ kg de jal)

	H ₂ O _{ac}		Prom	DPR	H ₂ SO ₄		Prom	DPR
	s/agit	c/agit			s/agit	c/agit		
Cu	1675.00	1669.50	1672.25	0.2%	2380.00	2420.00	2400.00	0.8%
Ca	847.00	854.50	850.75	0.4%	951.50	952.50	952.00	0.1%
Al	556.50	559.00	557.75	0.2%	7100.00	7910.00	7505.00	5.4%
Mg	64.38	134.46	99.42	35.2%	426.26	437.72	431.99	1.3%
Zn	10.71	13.22	11.97	10.5%	20.47	23.22	21.85	6.3%
Mn	7.14	8.05	7.60	6.0%	25.22	26.66	25.94	2.8%
Fe	6.78	19.73	13.26	48.8%	8545.00	8765.00	8655.00	1.3%
Co	1.12	1.23	1.18	4.7%	48.75	50.22	49.49	1.5%
Ni	0.71	0.79	0.75	5.3%	24.40	25.40	24.90	2.0%
As	n. d.	0.11	0.11	0.0%	9.12	9.78	9.45	3.5%
Ti	n. d.	n. d.	-	-	29.33	32.85	31.09	5.7%
V	n. d.	n. d.	-	-	5.75	6.31	6.03	4.6%
Cr	n. d.	n. d.	-	-	3.43	3.64	3.54	3.0%
Pb	n. d.	n. d.	-	-	1.23	1.53	1.38	10.9%
Cd	n. d.	n. d.	-	-	0.68	0.73	0.71	3.5%
Tl	n. d.	n. d.	-	-	0.57	0.68	0.63	8.8%

s/agit: sin agitación
 c/agit: con agitación
 prom: promedio

DPR: Desviación porcentual relativa
 H₂O_{ac}: agua acidificada
 H₂SO₄: ácido sulfurico

3.1.6. Influencia del pH en la solubilidad del Cu en el jal

Se obtuvo una disminución en la solubilidad del Cu del jal conforme aumentó el pH de la disolución. Se extrajo el 66% del Cu con un pH=1 y a pH=4 el 59% respecto al Cu total obtenido con la digestión total, en el experimento anterior se logró solubilizar el 72% del Cu con H₂SO₄ (ver sección 3.1.5). Los resultados se presentan en la Tabla 9.

Tabla 9 Resultados solubilidad de Cu del jal a diferente pH

Condiciones	mg Cu /Kg jal	% Cu liberado	DPR
H₂O acidificada	1973	59%	2%
pH 4	1981	59%	1%
pH 2	2090	63%	5%
pH1	2203	66%	5%

3.1.7. Punto de carga cero

El potencial zeta en disolución a pH 2, 3, 4, 5, 6 y 7 de cuatro muestras con diferente tamaño de partícula del jal (original, partículas 2.0 - 0.149 mm, partículas < 0.149 y fino) se muestra en la Figura 22, se observa que el punto de carga cero es a pH=2.45 para todas las muestras, lo cual indica que debajo de este valor el jal presenta carga positiva en su superficie y puede retener arseniatos que arriba de un pH aproximado de 2.2 ya presenta carga negativa (Figura 2).

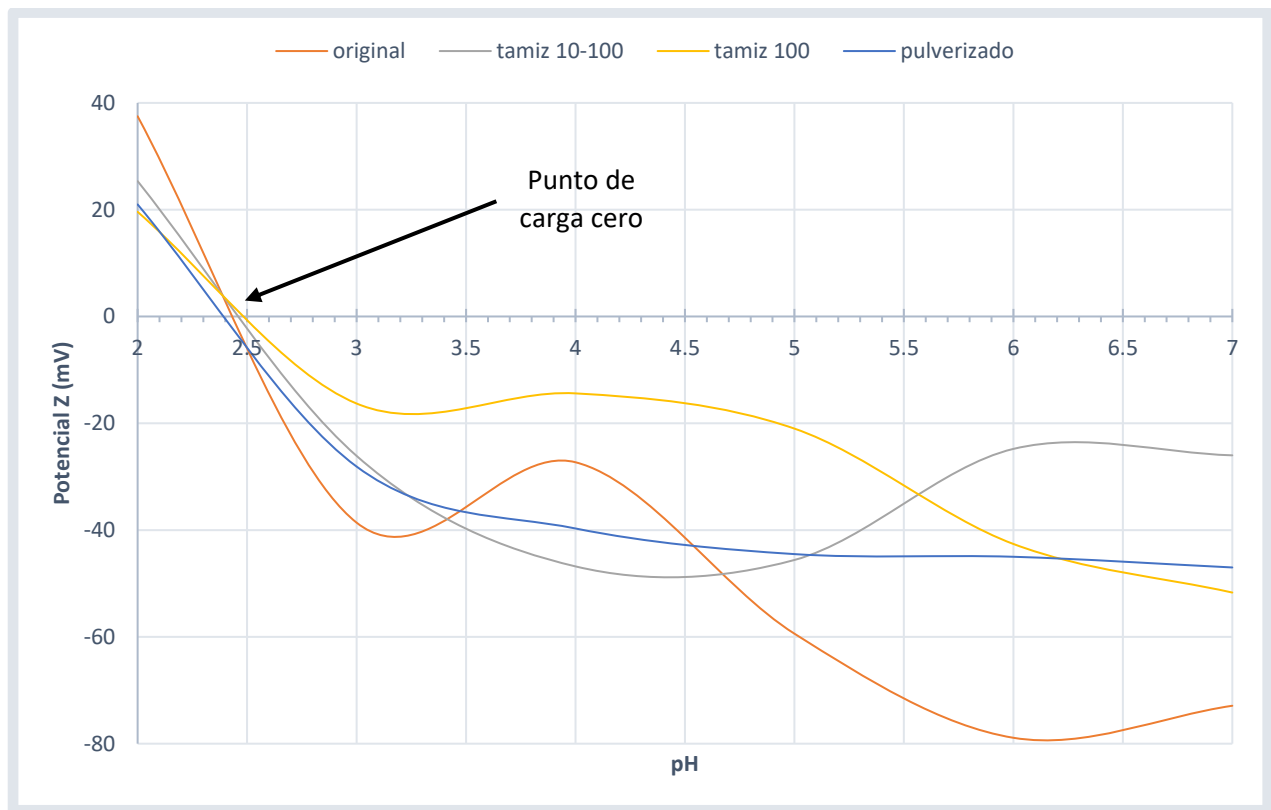


Figura 22 Gráfica determinación de punto de carga cero del jal

Por lo tanto, para que los aniones arseniato presentes en el ácido residual sean atraídos a la superficie del jal (adsorbidos) la disolución debe tener un pH menor que 2.45 además, al tener carga positiva la superficie del jal, los iones de Cu^{2+} son repelidos y se mantienen en disolución, lo que evita la acumulación de este metal de interés en el jal.

3.2. Preparación de las muestras de jal para los experimentos de retención

En las muestras de jal oxidadas con ácido residual luego del secado se formaron cristales azules (Figura 23).



Figura 23 Apariencia de Cristales formados al filtrar el jal ox ac

Se comparó la composición de estos cristales medida por FRX con una muestra de CuSO_4 puro y se comprobó que se trata de sulfato de cobre (Figura 24). Como puede observarse hay una pequeña diferencia en la composición debido a las impurezas que contiene el ácido residual a partir del cual se formaron los cristales.

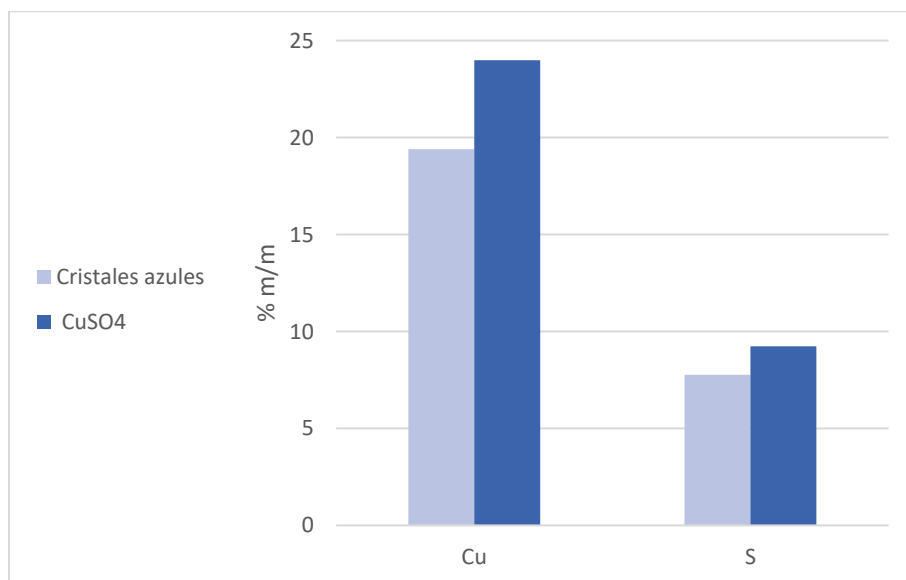


Figura 24 Composición de CuSO_4 puro y cristales formados al secar "jal ox ác" (FRX)

3.3. Fraccionamiento de las partículas del jal

3.3.1. Tamizado

Las fracciones de jal obtenidas mediante su tamizado se analizaron por fluorescencia de rayos X y mediante MEB. De las imágenes tomadas con el MEB se seleccionaron 4 imágenes de las cuales se presentan las dos con mayor cantidad de hierro en la parte superior y las dos con menor cantidad de hierro en la parte inferior a excepción de la muestra de jal fino de la cual únicamente se muestran las dos imágenes con mayor nitidez. La composición mostrada a la derecha de cada imagen es puntual y corresponde a la intersección de la cruz ubicada al centro de la imagen, además en la esquina inferior derecha de cada una se señala el aumento de la imagen.

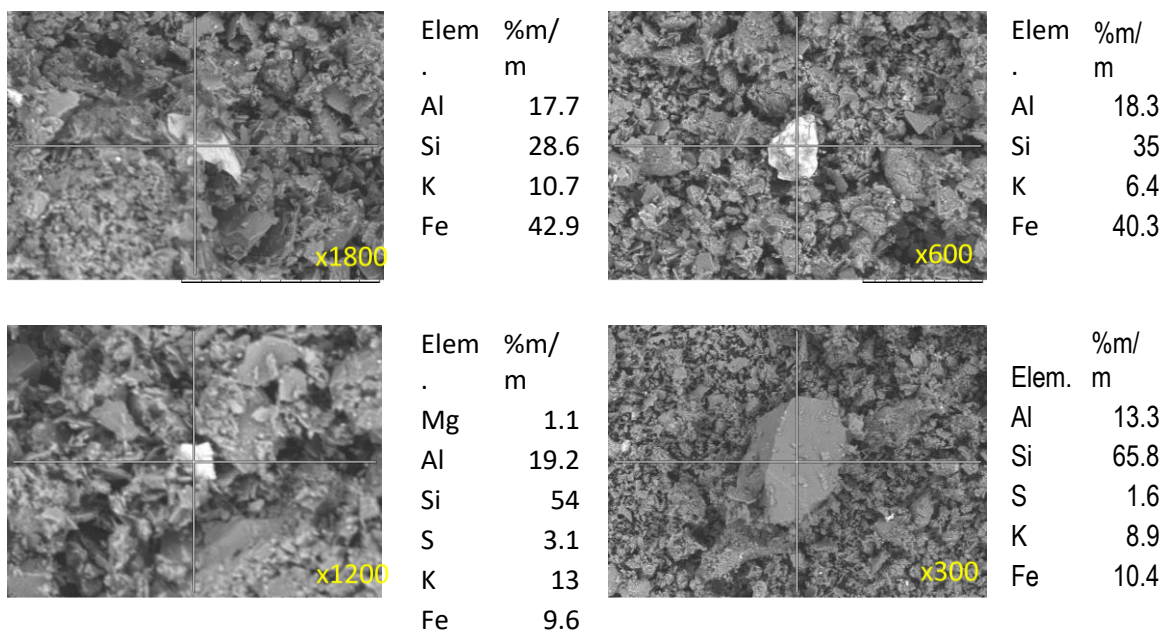


Figura 25 Imágenes MEB fracción tamizada entre 2.0 y 0.149 mm

Se encontraron partículas de composición muy similar entre las tamizadas de tamaño entre 2.0 y 0.149 mm (Figura 25) y las menores que 0.149 mm (Figura 26).

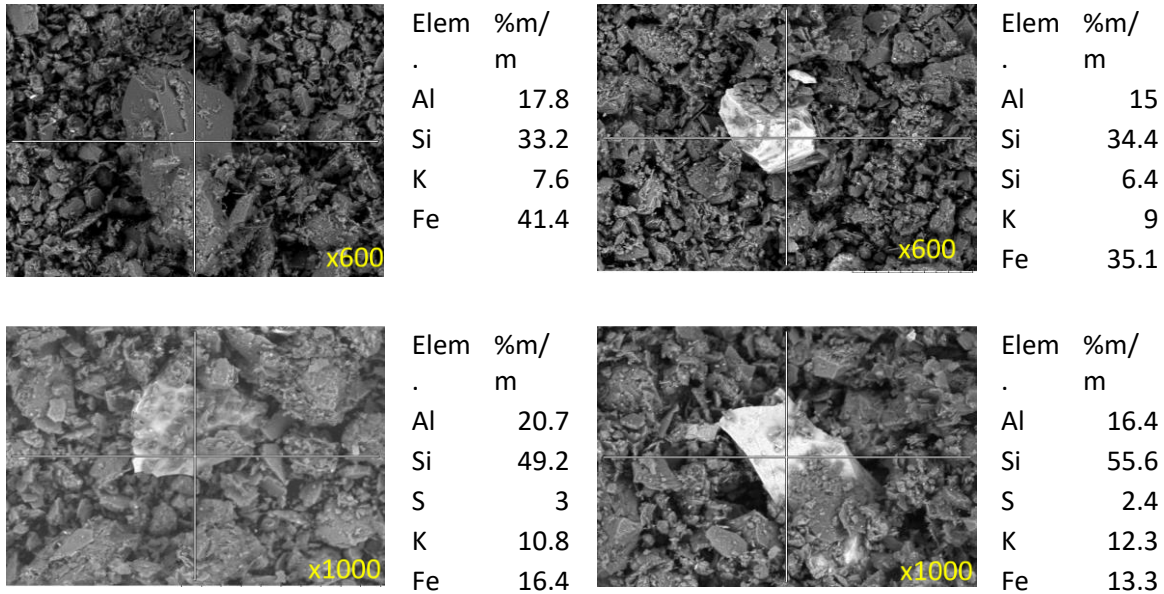


Figura 26 Imágenes MEB fracción tamizada menor que 0.149 mm

En la muestra de jal fino (Figura 27) no se encontraron partículas con hierro, se muestran las dos imágenes de mayor claridad ya que debido al tamaño de las partículas fue difícil enfocar con el MEB, cabe señalar que esto no significa que esta muestra de jal no contiene hierro ya que la concentración de este metal se midió por FRX (Figura 29) .

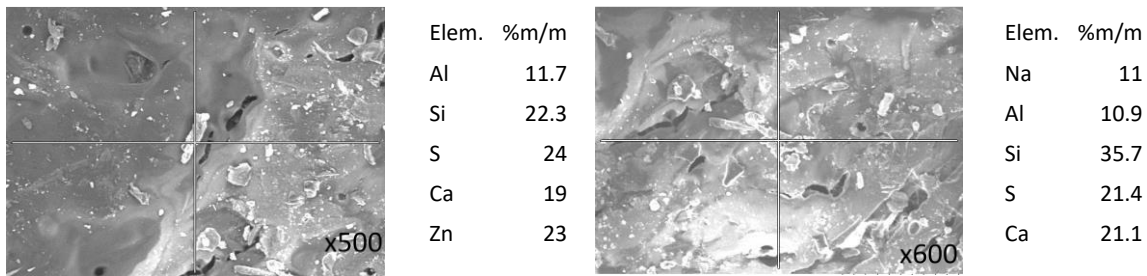


Figura 27 Imágenes MEB fracción de jal fino

Las imágenes de microscopía electrónica y la medición de la concentración de los elementos de las partículas, indican que son muestras relativamente homogéneas. En los resultados de FRX se incluye la composición de las fracciones separadas para determinar granulometría (sección 3.1.1) así como una muestra pulverizada en mortero de ágata y una del jal sin modificar para comparación.

Se observó que la cantidad de aluminio y silicio no cambia considerablemente entre las fracciones de diferente tamaño del jal (Figura 28).

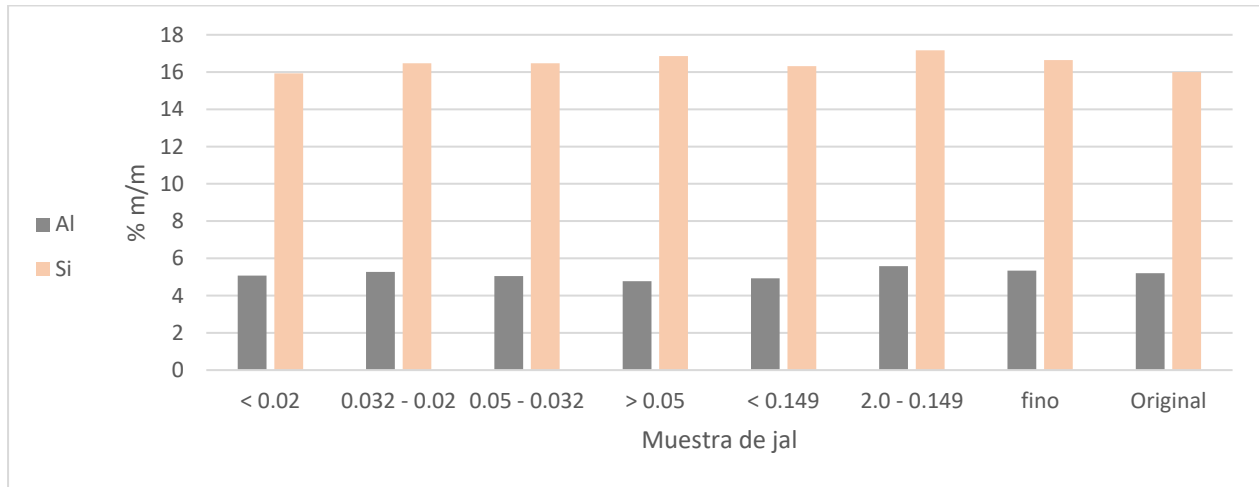


Figura 28 Composición Al, Si fracciones del jal separadas por tamaño de partícula

Mientras que la concentración de hierro y azufre aumenta y disminuye de manera similar debido a que estos elementos posiblemente se encuentran como sulfuros de hierro en el jal (Figura 29).

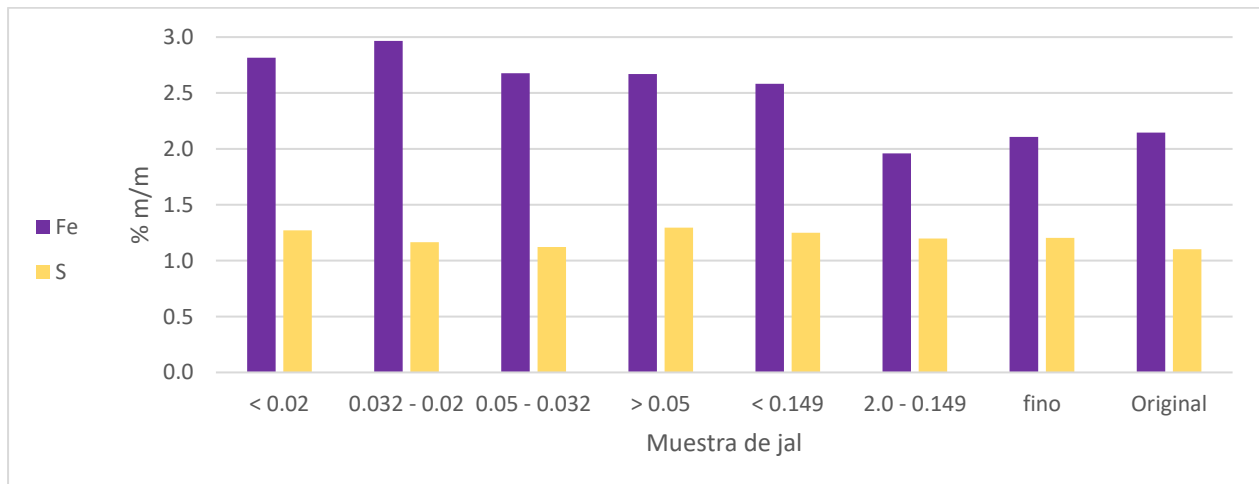


Figura 29 Composición Fe, S fracciones del jal separadas por tamaño de partícula

La concentración de molibdeno aumenta en las fracciones más grandes del jal (Figura 30), mientras que el arsénico disminuye su concentración conforme aumenta el tamaño de las partículas del jal (Figura 31), misma tendencia que sigue el cobre (Figura 32) que, al igual que el As, tiene una mayor concentración en las partículas más finas.

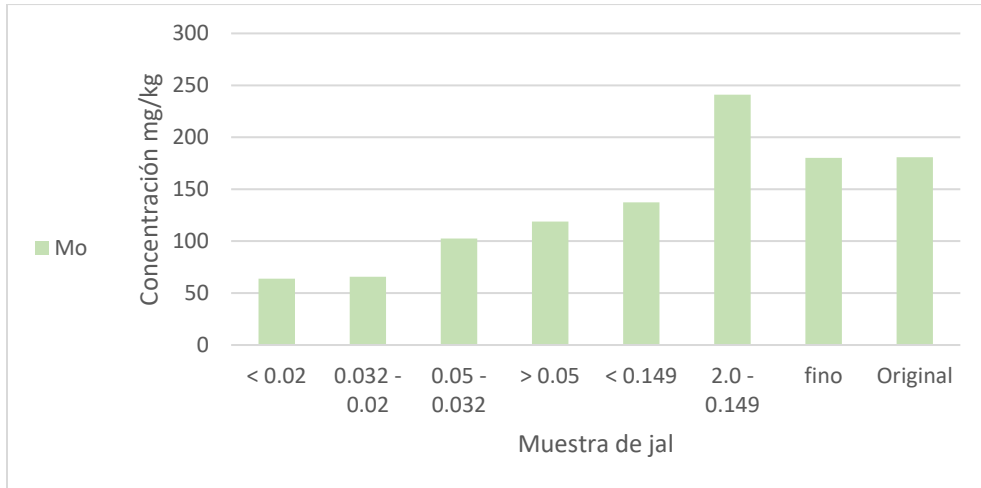


Figura 30 Composición Mo fracciones del jal separadas por tamaño de partícula

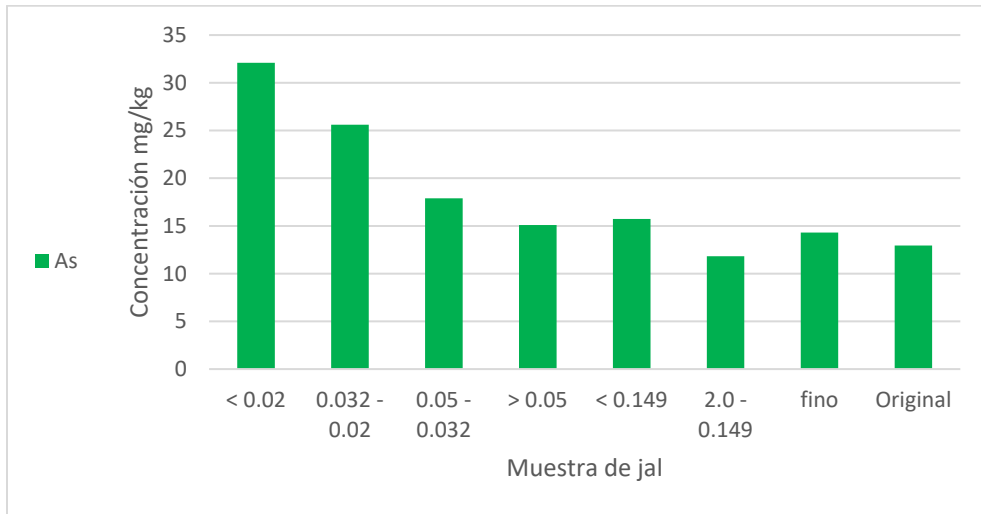


Figura 31 Composición As fracciones del jal separadas por tamaño de partícula

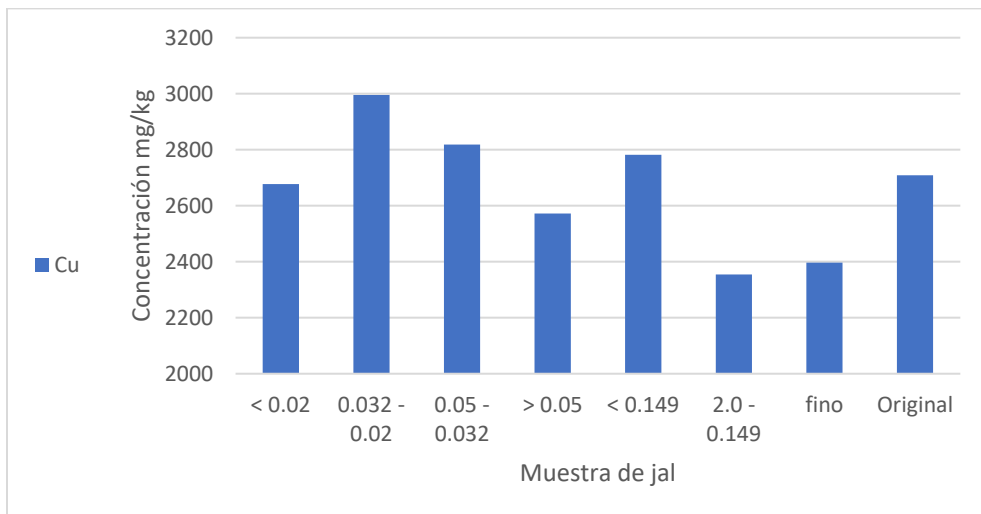


Figura 32 Composición Cu fracciones del jal separadas por tamaño de partícula

Cabe señalar que, aunque se observa un aumento en la concentración de Cu y As en la fracción menor que 0.149 mm respecto a las de menor tamaño, (>0.05 , $0.05-0.032$, $0.032-0.02$ y <0.02 mm) se debe a que este jal pertenece a otra muestra de jal original, es decir, esta fracción incluye a todas las fracciones menores ya que se separó de una muestra diferente a las fracciones más grandes (<0.149 , $2.0-0.149$ mm), este mismo caso es para el jal fino, esta muestra tiene menor tamaño de partícula y se trata de una muestra de jal original pulverizada.

3.3.2. Sedimentación

Se separó el jal en 6 fracciones arbitrarias de acuerdo a su posición en el reactor (Figura 33), la fracción más ligera (superior en el embudo) se denominó F 1, F 2 la siguiente hasta la fracción más pesada en el fondo denominada F 6.



Figura 33 Fracciones de jal separadas por sedimentación

Las fracciones de jal obtenidas mediante sedimentación se analizaron por fluorescencia de rayos X y mediante MEB. De las imágenes tomadas con el MEB al igual que las mostradas en la sección 3.3.1 se seleccionaron 4 imágenes de las cuales se presentan las dos con mayor cantidad de hierro en la parte superior y las dos con menor cantidad de hierro en la parte inferior. La composición mostrada a la derecha de cada imagen es puntual y corresponde a la intersección de la cruz ubicada al centro de la imagen, en la esquina inferior derecha de cada una se señala el aumento de la imagen.

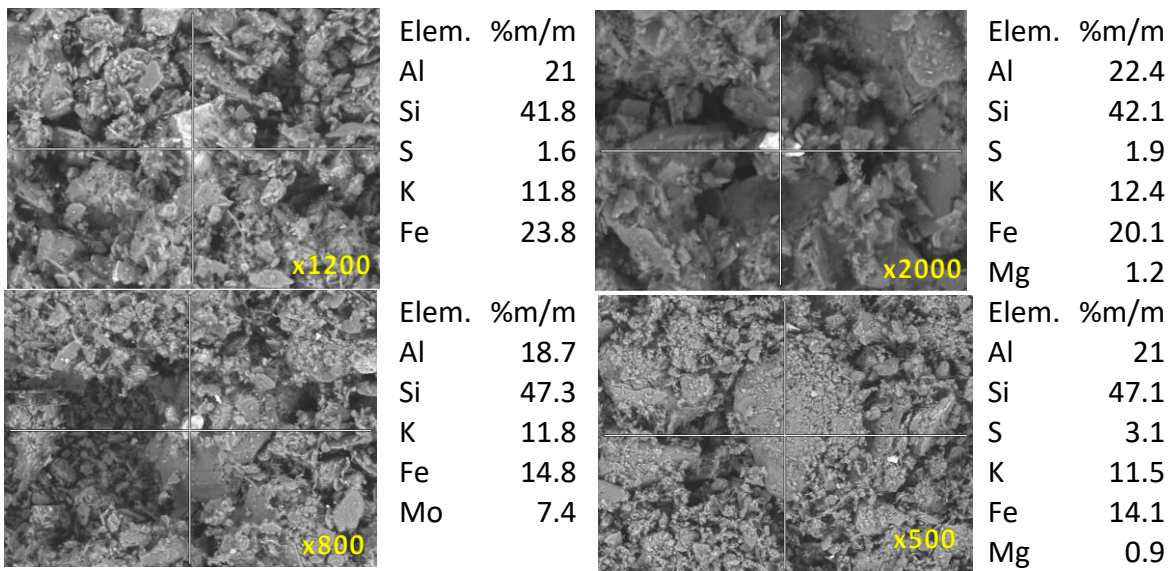


Figura 34 Imágenes MEB fracción 1 jal separado por sedimentación

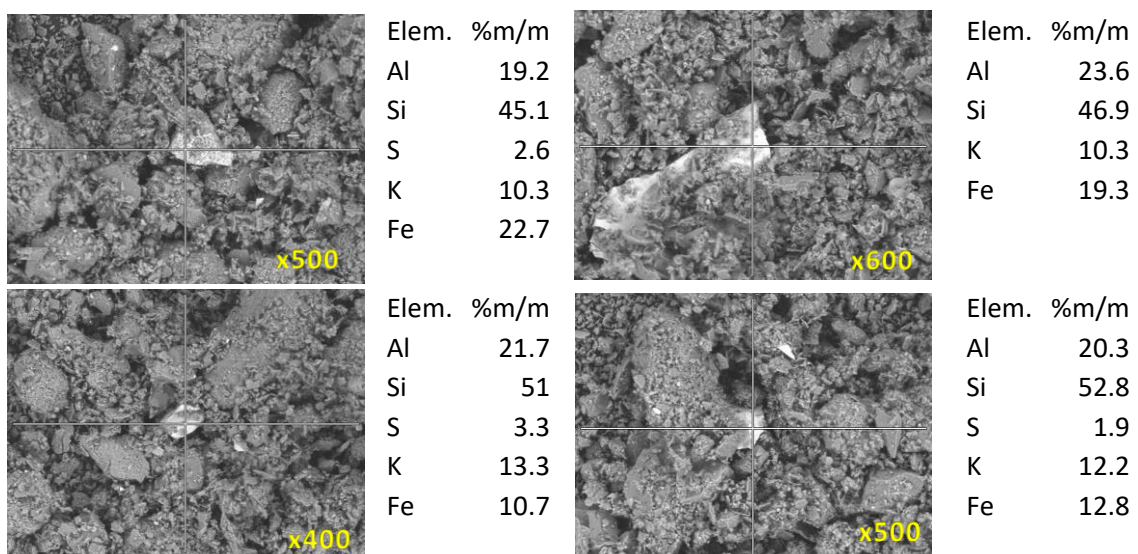


Figura 35 Imágenes MEB fracción 2 jal separado por sedimentación

En las fracciones ubicadas en la parte superior del jal (F1 (Figura 34) y F2 (Figura 35)) las partículas con mayor cantidad de hierro contienen entre 19.3 y 23.8 %m/m.

Mientras que en las fracciones que sedimentaron en la parte inferior (F3 (Figura 36), F4 (Figura 37), F5 (Figura 38) y F6 (Figura 39)) las partículas con mayor cantidad de hierro contienen entre 28.1 y 51 % m/m de este metal.

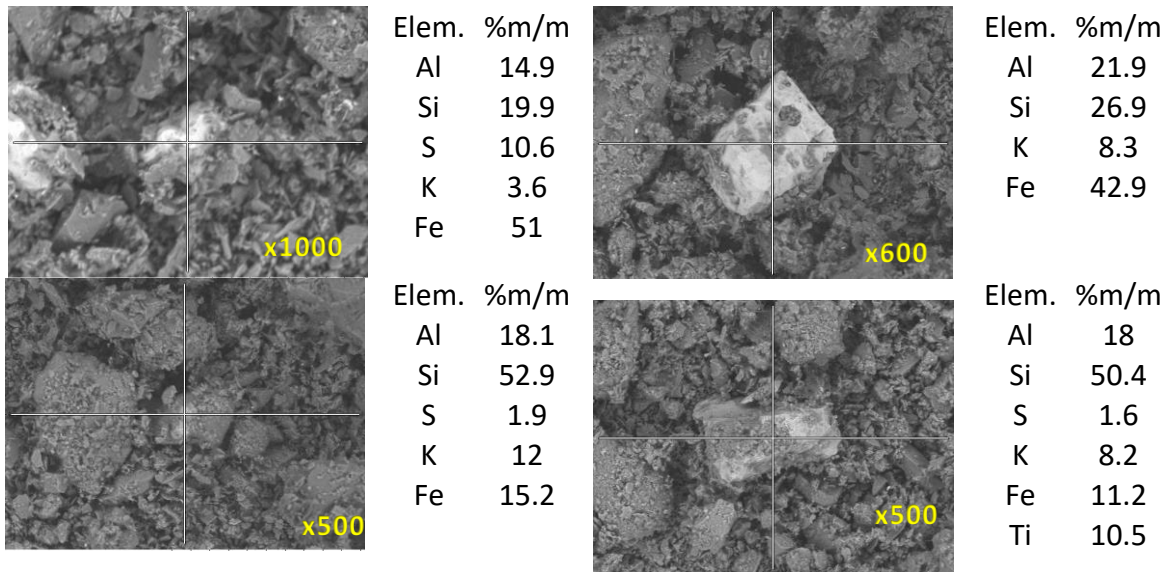


Figura 36 Imágenes MEB fracción 3 jal separado por sedimentación

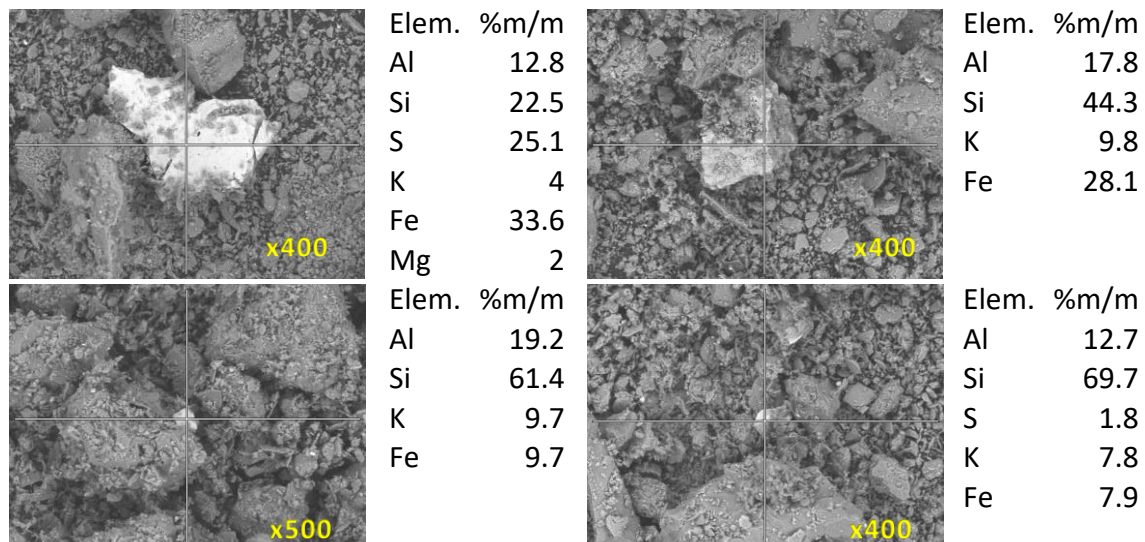


Figura 37 Imágenes MEB fracción 4 jal separado por sedimentación

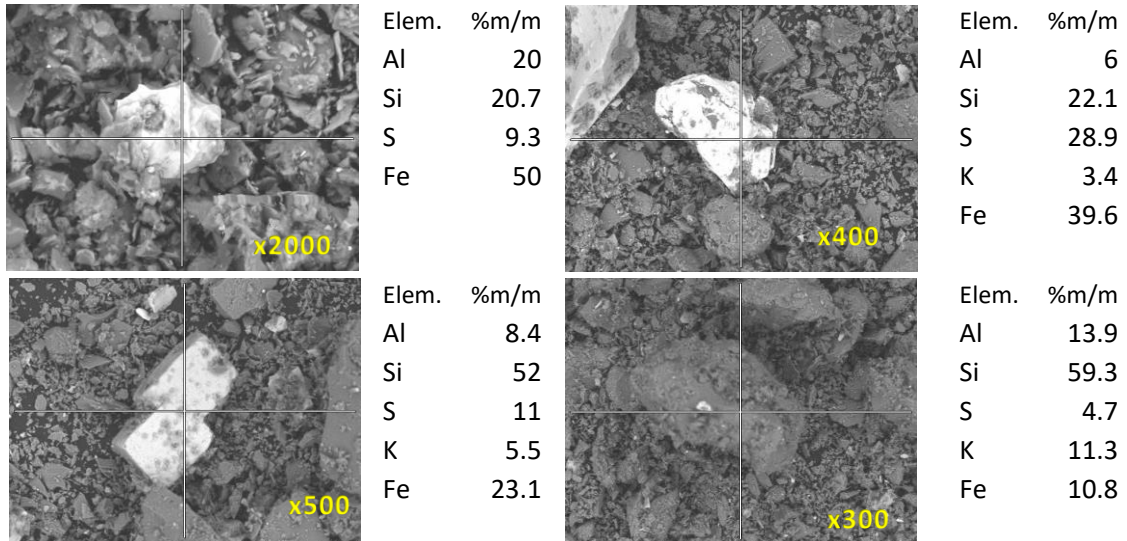


Figura 38 Imágenes MEB fracción 5 jal separado por sedimentación

Las fracciones obtenidas por la separación mediante el método de sedimentación presentan una mayor variabilidad en tamaño de partículas en comparación a la separación con tamices que presenta tamaños de partícula más homogéneos (secciones 3.1.1 y 3.3.1).

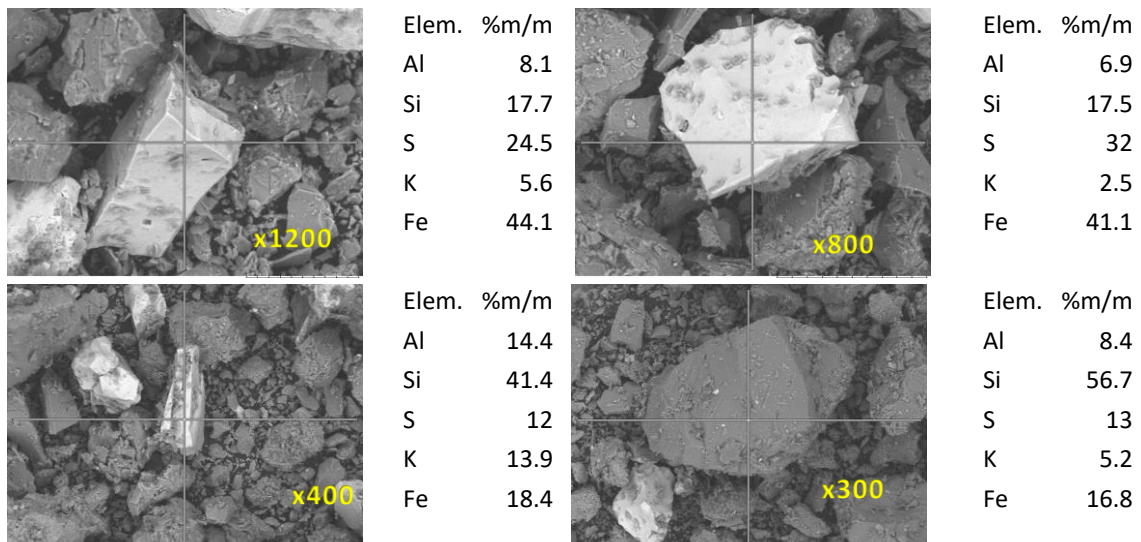


Figura 39 Imágenes MEB fracción 6 jal separado por sedimentación

En los análisis de fluorescencia de rayos X se observa que la concentración de aluminio y silicio es mayor en las partículas del reactor más ligeras (F1, F2 y F3) y disminuye en las fracciones más pesadas (F4, F5 y F6), (Figura 40). Estos elementos son característicos de las arcillas

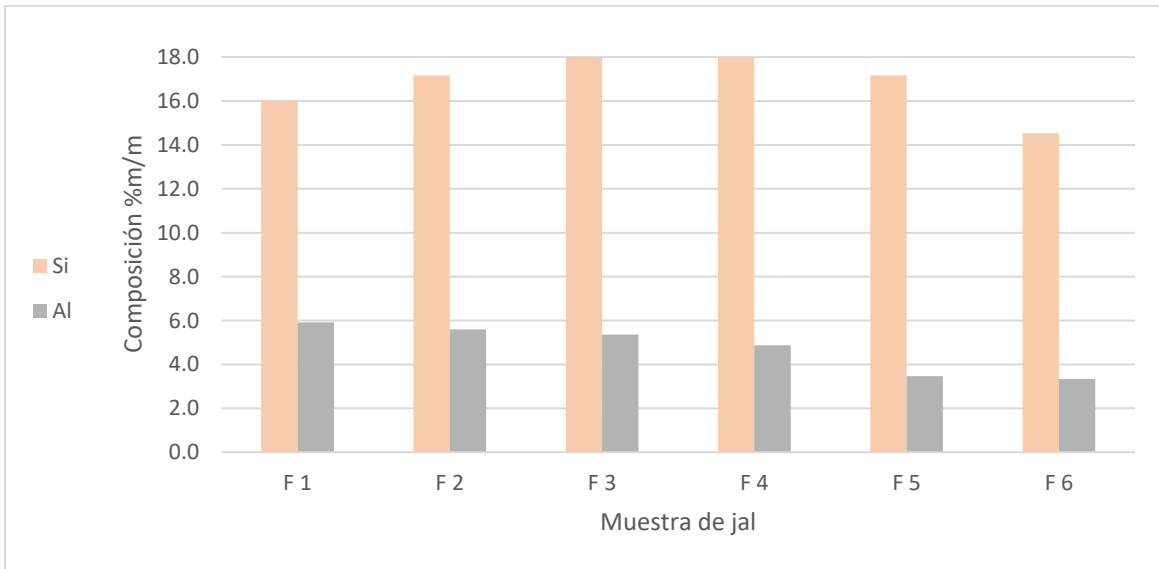


Figura 40 Composición Al, Si fracciones separadas por sedimentación del jal

Mientras que la concentración de hierro y azufre es mayor en las partículas del fondo del reactor (F5 y F6) y estos dos elementos mantienen una proporción relativa similar (Figura 41), esto confirma una vez más la presencia de sulfuros de hierro en el jal.

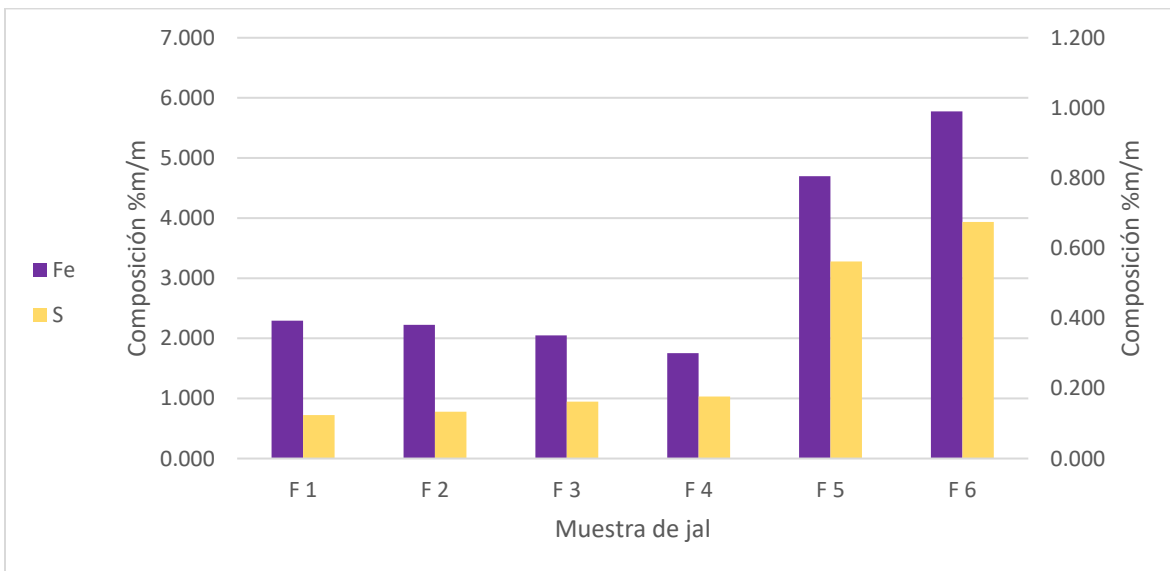


Figura 41 Composición Fe, S fracciones separadas por sedimentación del jal

El molibdeno se porta de manera similar al hierro y azufre ya que su composición aumenta también en las partículas del fondo del reactor (Figura 42).

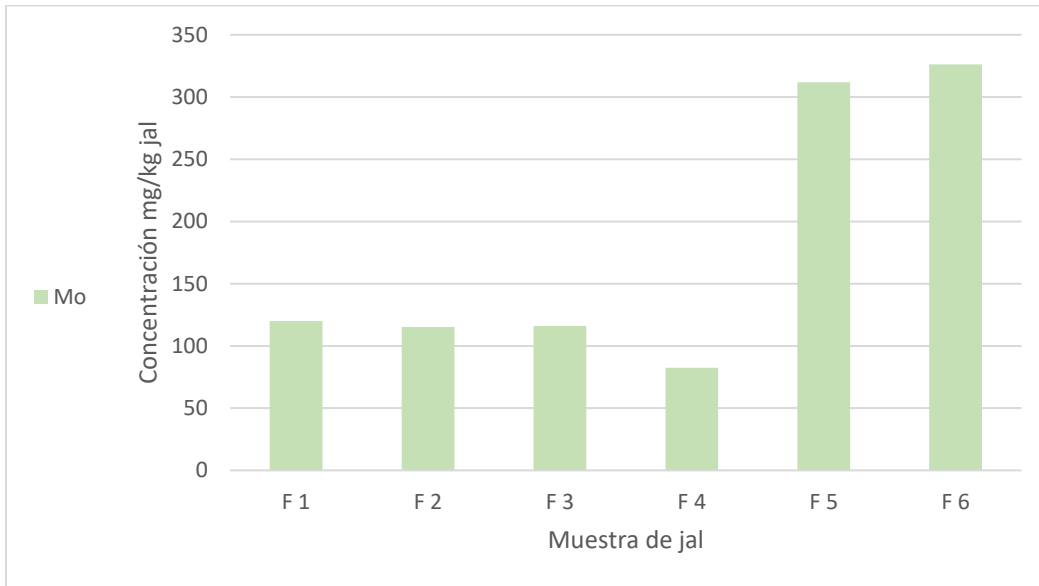


Figura 42 Composición Mo fracciones separadas por sedimentación del jal

El arsénico y el cobre tienen una mayor concentración en las partículas superiores, en general las muestras fraccionadas por sedimentación contienen menos cobre que el jal sin modificar, debido a que este se solubiliza en el lixiviado (Figura 43 y Figura 44).

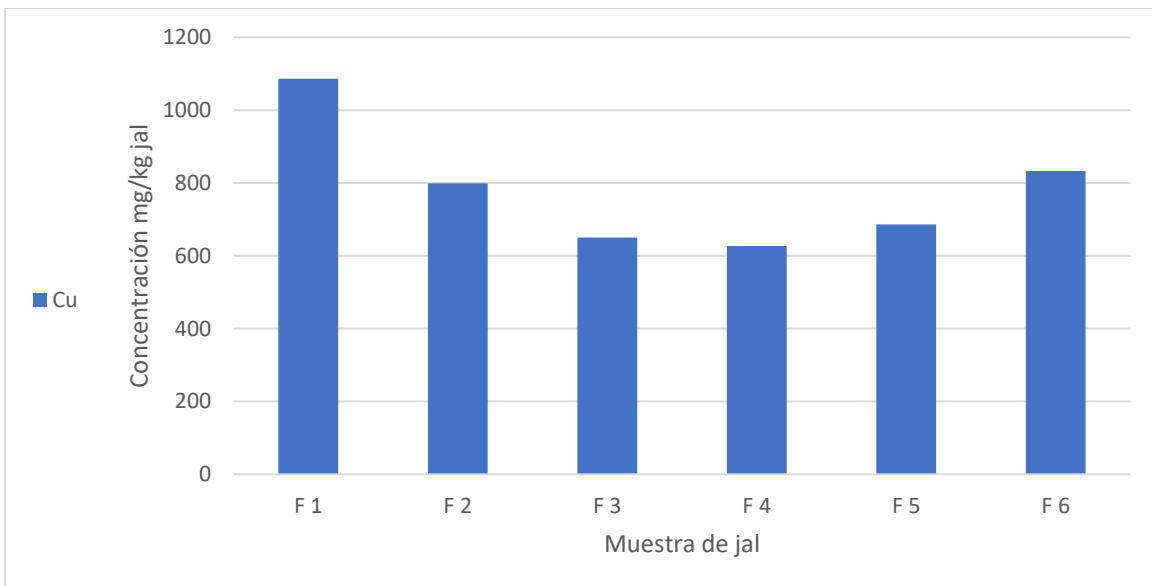


Figura 43 Composición Cu fracciones separadas por sedimentación del jal

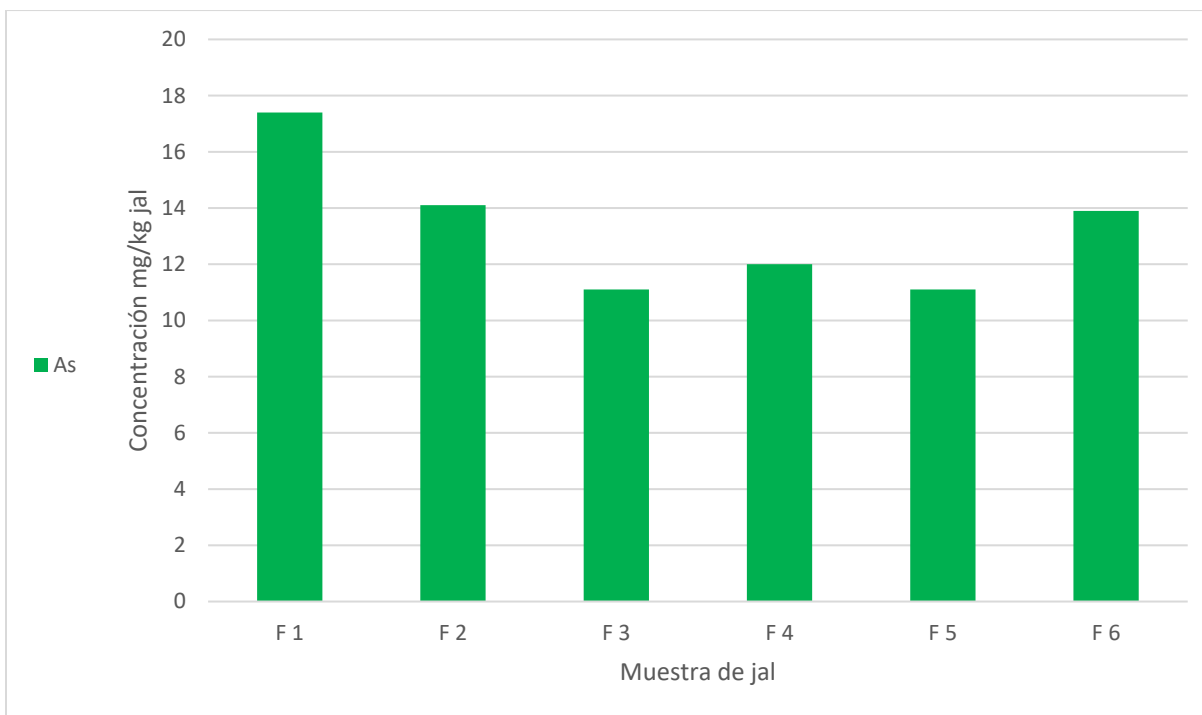


Figura 44 Composición As fracciones separadas por sedimentación del jal

Mediante sedimentación se logra una mayor concentración de hierro en las fracciones pesadas de jal, en comparación con el método de tamizado en el que no se observa una diferencia considerable en la concentración de hierro entre las fracciones de menor y mayor tamaño de partícula, sin embargo, las fracciones con una mayor cantidad de hierro representan un pequeño porcentaje respecto al total del jal por lo que para los experimentos de retención se optó por utilizar las fracciones de jal separadas por tamizado.

3.4. Caracterización del ácido residual

La concentración de ácido sulfúrico es mayor en la muestra reciente del ácido residual generado en la planta de ácido sulfúrico y rico en As, que el que estuvo almacenado en el laboratorio (Tabla 10). El contenido de As en el ácido reciente que se utilizó para las pruebas de retención de este elemento en el jal, se determinó mediante absorción atómica. Las determinaciones se llevaron a cabo por duplicado. La concentración promedio de As es de 7,686.5 mol/L (Tabla 11).

Tabla 10 Concentración de H₂SO₄ en muestras de ácido residual (mol/L)

Repetición	Ac. Viejo	Ac. 2017
1	1.57	2.70
2	1.68	2.67
3	1.54	2.69
promedio	1.60	2.69

Tabla 11 Concentración de As en ácido residual (Absorción atómica)

As en ácido débil 2017 (mg/L)	
Dil (1:100)	7723
Dil (1:250)	7650
Promedio	7686.5

3.5. Tratamiento del ácido residual

3.5.1. Oxidación del arsénico contenido en el ácido residual

El As^{III} del ácido residual se oxidó con 20.07g de MnO₂ calculados para una relación estequiométrica As_{total}:Mn = 1:1.5. Se mantuvo el dióxido de manganeso en agitación por 1.5 horas y se dejó en reposo durante 18 horas, antes de ser utilizado para los experimentos de retención con el fin de asegurar una completa oxidación del arsénico.

Una vez oxidado el arsénico, se elevó el pH del ácido residual con NaOH hasta un pH= 2.1. Se observó la formación de un precipitado a pH ≈ 1 (Figura 45).



Figura 45 Formación de precipitado del ácido residual a pH 1

Para los experimentos de retención el precipitado se filtró con papel no. 5 en un matraz Kitasato como se muestra en la Figura 46.



Figura 46 Filtrado y cristalización de precipitado del ácido residual

Se analizó el precipitado por FRX y se encontró que su composición es principalmente As, S (de los sulfatos), Cu, (10% aprox. de cada uno) y Fe (3.60%) (Figura 47), lo cual se consideró que se debía a la formación de jarositas $KFe_3^{3+}(SO_4)_2(OH)_6$, que pueden incluir arseniatos junto a los sulfatos o adsorberlos en su superficie (Asta, Cama, Martínez & Giménez, 2009), otra de las especies que contienen arsénico es la escorodita $Fe^{3+}AsO_4 \cdot 2H_2O$ (Okamura, Itoh, & Komatsu, 2013; P. M. & Monhemius, 1998).

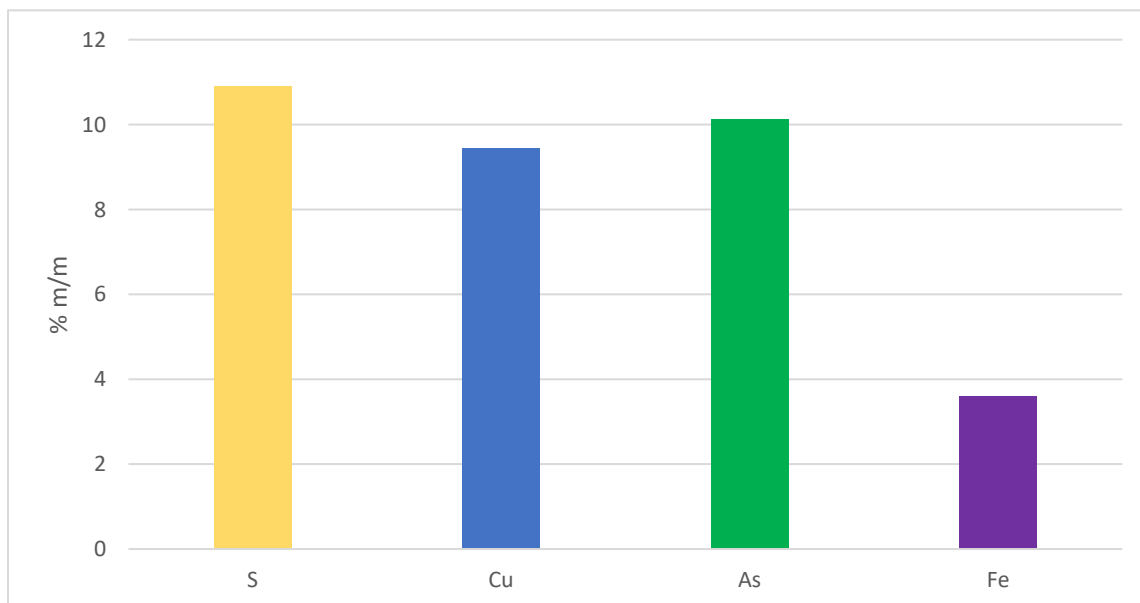
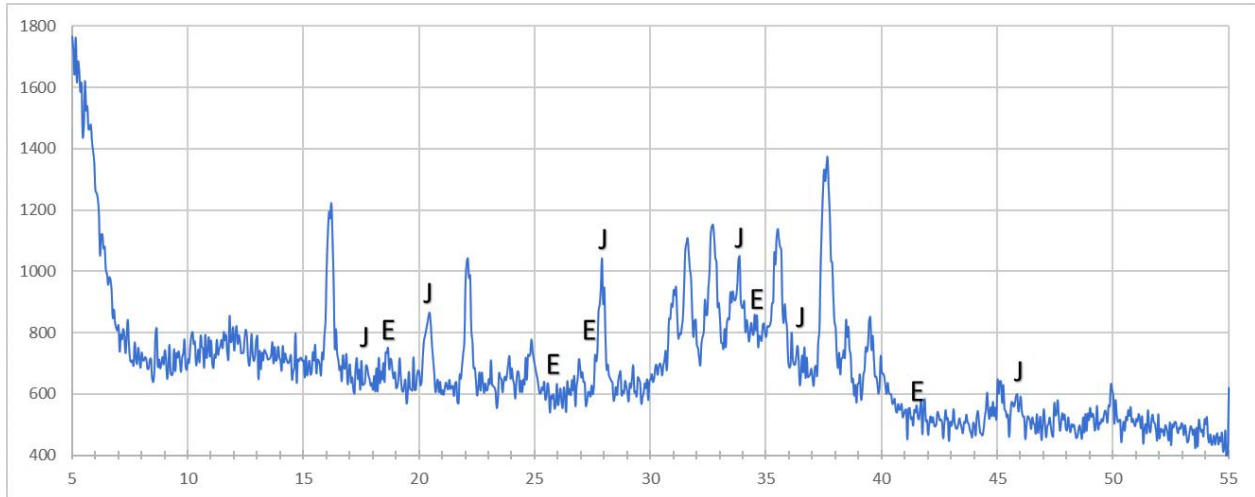


Figura 47 Composición de precipitado formado a pH 1 medida por FRX

Ambos minerales fueron comprobados mediante difracción de rayos X. En la Figura 48 se muestra el difractograma del precipitado en el cual se señalan los picos característicos de escorodita y jarosita.



*J (Jarosita $KFe_3^{3+}(SO_4)_2(OH)_6$) y E (Escorodita $Fe^{3+}AsO_4 \cdot 2H_2O$).

Figura 48 Difracción de rayos X del precipitado del ácido residual

3.6. Experimentos de retención

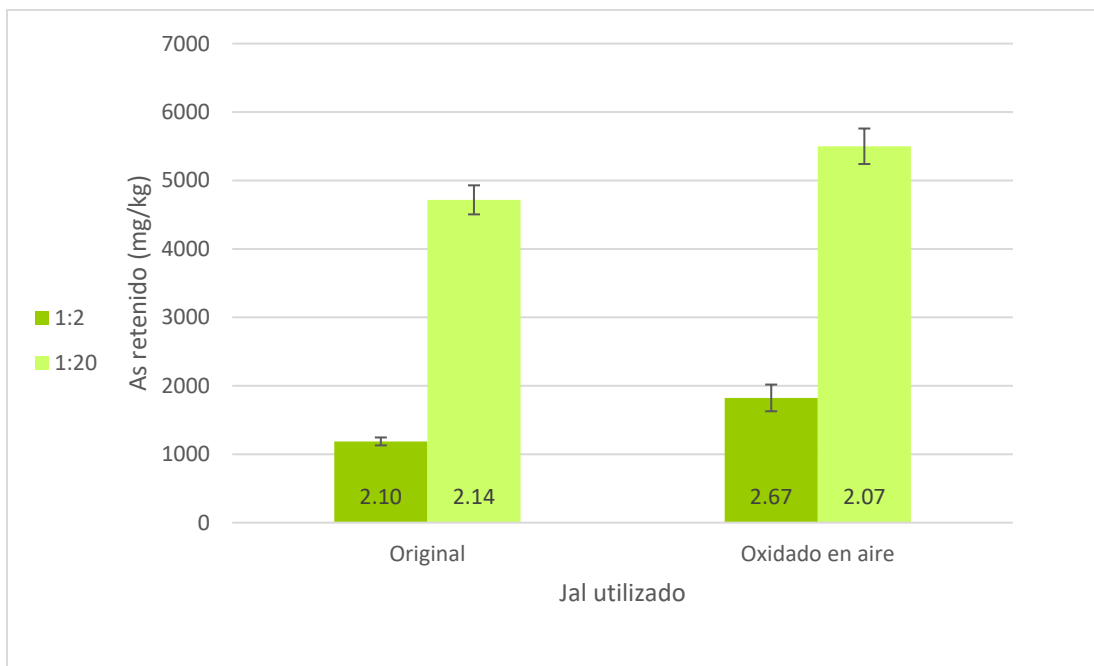
Como se comentó en los antecedentes se realizaron experimentos para determinar la capacidad de sorción de As en los jales oxidados. Posteriormente, a estos estudios la empresa llevó a cabo un proyecto de remediación de la presa y la cubrió con suelos y vegetación, lo que redujo el contacto con el aire y favoreció las condiciones reductoras. Por lo tanto, se requirió volver a medir la capacidad de sorción, ya que los principales compuestos que retienen al arsénico son los óxidos de hierro trivalente, las nuevas condiciones de la presa de jales favorecerían la reducción del hierro a su forma divalente lo que en teoría pudo afectar la capacidad del jal para retener arsénico, por lo tanto, se consideró esencial realizar nuevas pruebas de retención del As.

Los resultados se presentan en gráficas de barras con barras de error incluidas, dentro de las barras se incluye el valor del pH final de cada experimento dentro de las barras. En la sección 3.6.5 se presenta un diagrama de dispersión pH vs retención de todos los experimentos realizados en el cual se incluye el diagrama de predominio de especies de

arsénico para las condiciones de pH en las que se trabajó y el punto de carga cero del jal normalizado.

3.6.1. Efecto de oxidación del jal con aire y relación jal/solución As

Los jales presentan una mejor capacidad para retener arsénico en los experimentos con relación 1:20 (jal/solución estándar As 6000 mg/L). El jal oxidado con aire presentó una mejora en la retención de As de 17% para la relación 1:20 y mejoró un 53% para la relación 1:2 (Figura 49). Este resultado indica que los jales oxidados al haber sido cubiertos se redujeron, y que al airearse posiblemente ocurrió una oxidación del hierro que ayudó a mejorar su capacidad para retener As.

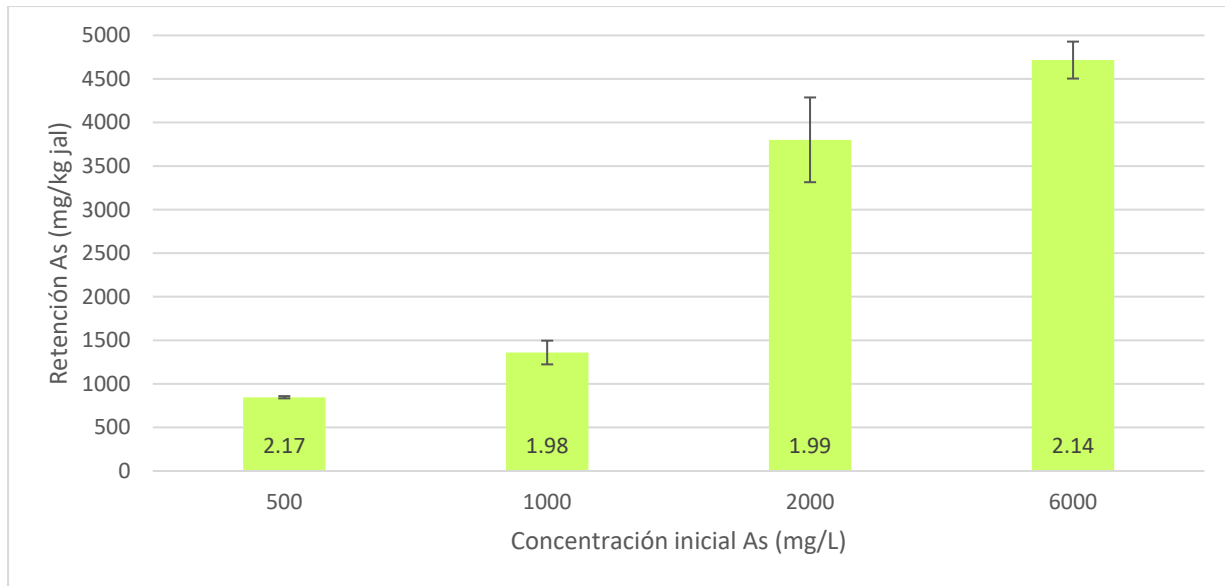


*Dentro de las barras se muestra el pH final de cada experimento

Figura 49 Experimentos retención jal sin modificar y jal ox ai relación 1:2 y 1:20

3.6.2. Efecto de la concentración inicial de As

Se observó un aumento en la retención de As conforme se aumentó la concentración inicial del mismo, se observó un máximo de 4717 mg de arsénico retenido por kg de jal para la concentración inicial de As de 6000 mg/L y entre la menor y mayor concentración evaluada la retención mejoró más de cuatro veces (Figura 50).



*Dentro de las barras se muestra el pH final de cada experimento

Figura 50. Experimentos de retención, efecto de la concentración inicial de As

La diferencia en la retención entre la concentración inicial de 500 a 1000 mg As/L fue del 61% mientras que entre 1000 y 2000 mg As/L mejoró casi el doble con un 180%, entre 2000 y 6000 mg As/L la mejora en la retención fue de solo el 24%, esto puede explicarse con la saturación de la superficie del jal en la que se retiene el As ya que este presenta una isoterma de adsorción tipo S (Figura 51), este tipo de isoterma es el resultado de al menos dos mecanismos opuestos y cuando se presenta este comportamiento puede suponerse una sorción en multicapas (Giles & Smith, 1974).

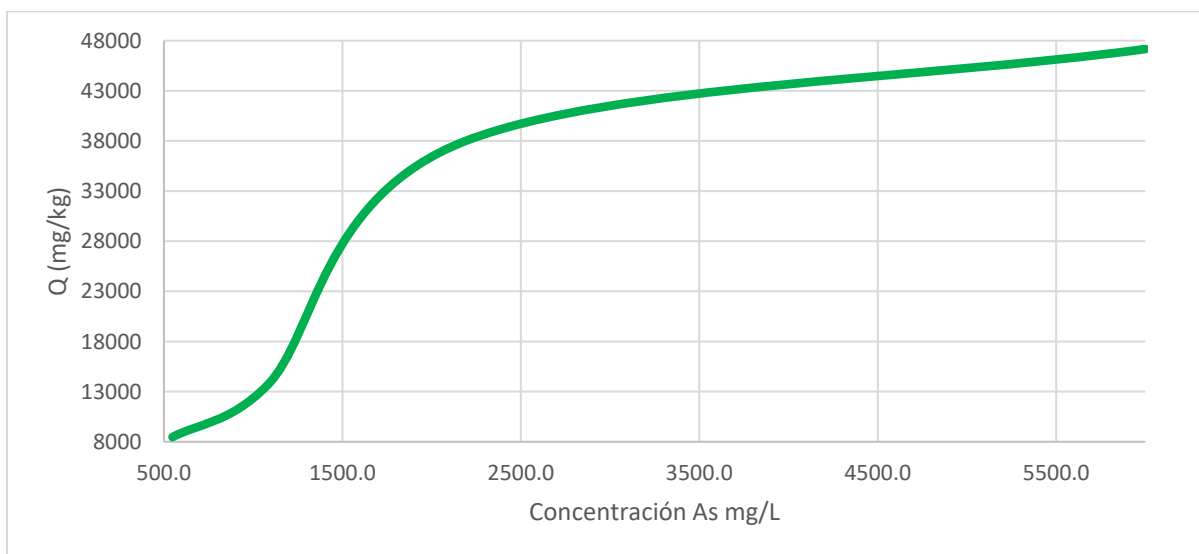
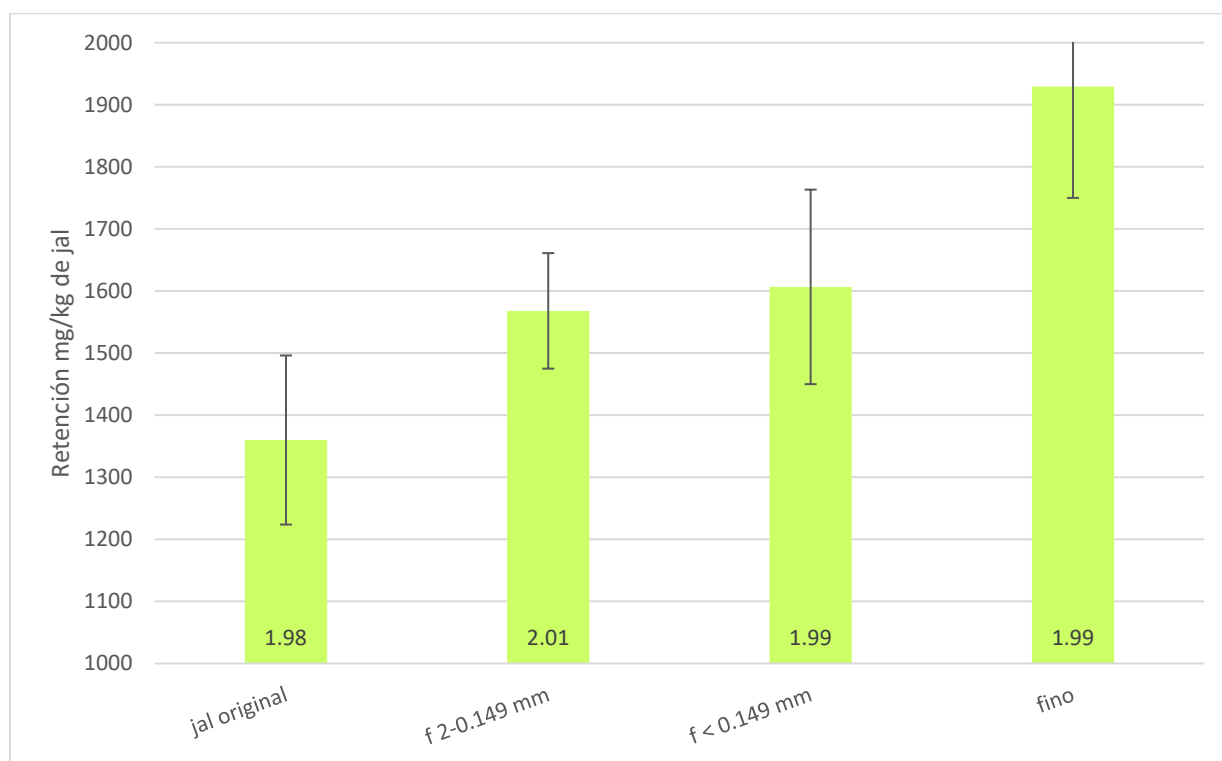


Figura 51 Isotherma de adsorción del jal original

3.6.3. Efecto del tamaño de partícula del jal

Para estos experimentos se utilizó un estándar con una concentración de 1000 mg de As/L se observa claramente que la retención del jal es inversamente proporcional al tamaño de partícula ya que se logró mejorar un 42% la retención de As en el jal fino respecto al jal original (Figura 52).

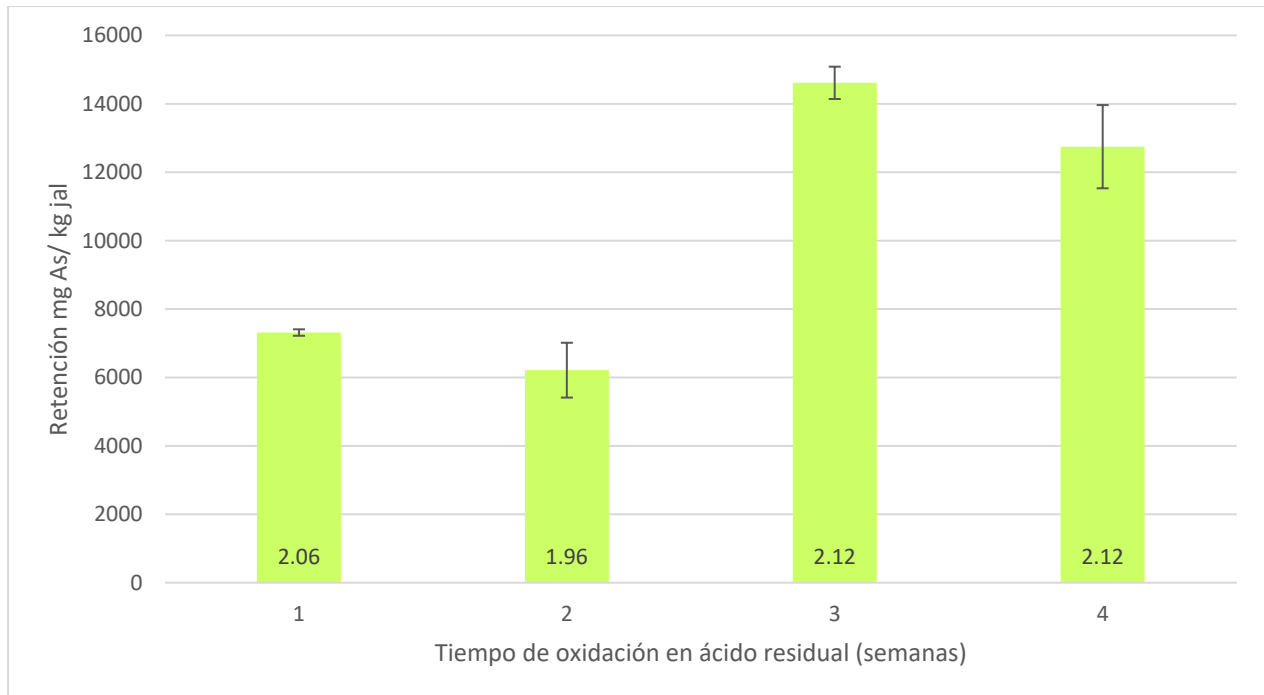


*Dentro de las barras se muestra el pH final de cada experimento

Figura 52 Experimentos retención, efecto del tamaño de partícula

3.6.4. Efecto de oxidación del jal en ácido residual

Se observó un aumento del 99.8% entre la retención del jal oxidado una semana en ácido y la retención del que se oxidó de igual manera durante 3 semanas (Figura 53). De la semana 3 a la 4 la retención no mejoró por lo que de acuerdo a lo observado con 3 semanas de contacto entre el ácido y el jal se obtiene un máximo de mejora en la retención que comparado con el máximo de retención obtenido con el jal sin modificar y estándares de As equivale a una mejora del 210% en la retención.



*Dentro de las barras se muestra el pH final de cada experimento

Figura 53 Experimentos retención jal oxidado en ácido residual

3.6.5. Efecto del pH

En la Figura 54 se presenta un diagrama de dispersión en el cual se incluyen los resultados de retención de los experimentos realizados contra el pH final de cada uno, incluye la gráfica del potencial z del jal (normalizado) que cruza el eje X en el punto de carga cero y el diagrama de distribución de especies de As así como otros experimentos adicionales realizados con diferentes muestras descritas al pie de la imagen.

De los experimentos realizados se encontró una mejor retención a un pH=2.1 que es congruente con los resultados obtenidos si se considera que a un pH menor el arsénico pierde su carga de acuerdo al diagrama de distribución de especies (Figura 2) y, por otro lado, al aumentar el pH el jal se acerca a su punto de carga cero (Figura 22) con lo que se reduce la atracción de iones arseniato a la superficie del jal.

Los experimentos con los que se obtuvo la mayor retención de As fueron los realizados con jales oxidados en ácido durante 3 y 4 semanas como adsorbente y ácido residual tratado como adsorbato con una retención igual a 14613 y 12747 mg de arsénico por kilogramo de jal respectivamente, lo cual representa 19 y 16 % del arsénico en disolución.

Se observa un punto con una retención muy baja a pH= 2.1 que corresponde al experimento realizado con jal original y estándar de arsénico de 6000 mg/L en relación 1:2, que como se observó en la sección 3.6.1 retiene menos comparado a la relación 1:20.

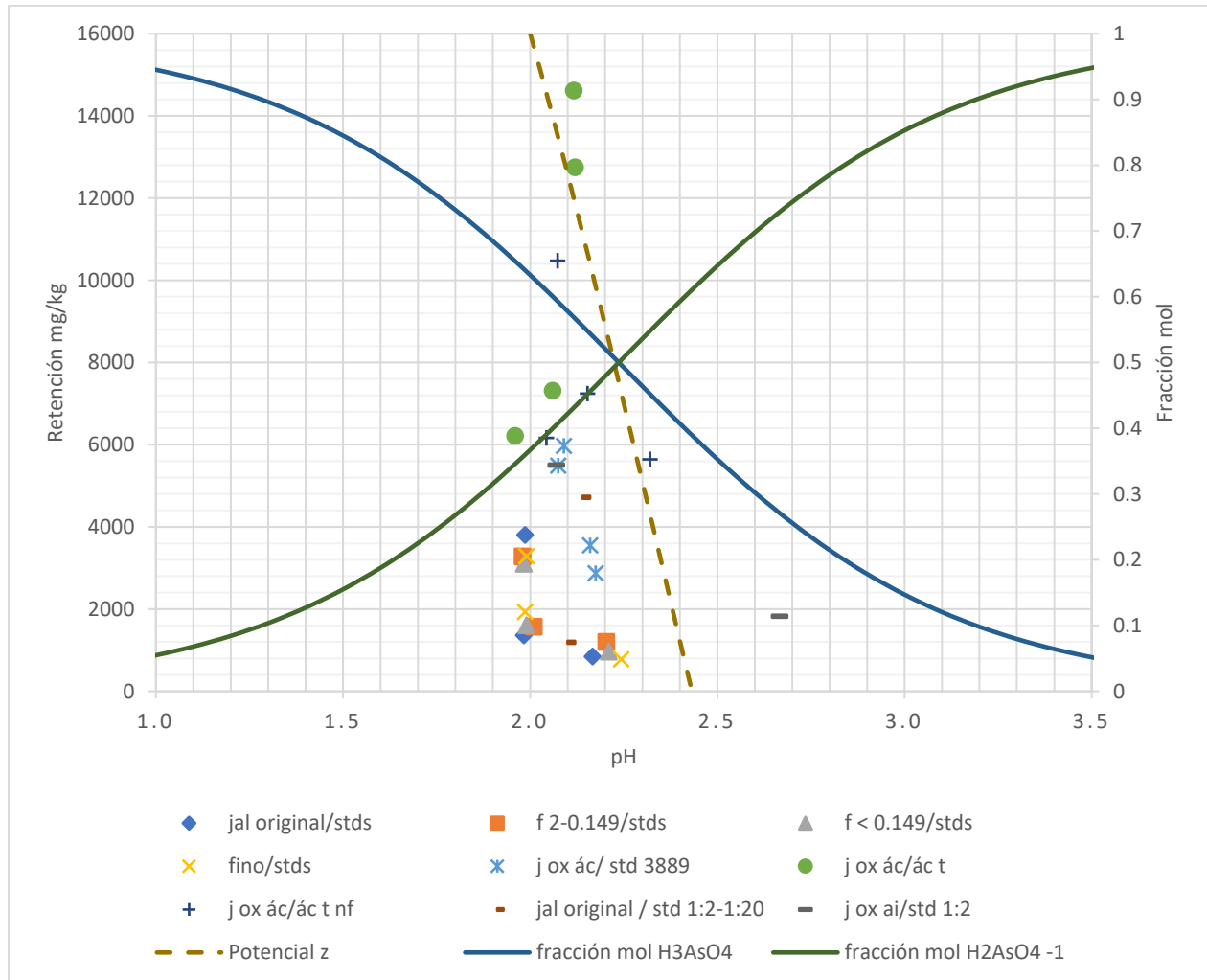


Figura 54 Gráfica retención As, distribución de especies As, potencial z vs pH

Los experimentos presentados en la Figura 54 se nombraron como adsorbente/adsorbato:

Adsorbentes:

jal original: Jal sin modificar

f2-0.149: fracción del jal con partículas de tamaño entre 2 y 0.149 mm de diámetro.

f<0.149: fracción del jal con partículas de tamaño menor que 0.149 mm de diámetro.

Fino: Muestra de jal pulverizada

Adsorbatos:

stds: estándares de arsénico concentraciones de 500, 1000 y 2000 mg/L

std 3889: estándar de arsénico concentración de 3889 mg/L

ác t: ácido residual tratado oxidado con MnO₂, pH ajustado a 2.1 con NaOH y filtrado

ác t nf: ácido residual tratado oxidado con MnO₂ y pH ajustado a 2.1 con NaOH sin filtrar

std 1:2-1:20: estándar de arsénico de 6000 mg/L en relaciones 1:2 y 1:20 (10 y 100 mL)

4. Conclusiones y recomendaciones

El jal estudiado está compuesto principalmente de hierro, aluminio y silicio en minerales de pirita, moscovita y cuarzo respectivamente. Conserva su carácter ácido y gran parte de su capacidad para retener arsénico.

La retención de arsénico en el jal aumenta con la concentración inicial de la solución ya que tiene un comportamiento de isoterma de adsorción tipo S.

De las dos relaciones jal / solución As que se probaron (1/2 y 1/20) se obtuvieron mejores resultados de retención con la relación 1/20.

El control del pH es fundamental para la retención de As, pequeñas diferencias en este parámetro provocan grandes variaciones ya que, por un lado debe cuidarse no reducir el pH para que los arseniatos conserven su carga negativa y por otro lado no se debe aumentar por encima del punto de carga cero para que el jal no pierda su carga positiva, en este estudio se determinó un pH óptimo de 2.1, debe considerarse también que se requiere una gran cantidad de base para elevar el pH del ácido residual ya que este tiene un pH menor que cero y a estas condiciones el arsénico en disolución no tiene carga .

La capacidad de retención del jal fue más efectiva utilizando la oxidación con ácido residual que la disminución del tamaño de partícula. La oxidación con ácido mejoró la retención aproximadamente 4 veces respecto a la oxidación con aire. La mayor retención de arsénico se logró con jal en contacto con ácido residual durante 3 semanas. Se obtuvo un valor de 14,613 mg de arsénico removido por kg de jal, lo cual representa el 19% del arsénico en disolución por lo que para remover el total de arsénico se necesitarían al menos seis extracciones considerando el mismo rendimiento para remover todo el arsénico del ácido residual.

Considerando el experimento con el que se obtuvo la mejor retención correspondiente al jal oxidado en ácido tres semanas, teóricamente se necesitan 526 kg de jal para retener el arsénico que contiene 1 m³ de ácido residual, esto sin considerar que la retención disminuye a concentraciones bajas.

El potencial de uso de materiales de residuo como los jales para adsorber elementos potencialmente tóxicos puede beneficiar a más de una industria, aunque generalmente sólo son viables económicamente si se utilizan en el sitio de generación o en zonas aledañas.

Es importante continuar con experimentos a nivel laboratorio, para probar la eficiencia de una remoción en etapas, de manera que se reduzca el porcentaje de As a valores mayores, posteriormente, se deben realizar pruebas a nivel piloto en campo, en donde no hay la opción de realizar la agitación de la mezcla, para evaluar si es posible llevar el proceso a escala industrial.

La idea de crear una solución “verde” a un problema como el tratamiento de residuos mineros debería fomentarse mediante políticas, incentivos en la investigación y en la industria, sobre todo en un país con fuerte dependencia económica de la industria minera y con una abundante riqueza natural como México.

.

Bibliografía

- ACGIH. (2004). *Arsenic. Threshold limit values for chemical substances and physical agents and*. Cincinnati, OH: American Conference of Governmental Industrial Hygienists.
- Adra, A., Guillaume, M., Ona-Nguema, G., & Brest, J. (2016). Arsenate and arsenite adsorption onto Al-containing ferrihydrites. Implications for arsenic immobilization after neutralization of acid. *Applied Geochemistry* 64, 2-9.
- Adriano, D., Wenzel, W., Vangronsveld, J., & Bolan, N. (2004). Role of assisted natural remediation in environmental cleanup. *Geoderma*, 122:121-142.
- Alguacil, F. (1998). La recuperación de cobre mediante lixiviación-extracción con disolventes-electrólisis: hacia el siglo XXI. *Revista de metalurgia. Madrid* 34 (6), 499-506.
- Amaringo Villa, F. A., & Hormaza Anaguano, A. (2013). Determinación del punto de carga cero y punto isoeléctrico de dos residuos agrícolas y su aplicación en la remoción de colorantes. *Revista de Investigación Agraria y Ambiental vol. núm. 2*, 27-36.
- Arpan, S., & Biswajit, P. (2016). The global menace of arsenic and its conventional remediation - A critical review. *Chemosphere*, 37-49.
- Asta, M. P., Cama, J., Martínez, M., & Giménez, J. (2009). Arsenic removal by goethite and jarosite in acidic conditions and its environmental implications. *Journal of Hazardous Materials*, 171(1-3), 965-972.
- Badal Kumar, M., & Kazuo T., S. (2002). Arsenic around the world: a review. *Elsevier*, 201-235.
- Baettig-Palma, R. &.-T.-M.-S. (2015). Estudio comparativo entre fluorescencia de rayos X y reflectancia difusa de infrarrojos cercanos para determinación de la retención en madera impregnada con arseniato de cobre cromatado. *Maderas. Ciencia y Tecnología*, 17 (1), 139-150.
- Betancourth G., D. &.-M. (2010). Análisis por difracción de rayos x de rocas provenientes de región esmeraldífera. *Scientia Et Technica*, XVI (44), 257-260.
- Bettley, F. O. (1975). The absorption of arsenic and its relation to carcinoma. *British Journal of Dermatology Volume 92, Issue 5*, 563-568.
- Bissen, M., & Frimmel, F. (2003). Arsenic — a Review. Part I: Occurrence, Toxicity, Speciation, Mobility. *CLEAN – Soil, Air, Water* 31, 9–18.
- Boyle, R. a. (1973). The geochemistry of arsenic and it's use as and indicator element in geochemical prospecting. *J. Geochem. Explor. N 2*, 251-296.
- Buchet, J. P., Lauwerys, R., & Roels, H. (1981). Comparison of the urinary excretion of arsenic metabolites after a single oral dose of sodium arsenite, monomethylarsonate, or dimethylarsinate in man. *International Archives of Occupational and Environmental Health Volume 48, Issue 1*, 71–79.
- Buffle, J., & DeVitre, R. (1993). *Chemical and Biological Regulation of Aquatic Systems*. Florida: CRC Press.
- Calderón Mólgora, C., Quezada Jiménez, M. L., Segura Beltrán, N., & Hernández Yañez, C. (2012). Remoción de arsénico mediante procesos de membrana. *Tecnología y Ciencias del Agua, Febrero-Marzo*, 37-51.

- Campos, V. (2003). Estudio de un método alternativo para la purificación de arsénico del agua. *Journal of the Mexican Chemical Society*, vol. 47, núm. 3, 283-286.
- Cantú, S. M., Ibarra, P. C., Camacho, L. J., & Pérez, G. A. (Agosto de 2016). *Anuario Estadístico de la Minería Mexicana, 2015*. Obtenido de Servicio Geológico Mexicano:
http://www.sgm.gob.mx/productos/pdf/Anuario_2015_Edicion_2016.pdf
- Charbonneau, S. M., Spencer, K., Bryce, F., & Sandi, E. (1978). Arsenic excretion by monkeys dosed with arsenic-containing fish or with inorganic arsenic. *Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology Volume 20, Issue 1*, 470–477.
- Chen, W.-Q., Shi, Y.-L., Wu, S.-L., & Zhu, Y.-G. (2016). Anthropogenic arsenic cycles: A research framework and features. *Journal of Cleaner Production 139*, 328-336.
- Chukhlantsev, V. G. (1956). Solubility products of arsenates. *Journal Inorganic chemistry*, 1975-1982.
- Cuadra, P. (20 de Octubre de 2017). *Codelco Educa*. Obtenido de Codelco Central:
https://www.codelcoeduca.cl/procesos_productivos/escolares_flotacion.asp
- Domínguez Carmona, M. (2017). *Real Academia Nacional de Farmacia*. Obtenido de Monografías de la Real Academia Nacional de Farmacia:
<http://www.analesranf.com/index.php/mono/article/view/600/617>
- Domínguez Martínez, R. (2016). *Condiciones de formación de arseniatos de plomo, durante el transporte y almacenamiento de arsénico en jales básicos ricos en arsenopirita. Tesis de maestría en ciencias de la tierra*. Facultad de química UNAM.
- E.A. Agorhom, J. W. (2015). Challenges and opportunities in the recovery/rejection of trace elements in copper flotation-a review. *Minerals Engineering Volume 78*, 45-57.
- EPA. (2004). *Drinking water standards and health advisories*. Obtenido de Office of Water, U.S. Environmental Protection Agency. EPA822R04005:
<https://www.epa.gov/environmental-topics/water-topics>
- EPA. (2005). *Tolerances and exemptions from tolerances for pesticide chemicals in food*. Obtenido de U.S. Environmental Protection Agency. EPA822R04005:
<https://www.epa.gov/pesticide-tolerances/indexes-part-180-tolerance-information-pesticide-chemicals-food-and-feed>
- Erminio, M., Marie, V., Harald, N., Jeanette, E., Margareta, S., Alexandros, C., & Ragnar, R. (1987). Biotransformation of dimethylarsinic acid in mouse, hamster and man. *Journal of Applied Toxicology Volume 7, Issue 2*.
- FDA. (2005). *Beverages. Bottled water. Final Rule. Food and Drug Administration. Code of Federal*. Obtenido de Food and Drug Administration. Code of Federal Regulations. 21 CFR 165.110. Fed Regist 70:33694-33701: <https://www.gpo.gov/fdsys/pkg/FR-2005-06-09/html/05-11406.htm>
- Ferrer, A. (2003). Intoxicación por metales. *Anales del Sistema Sanitario de Navarra, 26 (Supl. 1)*, 141-153.
- Folch, E. C. (2007). La determinación de hierro en arroz. Aplicación de la espectroscopia de fluorescencia de rayos x (FRX) y espectrometría de emisión atómica (ICP-AES). *Invenio 10 (18)*, 129-137.

- Foster, A., Brown, G. E., Tingle, T. N., & Parks, G. A. (1998). Quantitative arsenic speciation in mine tailings using X-ray absorption spectroscopy. *Amerigan Mineralogist* 83, 553-568.
- Fujita, T., Taguchi, R., Kubo, H., Shibata, E., & Nakamura, T. (2009). Immobilization of Arsenic from Novel Synthesized Scorodite—Analysis on Solubility and Stability. *Materials Transactions*, 50(2), 321-331.
- García Rodríguez, T. (2013). *Estudio de la bioaccesibilidad de arsénico, cadmio y plomo en suelos impactados con residuos mineros. Tesis de licenciatura en Química Farmacéutica Biológica*. Facultad de Química, UNAM.
- Gasque Silva, L. (2013). Arsénico, el elemento inclasificable. *Educación Química* 24 (núm. extraord. 2), 495-500.
- Gibaud, S., & Jaouen, G. (2010). Arsenic - based drugs: from Fowler's solution to modern anticancer chemotherapy. *Topics in Organometallic Chemistry* 32, 1-20.
- Giles, C. H., & Smith, D. (1974). A General Treatment and Classification of the Solute Adsorption Isotherm. *Journal of Colloid and Interface Science*, 47(3), 755-765.
- Goldberg, S. (2002). Competitive Adsorption of Arsenate and Arsenite on Oxides and Clay Minerals. *Soil science society of american journal*.
- González, M. (8 de 11 de 2010). *The Brownfields and Land Revitalization Technology Support Center*. Obtenido de Glossary: <https://quimica.laguia2000.com/conceptos-basicos/adsorcion>
- Gude, J., Rietveld, L., & van Halem, D. (2017). ^{III}As ^{III} oxidation by MnO₂ during groundwater treatment. *Water Research* 111, 41-51.
- Gutiérrez Ruiz, M., Cenicerós Gómez, A. E., Martín Romero, F., Marínez, G., Pérez Quintero, G., & Domínguez Martínez, R. (2008). *Estudio integral de manejo de polvos y efluentes del complejo minero-metalúrgico "La Caridad", ubicado en el municipio de Nacozari, Sonora*. Ciudad de México: Mexicana de cobre.
- Gutiérrez Ruiz, M., Cenicerós Gómez, A., Martín Romero, F., Martínez, G., Pérez Quintero, G., & Domínguez Martínez, R. (2012). *Desarrollo de un método para el manejo del ácido de lixiviación de la planta de polvos de fundición*. Ciudad de México.
- Haider Malik, A., Mehmood Khan, Z., Mahmood, Q., Nasreen, S., & Ahmed Bhatti, Z. (2009). Perspectives of low cost arsenic remediation of drinking water in Pakistan and other countries. *Journal of Hazardous Materials* 168, 1-12.
- Harkup, K. (2015). A is for arsénico. En K. Harkup, *A is for arsénico - The poisons of Agatha Christie* (págs. 35-43). Virginia: Bloomsbury.
- Harris, D. (2007). *Análisis químico cuantitativo*. China Lake, California: Reverté.
- Hefa, C., Yuanan, H., Jian, L., & Jianfu, Z. (2008). Geochemical processes controlling fate and transport of arsenic in acid mine drainage (AMD) and natural systems. *Journal of hazardous materials*, 165(1-3):13-26.
- Henke, K., & Hutchison, A. (2009). Arsenic: Environmental Chemistry, Health Threats, and Waste Treatment. En *Arsenic Chemistry* (págs. 9-69). Chichester, UK: Wiley.
- Iliná, A., Martínez Hernández, J., Segura Cenicerós, E., Villareal Sánchez, J., & Gregorio Jáuregui, K. (2009). Biosorción de arsénico en materiales derivados de maracuyá. *Revista Internacional de Contaminación Ambiental vol. 25. núm. 4*, 201-216.
- Janier, M., & Caumes, É. (2004). Sífilis. *EMC - Dermatología Volumen 38*, 1-20.

- Jelinek, C. F., & Corneliussen, P. E. (1977). Levels of arsenic in the United States food supply. *Environ Health Perspect* vol 19, 83–87.
- Kim, C., Wilson, K., & Rytuba, J. (2011). Particle-size dependence on metal(loid) distributions in mine wastes: Implications for water contamination and human exposure. *Applied Geochemistry* 26, 484-495.
- Komadel, P. (2016). Acid activated clays: Materials in continuous demand. *Applied Clay Science* 131, 84–99.
- Leonard, A., & Meriam, E. (1991). Arsenic. *Metals and their compounds in the environment*, 751 – 72.
- Litter, M., Morgada, M., & Bundschuh, J. (2010). Possible treatments for arsenic removal in Latin American waters for human consumption. *Environ. Pollut.* 158 (5), 1105-1118.
- Lunde, G. (1973). The Synthesis of Fat and Water Soluble Arseno Organic Compounds in Marine and Limnetic Algae. *Acta Chemica Scandinavica volume 27*, 1586-1594.
- M. Jones, E. (1950). Acid wastes treatment. *Sewage and Industrial Wastes*, Vol. 22, No. 2, 224-227.
- Mandal, B., & Suzuki, K. (2002). Arsenic round the world: a review. *Talanta*, 201-35.
- Mattison, P. K. (1983). Hydrometallurgy: Research, Development and Plant. En K. O.-A. Miller. Warrendale (EE.UU.).
- Md Anawar, H. (2015). Sustainable rehabilitation of mining waste and acid mine drainage using geochemistry, mine type, mineralogy, texture, ore extraction and climate knowledge. *Journal of Environmental Management*, Volume 158, Pages 111-121.
- Mejía González, M., González Hita, L., Brionnes Gallardo, R., Cardona Benavide, A., & Soto Navarro, P. (2014). Mecanismos que liberan arsénico al agua subterránea de la Comarca Lagunera, estados de Coahuila y Durango, México. *Tecnología y Ciencias del Agua*, vol V, núm. , 71-82.
- Mohan, D., & Pittman Jr., C. (2007). Arsenic removal from water/wastewater using adsorbents - A critical review. *Journal of Hazardous Materials* 142, 1-53.
- Murray, J. (9 de 5 de 2001). *Ocean Washington Edu*. Obtenido de Organic Matter Diagenesis chapter 15: https://www.ocean.washington.edu/courses/oc421/Lecture_Notes/CHPT15.pdf
- National Academy of Sciences. (1977). Arsenic. En C. o. Pollutants, *Medical and Biologic Effects of Environmental Pollutants*. Washington D. C.
- Nesbitt, M. (1997). Oxidation states and speciation of secondary products on pyrite and arsenopyrite reacted with mine waste waters and air. *Mineralogy and Petrology*, 123-144.
- NIOSH. (2004). Arsenic. NIOSH pocket guide to chemical hazards. Atlanta, GA, EUA. Obtenido de National Institute for Occupational Safety and Health, Centers for Disease Control and Prevention.: <https://www.cdc.gov/niosh/npg/npgsyn-a.html>
- Nordberg, G. F., Fowler, B. A., Nordberg, M., & Friberg, L. T. (2007). *Handbook on the Toxicology of Metals (Third Edition)*. Londres: Academic Press.
- O'day, P. A. (2006). Chemistry and mineralogy of arsenic. *Elements* vol. 2, 77.
- Okamura, H., Itoh, H., & Komatsu, R. (2013). Growth of scorodite crystals from an aqueous solution bearing arsenic by photo catalysis method. Warsaw, Poland.

- OSHA. (2005). *Inorganic arsenic. Occupational safety and health standards*. Obtenido de Occupational Safety and Health Administration. Code of Federal Regulations. 29 CFR 1910.1018:
https://www.osha.gov/pls/oshaweb/owadisp.show_document?p_table=STANDARDS&p_id=10023
- P. Asta, M., Cama, J., Martínez, M., & Giménez, J. (2009). Arsenic removal by goethite and jarosite in acidic conditions and its environmental implications. *Journal of Hazardous Materials* 171, 965–972.
- P. M., S., & Monhemius, J. (1998). The Scorodite Process: a technology for the disposal of arsenic in the 21st century. *Effluent Treatment in the Mining Industry*, 119-161.
- Pourbaix, M. (1966). *Atlas of electrochemical equilibrium in aqueous solutions*. Oxford, Nueva York: Pergamon Press.
- R. Cullen, W., & J. Reimer, K. (1989). Arsenic Speciation in the Environment. *Chemical Reviews vol. 89 No. 4*, 713-764.
- Rachana, S., Samiksha, S., Parul, P., Pratap, S. V., & Mohan, P. S. (2015). Arsenic contamination, consequences and remediation techniques: A review. *Ecotoxicology and Environmental Safety* 112, 247-270.
- Reyna Rosas, E. (2017). *El arsénico: historia de una pócima natural*. Obtenido de Cienciorama UNAM:
http://www.cienciorama.unam.mx/a/pdf/299_cienciorama.pdf
- Robledo Jauregui, R. (2016). *Caracterización de un ácido débil rico en As (III) y desarrollo de un método para su oxidación y retención*. Tesis de licenciatura en química. Facultad de química UNAM.
- Romero, F., Armienta, M. A., & González, G. (2007). Solid phase control on the mobility of potentially toxic elements in an abandoned lead/zinc mine tailings impoundment, Taxco, Mexico. *Applied Geochemistry* 22, 109-127.
- Romero, F., Armienta, M., Gutiérrez, M., & Villaseñor, G. (2008). Factores geológicos y climáticos que determinan la peligrosidad y el impacto ambiental de jales mineros. *Revista Internacional Contaminación Ambiental* 24 (2), 43-54.
- Roussel, C., Bril, H., & Fernandez, A. (2002). Arsenic Speciation: Involvement in Evaluation of Environmental Impact Caused by Mine Wastes. *Journal of Environmental Quality*, 182-188.
- Sadiq, M. (1997). Arsenic Chemistry in Soils: An Overview of Thermodynamic Predictions and Field Observations. *Water Air and Soil Pollution* 93, 117-136.
- SEMARNAT. (2004). *NOM-141-SEMARNAT-2003, Que establece el procedimiento para caracterizar los jales, así como las especificaciones y criterios para la caracterización y preparación del sitio, proyecto, construcción, operación y postoperación de presas de jales*. México: Diario Oficial de la Federación.
- SEMARNAT. (2004). *NOM-147-SEMARNAT/SSA1-2004, Que establece criterios para determinar las concentraciones de remediación de suelos contaminados por arsénico, bario, berilio, cadmio, cromo hexavalente, mercurio, níquel, plata, plomo, selenio, talio y/o vanadio*. México: Diario Oficial de la Federación.
- Shan, J. (2008). Stabilization of Arsenic in Iron-Rich Residuals by Crystallization to a Stable Phase of Arsenic Mineral. The University of Arizona.

- Smedley, P., & Kinniburgh, D. (2002). A review of the source, behaviour and distribution of arsenic in natural waters. *Applied Geochemistry* 17, 517–568.
- Solá de los Santos, J., Hernández Pérez, J. L., & Fernández Cruz, R. (s.f.). *Orígenes arsénico*. Obtenido de ENSEÑANZA DE LA FÍSICA Y LA QUÍMICA GRUPO HEUREMA: <http://www.heurema.com/Origenes/Origenes2-As/ARS%C9NICO.pdf>
- SSA. (1994). *Norma Oficial Mexicana NOM-127-SSA1-, Salud ambiental, agua para uso y consumo humano- límites permisibles de calidad y tratamientos a que debe someterse el agua para su potabilización*. México: Diario Oficial de la Federación.
- SSA. (2015). *Norma Oficial Mexicana NOM-201-SSA1-2015, Productos y servicios. Agua y hielo para consumo humano, envasados y a granel. Especificaciones sanitarias*. México: Diario Oficial de la Federación.
- Stevens, J. T., Hall, L. L., Farmer, J. D., DiPasquale, L. C., Chernoff, N., & Durham, W. F. (1977). Disposition of C and/or As-cacodylic acid in rats after intravenous, intratracheal, or peroral administration. *Environ Health Perspect.* 19, 151–157.
- Suárez Beyrés, L., Noa Tamayo, Y., Rodríguez Reyes, I., Hernández Galano, G., & Beatriz O., d. (2014). Tratamiento con trióxido de arsénico en pacientes con leucemia promielocítica aguda. *MEDISAN vol.18 no.1*, 25-32.
- Sun, Q., Song, Y., Liu, S., Wang, F., Zhang, L., Xi, S., & Sun, G. (2015). Arsenic exposure levels in relation to different working departments in a copper mining and smelting plant. *Atmospheric Environment*, Volume 118, Pages 1–6.
- Suppen, N., Carranza, M., Huerta, M., & A. Hernández, M. (2006). Environmental management and life cycle approaches in the Mexican mining industry. *Journal of Cleaner Production*, Volume 14, Issues 12–13, Pages 1101–1115.
- The University of Arizona. (s.f.). *Jales Mineros | Dean Carter Binational Center for Environmental Health Sciences*. Obtenido de Jales Mineros: <http://binational.pharmacy.arizona.edu/content/jales-mineros>
- Tomioka, Y., Hiroyoshi, N., Kubo, Y., & Tsunekawa, M. (2007). Effect of Jarosite on the Removal of Arsenic ions in Sulfuric Acid Solution. (*Shigen-to-Sozai Journal of the mining and materials processing institute of Japan*, Vol. 121 (2005) No. 12 P 597-602.
- U.S. Department of Health and Human Services. (2015). *Substance Priority List*. Obtenido de Agency for toxic substances and disease registry: https://www.atsdr.cdc.gov/spl/resources/2015_atsdr_substance_priority_list.html
- United States Environmental Protection Agency. (14 de 06 de 2005). *Soil and waste pH*. Obtenido de Environmental Protection Agency: <https://www.epa.gov/sites/production/files/2015-12/documents/9045d.pdf>
- US Department of Health and Human Services. (2007). *Toxicological profile for arsenic*. Atlanta, Georgia.
- Vaca Escobar, K., Villalobos, M., & Cenicerós Gómez, A. E. (2012). Natural arsenic attenuation via metal arsenate precipitation in soils contaminated with metallurgical wastes: ^{III}. Adsorption versus precipitation in clean As (V)/goethite/Pb(II)/carbonate systems. *Applied Geochemistry* 27 (11), 2251-2259.

- Vaca Escobar, K., Villalobos, M., Pi-Puig, T., & Zanella, R. (2015). Approaching the geochemical complexity of As(V) contaminated systems through thermodynamic modeling. *Chemical Geology* 410, 162-173.
- Valenzuela, A. (septiembre de 2000). Arsenic management in the metallurgical industry. *Tesis de maestría*. Canada: Universidad Laval.
- Vidal Vademecum Spain. (2018). *Trióxido de arsénico*. Obtenido de Vademecum: <https://www.vademecum.es/principios-activos-trioxido+de+arsenico-l01xx27>
- Yanhong Wang, Y. P. (2016). The role of cations in copper flotation in the presence of bentonite. *Minerals Engineering Volumes 96–97*, 108–112.
- Zhang, P. (2017). On arsenic trioxide in the clinical treatment of acute promyelocytic leukemia. *Leukemia Research Reports* 7, 29-32.
- Ziobrowski, C., Cabanillas, E., Palacios, T., & Gonzalez, L. (1996). Estudio de aleaciones cobre-arsénico. *Boletín Museo del Oro No. 41*, 131-143.