



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO
INSTITUTO DE INGENIERÍA
INGENIERÍA AMBIENTAL –AGUA–

**REMOCIÓN DE BORO Y ARSÉNICO PRESENTES EN ALTAS
CONCENTRACIONES EN AGUA MEDIANTE ESCORIAS METALÚRGICAS**

T E S I S

**QUE PARA OPTAR POR EL GRADO DE:
DOCTORA EN INGENIERÍA**

PRESENTA:

BERTHA MARÍA MERCADO BORRAYO

TUTORA PRINCIPAL

DRA. ROSA MARÍA RAMÍREZ ZAMORA
INSTITUTO DE INGENIERÍA

MIEMBROS DEL COMITÉ TUTOR

DR. SCHOUWENAARS FRANSSENS RAFAEL
FACULTAD DE INGENIERÍA

DRA. RAMÍREZ ZAMORA ROSA MARÍA
INSTITUTO DE INGENIERÍA

DR. SONG HU SHAOXIAN
UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE SAN LUIS POTOSÍ

DR. GARFIAS VÁSQUEZ FRANCISCO JAVIER
FACULTAD DE QUÍMICA

DRA. GARRIDO HOYOS SOFÍA ESPERANZA
FACULTAD DE INGENIERÍA

MÉXICO, D.F. ENERO 2013



Universidad Nacional
Autónoma de México



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.

ÍNDICE

ÍNDICE	2
ABREVIATURAS Y SÍMBOLOS	7
RESUMEN.....	9
SUMMARY.....	10
INTRODUCCIÓN	11
OBJETIVO GENERAL	13
OBJETIVOS ESPECÍFICOS	13
CAPÍTULO I. ESTADO DEL ARTE	14
I.1 Boro	14
I.1.1 Química del boro	14
I.1.2 Efectos en la salud ocasionados por el boro	14
I.1.3 Legislación para la concentración límite de boro en agua	15
I.1.4 Procesos de remoción de boro.....	16
I.2 Arsénico	19
I.2.1 Química del arsénico	19
I.2.2 Efectos en la salud ocasionados por el arsénico	21
I.2.3 Legislación para la concentración límite de arsénico en agua	22
I.2.4 Procesos de remoción de arsénico.....	22
I.3 Escorias metalúrgicas	28
I.3.1 Características fisicoquímicas de las escorias	28
I.3.2 Aprovechamiento de las escorias.....	31
I.4 Proceso de adsorción de boro y arsénico.....	32
I.4.1 Características del adsorbente	32
I.4.2 Características del adsorbato	33
I.4.3 Mecanismo de reacción en las escorias metalúrgicas	34
I.4.4 Regeneración de los adsorbentes de boro y arsénico	37
I.4.5 Modelos de adsorción	37
CAPÍTULO II. METODOLOGÍA EXPERIMENTAL.....	39
II.1 Caracterización fisicoquímica, electrocinética y mineralógica de las escorias	39
II.1.1 Composición química de las escorias: Fluorescencia de rayos X	40
II.1.2 Fases cristalinas y minerales: Difracción de rayos X	40
II.1.3 Características texturales de las escorias: Adsorción física de nitrógeno.....	41
II.1.4 Características electrocinéticas de las escorias: potencial Z.....	41
II.1.5 Identificación de las fases de óxido de hierro: Espectroscopía Mössbauer	41
II.2 Pruebas exploratorias de remoción de boro.....	41
II.2.1 Sistemas y técnicas experimentales.....	41
II.2.2 Técnicas analíticas	41
II.3 Pruebas de optimización de la remoción de boro y arsénico	42
II.3.1 Escorias	42
II.3.1.1 Diseño de experimentos.....	42
II.3.1.2 Sistemas y técnicas experimentales.....	43
II.3.1.3 Técnicas analíticas	43
II.3.2 Escorias y materiales comerciales.....	43

II.3.2.1	Diseño de experimentos.....	43
II.3.2.2	Sistemas y técnicas experimentales.....	45
II.3.2.3	Técnicas analíticas.....	46
II.4	Determinación del mecanismo de reacción de boro y arsénico.....	46
II.4.1	Caracterización de las escorias 1 y 2 después del proceso de adsorción.....	46
II.4.2	Cinéticas de adsorción.....	46
II.4.3	Isotermas de adsorción.....	46
II.5	Pruebas de remoción de boro y arsénico en agua subterránea y residual geotérmica.....	46
II.5.1	Materiales y reactivos.....	46
II.5.1.1	Agua subterránea.....	46
II.5.1.2	Agua residual geotérmica.....	47
II.6	Solidificación/estabilización de las escorias saturadas.....	47
II.6.1	Sistemas y técnicas experimentales.....	47
CAPÍTULO III.	RESULTADOS Y DISCUSIÓN.....	48
III.1	Caracterización fisicoquímica, electrocinética y mineralógica de las escorias.....	48
III.1.1	Composición química de las escorias: Fluorescencia de rayos X (FRX).....	48
III.1.2	Fases cristalinas y minerales: Difracción de rayos X (DRX).....	49
III.1.3	Características texturales de las escorias: Adsorción física de nitrógeno.....	50
III.1.4	Características electrocinéticas de las escorias: Potencial Z (pZ).....	50
III.1.5	Identificación de las fases de óxido de hierro: Espectroscopía Mössbauer.....	51
III.2	Pruebas exploratorias de remoción de boro.....	53
III.3	Pruebas de optimización de la remoción de boro y arsénico en soluciones preparadas en laboratorio utilizando escorias y materiales comerciales.....	53
III.3.1	Escorias.....	53
III.3.3.1	Descripción y análisis estadístico de resultados.....	53
III.3.3.2	Optimización del proceso de adsorción de arsénico y boro.....	56
III.3.4	Escorias y materiales comerciales.....	58
III.3.4.1	Descripción y análisis estadístico de resultados.....	58
III.3.4.2	Comparación de los materiales mediante método estadístico.....	64
III.4	Determinación del mecanismo de reacción de boro y arsénico.....	65
III.4.1	Caracterización de las escorias A_{CER} y M_{IT} después del proceso de adsorción ..	65
III.4.2	Pruebas para determinar los modelos de adsorción.....	66
III.5	Pruebas de remoción boro y arsénico en agua subterránea y residual geotérmica	68
III.6	Solidificación/estabilización de las escorias saturadas.....	71
III.7	Estimación económica.....	72
CAPÍTULO IV.	CONCLUSIONES.....	73
REFERENCIAS	74
Anexo A.	Análisis de información reportada del proceso de adsorción de boro y arsénico	87
Anexo B.	Productos científico-tecnológicos y estancias de investigación.....	89
Anexo C.	Estancia de investigación.....	90

ÍNDICE DE TABLAS

Tabla 1.1 Legislación mundial para concentraciones máximas de boro en agua potable... 15	15
Tabla 1.2 Valores límite de concentración de boro presente en aguas residuales tratadas para irrigación..... 15	15
Tabla 1.3 Sensibilidad al boro de diferentes cultivos (Moss y Nagpal, 2003; Grattan, 2002) 16	16
Tabla 1.4 Estudios de remoción de boro por el proceso de adsorción con materiales no convencionales 18	18
Tabla 1.5 Ventajas y desventajas de los procesos empleados para la remoción de boro... 19	19
Tabla 1.6 Regulación para arsénico en el medio laboral y ambiental (Henke, 2009; Mohan y Pittman, 2007) 22	22
Tabla 1.7 Ventajas y desventajas de los procesos de remoción de arsénico..... 25	25
Tabla 1.8 Estudios reportados del proceso de adsorción de arsénico con nanopartículas de hierro cerovalente 26	26
Tabla 1.9 Estudios reportados del proceso de adsorción de arsénico con adsorbentes no convencionales 27	27
Tabla 1.10 Ventajas y desventajas de tecnologías emergentes (Choong <i>et al.</i> , 2007; Litter <i>et al.</i> , 2010)..... 28	28
Tabla 1.11 Área superficial de escorias de hierro 28	28
Tabla 1.12 Porcentajes de elementos mayoritarios de escorias de cobre..... 29	29
Tabla 1.13 Porcentajes de elementos mayoritarios de escorias de hierro y acero 29	29
Tabla 1.14 Fases mineralógicas de escorias de hierro y cobre 30	30
Tabla 1.15 Fases mineralógicas presentes en escorias de cobre y de hierro empleadas como adsorbentes 30	30
Tabla 1.16 Aprovechamiento de escorias a nivel de planta piloto o industrial 32	32
Tabla 1.17 Modelos de isotermas de adsorción (Foo y Hammed, 2010; Hamdaoui y Naffrechoux, 2007) 38	38
Tabla 1.18 Modelos de cinéticas de adsorción 38	38
Tabla 2.1 Datos de las escorias metalúrgicas caracterizadas..... 39	39
Tabla 2.2 Límites de detección de los óxidos por fluorescencia de rayos X 40	40
Tabla 2.3 Valores reales para las pruebas de remoción de B y As con escoria 1..... 42	42
Tabla 2.4 Valores reales para las pruebas de remoción de B y As con escoria 2 42	42
Tabla 2.5 Caracterización de los adsorbentes comerciales..... 43	43
Tabla 2.6 Número de experimentos con diferentes adsorbentes 44	44
Tabla 2.7 Valores reales de las variables para la remoción de B 44	44
Tabla 2.8 Valores reales de las variables para la remoción de As..... 44	44
Tabla 2.9 Parámetros fisicoquímicos del agua residual geotérmica del campo “Los Humeros” 47	47
Tabla 3.1 Contenido de óxidos de las escorias determinado por fluorescencia de rayos X 48	48
Tabla 3.2 Fases mineralógicas presentes en las escorias evaluadas y porcentaje de abundancia 49	49
Tabla 3.3 Silicatos presentes en las escorias evaluadas..... 49	49
Tabla 3.4 Fases mineralógicas de hidróxidos y óxidos presentes en las escorias evaluadas 50	50

Tabla 3.5 Características texturales en las escorias a evaluar	50
Tabla 3.6 Resumen de resultados de adsorción en pruebas exploratorias de las 6 escorias evaluadas (t= 9.5 h)	53
Tabla 3.7 ANOVA para el proceso de remoción de boro y arsénico con las escorias A _{CER} y M _{IT}	56
Tabla 3.8 Optimización del proceso de remoción de boro y arsénico empleando dos escorias.....	57
Tabla 3.9 Estudios de remoción de boro por el proceso de adsorción con materiales no convencionales	57
Tabla 3.10 Mejores condiciones para la remoción de B	58
Tabla 3.11 Valores P calculados para el proceso de remoción de B con tres adsorbentes .	58
Tabla 3.12 Mejores condiciones para la remoción de As.....	60
Tabla 3.13 Valores P calculados para el proceso de remoción de As con cuatro adsorbentes	60
Tabla 3.14 Mejores condiciones para la remoción de As/B.....	62
Tabla 3.15 Valores P calculados para el proceso de remoción de As/B con cuatro adsorbentes	62
Tabla 3.16 Comparación estadística de los adsorbentes	65
Tabla 3.17 Modelos de isothermas de adsorción de B, As y As/B con escorias (n=30)	66
Tabla 3.18 Cinéticas de adsorción de B, As y As/B con escorias (n=30).....	67
Tabla 3.19 Modelos para cinéticas de adsorción	68
Tabla 3.20 Postulados establecidos en la NOM-052-SEMARNAT-2005 para identificar un residuo peligroso	71
Tabla 3.21 Información de costos del proceso de adsorción (pesos mexicanos)	72
Tabla A.1 Análisis bibliográfico del proceso de adsorción de boro.....	87
Tabla A.2 Análisis bibliográfico del proceso de adsorción de arsénico.....	88
Tabla B.1 Tabla de productos científicos-tecnológicos	89
Tabla C.1 Propiedades fisicoquímicas de los adsorbentes.....	91
Tabla C.2 Resumen de los resultados obtenidos.....	91

ÍNDICE DE FIGURAS

Fig. 1.1 Estructuras de ácido bórico (a) y tetraborato (b) (Kabay <i>et al.</i> , 2007)	14
Fig. 1.2 Reacciones con las nanopartículas de hierro cerovalente (Jaffe, 2010)	18
Fig. 1.3 Estructuras de los principales compuestos de arsénico (Henke, 2009)	19
Fig. 1.4 Estados de la República Mexicana con presencia de arsénico	20
Fig. 1.5 Curva de especiación del ácido bórico en función del pH (Parks y Edwards, 2008) 33	
Fig. 1.6 Curva de especiación del arseniato y arsenito en función del pH (Henke, 2009) ...	33
Fig. 1.7 Hidrólisis de óxidos de silicio (Domènech y Peral: 2006)	34
Fig. 1.8 Remoción de metales pesados (a) y compuestos orgánicos (b) (Domènech y Peral, 2006).....	34
Fig. 1.9 Mecanismo de reacción para la remoción de boro (Domènech y Peral, 2006)	35
Fig. 1.10 Remoción de boratos con hidróxido de magnesio (García-Soto y Muñoz, 2009) .	35
Fig. 1.11 Tres diferentes enlaces entre el arseniato y el óxido de hierro (Fendorf <i>et al.</i> , 1997).....	36
Fig. 1.12 Adsorción química de fosfatos con óxidos de hierro.....	36
Fig. 2.1 Reacción del método del carmín para la cuantificación de boro	42
Fig. 2.2 Reacción del método del azul de molibdeno para la cuantificación de arsénico ...	43
Fig. 2.3 Gráfico de potencial Z para nanopartículas de hierro cerovalente (Sun <i>et al.</i> , 2006)	44
Fig. 3.1 Potencial Z de la escorias A_{CER} , C_R y M_{IT} en función del pH.....	51
Fig. 3.2 Potencial Z de las escorias N_{AR} , A_H y C_{OB} en función del pH.....	51
Fig. 3.3 Espectro Mössbauer de la escoria metalúrgica A_{CER}	52
Fig. 3.4 Espectro Mössbauer de la escoria metalúrgica M_{IT}	52
Fig. 3.5 Gráfica de superficie de respuesta para B- M_{IT}	54
Fig. 3.6 Gráfica de superficie de respuesta para B- A_{CER}	54
Fig. 3.7 Gráfica de superficie de respuesta para As- A_{CER}	55
Fig. 3.8 Gráfica de superficie de respuesta As- M_{IT}	55
Fig. 3.9 Efecto de factores para B con la escoria A_{CER}	56
Fig. 3.10 Efecto de factores para B con la escoria M_{IT}	56
Fig. 3.11 Efecto de factores para As con la escoria A_{CER}	56
Fig. 3.12 Efecto de factores para As con la escoria M_{IT}	56
Fig. 3.13 Gráfica de superficie de respuesta para B empleando tres adsorbentes	59
Fig. 3.14 Selectividad de las resinas débilmente y fuertemente básicas	60
Fig. 3.15 Gráfica de superficie de respuesta para B empleando tres adsorbentes	61
Fig. 3.16 Gráfica de superficie de respuesta para B/As con cuatro adsorbentes	63
Fig. 3.17 Gráfica de superficie de respuesta para As/B empleando cuatro adsorbentes....	64
Fig. 3.18 Potencial Z antes y después del proceso de adsorción M_{IT} y A_{CER}	65
Fig. 3.19 Cinética de remoción de B con la escoria A_{CER} y ajuste al modelo de <i>pseudo</i> segundo orden.....	67
Fig. 3.20 Concentración residual de arsénico con cinco diferentes tipos de adsorbentes ..	69
Fig. 3.21 Concentración residual de boro con cinco diferentes tipos de adsorbentes.....	69
Fig. 3.22 Tratamiento para la remoción de As y B usando dos escorias	70

ABREVIATURAS Y SÍMBOLOS

ACISA	Carbón activado impregnado de ácido salicílico
Al ₂ O ₃	Óxido de aluminio
ANOVA	Análisis de varianza
AS	Área superficial
As	Arsénico
As ⁰	Arsénico elemental
As ³⁻	Arsina
As ³⁺	Ión arsenito
As ⁵⁺	Ión arseniato
AUFLOC	Floculación con aluminio
B	Boro
B(OH) ₄ ⁻	Tetraborato
B ₂ O ₃	Óxido de boro
BaO	Óxido de bario
BET	Brunauer-Emmett-Teller
Ca(OH) ₂	Portlandita
Ca ₂ (Al,Fe) ₂ O ₅	Browmillerita
Ca ₂ Al ₂ SiO ₇	Gehlenita
Ca ₂ SiO ₄	Larnita
Ca ₂ SiO ₄ *H ₂ O	Larnita hidratada
Ca ₃ Al ₂ O ₆	Óxido de aluminio y calcio
Ca ₃ Mg(SiO ₄) ₂	Merwinita
Ca ₅ MgSi ₃ O ₁₂	Bredigita
CaAl ₂ Si ₂ O ₈	Anortita
CaCO ₃	Calcita
CaFe ₂ O ₄	Óxido de calcio y hierro
CaO	Óxido de calcio
Cd ²⁺	Cadmio
CeO ₂	Óxido de cerio
Cr ³⁺	Cromo
CrO ₄ ²⁻	Cromatos
Cr ₂ O ₃	Óxido de cromo
CT	Características texturales
Cu ₂ S	Chalcocita
Cu ₃ FeS ₄	Bornita
D	Disposición
DA	Dosis de adsorbente
DBA	Débilmente básico
DP	Diámetro de poro
DRX	Difracción de rayos X
E	Energía
EM	Espectroscopía Mössbauer
US EPA	Agencia de Protección Ambiental de Estados Unidos de América
US FDA	Agencia de Medicamentos y Alimentos de Estados Unidos de América
US OSHA	Agencia de Seguridad y Salud Ocupacional de Estados Unidos de América
F ⁻	Fluoruros
FBA	Fuertemente básica
Fe ₂ As ₄ O ₁₂	Arseniato de hierro
Fe ₂ O ₃	Hematita
Fe ₃ O ₄	Magnetita
FeO	Óxido de hierro
FeS ₂	Pirita
FeSiO ₄	Fayalita
FRX	Fluorescencia de rayos X
FV	Fuentes de variación
H ₃ BO ₃	Ácido bórico
HAE	Horno de arco eléctrico
HBO	Horno básico al oxígeno

ICDD	<i>International centre for diffraction data</i>
ICP OES	<i>Inductively coupled plasma optical emission spectrometer</i>
K ₂ O	Óxido de potasio
M	Mano de obra
Me	Ión metálico
Mg(OH) ₂	Brucita
Mg ₂ SiO ₄	Forsterita
Mg ₃ (BO ₃) ₂	Kotoita
MgAl ₂ O ₄	Espinela
MgFe ₂ O ₄	Magnesioferrita
MgO	Periclasa
NA	Nanopartículas A
Na ₂ O	Óxido de sodio
Na ₂ B ₄ O ₇ *5H ₂ O	Bórax
NaOH	Hidróxido de sodio
NB	Nanopartículas B
Ne	No experimentado
NH ₄ ⁺	Aminas cuaternarias
Ni ²⁺	Níquel
Np ⁵⁺	Neptunio
Nr	No reportado
OMS	Organización Mundial de la Salud
PDF-2	<i>Powder diffraction file</i>
PET	Polietilenterftalato
pH _{PzC}	Punto de carga cero
PO	Proceso de obtención
PO ₄ ³⁻	Fosfatos
P ₂ O ₅	Pentóxido de fósforo
PTcE	Planta de tratamiento empleando escorias metalúrgicas
PTcNP	Planta de tratamiento empleando nanopartículas de hierro cerovalente
pZ	Potencial Z
Q	Reactivos químicos
R	Coefficiente de correlación múltiple
Rpm	Revoluciones por minuto
S/F	Sedimentación/filtración
SiO ₂	Cuarzo
SO ₃	Anhídrido sulfúrico
SORAS	Oxidación solar y remoción de arsénico
SST	Sólidos suspendidos totales
Sup	Superficie
TiO ₂	Óxido de titanio
Valor P	Significancia observada
VP	Volumen de poro
VPH	Virus del papiloma humano
WHO	<i>World Health Organization</i>

%	Porcentaje de remoción
[] máx.	Concentración máxima
[As] _{fin}	Concentración final de arsénico
[B] _{fin}	Concentración final de boro
[As] _o	Concentración inicial de arsénico
[B] _o	Concentración inicial de boro
μ	Promedio
σ	Desviación estándar
σ ²	Varianza

RESUMEN

El objetivo general de la investigación fue estudiar y optimizar la remoción de boro y arsénico presentes en altas concentraciones en agua, utilizando escorias metalúrgicas como adsorbentes, con el fin de obtener agua residual tratada para reúso en riego agrícola.

El estudio se dividió en seis etapas: 1) Caracterizar fisicoquímica, electrocinética y mineralógicamente las escorias para determinar su uso como adsorbentes, 2) Realizar pruebas exploratorias de adsorción de boro mediante la utilización de escorias para seleccionar las más eficientes, 3) Efectuar pruebas definitivas de adsorción de boro y arsénico y comparar el desempeño de las escorias con respecto a materiales comerciales, 4) Caracterizar las escorias más eficientes y mediante diversas pruebas determinar los modelos de adsorción para establecer los mecanismos de reacción, 5) Remover boro y arsénico en agua subterránea y en agua residual geotérmica, 6) Realizar el proceso de solidificación/estabilización de las escorias saturadas.

En las pruebas de caracterización se utilizaron seis escorias metalúrgicas diferentes. La caracterización comprendió parámetros fisicoquímicos (composición química y área superficial específica), electrocinéticos (potencial Zeta) y composición mineralógica (fases cristalinas). Las escorias A_{CER} y M_{IT} presentaron el mayor potencial para ser utilizadas como adsorbentes debido al contenido de óxidos de magnesio y de hierro, respectivamente, los cuales son ampliamente utilizados en la remoción de boro y arsénico.

En las pruebas definitivas de adsorción con las escorias se empleó un diseño factorial para optimizar el proceso en soluciones preparadas en el laboratorio, se obtuvieron remociones de 98.99% para boro y 99.67% de arsénico. Con tales porcentajes de remoción, las concentraciones residuales de los semimetales quedan dentro de los criterios establecidos para agua para reúso agrícola.

La comparación de las escorias se efectuó con los siguientes materiales comerciales: resina inorgánica, nanopartículas de hierro cerivalente y de magnetita; las concentraciones residuales obtenidas se encuentran dentro de los criterios para agua de reúso agrícola.

Con la caracterización de las escorias, después del proceso, los enlaces posibles son Mg-O-B y Fe-O-As, la reacción involucrada es de tipo nucleofílica teniendo como productos el metal-borato y metal-arseniato.

Se efectuaron pruebas en agua subterránea empleando como adsorbente escorias, nanopartículas y resina; y en agua residual geotérmica se usaron escorias, las concentraciones residuales obtenidas cumplen con los criterios de riego agrícola para boro y arsénico. Se realizó una prueba con las dos escorias en un proceso continuo y se encontró que los porcentajes de remoción cumplen con los parámetros de riego agrícola. Con las escorias, una vez efectuada la adsorción, se llevó a cabo el proceso de solidificación/estabilización y como resultado se obtuvieron residuos no peligrosos.

Se determinó que el uso de escorias como adsorbente es técnica y económicamente viable, debido a que este material no convencional es mucho menos costoso en comparación con las nanopartículas de hierro cerivalente.

SUMMARY

The objective of this research was to study and optimize the removal of boron and arsenic present in high concentrations in water using metallurgical slag as adsorbents for the production of treated wastewater reuse in agricultural irrigation.

This study was divided into six stages: 1) Physicochemical and electrokinetic characterization of slag to determine the potential use as adsorbent, 2) Exploratory tests for boron adsorption using slag to select the most efficient slag, 3) Adsorption tests of boron and arsenic and compare their performance against commercial materials, 4) Characterization of slag after the testing process and determination of the adsorption models to establish possible reaction mechanisms, 5) Removal of semimetals in groundwater and geothermal wastewater; and finally 6) Stabilization/solidification of the saturated slag.

The characterization tests used six different metallurgical slag encompassing several physicochemical parameters (chemical composition and specific surface area), electrokinetic (zeta potential) and mineralogical composition (crystalline phases). The slag M_{IT} and A_{CER} slag present the greatest potential for use as adsorbents due to their magnesium oxide and iron contents respectively. These compounds are widely used in the removal of boron and arsenic.

For testing adsorption to define slag factorial, a design was used to optimize the process in solutions prepared in the laboratory. Results obtained 98.99% boron removal and 99.67% arsenic removal. With these removal percentages, the residual concentrations of semimetals are within the criteria for agricultural water reuse. The slag was compared to the following materials: inorganic resin, zero-valent iron nanoparticles, and magnetite nanoparticles. The residual concentrations were obtained in the criteria for irrigation.

Characterization of the slag after the adsorption process revealed possible links between Mg-O-B and Fe-O-As. This observation was based on the nucleophilic reaction, and the metal-borate and metal-arsenate products.

Tests using slag, resin and nanoparticles were performed on groundwater and slag with geothermal wastewater. It was noted that the residuals concentrations obtained meet the criteria for agricultural irrigation. A test in a continuous process found that the removal percentages meet irrigation parameters with both slag after the adsorption was carried out. Non-hazardous waste was produced as a result of this process of stabilization/solidification.

The slag can be produced using much less expensive material compared with zero-valent iron nanoparticles, the use of slag as an adsorbent is technically and economically feasible.

INTRODUCCIÓN

En México y en muchos otros países existen zonas donde se registra gran escasez de agua para consumo humano, así como para uso agrícola, industrial, comercial y de otras ramas de la economía.

Este hecho explica la necesidad de encontrar opciones para aumentar la oferta del líquido mediante la explotación de fuentes de abastecimiento no convencionales como son las aguas residuales (principalmente de tipo doméstico), las aguas saladas (de mar y salobres) y el agua de lluvia (Rosenzweig *et al.*, 2004). Las dos primeras de estas fuentes no convencionales son las más abundantes. Sin embargo, en las aguas residuales se han incrementado los contenidos y tipos de contaminantes orgánicos de tipo recalcitrantes (medicamentos, hormonas, etc.), y microbiológicos (parásitos, bacterias, etc.), por lo que, su remoción requiere la instalación de trenes de tratamiento cada vez más complejos y consecuentemente más costosos. Por otra parte, el agua de mar sólo se encuentra disponible para poblaciones costeras y su distribución hacia otras zonas es sumamente onerosa. Además, en las aguas salobres, se encuentra la mayoría de los estuarios del país y existe la presencia de contaminantes de origen antropogénico en altas concentraciones, como fertilizantes, detergentes y metales pesados que son tóxicos para la biota como níquel, plomo, cadmio, cobre (Dippner y Pohl, 2004). De manera puntual para algunas poblaciones una fuente alternativa de abastecimiento de agua, que ha sido poco investigada en México, es el agua residual de plantas geotérmicas.

El aprovechamiento del agua residual proveniente de plantas geotérmicas en nuestro país tiene un alto potencial, entre otras razones porque México cuenta con un caudal total de 2,234.6 L/s generado por sus cuatro centrales geotérmicas: Cerro Prieto, Los Azufres, Los Humeros y Tres Vírgenes (Hiriart y Gutiérrez, 2003).

En el 2010 México ocupó el cuarto lugar a nivel mundial en capacidad de generación geotérmica (Bertani, 2012). Además, hay planes para que se desarrolle más la energía geotérmica debido a la riqueza geológica del territorio nacional. Las aguas geotérmicas, después de que hayan sido utilizadas para la generación de electricidad, pueden ser re-inyectadas o aprovechadas en diversas aplicaciones las cuales son generalmente de contacto indirecto.

Se sabe que en los continentes americano (en Estados Unidos de América, en especial), europeo (Popvski y Vasilevska, 2003) y asiático (Hochstein y Sudarman, 2008), las aplicaciones generales del agua residual geotérmica (Bloomquist, 2003) son: para alimentar bombas de calor (56%), como aguas termales (17.7%), para calefacción de casa-habitación (15%), en invernaderos (5%), en acuicultura (2%), en industria textil (2%), en deshidratado de frutas y verduras (1%), para derretir nieve en carreteras (1%), y para otros usos diversos (0.3%). Después de utilizar las aguas para los fines mencionados se re-inyectan al manto freático (Popvski y Vasilevska, 2003).

El agua residual de las plantas geotérmicas suele presentar un alto contenido de semimetales, como es el caso de la planta geotérmica denominada “Los Humeros”, que se localiza en el estado de Puebla. En el agua residual de esa planta, los semimetales que se

encuentran en mayor concentración son boro (585.60 mg/L) y arsénico (6.16 mg/L). Si esta agua cruda con altas concentraciones de los semimetales se utiliza directamente (sin ningún tratamiento) para riego agrícola, hortícola y frutícola afectaría el crecimiento de ciertas especies vegetales (Kelling, 1999). Algunas de estas especies registran gran demanda para consumo popular como el maíz, el trigo, la papa y ciertos árboles frutales. De manera adicional, el consumo de agua contaminada con arsénico es muy dañino para la salud de los seres vivos. Por esos motivos se requiere remover a estos dos semimetales mediante métodos eficientes y económicamente factibles.

Para remover el boro (B) y arsénico (As) presentes en el agua existen diversos procesos fisicoquímicos; entre los más utilizados están la adsorción y el intercambio iónico. Para la remoción se han desarrollado materiales comerciales específicos que tienen la desventaja de ser costosos. Una opción para aumentar la viabilidad del proceso de adsorción es usar materiales más económicos respecto a los de tipo comercial, como son los sub-productos de diversos procesos industriales y del sector agrícola. Entre esos materiales se encuentran las cenizas volantes, lodos rojos, turbas, cáscaras de frutas, y escorias de industria metalúrgica del hierro y del acero (Kim *et al.*, 2008). De todos estos materiales, las escorias presentan un gran número de ventajas ambientales, técnicas y económicas para utilizarse en la remoción de metales y semimetales tóxicos.

En México los criterios para el reúso de las escorias de hierro y acero se encuentran en la norma [NMX-B-085-CANACERO-2005](#), que señala su utilización en la industria de la construcción, caminos, como medio filtrante de aguas residuales y como material neutralizante para la remediación de suelos ácidos. Estas aplicaciones se asocian con los altos contenidos de óxidos de calcio, hierro, magnesio y silicio, los cuales también podrían presentar propiedades de adsorción, según se informa en la literatura (Dimitrova, 2002; Korkusuz *et al.*, 2007).

Para implementar un método de remoción de los semimetales presentes en agua residual geotérmica o en otras fuentes, mediante la utilización de escorias, es preciso estudiar y determinar todos los aspectos que permitan el control y la optimización del proceso, con el fin de evaluar su factibilidad técnica y económica. Con base en lo anterior, se plantearon los objetivos de esta investigación doctoral, los cuales se mencionan en la siguiente sección.

OBJETIVO GENERAL

Estudiar y optimizar la remoción de boro y arsénico presentes en altas concentraciones en agua, utilizando escorias metalúrgicas como adsorbentes con el fin de obtener agua residual tratada para reúso en riego agrícola.

OBJETIVOS ESPECÍFICOS

Seleccionar las escorias metalúrgicas que presenten el mayor potencial teórico de valoración en el proceso de remoción de boro y arsénico (entre un grupo de seis escorias, una de la industria del cobre, tres de la industria del hierro y dos de la industria del acero), con base en los resultados de las pruebas de caracterización y pruebas preliminares de remoción de boro.

Determinar con base en un diseño experimental los principales factores que influyen sobre la eficiencia de remoción de boro y arsénico con las escorias seleccionadas. Estas escorias se utilizaron en pruebas de remoción de laboratorio realizadas en reactor discontinuo y perfectamente agitado.

Estimar los valores óptimos de los factores significativos de la eficiencia de remoción de boro y arsénico con las escorias seleccionadas, para la obtención de agua residual tratada con fines de reúso en riego agrícola.

Determinar la factibilidad técnica de remoción de boro y arsénico con la aplicación de las dos mejores escorias mediante la comparación de la eficiencia de remoción de estos materiales con respecto a la obtenida con tres adsorbentes comerciales.

Cuantificar las constantes cinéticas de velocidad de reacción y de equilibrio de los procesos de remoción de boro y arsénico para las escorias.

Establecer las principales reacciones químicas involucradas en el proceso de remoción de boro y arsénico.

Determinar las mejores condiciones de estabilización por el proceso solidificación/estabilización de las escorias saturadas con los dos semimetales estudiados que permitan su disposición.

Estimar la viabilidad económica del proceso de remoción de boro con la mejor escoria y un adsorbente comercial.

CAPÍTULO I. ESTADO DEL ARTE

I.1 Boro

I.1.1 Química del boro

El boro (B) es un semimetal o metaloide que se encuentra en la naturaleza en forma de ácido bórico, boratos (sales del ácido bórico) o como minerales de borosilicatos (donde el bórax es el mineral más común); el boro se encuentra en compuestos orgánicos e inorgánicos, siendo el ácido bórico (H_3BO_3) y el tetraborato $[B(OH)_4]^-$ las especies más comunes en agua (Fig. 1.1) (Kabay *et al.*, 2007).

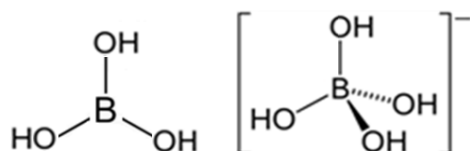


Fig. 1.1 Estructuras de ácido bórico (a) y tetraborato (b) (Kabay *et al.*, 2007)

El ácido bórico se comporta como un ácido débil de Lewis en solución acuosa, por lo tanto, acepta los iones hidróxido del agua y libera un protón en la solución. El ácido bórico es soluble en agua (5.5 g/100 g de solución a 25°C), esta solubilidad se relaciona con la temperatura; cabe anotar que existen especies polinucleares del ácido bórico que son poco usuales en la naturaleza (Parks y Edwards, 2008), por lo que no se presentan en este apartado.

El boro se encuentra en agua de mar en concentraciones estimadas de 4.6 ppm (Parks y Edwards, 2008); en las especies H_3BO_3 y $B(OH)_4^-$ que son las más abundantes, la proporción dependerá del pH, a pH básico predomina $B(OH)_4^-$ la cual tiene forma tetraédrica y en medio ácido la especie dominante es H_3BO_3 que es trigonal conforme a la Fig. 1.1 (Kabay *et al.*, 2007).

I.1.2 Efectos en la salud ocasionados por el boro

En este apartado se describen los efectos del boro en organismos, los dos compuestos de boro que tienen reportes de datos toxicológicos son el ácido bórico (H_3BO_3) y el bórax ($Na_2B_4O_7 \cdot 5H_2O$), los cuales son compuestos predominantes en la hidrósfera y en la corteza terrestre, respectivamente.

De la revisión efectuada por Moss y Nagpal (2003) sobre los efectos tóxicos ocasionados en diferentes tipos de seres vivos, en un total de 210 casos, el compuesto de boro más reportado fue el ácido bórico con 99 casos (47.9%) con un intervalo de concentración entre 0.01 y 3 145 mg/L. El daño más frecuente en esos casos es un efecto teratogénico para diversos seres.

Por otra parte, Robbins *et al.* (2010) investigaron si los daños teratogénicos reportados con mayor frecuencia en animales también afectaban a seres humanos, para tal efecto realizaron análisis en sangre, orina y semen para determinar el daño del ácido bórico al sistema reproductivo. En ese trabajo se concluyó que las concentraciones elevadas de boro encontradas en sangre no representan problema alguno en el ciclo de

espermatogénesis, por lo tanto, no pueden ocasionar efectos teratogénicos; por el contrario, en otra conclusión señalan que la concentración del semimetal en el semen podría abrir líneas de investigación para determinar los efectos inhibitorios del boro relacionados con el cáncer de próstata.

1.1.3 Legislación para la concentración límite de boro en agua

Si bien hasta ahora no se ha reportado que el boro presente riesgos significativos para la salud humana, como en el caso de otros elementos, se han establecido normas y criterios internacionales respecto a las concentraciones máximas permisibles en agua potable, según se observa en la Tabla 1.1.

Tabla 1.1 Legislación mundial para concentraciones máximas de boro en agua potable

País/Organización	[B] _{máx} (mg/L)	Referencia
Arabia Saudita y Uruguay	0.5	Citado por Hilal <i>et al.</i> , 2011; Norma interna de calidad de agua potable de Uruguay, 2006
Corea del Sur, Japón, Unión Europea y OMS	1.0	Citado por Hilal <i>et al.</i> , 2011; Water Quality Standards, 2004; Council of European Union, 1998; WHO, 2003
Israel	1.5	Citado por Hilal <i>et al.</i> , 2011
Australia	4.0	Citado por Hilal <i>et al.</i> , 2011
Canadá	5.0	Guidelines for Canadian Drinking Water Quality, 2002

También el Ministerio de Protección de Agua, Tierra y Aire de Canadá ha establecido criterios asociados con la concentración de boro en agua que permita la vida acuática marina y en fuentes superficiales de 1.2 mgB/L; en cuanto al agua para ganado, la concentración es de 5 mg/L (Moss y Nagpal, 2003).

Los criterios internacionales aplicables para aguas residuales tratadas para irrigación, consideran diferentes valores límite de concentración de boro, los cuales se muestran en la Tabla 1.2.

Tabla 1.2 Valores límite de concentración de boro presente en aguas residuales tratadas para irrigación

País	Intervalo de concentración	Referencia
Alemania	0.7-3 mg/L	Citado por Kretschmer <i>et al.</i> , 2003
Arabia Saudita	0.5 mg/L	US EPA, 1994
Australia	0.3-2 mg/L	US EPA, 1994
Canadá	0.5-6 mg/L	Citado por Moss y Nagpal, 2003
Estados Unidos de América	0.5-15 mg/L	Citado por Moss y Nagpal, 2003

Por otra parte, el intervalo de concentración límite de boro en aguas residuales tratadas para irrigación varía entre 0.3 mg/L para Australia y 15 mg/L para Estados Unidos de América; estos valores se relacionan con el intervalo de concentración de boro en el agua de riego recomendado según la sensibilidad del tipo de cultivo (Tabla 1.2).

La clasificación del grado de tolerancia al boro, así como la concentración límite en el agua utilizada para el riego de algunos cultivos se presentan en la Tabla 1.3, en ella no especifican las características del suelo, ni la forma química del boro. Estas concentraciones van de <0.5 a 15 mg/L dependiendo de la tolerancia del cultivo al boro (Moss y Nagpal, 2003; Grattan, 2002).

Tabla 1.3 Sensibilidad al boro de diferentes cultivos (Moss y Nagpal, 2003; Grattan, 2002)

Tolerancia	mgB/L	Ejemplos de Cultivo
Muy sensibles	< 0.5	Zarzamora y limón
Sensibles	0.5 a 0.75	Durazno, cereza, ciruela, uva, frijol, cebolla, ajo, camote, trigo, cebada, girasol, fresa, alcachofa, aguacate, toronja, naranja, pérsimo, albaricoque, uva, nogal, papa dulce, ajonjolí y cacahuete
Moderadamente sensibles	1 a 2	Pimiento rojo, chícharo, zanahoria, rábano, papa, pepino, brócoli y lechuga
Moderadamente tolerantes	2 a 4	Col, nabo, cebada, avena, maíz, tabaco, mostaza, berenjena, melón y coliflor
Tolerantes	4 a 6	Sorgo, tomate, alfalfa, perejil y col
Muy tolerantes	6 a 15	Espárrago, maíz dulce, algodón y apio

1.1.4 Procesos de remoción de boro

A manera de antecedente a continuación se presenta un análisis de diversos estudios sobre la remoción de boro empleando diferentes procesos.

Procesos físicos

a) Procesos de membranas: El proceso más empleado es la ósmosis inversa acoplada a otros procesos previos como son adsorción o el intercambio iónico.

Existen varios factores que afectan la remoción como la temperatura, presión, pH, el flujo de entrada, la fuerza iónica y la concentración inicial (Hilal *et al.*, 2011).

Otro factor de suma importancia es la química de las especies de boro; a pH bajo, la especie principal es el ácido bórico en forma neutra. El rechazo de la especie no ionizada es bajo debido a su menor tamaño y a la falta de carga eléctrica, la forma disociada por el contrario, será completamente hidratada, lo que resulta en un radio mayor y un aumento en la carga negativa del ión. Esto a su vez se traduce en mayor rechazo, tanto por el tamaño de exclusión como por la carga de repulsión de la membrana con carga negativa. Dado que la mejor remoción es a pH básicos se requiere hidróxido de sodio (NaOH) (Kabay *et al.*, 2011).

En la literatura se señala que es factible obtener remociones entre 95 y 99% en condiciones de operación de pH en un intervalo de 8.2-10.5, temperatura de 25°C a 35°C, presión de 15-35 bares y [B]₀ 0.3 a 5 mgB/L (Hilal *et al.*, 2011).

Procesos químicos

a) Electrocoagulación: Es un proceso aplicado para el tratamiento de agua residual geotérmica (Yilmaz *et al.*, 2007) con [B]₀ de 100 a 1000 mgB/L (Yilmaz *et al.*, 2008). Con remociones altas >95% para bajas concentraciones iniciales, en un intervalo de pH 4-10 (Sayiner *et al.*, 2008).

b) Coagulación-Floculación: Las remociones logradas son de alrededor de 25% con una concentración inicial de 100 mgB/L, pH 10 y usando sulfato de aluminio como coagulante (Yilmaz *et al.*, 2007).

c) Intercambio iónico: El intercambio es un proceso ampliamente usado previo al proceso de ósmosis inversa; se tiene un gran número de reportes que investigan las mejores resinas, las condiciones óptimas para su funcionamiento y el acoplamiento con la ósmosis inversa.

Se encuentran en el mercado resinas fabricadas específicamente para la remoción de boro; las resinas son de una matriz de poliestireno amberlita (Boncukcuoglu *et al.*, 2004) o de *N*-metil-D-glucamina (Ipek *et al.*, 2007) con una amina terciaria en un extremo y un poliol en el otro (Li *et al.*, 2011). La remoción que se obtiene con estos tipos de resinas es muy elevada (>95%), sin importar la concentración inicial (Parschová *et al.*, 2007).

Las condiciones experimentales mencionadas en literatura para un intervalo de pH 6-9 y [B]₀ 3-1000 mgB/L, permitieron obtener remociones que varían entre 60 y 90%.

d) Adsorción: Al igual que el intercambio iónico es un proceso ampliamente utilizado para la remoción de boro en concentraciones iniciales que van de 1 a 600 mgB/L, dosis de adsorbente de 1 a 12.5 g/L, tiempo entre 0.5 y 72 horas, porcentajes de remoción entre 60 y 99%. Se observa que se pueden tener altos porcentajes de remoción en presencia de altas concentraciones iniciales de boro. Un análisis más detallado y la tabla respectiva se presentan en el Anexo A.

Tecnologías emergentes

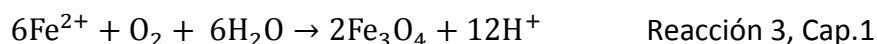
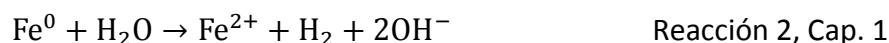
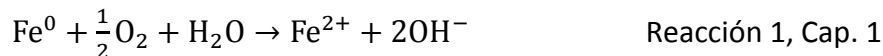
En las últimas décadas se han desarrollado nuevas tecnologías para la remoción de contaminantes que buscan minimizar los costos de inversión, operación y mantenimiento; tales tecnologías se centran más en procesos a pequeña escala o tratamientos locales en poblaciones aisladas, considerando factores como la aceptación social y el tratamiento de residuos. Algunas de estas tecnologías se refieren a la adaptación de los métodos convencionales (adsorción) con materiales menos costosos (limadura de hierro, ladrillos, etc.) y por tanto más accesibles en pequeñas comunidades.

Dentro de las tecnologías mencionadas se tiene la remediación *in situ*, combinación de coagulación/floculación con adsorción, proceso de óxido-reducción/adsorción con nanopartículas de hierro cerovalente, adsorbentes no convencionales como materiales geológicos, naturales y de bajo costo (Litter *et al.*, 2010).

a) Proceso de óxido-reducción/adsorción con nanopartículas de hierro cerovalente: Las nanopartículas de hierro cerovalente son materiales emergentes cada vez más utilizados en el tratamiento de diversos contaminantes, particularmente metales pesados; la remoción es atribuible a la reducción electroquímica de los iones del metal a estados de oxidación más bajos y formas menos solubles; por ejemplo, el cromato (CrO_4^{2-}) que es un compuesto altamente soluble se puede reducir rápidamente a ión cromato (Cr^{3+}) por el hierro cerovalente y finalmente, puede precipitar a $\text{Cr}(\text{OH})_3$ debido a una co-precipitación con el hidróxido de hierro (Bang *et al.*, 2005; Noubactep, 2007). Otros elementos reportados que se pueden remover son UO_2^{2+} , MoO_4^{2-} y CrO_4^{2-} en agua subterránea

(Cantrell *et al.*, 1995), también SeO_4^{2-} (García *et al.*, 2008), Cd^{2+} , Cu^{2+} , Ni^{2+} y Zn^{2+} (Genc-Fuhrman *et al.*, 2008; Rangiviek y Jekel; 2005).

En las nanopartículas de hierro cerovalente las reacciones involucradas tienen el óxido hidratado como producto de la reacción, según se muestra a continuación:



Con base en una simulación de la superficie de las nanopartículas, las reacciones factibles se presentan en la Fig. 1.2 (Jaffe, 2010). Se observa que una vez oxidado el hierro cerovalente a hidróxido en la superficie del material se podría llevar el proceso de remoción con aniones como pueden ser boratos y arseniatos. También se muestran las reacciones de reducción de compuestos orgánicos y metales conforme a lo mencionado.

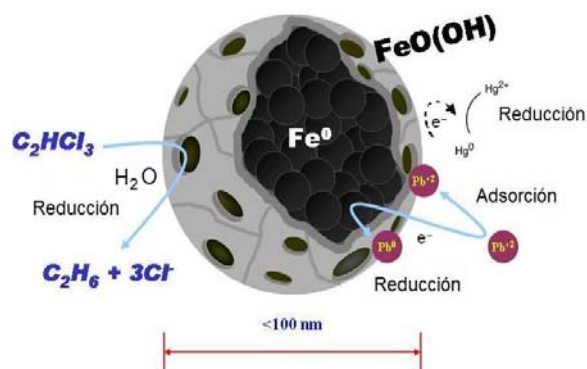


Fig. 1.2 Reacciones con las nanopartículas de hierro cerovalente (Jaffe, 2010)

En relación con este proceso no se encontraron reportes específicos para la remoción del boro, no obstante, en estudios sobre competencia con arsénico se ha observado una buena remoción (Biterna *et al.*, 2007) a pH 7 con concentraciones iniciales de 200 a 2000 $\mu\text{gB/L}$.

b) Adsorbentes no convencionales: Dentro de estos adsorbentes se presentan sub-productos (Tabla 1.4) de diferentes industrias como son el barro rojo neutralizado, cenizas volantes y las turbas. En el Anexo A se muestra mayor detalle.

Tabla 1.4 Estudios de remoción de boro por el proceso de adsorción con materiales no convencionales

Adsorbente	[B] ₀ (mg/L)	Dosis (g/L)	pH	Tiempo (horas)	%	Referencia
Barro rojo neutralizado	12-200	1-8	2-7	4	>95%	Cengeloglu <i>et al.</i> , 2007
Cenizas volantes	100	10	4	2	80%	Kashiwakura <i>et al.</i> , 2009
Cenizas volantes	600	1-5	2-11	8	90%	Öztürk y Kavak, 2005
Carbón y cenizas volantes	5	8-10	3-12	6	>99%	Polat <i>et al.</i> , 2004
Turbas	5	6	7-10	24	31%	Sartaj y Fenandes, 2003

Se observa en la Tabla 1.4 que la concentración inicial puede ser de 5 a 600 mgB/L , con dosis de adsorbentes que se ubican entre 1 a 10 g/L y el tiempo va de 2 a 24 horas, con porcentajes de remoción que se encuentran en un intervalo de 31 a >99%. También se

muestra que en presencia de elevadas concentraciones iniciales de boro es factible obtener altas remociones, de manera similar a las que se producen con la utilización de materiales convencionales.

En estos materiales no convencionales, presentados en la Tabla 1.4, el compuesto o los compuestos que posibilitan que el proceso de remoción de boro se lleve a cabo son: a) aluminio y hierro para el barro rojo neutralizado dado que es un sub-producto de la industria para producir alúmina a partir de bauxita (Cengeloglu *et al.*, 2007); b) aluminio, calcio y hierro en el caso de las cenizas volantes que son residuos sólidos que se obtienen del proceso en las centrales termoeléctricas (Öztürk y Kavak, 2005); y c) carbono para las turbas que son materiales orgánicos, donde su formación constituye la primera etapa del proceso por el que la vegetación se transforma en carbón, en este caso, la remoción en un tiempo de hasta 24 horas es baja (Sartaj y Fenandes, 2003).

A continuación se muestra un resumen (Tabla 1.5) de los procesos utilizados para la remoción de boro.

Tabla 1.5 Ventajas y desventajas de los procesos empleados para la remoción de boro

Proceso	Ventajas	Desventajas
Ósmosis inversa	Alta remoción	Baja concentración inicial de boro pH > 9, lugar a taponamiento
Electrocoagulación	No genera lodos Alta remoción	Costo de inversión alto Baja concentración inicial
Intercambio iónico	Resinas específicas Comercialmente disponibles	Alto costo Regeneración/Vida de las resinas
Adsorción	Comercialmente disponibles Sencillo	Regeneración y sustitución Competencia con otros aniones
Proceso de óxido-reducción/adsorción con nanopartículas de hierro cerivalente	Alta remoción	Competencia de otros aniones Síntesis compleja
Adsorbentes no convencionales	Usados en países en desarrollo Bajo costo	Daño a la salud Disposición del adsorbente

I.2 Arsénico

I.2.1 Química del arsénico

El arsénico (As) es un semimetal que puede existir en formas inorgánicas, orgánicas y en estado gaseoso. Los estados de oxidación son As^0 (arsénico elemental), As^{3+} (ión arsenito), As^{5+} (ión arseniato) y As^{3-} (arsina -gas-) (Fig. 1.3).

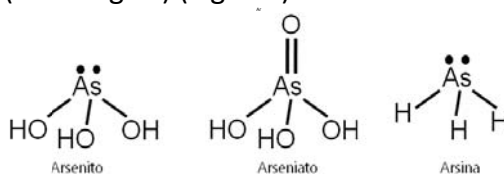


Fig. 1.3 Estructuras de los principales compuestos de arsénico (Henke, 2009)

El arsénico disuelto en aguas naturales se encuentra en las formas de As^{3+} y As^{5+} , su presencia está vinculada con el oxígeno, dichas condiciones se presentan a continuación:

-Aguas hidrotermales, el As^{3+} , dependiendo del pH, puede estar presente como $H_3AsO_3^0$, $H_2AsO_3^-$, $HAsO_3^{2-}$ o AsO_3^{3-} .

-En aguas anóxicas con altas concentraciones de sulfuro, como las aguas termales, el azufre puede sustituir al oxígeno como se observa en las especies $\text{HAs}_3\text{S}_6^{2-}$, $\text{H}_3\text{As}_3\text{S}_6^0$, $\text{H}_2\text{AsO}_3\text{S}^-$ y $\text{H}_2\text{AsS}_2\text{O}_2^-$, llamadas tioarseniatos.

-Aguas subterráneas y superficiales, dependiendo del pH se tiene el As^{5+} en las siguientes especies H_3AsO_4^0 , H_2AsO_4^- , HASO_4^{2-} y AsO_4^{3-} .

-Especies disueltas de As^0 y As^{3-} , están ausentes o en concentraciones muy bajas como especies organoarsenicales.

-En aguas subterráneas particulares o en drenaje ácido de mina, el arsénico puede estar disuelto junto con amoníaco, cianuro y flúor como $\text{AsO}_3\text{F}^{2-}$ y HASO_3F^- .

Como se mencionó, las especies presentes dependen del pH, las condiciones redox y la actividad biológica. Aunque el As^{5+} es generalmente predominante en aguas óxicas, la actividad biológica puede dar lugar a concentraciones significativas de As^{3+} siendo esta especie la más tóxica y la más difícil de remover.

Se muestra el mapa de México (Fig. 1.4) en que el origen del arsénico es de tipo natural o antropogénico donde la principal fuente es la industria minera.

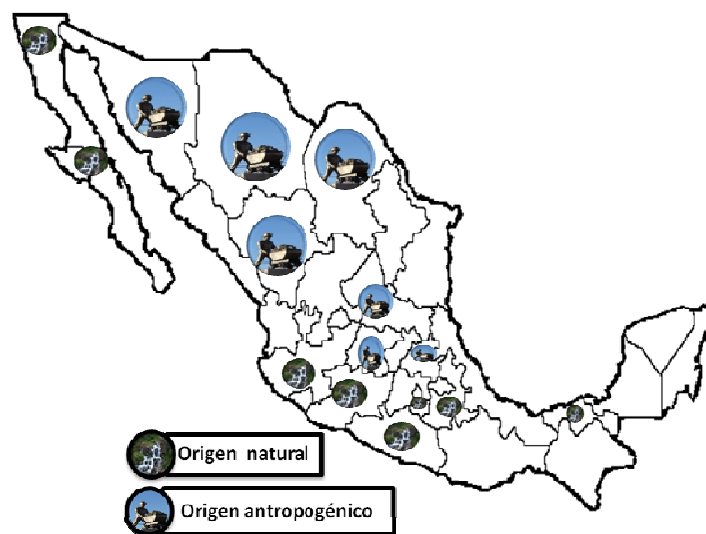


Fig. 1.4 Estados de la República Mexicana con presencia de arsénico

Las aguas residuales de campos geotérmicos (origen natural) son una de las principales fuentes de arsénico; en la Fig. 1.4 se observan los estados de la República Mexicana donde se localizan los campos geotérmicos Cerro Prieto (Baja California), Tres Vírgenes (Baja California Sur), Los Azufres (Michoacán) y Los Humeros (Puebla). En algunas entidades del Norte del país (Sonora, Chihuahua, Coahuila, Durango y Zacatecas) en donde la minería es una de las actividades económicas de mayor relevancia, el origen del arsénico es de tipo antropogénico.

En la República Mexicana el impacto social y a la salud es muy grande, ya que en 15 estados se tienen concentraciones elevadas de As y se estima que aproximadamente 1 millón de habitantes de la zona Centro-Norte del país consumen agua contaminada con arsénico (Vega, 2001).

A nivel mundial, en todos los continentes, se tiene la presencia de arsénico, en América Latina el problema es agudo e involucra a distintos países (Bundschun *et al.*, 2009). Se estima que por lo menos sesenta millones de habitantes en el mundo están expuestos a elevadas concentraciones de arsénico a través del consumo de agua donde la población más afectada es la rural que se encuentra dispersa y tiene un difícil acceso a fuentes confiables de agua potable (WHO 2003; Sancha y Esparza, 2000).

1.2.2 Efectos en la salud ocasionados por el arsénico

El arsénico puede ocasionar enfermedades cardiovasculares, hepáticas, neurológicas, dérmicas, dilatación crónica en los bronquios, así como afectaciones en el sistema reproductor, daños en el feto, en el sistema inmunológico y endócrino, diabetes y cáncer (en piel, hígado, pulmón y vejiga), por absorción gastrointestinal, en piel y por vías respiratorias (Henke, 2009).

En México los sitios donde se han reportado daños a la salud por ingesta de agua contaminada por arsénico son:

- Comarca Lagunera (Coahuila y Durango), en el año 1958 se encontró un intervalo de concentración de arsénico entre 0.008 y 0.740 mg/L, por su complejidad hidrogeológica las autoridades buscaron otras fuentes de abastecimiento que no estuvieran contaminadas; aun así en el año 2002 se reportó la existencia de poblaciones que consumen agua contaminada con arsénico (Bundschuh *et al.*, 2009).

- Otro estudio realizado también en la Comarca Lagunera por Rosales-Castillo *et al.* (2004), evaluó la relación entre la exposición crónica al arsénico, el virus del papiloma humano (VPH) y el cáncer de piel. En este trabajo se llegó a la conclusión de que la infección viral podría constituir un factor de riesgo adicional para el desarrollo de cáncer en las poblaciones expuestas al arsénico.

- Hay reportes de que en el estado de Coahuila la toma de agua con presencia de arsénico puede estar relacionada con la diabetes *mellitus* tipo 2 (Coronado-González *et al.*, 2008). En esta región también se ha estudiado la cantidad de arsénico presente en la dieta alimenticia de los habitantes y se observa que rebasa lo recomendado por la OMS (Del Razo *et al.*, 2002).

- En Torreón se realizó un estudio sobre la relación entre la ingesta de agua contaminada con arsénico y la función cognitiva de los niños, en él se concluye la existencia de una posible correlación entre las variables, por lo que se recomienda hacer más estudios neuroconductuales (Roy *et al.*, 2011).

- En Zimapán Hidalgo se tiene una contaminación por fuentes naturales y antropogénicas asociadas a la extracción minera de plata, plomo y zinc; desde 1992 este problema es evidente, con concentraciones registradas entre 0.014 mg/L y 1.12 mg/L (Armienta M.A. y Rodríguez R., 1996). En la actualidad el problema persiste.

- El arsénico se encuentra también en el Eje Volcánico (Bundschuh *et al.*, 2010) donde se localizan los campos geotérmicos de Los Azufres y Los Humeros; en la literatura no se tienen reportes del daño a la salud de la población de estas zonas, sin embargo, por las

visitas realizadas al campo geotérmico de “Los Humeros” se sabe que la población presentó problemas en la piel, los cuales se podrían atribuir a la presencia de arsénico.

- En San Luis Potosí, dada la actividad minera de la entidad, se efectuó un estudio en suelos en la comunidad “Los Morales”, en la investigación se menciona que el suelo es una vía de exposición para el daño a la salud de los niños y se observó que existen altas concentraciones de arsénico en la orina de la población infantil, lo que indica elevados riesgos a la salud (Carrizales *et al.*, 2006).

1.2.3 Legislación para la concentración límite de arsénico en agua

En la Tabla 1.6 se presentan las normas y criterios de concentración máxima permisible de arsénico para agua potable, agua para riego, aire y alimentos que fueron establecidos por varios países y por organizaciones internacionales.

Tabla 1.6 Regulación para arsénico en el medio laboral y ambiental (Henke, 2009; Mohan y Pittman, 2007)

Medio	Organización o País	[As] _{máx} permisible
Aire	US OSHA	10 µg/L
Alimentos	US FDA	0.5-2 mg/kg
Agua para riego	US EPA	0.1-2 mg/L
Agua potable	Australia	7 µg/L
Agua potable	OMS, Argentina, India, Canadá, Japón, Nueva Zelanda, Taiwán, Vietnam y Unión Europea	10 µg/L
Agua potable	Bangladesh, Chile, Croacia, Ecuador, Ghana, Nepal, México y Tailandia	25 µg/L

US OSHA: Agencia de Seguridad y Salud Ocupacional de Estados Unidos de América, US FDA: Agencia de Medicamentos y Alimentos de Estados Unidos de América, US EPA: Agencia de Protección Ambiental de Estados Unidos de América, OMS: Organización Mundial de la Salud.

Como se puede observar en la Tabla 1.6, los niveles permisibles de arsénico en agua potable y para riego agrícola son muy bajos debido al daño potencial que puede ocasionar en la salud humana, en comparación con los niveles permisibles para boro.

1.2.4 Procesos de remoción de arsénico

A continuación se presentan los antecedentes sobre la remoción de arsénico con diferentes procesos.

Procesos físicos

a) Procesos de membranas: Ning (2002) reporta una remoción a pH neutro en pruebas realizadas a nivel de planta piloto de 96-99% para As⁵⁺ y para As³⁺ de 46-84%; la concentración de arsénico en el efluente cumplió con los criterios recomendados por la OMS. Otros procesos también empleados son la nanofiltración y la electrodiálisis (Karterin y Martin, 1995). No se utiliza microfiltración y ultrafiltración debido a que el tamaño de poro de las membranas de estos procesos no retiene las especies de arsénico presentes en agua (Litter *et al.*, 2010).

Procesos biológicos y de fitorremediación

a) En los procesos biológicos se emplean microorganismos que son aptos para remover arsénico a través de la biometilación, co-precipitación y procesos de óxido-reducción por

medio de biomasa o biofiltros, por ejemplo, en reactores anaerobios que emplean bacterias sulfato reductoras capaces de remover 80% de arsénico (Choong *et al.*, 2007).

En cuanto a la fitorremediación se han empleado *Pteris vittata*, *Pteris cretica* y *Festuca orthophylla*, en procesos llevados a cabo durante 4 días con remociones de 90% de arsénico (Litter *et al.*, 2010).

Núñez-Montoya *et al.* (2007) en un estudio realizado en Chihuahua mencionan que es factible medir la tolerancia al arsénico que muestran ciertas especies vegetales, reportan la tolerancia de dos especies *Schoenoplectus americanus* y *Eleocharis macrostrachya*, que bien podrían ser utilizables para los procesos de fitorremediación. El crecimiento de *Schoenoplectus americanus* se vio afectado y la acumulación del arsénico fue en la raíz, la concentración inicial utilizada fue de 9 mgAs/L.

Mar *et al.* (2011) también hicieron estudios en Chihuahua para la remoción de As en agua y suelos con *Eleocharis sp*, *Brickellia veronicaefolia*, *Nicotiana glauca* y *Baccharis salicifolia*, observando que sólo *Eleocharis sp* toleró una capacidad máxima de 0.324 mg/g.

Procesos químicos

a) Coagulación-Floculación: Es el proceso más usado (Litter *et al.*, 2010; Chong *et al.*, 2007) en plantas de tratamiento. Song *et al.* (2006) removieron arsénico de drenaje ácido de minas usando como floculante sulfato férrico; posteriormente aplicaron un proceso de adsorción con calcita con una dosis de 5 mg/L y lograron una remoción superior al 99%, con pH de 7.6 y [As]₀ 5.07 mg/L.

Gregor (2001) removió arsénico de varios ríos contaminados con [As]₀ 16 a 28 µg/L, usando como coagulante sulfato de aluminio y trabajando con pH de 7.2; el tren de tratamiento usado fue convencional, es decir, coagulación-floculación-filtración-oxidación con remociones que se encuentran en un intervalo de 85-99% de las dos especies (arseniatos y arsenitos). De igual forma Kang *et al.* (2003) utilizaron sulfato de aluminio y removieron hasta 95% en pruebas realizadas a nivel de laboratorio con una concentración inicial de 29 µg/L a pH 7.

b) Precipitación: Este método muestra ciertas ventajas económicas aunque presenta el inconveniente de generar una gran cantidad de lodos. Las reacciones involucradas es la formación de oxoaniones de arsénico con cationes, el ejemplo más común es la precipitación de arseniato de calcio a partir de la adición de cal; otros reactivos con los que se pueden precipitar son sales de manganeso y de aluminio, las remociones se encuentran alrededor de 90% (Henke, 2008; Litter *et al.*, 2010).

c) Electrocoagulación: Este proceso se ha estudiado poco debido a la formación de la especie arsina (As³⁻), compuesto gaseoso, inflamable y altamente tóxico (Choong *et al.*, 2007), es posible emplear electrodos de aluminio y hierro o la combinación de aluminio/hierro, en un intervalo de pH de 4 a 10 y con [As]₀ 1.4 mg/L con remociones de 98% (Gomes *et al.*, 2007). Las remociones son mayores a 95% y un ejemplo en México se localiza en Torreón, Coahuila, donde opera un reactor a nivel de planta piloto (Parga *et al.*, 2005) con un pH de 6 y una concentración inicial de arsénico de 2.2 mgAs/L.

d) Oxidación: La oxidación es un paso previo para transformar el As^{3+} en especies más fácilmente removibles como As^{5+} . El cloro es rápido y eficaz oxidante, pero puede reaccionar con la materia orgánica produciendo trihalometanos (Henke, 2008; Litter *et al.*, 2010; Choong *et al.*, 2007).

Un ejemplo de remoción de arsénico por tratamiento compuesto por pre-oxidación con ozono-floculación-filtración con arena lo reportan Manojlovic *et al.*, 2009, que con el fin de que el efluente sea potable removieron As^{3+} y As^{5+} , con una concentración inicial de As total de 148 $\mu\text{g/L}$; se obtuvieron remociones para las dos especies mayores a 99%.

e) Intercambio iónico: Se han fabricado resinas aniónicas sintéticas de intercambio que son específicas para la remoción de arsénico; algunas de ellas tienen una matriz polimérica (divenilbenceno o poliestireno), unida a grupos funcionales como aminas cuaternarias NH_4^+ . Estos materiales pueden ser básicos o débilmente básicos como IRA-900 y 400. Este tipo de materiales se utilizaron en el año 2006, por Pérez-Moreno *et al.*, para la remoción de arsénico en Zimapán, Hidalgo, donde obtuvieron remociones de 80% con una concentración inicial de 480 $\mu\text{g/L}$.

Una resina aniónica débilmente básica, con una matriz a base de poliestireno reticulado y cuyo grupo funcional es $FeO(OH)$, es la llamada LewatitFO36 que se fabrica para la remoción de iones arseniatos o arsenitos; con este material es factible obtener concentraciones dentro de los criterios de la OMS (Issa *et al.*, 2010); otro tipo de resina usa óxido de titanio granular, como la resina Adsorbisia As500 que remueve As^{5+} y As^{3+} hasta un 98%, con pH de 6.5 y $[As]_0$ de 500 $\mu\text{g/L}$. Una desventaja que se presenta es la competencia de otros aniones como pueden ser sulfatos, fluoruros, boratos, nitratos, etc.

f) Adsorción: Es el proceso más reportado y permite utilizar una gran cantidad de adsorbentes, entre los que se encuentran la alúmina activada, carbón activado, óxidos e hidróxidos de hierro, hidrotalcitas, caolinitas, silicatos como montmorillonita y zeolitas, óxido de cerio y dióxido de titanio (Henke, 2008; Litter *et al.*, 2010). Para mayor detalle, las condiciones experimentales se presentan en el Anexo A.

En cuanto a las condiciones generales para estos adsorbentes convencionales la concentración inicial va de 0.05 a 10 mgAs/L , la dosis de adsorbentes de 0.05 a 15 g/L , el tiempo de 2 a 48 horas y los porcentajes de remoción obtenidos van de 95 a >99%. Se observa que aunque se tengan altas concentraciones iniciales de arsénico se pueden generar altos porcentajes de remoción.

En la Tabla 1.7 se señalan las ventajas para cada proceso de remoción de arsénico, las desventajas, la generación de residuos, su posible disposición y, de manera general, se indica si los requerimientos de sustancias químicas, la energía y la mano de obra son altos, medios o bajos; asimismo, se muestran los mayores porcentajes de remoción reportados en la literatura. Esta tabla se elaboró con base en los datos de los estudios realizados por Choong *et al.* (2007), Kartinen y Martin (1995), Litter *et al.* (2010), Mohan y Pittman (2007) y Parga *et al.* (2005).

Tabla 1.7 Ventajas y desventajas de los procesos de remoción de arsénico

Proceso	Ventajas	Desventajas	Operación	Residuos	%
Coagulación-Floculación	Productos químicos disponibles Relativamente bajo costo Funcionamiento simple Efectivo sobre un amplio intervalo de pH	Producción de lodos tóxicos Remoción baja de As ³⁺ necesaria una pre-oxidación Acoplamiento de otros procesos como S/F Reajuste de pH	Q: Alto	T: Lodos	95
			E: Alto	D: Tarquinas	
			M: Medio	EA: Sólido	
Procesos de membrana	Eficiencia alta a muy alta Mínimo gasto en mantenimiento de membrana Eficaz en el tratamiento del agua con alto SST	Concentración de arsénico bajo Altos costos de inversión Altos gastos de operación (energía) Agua de rechazo con alto contenido de As, por lo tanto es altamente tóxica	Q: Bajo	T: Salmuera (rechazo y lavado)	>99
			E: Alto	D: Descarga directa, lagunas de evaporación	
			M: Bajo	EA: Líquido	
Procesos biológicos	Buen equilibrio costo-beneficio Proceso sustentable	Se deben hacer investigaciones	nr	nr	90
Precipitación	Productos químicos disponibles Relativamente bajo costo Funcionamiento simple	Reajuste de pH Acoplamiento de otros procesos como S/F Inestabilidad del sólido e inadecuada disposición	Q: Alto	T: Líquido de lavado y lodos	90
			E: Baja	D: Descarga directa, relleno sanitario o confinamiento	
			M: Alto	EA: Líquido y Sólido	
Electrocoagulación	No genera lodos	Costo de inversión alto Generación de arsina	nr	nr	95
Oxidación simple y avanzada	Relativamente simple Bajo costo Proceso rápido	Oxida a otros compuestos del agua ya sean orgánicos o inorgánicos Daño al medio ambiente por sub-productos	Q: Alto	nr	99
			E: Medio		
			M: Medio		
Intercambio iónico	Resinas específicas Comercialmente disponibles No control de pH	Alta tecnología y mantenimiento Regeneración/Vida de las resinas No todas remueven As ³⁺ Competencia con otros aniones	Q: Bajo	T: Agua de lavado y resina	99
			E: Bajo	D: Descarga directa, relleno sanitario o confinamiento	
			M: Bajo	EA: Líquido y Sólido	
Adsorción	Comercialmente disponibles Sencillo Altamente selectivo para As ⁵⁺	Regeneración y sustitución Competencia con otros aniones	Q: Medio	T: Agua de lavado y adsorbente	99
			E: Bajo	D: Descarga directa, relleno sanitario o confinamiento	
			M: Bajo	EA: Líquido y Sólido	

SST: Sólidos suspendidos totales; S/F: sedimentación/filtración; Q: reactivos químicos; E: energía; M: mano de obra; T: tipo; D: disposición; EA: estado de agregación; nr: no reportado; % porcentaje de remoción.

Tecnologías emergentes

a) Remediación *in situ*: se tienen diferentes enfoques como biorremediación y barreras reactivas permeables, éstas últimas son las más eficientes para la remediación *in situ*, en especial para aguas subterráneas (Bang *et al.*, 2005). Los óxidos de hierro o aluminio son los materiales que se pueden emplear, recientemente se están utilizando las nanopartículas de hierro cerovalente para eliminar tanto arsenitos como arseniatos se obtienen concentraciones por debajo de 10 µg/L. Esta tecnología pretende disminuir los costos.

Algunos países donde ya se utilizan barreras reactivas permeables son: Alemania, Canadá, Australia, Dinamarca, República Checa y Estados Unidos de América (Henderson y Demond, 2007; Müller y Nowack, 2010).

b) Combinación de procesos: Se utilizan en comunidades y escalas pequeñas con el fin de minimizar costos. Por ejemplo, en Perú se usa un proceso de floculación con sulfato de aluminio denominado ALUFLOC (floculación con aluminio) donde el tren de tratamiento consiste en una pre-oxidación (cloro), adsorción (arcillas activadas) y coagulación, estos procesos remueven hasta 98% de As, con una concentración inicial de 1 mgAs/L y a medida que aumenta la concentración de este contaminante la remoción disminuye (Castro de Esperanza, 2006).

En otro estudio se reporta el uso de un hidrogel de hidróxido de aluminio que se agrega directamente en agua para uso en casas, el hidrogel está compuesto por sulfato de aluminio hidratado, calcio en polvo, hipoclorito de sodio e hidróxido de amonio. Este reactivo se ha probado en Argentina en aguas subterráneas con [As]_o 40-800 µgAs/L y se obtiene una [As]_{fin} de 10 µgAs/L (Luján, 2001).

c) Proceso de óxido-reducción/adsorción con nanopartículas de hierro cerovalente: La remoción del arsénico es por medio de los hidróxidos de hierro, los cuales poseen una alta capacidad de adsorción de las especies As⁵⁺ y As³⁺, se forma una capa de óxidos en la superficie donde se efectúa el proceso de adsorción (Mak *et al.*, 2009), las remociones son >99%, según se observa en la Tabla 1.8. En la superficie del material se forman especies de hierro como magnetita, maghemita o hidróxido de hierro (Litter *et al.*, 2010).

Tabla 1.8 Estudios reportados del proceso de adsorción de arsénico con nanopartículas de hierro cerovalente

[As] _o mg/L	Dosis (g/L)	pH	Temperatura (°C)	Tiempo (horas)	% Remoción	Referencia
0.5	1	4-9	nr	2	>99	Bang <i>et al.</i> , 2005
0.2	2	4-7	nr	9	99.9	Biterna <i>et al.</i> , 2007
1	2	7	20	6	99.5	Cornejo <i>et al.</i> , 2008
5	5	7	25	3	>99	Dou <i>et al.</i> , 2010
0.6	2	7	nr	2	99	Lien y Wilkin, 2005

nr: no reportado

En cuanto a las condiciones experimentales señaladas en algunos reportes bibliográficos se tiene que las concentraciones iniciales van de 0.5 a 5 mgAs/L, con dosis de 1 a 5 g/L de adsorbente y los porcentajes de remoción obtenidos van de 99.5 a 99.9%. Se menciona que el empleo de adsorción con nanopartículas de hierro cerovalente aumenta favorablemente la remoción de arsénico. Con el fin de mejorar la recuperación de las

nanopartículas de hierro cerovalente se ha intentado soportarlas en carbón activado (Dou *et al.*, 2010; Zhu *et al.*, 2009).

d) Adsorbentes no convencionales como materiales geológicos, naturales y de bajo costo: Existe un gran número de este tipo de adsorbentes y paulatinamente se están incrementado debido a factores como su disponibilidad y bajo valor económico; se pueden clasificar en:

- Diferentes formas químicas del hierro (naturales o soportado) como: maghemita (Tuutijärvi *et al.*, 2009), magnetita (Yean *et al.*, 2005), hematita (Giménez *et al.*, 2010), hidróxido de hierro, fosfatos de hierro y goethita (Giménez *et al.*, 2007), en materiales recubiertos con óxidos de hierro como el cemento (Kundu y Gupta, 2006).
- Materiales geológicos: Caolinitas, suelos (Mohan y Pittman, 2007), zeolitas naturales, piedra volcánica y clinoptilolita la cual puede ser obtenida de los estados de Sonora, Oaxaca, Puebla y San Luis Potosí (Elizalde-González *et al.*, 2001).
- Sub-productos: Cenizas volantes, lodos rojos, escorias metalúrgicas y cabellos humanos (Mohan y Pittman, 2007). En el Anexo A se muestran los detalles experimentales.

En la Tabla 1.9 se presentan las condiciones experimentales para algunos adsorbentes no convencionales. En cuanto a las concentraciones iniciales se encuentran entre 0.07 y 10 mgAs/L, con dosis de 0.8 a 20 g/L de adsorbente, los porcentajes de remoción van de 70 a >99%. Se observa que el empleo de adsorbentes no comerciales remueve satisfactoriamente el arsénico.

Tabla 1.9 Estudios reportados del proceso de adsorción de arsénico con adsorbentes no convencionales

Adsorbente	[As] ₀ (mg/L)	Dosis de adsorbente (g/L)	Tiempo (horas)	%	Referencia
Lodos rojos	0.2	10	24	90	Genc, 2004
Cenizas volantes	1-10	5	24	99	Wang <i>et al.</i> , 2008
Zeolitas volcánicas	0.1	20	18	80	Ruggieri <i>et al.</i> , 2008
Escorias metalúrgicas	1.40	Nr	7	80	Mohan y Pittman, 2007
Cabellos humanos	0.3	Nr	5	70	Mohan y Pittman, 2007
Zeolita W (cenizas volantes)	0.7	10	8	>99	Medina <i>et al.</i> , 2010
Lana de hierro	10	20	nr	85	Campos, 2003
Hematita	0.1	Nr	1	99	Singh <i>et al.</i> , 1996
Hematita	1	10	8	80	Guo <i>et al.</i> , 2007
Hematita/Goethita	0.07-0.5	2	24	80	Mamindy <i>et al.</i> , 2009
Goethita	12	2.5	20	95	Asta <i>et al.</i> , 2009
Goethita	0.1-1	0.8	24	99	Luxon <i>et al.</i> , 2008
Maghemita	0.25	5	5	95	Tuutijärvi <i>et al.</i> , 2009
Magnetita	0.2	2.5	24	>99	Mayo <i>et al.</i> , 2007

nr: no reportado

e) Tecnologías fotoquímicas: Son también tecnologías de bajo costo ya que emplean la luz solar utilizando hierro disuelto para la remoción de As³⁺ y As⁵⁺; se denominan SORAS (Oxidación Solar y Remoción de Arsénico), se han utilizado en Bangladesh, Argentina, Nicaragua, Perú y Chile; en este método, el agua contaminada se coloca en botellas de polietileno tereftalato (PET) transparentes (botellas de refresco o agua) con unas gotas de limón (ácido cítrico), donde se irradia con la luz solar, para formar el complejo Fe³⁺ + citrato, se le agrega limadura de hierro, también se llevan a cabo reacciones de foto-Fenton, el

proceso dura alrededor de 3 horas; otro tipo de proceso empleado es con TiO₂ (Choong *et al.*, 2007; Litter *et al.*, 2010).

En la Tabla 1.10 se presentan las ventajas y desventajas que muestran las tecnologías emergentes para la remoción de arsénico, cabe destacar que en la mayoría de los casos las remociones son muy altas.

Tabla 1.10 Ventajas y desventajas de tecnologías emergentes (Choong *et al.*, 2007; Litter *et al.*, 2010)

Proceso	Ventajas	Desventajas
Remoción <i>in situ</i>	Bajo costo de operación Contaminación puntual	Impacto ambiental a largo plazo Corrosión del material
Combinación de procesos	Bajo costo Alta remoción	Pequeña escala Generación de lodos
Proceso de óxido-reducción/adsorción con nanopartículas de hierro cerovalente	Alta remoción para As (³⁺ y ⁵⁺) Alta superficie de contacto	Producción de lodos Síntesis compleja
Adsorbentes no comerciales	Bajo costo Usados en países en desarrollo	Daño al medio ambiente Disposición del adsorbente
Fotoquímico	Bajo costo Uso en poblaciones aisladas	Adición de hierro Se requiere pH ácido

Con base en el análisis de tecnologías utilizadas para la remoción de los semimetales se puede concluir que el proceso de adsorción con materiales económicos y con alto contenido de compuestos de hierro es una de las mejores alternativas desde los puntos de vista técnico y económico. En particular, en México se cuenta con las escorias que son un sub-producto de la industria minero-metalúrgica que cumplen con estas características, que además son altamente disponibles y no son clasificadas como residuos peligrosos.

1.3 Escorias metalúrgicas

Las escorias metalúrgicas son una combinación de óxidos, de fundentes, de carga metálica, de ceniza y de revestimiento del horno (SEMARNAT-CANACERO, 2004).

1.3.1 Características fisicoquímicas de las escorias

Las características fisicoquímicas más reportadas para las escorias empleadas como adsorbentes de diferentes contaminantes se mencionan a continuación:

Características físicas

- Área superficial la cual comprende la superficie total del sólido, incluyendo sus imperfecciones, donde se tienen factores como tamaño y forma de las partículas, así como porosidad del material; sobre esta última característica cabe señalar que mientras más grandes sean la porosidad y el área superficial habrá mayor adsorción. El área superficial reportada para escorias de hierro se muestra en la Tabla 1.11.

Tabla 1.11 Área superficial de escorias de hierro

Características	Dimitrova y Mehanjiev, 2000	Agvie <i>et al.</i> , 2000	Cha <i>et al.</i> , 2006	Bellmann y Strak 2009	Xue, 2009
Área superficial (m ² /g)	0.68	1.11	4.51	6.65	0.50
Diámetro medio de poro (nm)	nr	3.14	9.09	nr	nr

nr: no reportado

El área específica de la escoria de hierro es muy pequeña (entre 0.50 y 6.65 m²/g) en comparación con la de otros adsorbentes; por ejemplo, el área para carbones activados es entre 800 y 1 200 m²/g, el intervalo para zeolitas está entre 100-900 m²/g y para sílica gel entre 60-200 m²/g (Sakthivel *et al.*, 2007). En teoría este parámetro podría ser una limitante para la eficiencia de adsorción de escorias, sin embargo, otras propiedades también influyen de manera significativa.

En cuanto al diámetro de poro [Adsorción física de nitrógeno], se puede decir que las escorias son del tipo mesoporoso (2-50 nm) ya que los valores reportados van de 314 a 909 pm.

- La densidad de la carga eléctrica en la superficie de la escoria (potencial Z) depende del pH. Existe un pH intermedio en el que la carga superficial es cero, a este pH se le denomina pH en el punto de carga cero (pH_{pzc}), cuyo valor depende de la naturaleza química del sólido. En relación con este parámetro no se ha encontrado un reporte o investigación que establezca dicho valor para el caso de las escorias.

Características químicas

Los elementos mayoritarios (Análisis elemental químico) que componen a las escorias están expresados en forma de óxidos. Los óxidos para las escorias de cobre reportados en varios artículos se muestran en la Tabla 1.12 y para las escorias de hierro en la Tabla 1.13; además de los óxidos listados en esas tablas se tienen BaO, SO₃, P₂O₅, Cr₂O₃ y TiO₂ los cuales están presentes en menor proporción.

Tabla 1.12 Porcentajes de elementos mayoritarios de escorias de cobre

Compuesto	Taha, 2007	Gorai <i>et al.</i> , 2003			Shi <i>et al.</i> , 2008		
	Omán	Irán	Turquía	EUA	Brasil	Chile	España
CaO	6.06	5.24	3.95	17.42	2.5	nr	0.6
SiO ₂	33.05	40.97	31.94	27.16	26	37.13	30.07
Al ₂ O ₃	2.79	nr	Nr	14.7	6.55	nr	3.97
MgO	1.56	1.16	2.82	3.51	1.48	nr	0.75
Fe ₂ O ₃	53.45	44.78	39.65	34.62	62	41.53	60.00

Las concentraciones de los compuestos están dados en % en peso; EUA: Estados Unidos de América; nr: no reportado

Tabla 1.13 Porcentajes de elementos mayoritarios de escorias de hierro y acero

Compuesto	Proceso de obtención							
	Alto Horno	Horno de arco eléctrico	Horno de arco eléctrico	Horno eléctrico de inducción	Horno de arco eléctrico	Horno de arco eléctrico	Horno de arco eléctrico	Horno de arco eléctrico
	Deja, 2000	Dimitrova y Mehanjiev, 2000	Kang <i>et al.</i> , 2006	Drizo <i>et al.</i> , 2006	Korkusuz <i>et al.</i> , 2007	Shilton <i>et al.</i> , 2006	Jha, 2004	Cha, 2006
CaO	41.10	44.25	42.1	30.4	33.53	41	43.4	32.14
SiO ₂	38.10	36.00	33.3	13.7	41.79	35	19.4	19.62
Al ₂ O ₃	9.60	8.63	15.3	4.67	12.47	14	4.3	3.16
MgO	8.40	1.90	5.70	13.1	6.55	6.5	4.0	2.53
Fe ₂ O ₃	0.40	nr	0.44	34.7	nr	0.7	19.6	17.89
Na ₂ O+K ₂ O	1.20	nr	nr	< 0.001	1.24	0.3	nr	0.06
MnO	nr	2.63	nr	1.30	2.35	nr	6.0	2.02

Las concentraciones de los compuestos están dados en % en peso; nr: no reportado

Se reporta que los óxidos de aluminio, hierro y magnesio pueden adsorber aniones (Tuutijärvi *et al.*, 2009; Zeng *et al.*, 2008).

Se puede observar que los óxidos con porcentajes más elevados en la escoria de cobre son: calcio, silicio y aluminio y, por otra parte, los óxidos más abundantes en la escoria de hierro son: hierro, silicio y calcio.

- Fases mineralógicas (Difracción de rayos X), los elementos mayoritarios reportados para las escorias se encuentran presentes en diversas formas cristalinas. Las fases mineralógicas reportadas en la literatura para cinco escorias de hierro y una de cobre se muestran en la Tabla 1.14. Las fases mineralógicas presentes en esos materiales pertenecen en su gran mayoría a silicatos y óxidos; los silicatos corresponden a la clasificación de nesosilicatos (forsterita, fayalita, larnita y bredigita), sorosilicatos (gehlenita) y tectosilicatos (cuarzo), debido a la estructura compacta y su estabilidad química no presentan propiedades de adsorción o intercambio iónico.

Tabla 1.14 Fases mineralógicas de escorias de hierro y cobre

Alto Horno		Horno de Arco Eléctrico			Alto Horno
Petkov, 2007	Das, 2007	Herreros, 1998	Luxán, 2000	Xue, 2009	Gorai, 2003
	Calcita (CaCO ₃)	Chalcocita (Cu ₂ S)	Larnita (Ca ₂ SiO ₄)	Larnita (Ca ₂ SiO ₄)	Maghemita (γ-Fe ₂ O ₃)
Espinela (MgAl ₂ O ₄)	Magnetita (Fe ₃ O ₄)	Magnetita (Fe ₃ O ₄)	Gehlenita (Ca ₂ Al ₂ SiO ₇)	Gehlenita (Ca ₂ Al ₂ SiO ₇)	Magnetita (Fe ₃ O ₄)
Forsterita (Mg ₂ SiO ₄)	Hematita (Fe ₂ O ₃)	Bornita (Cu ₃ FeS ₄)	Bredigita (Ca ₅ MgSi ₃ O ₁₂)	Bredigita (Ca ₅ MgSi ₃ O ₁₂)	Hematita (Fe ₂ O ₃)
Periclasa (MgO)	Cuarzo (SiO ₂)	Fayalita (FeSiO ₄)	Periclasa (MgO)		Fayalita (FeSiO ₄)
			Magnesioferrita (MgFe ₂ O ₄)		

Por otra parte, las fases que presentan propiedades adsorbentes se enlistan en la Tabla 1.15. Las fases mineralógicas se pueden dividir en los siguientes grupos: óxidos de hierro (hematina, maghemita y magnetita), magnesio (periclasa), y compuestos de cobre y calcio.

Se observa en la Tabla 1.15 que las fases mineralógicas que remueven el arsénico son hematita, maghemita y magnetita, y la fase mineralógica periclasa remueve al boro.

Tabla 1.15 Fases mineralógicas presentes en escorias de cobre y de hierro empleadas como adsorbentes

Fase mineralógica	Compuesto adsorbido	Referencias
Calcita (CaCO ₃)	Aminoalquilfosfato, neptunio (Np ⁵⁺), níquel (Ni ²⁺) y fluoruros (F ⁻)	Kan <i>et al.</i> , 2005; Herberling <i>et al.</i> , 2008; Lakshatanvos y Stipp, 2007; Stipp <i>et al.</i> , 2005
Chalcocita (Cu ₂ S)	5-metil-2-mercaptobenzol	Contini <i>et al.</i> , 1997
Hematita (Fe ₂ O ₃)	Fosfatos (PO ₄ ³⁻), benzoato y salicilato, ácido salicílico, cadmio (Cd ²⁺), uranio (U ⁴⁺) y arsénico (As ⁵⁺ y As ³⁺)	Elzinga y Sparks, 2007; Huang, 2004; Das <i>et al.</i> , 2005; Kovacevic <i>et al.</i> , 1998; Pivovarov, 2001; Shiubo <i>et al.</i> , 2009; Cundy <i>et al.</i> , 2008
Maghemita (γ-Fe ₂ O ₃)	Arseniato (As ⁵⁺) y cromatos (CrO ₄ ²⁻)	Tuutijärvi <i>et al.</i> , 2009; Hu <i>et al.</i> , 2005
Magnetita (Fe ₃ O ₄)	Arsénico y colorantes tipo azo	Yean <i>et al.</i> , 2005; Ohe <i>et al.</i> , 2005; Rongcheng y Jiuhui, 2004
Periclasa (MgO)	Boratos [B(OH) ₄] ⁻ , fosfatos (PO ₄ ³⁻) y amonio (NH ₄ ⁺)	García-Soto y Muñoz, 2009; Chimenos <i>et al.</i> , 2003

Por otra parte, considerando que la escoria presenta una composición y estructura muy compleja y que se colocara en solución acuosa, se llevaría a cabo una reacción del tipo ácido-base en la superficie con los compuestos de silicatos y óxidos metálicos, de manera

que puede remover metales, semimetales y compuestos orgánicos, por medio del proceso de adsorción (Domènech y Peral, 2006).

1.3.2 Aprovechamiento de las escorias

Reportes relativos a los usos de las escorias de cobre (Gorai y Premchand, 2003; Shi, 2008; Alp, 2008) señalan que los posibles campos de utilización son en abrasivos, pavimentos, aditivo de cemento, azulejos, vidrios, en techos y concretos asfálticos.

En cuanto a las escorias de hierro, en México se implementó un convenio de concertación SEMARNAT-CANACERO donde se establece que la escoria es un sub-producto generado en los procesos de producción del hierro y del acero y se mencionan las opciones de reciclaje de las escorias en los siguientes usos (NMX-B-085-CANACERO-2005): industria de la construcción y metalúrgica, caminos, transportes y otros usos ambientales. Para uso ambiental, a nivel mundial, se han aprovechado para remediación de suelos (neutralización en cultivos), como medio filtrante, como soporte para catalizadores y fotocatalizadores (Lei y Xue, 2008; Dimitrova *et al.*, 2002) y por último como adsorbente.

Entre los contaminantes susceptibles de ser removidos por adsorción por las escorias se encuentran el arsénico (Zhang y Itoh, 2005), fosfatos (Oguz, 2005), colorantes como azul básico 9, azul ácido 29, rojo ácido 91 (Ramakrishna y Viraraghavan., 1997), azul 19, negro 5, rojo 120 (Xue *et al.*, 2009), verde de malaquita (Gupta y Suhas, 2009), naranja de etilo, amarillo de metilo, azul ácido 113 (Jain *et al.*, 2003), amarillo ácido 99 y rojo ácido 183 (Genc y Oguz, 2010). La reacción de remoción de estos contaminantes la realizan principalmente los óxidos de hierro, calcio y aluminio.

Otro elemento que se puede remover es el cromo mediante una reacción redox que se realiza con el Fe^{2+} presente en la escoria (Park *et al.*, 2008). También se han reportado interacciones electrostáticas entre los grupos funcionales de la superficie de la escoria y algunos metales pesados como Zn^{2+} , Cd^{2+} , Cu^{2+} y Ni^{2+} (Deja, 2002; Xue *et al.*, 2009), por lo que se pueden remover eficientemente estos contaminantes.

Además, se ha reportado el uso de las escorias acopladas a otro proceso, debido a que presentan óxidos de hierro por su origen, como reacciones tipo Fenton para degradar 4-clorofenol, negro 5, hidrocarburos en suelos contaminados, 2-naftalensulfona y dibenzo-*p*-dioxinas (Li, 1999; Chiou *et al.*, 2006; Tsai y Kao, 2009; Lee *et al.*, 2009).

Es factible añadir otros compuestos como es el caso del persulfato + escoria para la remoción de tetracloroetileno (Tsai y Kao, 2009) o Fe + escoria para la dechloración de tricloroetileno (Kang *et al.*, 2006).

En la Tabla 1.16 se presentan, a nivel piloto o industrial, algunos estudios relativos al aprovechamiento de las escorias que implican beneficio ambiental, aunque la literatura señala que el principal aprovechamiento es para la industria de la construcción, la Tabla se elaboró con el fin de mostrar su uso en materia ambiental, esto es, son utilizables para neutralizar suelos ácidos, como filtro de agua y como adsorbente, en particular para compuestos del fósforo.

Tabla 1.16 Aprovechamiento de escorias a nivel de planta piloto o industrial

Uso	Material que sustituye	Principio	País	Referencia
Agricultura	Piedra caliza	Neutralización	EUA	NSA, 2009
Suelos ácidos	Piedra caliza	Neutralización	EUA	NSA, 2009
Drenaje ácido de mina	Cal	Neutralización	Canadá	Simmons <i>et al.</i> , 2011
Filtro	Medio filtrante	Filtración en planta de tratamiento de agua residual	Nueva Zelanda	Bourke, 2006
Remoción de fósforo - sistemas marinos	Óxidos de calcio y hierro	Adsorción en columna (pH 10, flujo 9 L/min, 37 días). Remociones altas	Canadá	NSA, 2009
Remoción de fósforo	Diversos adsorbentes	Se emplearon adsorbentes a nivel laboratorio con el fin de hacer después barreras reactivas para la remoción <i>in situ</i> Remoción del 99% en una hora	Canadá	Baker <i>et al.</i> , 1998

I.4 Proceso de adsorción de boro y arsénico

La definición del proceso de adsorción es aquél en el cual átomos o moléculas se transfieren por afinidad a la superficie de un sólido generalmente, de forma tal que son separados (NOM-127-SSA1-1994). La sustancia que se adsorbe se llama “adsorbato” y la fase que adsorbe se llama “adsorbente”.

Los factores de influencia del proceso de adsorción se dividen en tres grupos: características del adsorbente, características del adsorbato y características del medio (Moreno-Castilla, 2004).

- A. Las características fisicoquímicas del adsorbente se refieren al área superficial, porosidad, composición química y granulometría.
- B. Las características del adsorbato incluyen la estructura molecular, tamaño del adsorbato y solubilidad.
- C. Las características del medio son el pH, temperatura y presencia de otros contaminantes.

I.4.1 Características del adsorbente

En este apartado se presentan las características específicas de las escorias para que puedan llevar a cabo el proceso de adsorción.

Características físicas

Área superficial: El radio termoquímico del ión borato es 191 pm; para el H_3AsO_4 es 416 pm; para $H_2AsO_3^-$ es 480 pm; para H_3AsO_3 es 480 pm, para $HAsO_4^{2-}$ es 397 pm; y para $H_2AsO_4^-$ es 426 pm (Parks y Edwards, 2008; Henke, 2009). En el caso de las escorias el diámetro de poro, mencionado en el apartado I.3.1 va de 314 a 909 pm.

Densidad de la carga eléctrica. Es deseable tener una carga superficial positiva en pH alcalinos donde las especies de boro y arsénico están en forma aniónica, susceptibles de llevar a cabo reacciones electrostáticas en la superficie para favorecer la remoción.

Características químicas

Los óxidos mayoritarios reportados para la remoción de boro y arsénico son calcio, aluminio, magnesio y hierro. Las fases mineralógicas que se reportan (Tabla 1.15) para la remoción de los semimetales son las de hierro en sus diferentes formas químicas como hematita, maghemita, magnetita y goethita (principalmente para As), óxidos de calcio y aluminio (para As y B), y óxido de magnesio (principalmente para B).

Las características fisicoquímicas señaladas se presentan en las escorias, por lo tanto, se podría esperar un uso potencial en la adsorción de boro y arsénico.

1.4.2 Características del adsorbato

Un factor fundamental para la remoción de los semimetales es el pH en medio acuoso, las remociones favorables se pueden predecir con la curva de predominio de especie que para el boro se presenta en la Fig. 1.5, en ella se observa que en el intervalo de 10 a 12 se tiene al $B(OH)_4^-$ como especie mayoritaria.

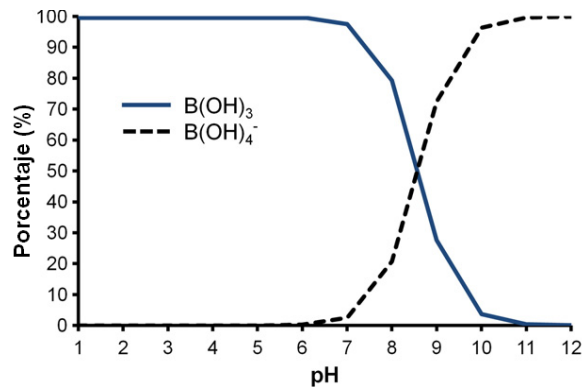


Fig. 1.5 Curva de especificación del ácido bórico en función del pH (Parks y Edwards, 2008)

En cuanto a la remoción de arsénico en medio acuoso, puede estar presente como As^{3+} (ión arsenito) o As^{5+} (ión arseniato); las curvas de especificación de los dos semimetales tienen complejos aniónicos en valores de pH de 4 a 14 para el arseniato y de 9 a 14 para el arsenito (Fig. 1.6).

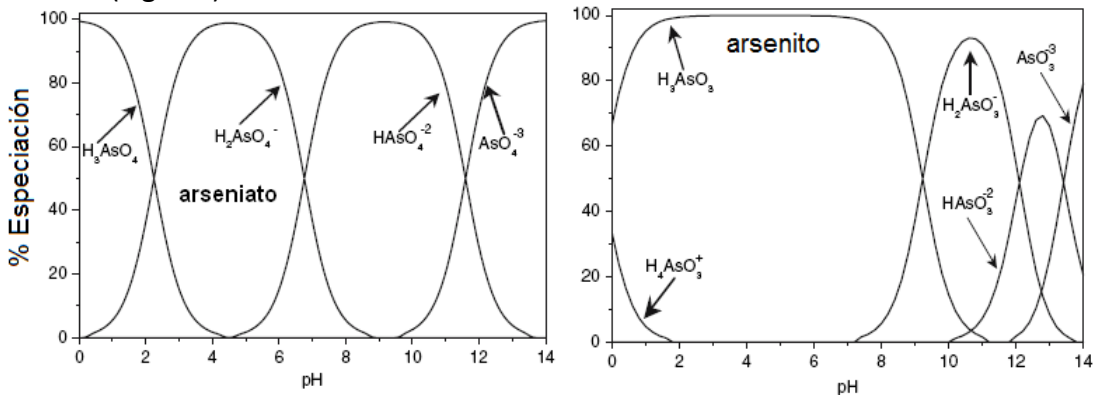


Fig. 1.6 Curva de especificación del arseniato y arsenito en función del pH (Henke, 2009)

Por lo tanto, a pH 4-14 para el arseniato y pH de 10 a 14 para arsenito se tendrán especies aniónicas susceptibles de ser removidas por medio de una reacción nucleofílica entre el adsorbato y el adsorbente.

1.4.3 Mecanismo de reacción en las escorias metalúrgicas

El mecanismo de adsorción líquido-sólido ocurre en cuatro etapas principales (AWWA, 1990).

1. Transferencia del adsorbato de la fase líquida externa hacia el núcleo de la solución que rodea a la partícula del adsorbente.
2. Transferencia del adsorbato a través de la película líquida hacia la superficie externa del adsorbente.
3. Difusión del adsorbato al interior de los poros del adsorbente debido al efecto del gradiente de las concentraciones.
4. Adsorción (interacción entre el adsorbato y el adsorbente).

Los mecanismos que ocurrirían en las escorias con cationes y aniones son:

Remoción de **cationes**

La remoción de cationes se puede realizar por un mecanismo de adsorción con óxidos de silicio y de aluminio, los cuales en contacto con el agua se hidrolizan tal como se observa en la Fig. 1.7 (Domènech y Peral; 2006).

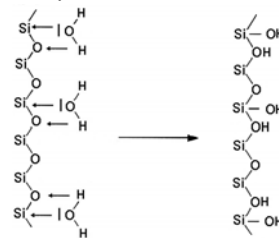


Fig. 1.7 Hidrólisis de óxidos de silicio (Domènech y Peral; 2006)

El compuesto hidrolizado resultante, para el caso del óxido de silicio, puede remover metales pesados (Zn^{2+} , Cd^{2+} , Cu^{2+} y Ni^{2+}) por medio de reacciones de desplazamiento o bien por formación de puentes de hidrógeno con moléculas orgánicas (Domènech y Peral; 2006) como se muestra en la Fig. 1.8 (a) y (b).

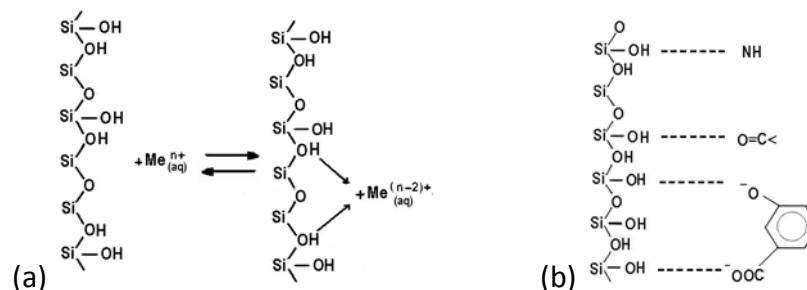
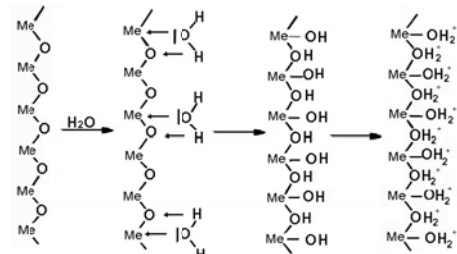


Fig. 1.8 Remoción de metales pesados (a) y compuestos orgánicos (b) (Domènech y Peral, 2006)

Remoción de **aniones**

En el mecanismo ocurren los siguientes pasos: a) Disociación del anión, b) Hidroxilación del metal, y c) Proceso de adsorción por medio de una reacción nucleofílica para tener como producto el metal-anión que puede ser el metalborato o metalarseniato/metalarsenito (Domènech y Peral, 2006). A continuación se detallan las reacciones del mecanismo de adsorción de boro (Fig. 1.9).

- 1) Disociación del ácido bórico $B(OH)_3 + H_2O \rightarrow [B(OH)_4]^- + H^+$
- 2) Hidroxilación



Donde Me puede ser Al, Ca, Fe o Mg

- 3) Adsorción

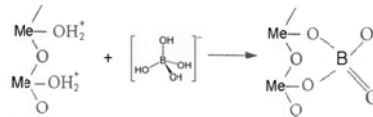


Fig. 1.9 Mecanismo de reacción para la remoción de boro (Domènech y Peral, 2006)

El mecanismo de reacción para boratos adsorbidos en óxidos de magnesio se describe a continuación y se presenta en la Fig. 1.10.

Reacción 1: La adsorción se produce en posiciones localizadas y definidas a lo largo de la superficie. En esta reacción se lleva a cabo la hidrólisis del óxido de magnesio, para producir en la superficie los sitios activos (OH^-).

Reacción 2: En cada uno de estos sitios activos, se puede unir en forma iónica el adsorbato. En este caso el ión borato se une al OH^- dado que el pH es alcalino.

Reacción 3: Se lleva a cabo el proceso de adsorción, la reacción es de tipo nucleofílica, entre los iones boratos y los OH^- que se encuentran en la superficie del adsorbente.

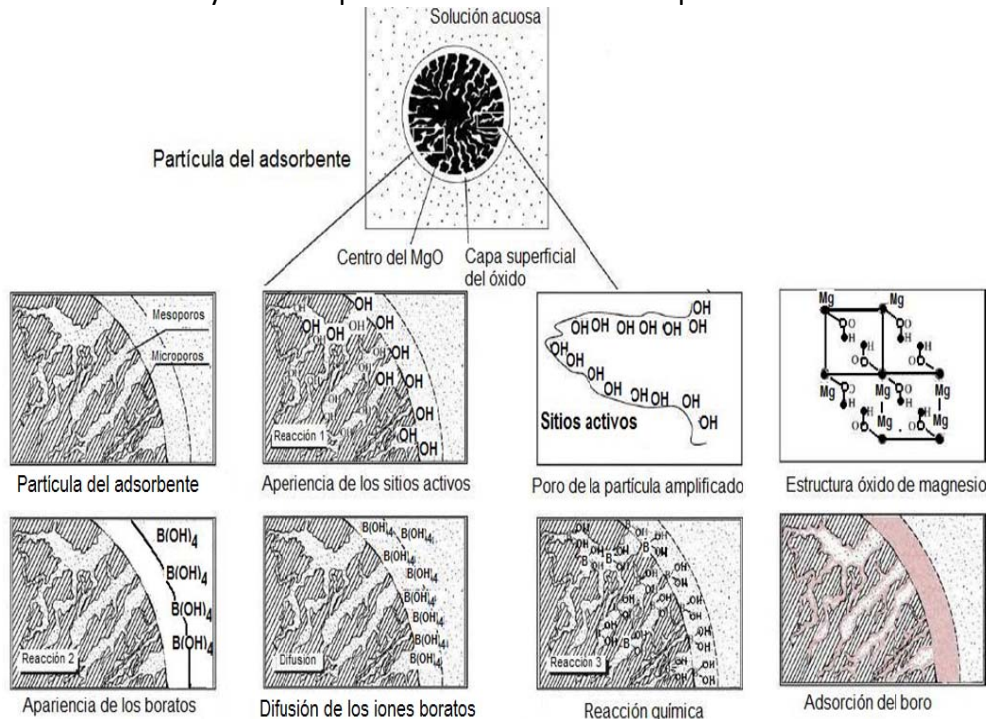


Fig. 1.10 Remoción de boratos con hidróxido de magnesio (García-Soto y Muñoz, 2009)

El mecanismo de reacción para arsenitos (reacción 4) y arseniatos (reacción 5) adsorbidos en óxidos de hierro (Dixitin y Hering, 2003), es similar al descrito con anterioridad, es decir, la *reacción 1* es la hidrólisis del óxido de hierro con sitios activos (OH⁻), disociación de los iones arsenitos o arseniatos (*reacción 2*), en muchos casos se oxida el arsenito a arseniato y con en el arseniato se lleva a cabo el proceso de adsorción bajo una reacción nucleofílica (*reacción 3*).



Cabe aclarar que en la literatura se reportan tres tipos de uniones del semimetal con la superficie del óxido, los cuales pueden ser complejo bidentado-binuclear, bidentado-mononuclear y complejo monodentado, dichos enlaces se presentan en la Fig. 1.11 (Fendorf *et al.*, 1997).

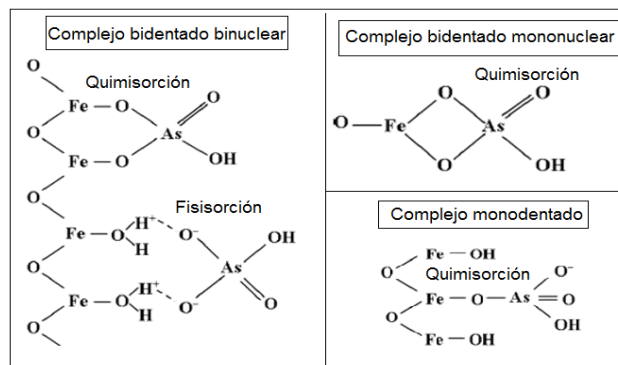


Fig. 1.11 Tres diferentes enlaces entre el arseniato y el óxido de hierro (Fendorf *et al.*, 1997)

En la Fig. 1.11 se observa que las uniones de As-O son de tipo químico, las uniones H⁺--O⁻ son de tipo físico, que la mayoría de las uniones son enlaces covalentes los cuales son estables, por lo que corresponde a la quimisorción.

Se puede esperar que los aniones del boro y del arsénico compitan dada la similitud del mecanismo, al igual que si se tuviera en el medio la presencia de fosfatos u otros aniones (Fig. 1.12).

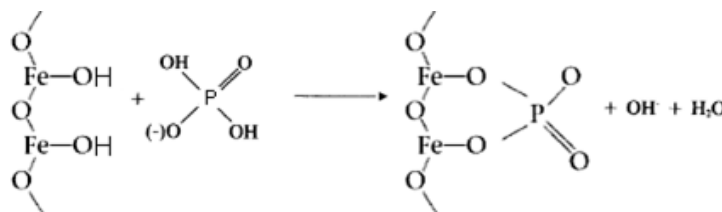


Fig. 1.12 Adsorción química de fosfatos con óxidos de hierro

En resumen, conforme a los mecanismos descritos el boro y el arsénico se pueden remover por los óxidos de hierro y magnesio que se encuentran presentes como elementos mayoritarios y que estos óxidos, al estar en fases mineralógicas de hematita, maghemita o magnetita para el caso del hierro y de periclase o brucita para el magnesio, tengan la capacidad de eliminar dichos semimetales conforme lo marca la literatura, con un pH básico que es donde se tiene la forma aniónica de boro y arsénico.

1.4.4 Regeneración de los adsorbentes de boro y arsénico

Lo deseable es que los adsorbentes se regeneren y se vuelvan a usar por varios ciclos y al final se puedan disponer como un residuo en un relleno sanitario (Sullivan *et al.*, 2010).

La literatura indica que los adsorbentes del boro se pueden regenerar con ácidos, como el ácido clorhídrico (HCl), ácido nítrico (HNO₃) o ácido sulfúrico (H₂SO₄), con la salvedad de que los porcentajes de recuperación son muy bajos, menores al 10% y no se emplea el adsorbente nuevamente (Kabay *et al.*, 2004; Paschová *et al.*, 2007; Kaftan *et al.*, 2005 y Seki *et al.*, 2006).

Los métodos utilizados para remover algunos contaminantes incluyen la combustión o la recuperación y purificación para su venta. Estas opciones no son viables para el caso del arsénico por las siguientes razones: la incineración generaría arsina, la recuperación y purificación no son rentables, debido a que no se tiene mercado para este elemento (Leist *et al.*, 2000); para el boro sería deseable su recuperación dado su alto valor comercial (Parker, 2004).

Una opción viable para el tratamiento de adsorbentes que contienen arsénico es el proceso de solidificación/estabilización, que genera un residuo no peligroso para disponerlo en lugares de confinamiento adecuado (Leist *et al.*, 2003).

Los siguientes compuestos y mezclas generalmente se han utilizado como ligantes en el proceso de solidificación/estabilización: cemento, cemento + Fe (²⁺, ³⁺), cemento + cal, cemento + hierro + cal, cemento + silicatos, cemento + cenizas volantes para la fijación del arsénico en el proceso de solidificación/estabilización (Leist *et al.*, 2000; Leist *et al.*, 2003; Vandecasteele *et al.*, 2002). El proceso mencionado se ha empleado para la remediación de sitios contaminados como es el caso de una fundidora de cobre construida en 1969 y que operó durante 10 años (Shin *et al.*, 2003), así como en suelos contaminados (Singh y Panto, 2006).

Otro ejemplo es la combinación con materiales de la construcción y una nueva forma de solidificación/estabilización es llamada geopolimerización (Sullivan *et al.*, 2010).

Según establece la EPA si el arsénico en el procedimiento de lixiviación supera 5 mg/L se le cataloga como residuo peligroso (US EPA, 1999), lo cual también señala la NOM-052-SEMARNAT-2005.

1.4.5 Modelos de adsorción

1.4.5.1 Isotermas de adsorción

Para determinar la capacidad máxima de adsorción es importante cuantificar la distribución de equilibrio de la concentración del adsorbato sobre el adsorbente y en el medio a través de isotermas. Las isotermas describen el equilibrio de la adsorción de un material en una superficie a temperatura constante (Al-Anber y Al-Anber, 2008).

En la Tabla 1.17 se muestran modelos de isotermas de adsorción, con una breve descripción de los factores que intervienen en cada modelo. En general los modelos de las

isotermas de adsorción se basan en lo establecido por Langmuir o por Freundlich con modificaciones específicas, todas las ecuaciones se presentan en su forma no lineal.

Tabla 1.17 Modelos de isotermas de adsorción (Foo y Hammed, 2010; Hamdaoui y Naffrechoux, 2007)

Modelo	Ecuación	Observaciones
Brunauer-Emmett-Teller	$q_e = \frac{q_s C_{BET} C_e}{(C_s - C_e) + [1 + (C_{BET} - 1)(C_e/C_s)]}$	Isoterma con una ecuación teórica, más ampliamente aplicada en los sistemas de equilibrio gas-sólido (1938)
Dubinin-Radushkevich	$q_e = (q_s) \exp(-k_{ad} \varepsilon^2)$	Modelo desarrollado para vapores en sólidos microporosos, se aplica en la adsorción de metales (1943)
Freundlich	$q_e = K_F C_e^{1/n}$	Es el primer modelo relacionado con un sistema no ideal y no se limita a una monocapa (1908)
Khan	$q_e = \frac{K_T C_e}{(a_T + C_e)^{1/t}}$	Es un modelo para monosolutos (1997)
Sips	$q_e = \frac{K_S C_e \beta_S}{1 + a_S C_e \beta_S}$	Es una forma combinada de Langmuir y Freundlich aplicable para sistemas heterogéneos (1948)
Koble-Corrigan	$q_e = \frac{K_T C_e}{(a_T + C_e)^{1/t}}$	Es muy similar a los principios del modelo Sips, es un modelo basado en Freundlich y Langmuir (1952)
Langmuir	$q_e = \frac{Q_0 b C_e}{1 + b C_e}$	Utilizada para la adsorción de un gas en un sólido, es un modelo empírico donde la adsorción es en monocapa (1916)
Langmuir-Freundlich	$q_e = \frac{q_{mLF} (K_{LF} C_e)^{mLF}}{1 + (K_{LF} C_e)^{mLF}}$	Es una combinación de los modelos de Langmuir y Freundlich para sistemas heterogéneos (1948)
Mac-Millan-Teller	$q_e = q_s \left(\frac{k}{\ln(C_s/C_e)} \right)^{1/3}$	Al igual que BET es un sistema de fisisorción en multicapas (1951)
Redlich-Peterson	$q_e = \frac{K_R C_e}{1 + a_R C_e^g}$	Es un híbrido de las isotermas tanto de Langmuir y de Freundlich, incorpora tres parámetros a la ecuación (1959)
Tempkin	$q_e = \frac{RT}{b_T} \ln A_T C_e$	Describe la adsorción de hidrógeno en electrodos de platino, ideal para predecir el equilibrio en fase gaseosa (1940)
Toth	$q_e = \frac{K_T C_e}{(a_T + C_e)^{1/t}}$	Es un modelo para satisfacer tanto altas como bajas concentraciones del adsorbato (1971)

1.4.5.2 Cinéticas de adsorción

Los modelos de cinéticas permiten determinar la velocidad de adsorción de contaminantes; en la Tabla 1.18 (Hammed *et al.*, 2008; Belley *et al.*, 2008; Igwe *et al.*, 2008) se presentan la ecuación y la descripción resumida de varios modelos de cinéticas de adsorción (*pseudo*-primer orden, *pseudo*-segundo orden y Elovich).

Tabla 1.18 Modelos de cinéticas de adsorción

Modelo	Ecuación	Descripción
<i>Pseudo</i> primer orden	$\frac{d_q}{dt} = k_1(q_e - q)$ $\frac{\ln(q_e - q)}{q_e} = k_1 t$	Describe la velocidad de adsorción y depende de los sitios disponibles en el adsorbente para el proceso fisisorción (1898)
<i>Pseudo</i> segundo orden	$\frac{d_q}{dt} = k_2(q_e - q)^2$	Describe la velocidad de reacción de adsorción dependiente de sitios energéticamente heterogéneos en el adsorbente. Se considera que este modelo es de quimisorción (1968)
Elovich	$\frac{d_q}{dt} = \alpha \exp(-\beta q_t)$ $q_t = \beta \ln(\alpha\beta) + \ln(t)$	Fue diseñado para describir la cinética de la quimisorción en superficies sólidas heterogéneas (1967)

CAPÍTULO II. METODOLOGÍA EXPERIMENTAL

La metodología experimental se dividió en seis etapas principales: 1) caracterización fisicoquímica, electrocinética y mineralógica de seis diferentes tipos de escorias metalúrgicas; 2) pruebas exploratorias de remoción de boro usando las seis escorias; 3) pruebas de optimización del proceso de remoción de arsénico y boro en soluciones preparadas, utilizando las dos escorias con mayor potencial de remoción de boro y arsénico, así como la comparación de las escorias con tres adsorbentes comerciales (nanopartículas de hierro cerovalente, nanopartículas de magnetita y una resina inorgánica); 4) caracterización fisicoquímica de las dos escorias seleccionadas, después de realizar el proceso de remoción de los semimetales (As y B) y las pruebas para determinar los modelos de adsorción; 5) remoción de los semimetales en agua subterránea (empleando dos escorias y tres materiales comerciales) y residual geotérmica (utilizando dos escorias); y 6) pruebas de solidificación/estabilización de las escorias saturadas. A continuación se describe cada una de estas etapas:

II.1 Caracterización fisicoquímica, electrocinética y mineralógica de las escorias

En este estudio se caracterizaron seis escorias provenientes de distintos estados de la República Mexicana y de diferentes procesos de obtención (tres fueron de la industria del acero, dos del hierro y una del cobre). La Tabla 2.1 presenta los códigos empleados para identificarlas, los estados del país donde se localizan las empresas que las generaron, la industria y el proceso de obtención de cada material utilizado. Estas escorias provienen de cuatro de las principales empresas metalúrgicas de México, las cuales en conjunto generan más del 80% de la producción total del país. A cada muestra de escorias se le efectuó un acondicionamiento, previo a las pruebas de caracterización y de remoción de arsénico y boro, el cual consistió en un molido y tamizado con mallas números 100 y 325 [149 μm y 44 μm].

Tabla 2.1 Datos de las escorias metalúrgicas caracterizadas

Código de la escoria	Ubicación de la empresa	Tipo	Proceso de obtención
ACER (Escoria 1)	Coahuila	Acero	Horno básico al oxígeno
CR	Distrito Federal	Acero	Horno de arco eléctrico
MIT (Escoria 2)	Michoacán	Hierro	Horno de arco eléctrico
NAR	Distrito Federal	Acero	Horno eléctrico de inducción
AH	Coahuila	Hierro	Alto horno
COB	Sonora	Cobre	Alto horno

La caracterización se basó en un enfoque multi-analítico, en el que, en primer lugar se identificaron y cuantificaron los principales elementos de las escorias por medio de fluorescencia de rayos X (FRX), posteriormente, se identificaron y cuantificaron las fases cristalinas y mineralógicas de los componentes más importantes, por medio de difracción de rayos X (DRX). Las propiedades de adsorción de cada fase mineralógica identificada en las escorias se analizaron más profundamente, para determinar las dos muestras de escorias con el mayor potencial adsorbente, con base en datos reportados en literatura.

Debido a que los compuestos de hierro (principalmente los óxidos) son los mejores adsorbentes de estos semimetales y considerando que la DRX no permite distinguir las fases cristalinas de hierro, como es el caso de la magnetita (Fe_3O_4) y la maghemita ($\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$), se determinaron estos compuestos de manera más precisa por la técnica de espectroscopía Mössbauer.

Por otra parte, de manera paralela se determinaron las propiedades texturales (área específica superficial, volumen y diámetro de poro) de las seis escorias, con el fin de conocer el área superficial de cada una y con los radios de los aniones reportados en la literatura se podría determinar si se podría llevar a cabo el proceso de adsorción. Se midió el potencial Z en función del pH; con dicha medición se estableció el intervalo del pH que pudiera favorecer la interacción de los semimetales y los grupos funcionales de la superficie de las escorias, tomando en cuenta también el predominio de especies de cada semimetal.

De manera adicional, se llevaron a cabo pruebas exploratorias del proceso de adsorción de boratos para confirmar el potencial adsorbente de cada escoria y seleccionar las dos mejores.

Las técnicas analíticas usadas para determinar las características de las escorias se describen a continuación.

II.1.1 Composición química de las escorias: Fluorescencia de rayos X

Se empleó el método de fluorescencia de rayos X (FRX) para identificar los principales elementos presentes en las escorias. El equipo utilizado fue un Siemens SRS 3000. La muestra (10 g) se calcinó por una hora a 1000°C para determinar las pérdidas. Con el material calcinado se preparó una “perla” para medir elementos mayoritarios. El límite de detección para cada óxido se presenta en la Tabla 2.2. Técnica realizada en la Facultad de Química, UNAM.

Tabla 2.2 Límites de detección de los óxidos por fluorescencia de rayos X

% Fe_2O_3	%CaO	%MgO	% Al_2O_3	% SiO_2	%MnO	% TiO_2	% P_2O_5	%Na ₂ O	%K ₂ O
0.006	0.04	0.015	0.018	0.05	0.004	0.004	0.004	0.03	0.05

II.1.2 Fases cristalinas y minerales: Difracción de rayos X

En este análisis se utilizó un difractómetro *Bruker D8 Advance* de geometría *Bragg Brentano*, con una configuración $\theta\text{-}\theta$, una radiación $\text{Cu K}\alpha$ y un detector *Lynxeye Bruker*. El análisis se realizó a temperatura ambiente, en atmósfera de aire y a presión atmosférica. La intensidad de difracción está en función del ángulo 2θ que fue medido entre $10\text{-}70^\circ 2\theta$. La identificación de fases cristalinas y minerales se llevó a cabo empleando la base de datos *Powder Diffraction File (PDF-2)* del *International Centre for Diffraction Data (ICDD)* y se corroboró la identificación por el método de *Rietveld* usando el programa *Fullprof 2000* (Versión 2001); el límite inferior de detección es de 3 % en peso. Técnica realizada en el Instituto de Física, UNAM.

II.1.3 Características texturales de las escorias: Adsorción física de nitrógeno

El área superficial, volumen de poro y diámetro medio de poro se determinaron mediante adsorción física de nitrógeno [isoterma Brunauer-Emmett-Teller (BET)] utilizando un BelSorp Mini II; dos gramos de escoria recibieron un pre-tratamiento térmico, a una temperatura de 300°C (velocidad de calentamiento de 10°C por minuto), en un reactor de borosilicato bajo un flujo de gas nitrógeno (30 cm³/min). El límite de detección para el área superficial es de 0.01 m²/g y para el volumen de poro es de 0.025 µL. La precisión de la medición es de ± 0.5%. Técnica realizada en el Instituto de Ingeniería, UNAM.

II.1.4 Características electrocinéticas de las escorias: potencial Z

El potencial Z (pZ) es la diferencia de potencial entre el medio de dispersión y la capa estacionaria del líquido adherido a las partículas. El potencial Z se midió en suspensiones de 0.1 g/L de escorias en agua destilada con un *Zeta-Meter* 3.0, en un intervalo de pH de 3 a 11 para cada suspensión (ajustando con NaOH y HCl), a un voltaje de 150 volts y ciclos de 60 hertz. El valor de este parámetro se determinó para establecer el intervalo de pH en el que las partículas de escoria tienen una carga positiva para poder promover su interacción con aniones. Técnica efectuada en la Facultad de Química, UNAM.

II.1.5 Identificación de las fases de óxido de hierro: Espectroscopía Mössbauer

Las mediciones de espectroscopía Mössbauer se llevaron a cabo en un espectrómetro convencional en geometría de transmisión con aceleración constante, utilizando una fuente de ⁵⁷Co en matriz de rodio, DFG-1200. Los barridos fueron hechos a temperatura ambiente en el rango de velocidades entre -11 y 11 mm/s; para el ajuste de los espectros obtenidos se utilizó el programa Normos (Brand, 1987). Mediciones realizadas en la Comisión Nacional de Energía Atómica, Buenos Aires, Argentina.

II.2 Pruebas exploratorias de remoción de boro

II.2.1 Sistemas y técnicas experimentales

Las pruebas exploratorias o cinéticas de adsorción de boratos se hicieron en matraces Erlenmeyer de 250 mL de polimetilpentano, con una [700 mgB/L]₀ (ácido bórico; Bruker 99.9%) y adicionando una dosis de escorias de 10 g/L (empleando las seis escorias). Después de preparar las suspensiones y sin ajustar su pH, éstas se colocaron para su mezclado en un agitador oscilatorio (Barnstead/Lab-line) a 250 revoluciones por minuto (rpm), a una temperatura de 25°C. Con diferentes tiempos de contacto (30, 60, 90, 120, 150, 180, 240, 300, 360, 450 y 570 minutos), se colectaron muestras de 1 mL que se filtraron sobre membranas de 0.45 µm (marca Millipore, celulosa-ésteres, HAWP) y *swinex* (filtro de 2 cm de diámetro); el filtrado se analizó para determinar la concentración residual de boro, el pH (Orion 4Star) también se monitoreó a lo largo de toda las pruebas. Se realizó un análisis de regresión múltiple.

II.2.2 Técnicas analíticas

La cuantificación de boro se realizó utilizando el método espectrofotométrico de carmín (Spielholtz *et al.*, 1973), en el que en presencia de H₂SO₄ (J.T. Baker, 97.7%) el boro está presente en forma catiónica B³⁺ (Fig. 2.1). Este catión produce un complejo con el

indicador carmín causando un cambio en el color de la solución. El límite de detección de este método es de 0.2 mgB/L y la curva de calibración registró una R=0.99.

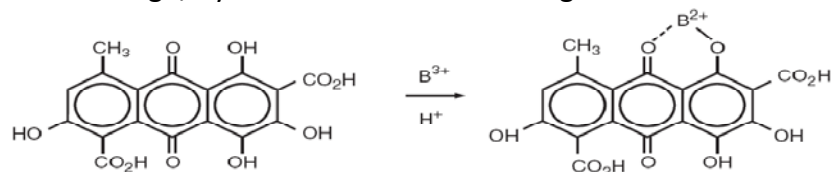


Fig. 2.1 Reacción del método del carmín para la cuantificación de boro

II.3 Pruebas de optimización de la remoción de boro y arsénico

Estas pruebas se subdividen en dos partes:

- 1) Experimentación empleando las dos mejores **escorias** seleccionadas con el fin de optimizar el proceso de remoción de B y As, con un diseño factorial 3^3 .
- 2) Experimentación empleando las dos **escorias** y tres **materiales comerciales**, teniendo como fin la comparación de estos materiales para la remoción de B, As y B/As, realizando un diseño 2^3 .

En el proceso de remoción de arsénico se compararon la escoria 2 con la resina, y las nanopartículas A con las nanopartículas B. En el caso del boro se comparó la escoria con la resina. De los resultados obtenidos del diseño experimental 2^3 se formuló la hipótesis para la comparación de los adsorbentes mediante la relación de varianza simple (Prueba de Fisher).

II.3.1 Escorias

II.3.1.1 Diseño de experimentos

Se empleó un diseño factorial 3^3 , el número de experimentos efectuados se calculó con base en la ecuación $N=3^k$, donde k es el número de factores o variables a evaluar (Gutiérrez y Vara, 2008) (27 experimentos x 2 escorias= 54 experimentos x 2 semimetales = 108 experimentos en total).

Los factores evaluados para las dos escorias seleccionadas (Escoria 1 y Escoria 2) se presentan en las Tablas 2.3 y 2.4. Estos parámetros y sus intervalos se seleccionaron con base en la información reportada en la literatura, en los resultados de pruebas de caracterización y en las pruebas exploratorias de adsorción de boratos.

Tabla 2.3 Valores reales para las pruebas de remoción de B y As con escoria 1

Factores	Niveles		
	-1	0	1
Temperatura (°C)	25	35	45
Dosis de escoria (g/L)	3	5	7
pH	7	9	11

Tabla 2.4 Valores reales para las pruebas de remoción de B y As con escoria 2

Factores	Niveles		
	-1	0	1
Temperatura (°C)	25	35	45
Dosis de escoria (g/L)	3	5	7
pH	6	8	10

II.3.1.2 Sistemas y técnicas experimentales

Las pruebas se realizaron en matraces Erlenmeyer, con una [6 mgAs/L]_o (Na₂HAsO₄*7H₂O, 98.1%, Sigma-Aldrich) y [600 mgB/L]_o, la cantidad de escoria corresponde a lo planteado en el diseño experimental. Después de preparar las suspensiones, y sin ajustar su pH, éstas se colocaron para su mezclado en un agitador oscilatorio a 250 rpm, ajustando la temperatura conforme al diseño experimental. A las 6 horas se colectaron muestras de 1 mL que se filtraron sobre membranas de 0.45 µm (marca Millipore, celulosa-ésteres, HAWP) y *swinex* (filtro de 2 cm de diámetro). El filtrado se analizó para determinar la concentración residual de los semimetales.

II.3.1.3 Técnicas analíticas

La cuantificación de boro se realizó utilizando el método espectrofotométrico de carmín y para el arsénico se empleó el método espectrofotométrico de azul de molibdeno (Rao y Rajan, 1993) en el que en presencia de molibdato de amonio (Fermont, 81.6%), sulfato de hidrazina (Aldrich, 99%) y bromuro de potasio (Aldrich, 99%) se tiene una reacción de complejación con el molibdeno y el arsénico (Fig. 2.2). El límite de detección del método es de 0.01 mgAs/L y la curva de calibración registró una R=0.99.

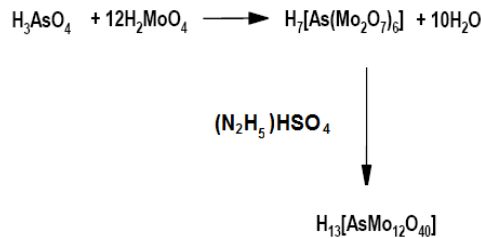


Fig. 2.2 Reacción del método del azul de molibdeno para la cuantificación de arsénico

II.3.2 Escorias y materiales comerciales

II.3.2.1 Diseño de experimentos

La remoción de los semimetales mediante la utilización de escorias (1 y 2) se comparó con la realizada con tres adsorbentes comerciales (Tabla 2.5). El trabajo se efectuó durante el semestre 2010-2 en una estancia de investigación en la Comisión Nacional de Energía Atómica en Buenos Aires, Argentina, con la asesoría de la Dra. Marta Litter.

Tabla 2.5 Caracterización de los adsorbentes comerciales

	Nanopartículas A	Nanopartículas B	Resina*
Compañía	Nanoiron	Nanotek	Lewatit
País de origen	República Checa	Argentina	Alemana
Nombre comercial	Nanofer 25	NanoFe	Lewatit FO 36
Compuesto que actúa como adsorbente	68% Fe-α Magnetita Fe ₃ O ₄ Óxido ferroso FeO	60-90% Magnetita Fe ₃ O ₄ Maghemita γ-Fe ₂ O ₃ Goethita α-FeO(OH)	FeO(OH) Débilmente básica
Tamaño de partícula (nm)	50	5-15	Na
Área superficial (m ² /g)	25	55-63	Na

*Es una resina macroporosa de base poliestirénica que contiene un *filler* nanométrico de óxido de hierro [FeO(OH)]; na no aplica.

Las pruebas se realizaron con base en un diseño experimental del tipo 2³ con dos réplicas en el punto central. El número de experimentos se calculó con base en la ecuación $N = 2^k +$

2n, donde k es el número de factores o variables a evaluar y n es el punto central, (Gutiérrez y Vara, 2008) se realizaron por duplicado con un total de 20 [$N = 2^3 + 2(1) = 10$; por duplicado = 20].

Se aplicó el diseño experimental para los sistemas indicados en la Tabla 2.6, en donde se incluyen los 5 adsorbentes (dos escorias y tres materiales comerciales) para arsénico, boro y la mezcla de ambos boro/arsénico.

Tabla 2.6 Número de experimentos con diferentes adsorbentes

Adsorbentes	Boro	Arsénico	Boro + Arsénico
Escoria 1	20	ne	20
Escoria 2	ne	20	20
Nanopartículas A	20	20	20
Nanopartículas B	ne	20	ne
Resina	20	20	20

ne: no experimentado

Los factores a evaluar fueron dosis del adsorbente, pH y concentración del semimetal; las Tablas 2.7 y 2.8 muestran las condiciones experimentales utilizadas para cada semimetal.

REMOCIÓN DE SEMIMETALES CON LOS CUATRO ADSORBENTES

Tabla 2.7 Valores reales de las variables para la remoción de B

Valores codificados	Escoria 1 y Resina			Nanopartículas A		
	-1	0	1	-1	0	1
Dosis de adsorbente	0.046 g/L	3.523 g/L	7g/L	0.681 g/L	1.61 g/L	2.55 g/L
pH	8	9.5	11	7	7.5	8
Concentración de boro	4 mg/L	302 mg/L	600 mg/L	4 mg/L	9.5 mg/L	15 mg/L

Tabla 2.8 Valores reales de las variables para la remoción de As

Valores codificados	Escoria 2 y Resina			Nanopartículas A y B		
	-1	0	1	-1	0	1
Dosis de adsorbente	0.35 g/L	3.675 g/L	7g/L	0.05 g/L	0.536 g/L	1.02 g/L
pH	8	9	10	7	7.5	8
Concentración de arsénico	0.3 mg/L	3.15 mg/L	6 mg/L	0.3 mg/L	3.15 mg/L	6 mg/L

A continuación se presenta la justificación de la elección de los valores de los parámetros (pH, dosis de adsorbente y concentración del semimetal).

pH: En el caso de las escorias y la resina se seleccionaron los valores de pH máximo de 10 y 11 (establecidos por la caracterización de las escorias y por las pruebas exploratorias). Para las nanopartículas, los valores de pH seleccionados se establecieron de acuerdo con el potencial Z (Fig. 2.3) con valores positivos que se presentan a pH menor a 8.2.

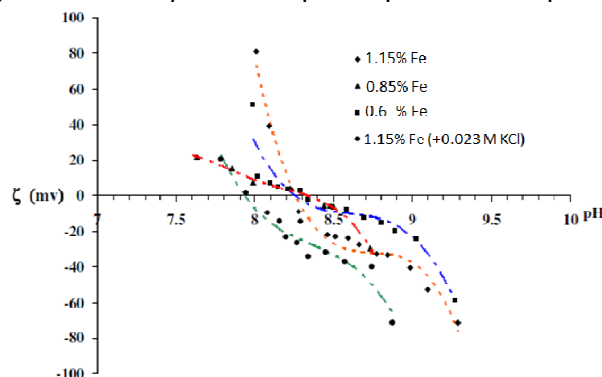


Fig. 2.3 Gráfico de potencial Z para nanopartículas de hierro cerovalente (Sun et al., 2006)

Concentración del semimetal

Boro: Para las escorias y la resina la concentración mínima de boro se fijó con base en la concentración promedio que se tiene en el agua subterránea de la cuenca de Tucumán, Argentina (4 mgB/L) y la concentración máxima se determinó con los valores promedios registrados (periodo 2000-2009) en el campo geotérmico “Los Humeros”, México (600 mgB/L).

En el caso de las nanopartículas se utilizó una concentración inicial máxima de 15 mgB/L, suponiendo que dicha concentración se tendría después de un primer tratamiento con las escorias, lo que llevaría a un proceso acoplado para poder obtener la concentración tolerable de los cultivos sensibles al boro (0.5 a 1 mgB/L) y moderadamente sensibles (1 a 2 mg B/L).

Arsénico: La concentración mínima de arsénico se determinó con base en la concentración promedio que se tiene en las aguas subterráneas de la cuenca de Tucumán (0.3 mg/L) y para la concentración máxima se consideraron los valores promedio registrados (periodo 2000-2009) en el campo geotérmico “Los Humeros” (6 mg/L).

Dosis de los adsorbentes: Con base en los resultados de la experimentación con escorias mencionados en los apartados anteriores y conforme a los mayores porcentajes de remoción para los dos semimetales se determinaron las dosis mínima y máxima para escorias y resina.

En el caso de las nanopartículas, para el arsénico se tomaron en cuenta las dosis mínima y máxima reportadas por [Morgada et al. \(2009\)](#) y para el boro las mencionadas por [Biterna et al. \(2007\)](#).

II.3.2.2 Sistemas y técnicas experimentales

Escorias y resinas

Las pruebas de remoción se hicieron en matraces Erlenmeyer de 250 mL, se colocó la cantidad de escoria con las concentraciones de B, As o B/As planteadas en el diseño experimental. Las muestras se agitaron, durante 6 horas, en un agitador oscilatorio a 250 rpm. Para la cuantificación de los semimetales se tomó 1 mL de muestra y se filtró con membranas de 0.4 µm (marca Sartorius Stedim).

Nanopartículas

Los matraces Erlenmeyer se recubrieron con papel aluminio para impedir la oxidación de las nanopartículas por la luz y se burbujeó aire a la solución durante 15 min, con el fin de tener una saturación de oxígeno y favorecer la reacción de oxidación de las nanopartículas de hierro cerivalente. Se colocaron en los matraces las cantidades de escoria, el B, As o B/As con las concentraciones planteadas en el diseño experimental; las muestras se agitaron durante 6 horas, en un agitador oscilatorio a 250 rpm. Para la cuantificación de los semimetales se tomó 1 mL de muestra y se filtró con membranas de 0.4 µm.

II.3.2.3 Técnicas analíticas

La cuantificación de boro se realizó mediante el método de carmín y para el arsénico mediante el método de azul de molibdeno.

II.4 Determinación del mecanismo de reacción de boro y arsénico

II.4.1 Caracterización de las escorias 1 y 2 después del proceso de adsorción

En la caracterización se midió el potencial Zeta (descrito en el apartado II.1.4), el cual permite ver el cambio en la carga superficial de las escorias después de la adsorción.

II.4.2 Cinéticas de adsorción

En estas pruebas se emplearon disoluciones de arsénico (6 mgAs/L) y de boro (600 mgB/L) y mezcla de los dos semimetales. Cada disolución se añadió a matraces Erlenmeyer con 7 g/L de cada una de las dos escorias seleccionadas. Después de preparar las suspensiones y sin ajustar su pH, éstas se colocaron para su mezclado en un agitador oscilatorio a 250 rpm, a una temperatura de 25°C. A intervalos de tiempo de 30, 60, 90, 180, 240 y 360 minutos se recolectaron muestras de 1 mL que se filtraron sobre membranas de 0.45 µm. El filtrado se analizó para determinar la concentración residual de los semimetales, para el de boro se utilizó el método espectrofotométrico de carmín y para el arsénico se empleó el método de azul de molibdeno; las cinéticas se efectuaron por quintuplicado.

II.4.3 Isotermas de adsorción

En estas pruebas también se utilizaron las disoluciones de arsénico (6 mg/L) y de boro (600 mgB/L) y la mezcla de estos dos contaminantes. A cada muestra de disolución se le añadió diferente dosis de escoria (0.5, 1, 3, 5, 7 y 9 g/L). Después de preparar las mezclas se aplicó la misma metodología utilizada para las cinéticas. De igual forma que las pruebas cinéticas, las isotermas también se realizaron por quintuplicado. El número de datos fue 30.

II.5 Pruebas de remoción de boro y arsénico en agua subterránea y residual geotérmica

Los experimentos se realizaron con el fin de probar los adsorbentes en condiciones no ideales y observar el comportamiento de los mismos en matrices complejas donde se pueden tener otras especies aniónicas que juegan un papel de competencia por los sitios de adsorción.

II.5.1 Materiales y reactivos

II.5.1.1 Agua subterránea

El agua subterránea empleada procede de la Cuenca de Tucumán, Argentina (que abarca la cuenca del Río Salí y la cuenca de Burreuyacú), para ello, se eligieron las mejores condiciones de los diferentes materiales utilizando las dos escorias (1 y 2), la resina, las nanopartículas de hierro cerivalente y las nanopartículas de magnetita.

II.5.1.2 Agua residual geotérmica

El agua del campo geotérmico “Los Humeros” proviene del pozo de re-inyección. Para su caracterización se tomaron muestras en 3 unidades (comprendidas en Región Sur, Centro y Norte) de las ocho con las que cuenta el campo geotérmico y se determinó que la toma de muestras sería del pozo de re-inyección que registra una concentración similar a las 3 unidades; además, el pozo de re-inyección concentra el agua residual de las 8 unidades y por tanto la mezcla de todas.

En este trabajo se propone como una fuente alternativa para reuso agrícola el agua residual proveniente de plantas geotérmicas. La Tabla 2.10 muestra los parámetros fisicoquímicos del agua residual geotérmica registrados en el campo “Los Humeros” localizado en Puebla, durante el periodo 2000-2009.

Tabla 2.9 Parámetros fisicoquímicos del agua residual geotérmica del campo “Los Humeros”

Valor	pH	Li ⁺	Na ⁺	K ⁺	Mg ²⁺	Ca ²⁺	B(OH) ₄	AsO ₄ ⁻³	Cl ⁻	HCO ₃ ⁻	SO ₄ ²⁻	SiO ₂
Promedio (mg/L)	7.9	0.6	195.0	28.3	0.1	1.5	585.6	6.2	72.7	110.0	77.7	520.9
Mínimo (mg/L)	7.2	0.2	89.5	16.3	0.0	0.6	282.8	1.1	23.3	30.2	25.7	204.0
Máximo (mg/L)	8.4	1.0	250.8	45.2	0.3	3.5	1136.0	14.9	110.9	215.9	129.4	882.3

En esta etapa se emplearon las mejores condiciones de las dos escorias seleccionadas, para hacer un tratamiento continuo usando la escoria 1 para la remoción de B y la escoria 2 para As. La metodología experimental y la cuantificación para estas pruebas fue la misma que se ha planteado en los apartados anteriores.

II.6 Solidificación/estabilización de las escorias saturadas

II.6.1 Sistemas y técnicas experimentales

Se emplearon concentraciones de 0.1, 0.5 y 1 M de HCl (37.1%, Baker) para desorber el B de la escoria 1 y la técnica de solidificación/estabilización se utilizó para las dos escorias; en un recipiente de vidrio se mezcló 60% de cemento comercial con 40% de escoria a temperatura ambiente, se agregó agua para preparar la mezcla y se dejó solidificar.

Con el fin de determinar si es un residuo peligroso, el producto final fue sometido a pruebas estipuladas por la [NOM-052-SEMARNAT-2005](#). Para conocer si la escoria es un material tóxico ambiental se enviaron las muestras a un laboratorio certificado para que se realizara la extracción PECT como lo marca la [NOM-053-SEMARNAT-2003](#).

CAPÍTULO III. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

III.1 Caracterización fisicoquímica, electrocinética y mineralógica de las escorias

III.1.1 Composición química de las escorias: Fluorescencia de rayos X (FRX)

En la Tabla 3.1 se muestran los compuestos mayoritarios de las seis escorias identificados por la técnica de fluorescencia de rayos X. La identificación de estos compuestos coincide en general con los datos señalados en la literatura (Tablas 1.13 y 1.14). A la escoria 1 se le denominó A_{CER} y la escoria 2 se identifica como M_{IT} (según se estableció en el capítulo de metodología experimental).

Tabla 3.1 Contenido de óxidos de las escorias determinado por fluorescencia de rayos X

Escoria	P.O		%Fe ₂ O ₃	%CaO	%MgO	%Al ₂ O ₃	%SiO ₂	%MnO	%TiO ₂	%P ₂ O ₅	%Na ₂ O	%K ₂ O
A _{CER}	1	μ	26.3	40.6	10.8	4.5	11.6	2.7	0.5	1.8	0	0.1
		σ	0.6	2.1	1.7	0.2	1.3	0	0	0.1	0	0
C _R	2	μ	23.6	38.1	6.5	6.1	17.1	6.5	0.6	0.3	0.02	0.1
		σ	1.63	1.3	0.9	0.8	1.5	0.4	0.08	0	0	0
M _{IT}	2	μ	41.7	22.4	10.5	7.9	13.3	1.6	1	0.4	0	0
		σ	0.6	0	0.3	0.3	0.7	0	0.1	0	0	0
N _{AR}	3	μ	13.3	2.9	3.8	16.7	55.1	6.8	0.2	0	1.8	2.4
		σ	0.4	0.4	0.6	0.3	1.9	0	0	0	0.5	0.4
A _H	4	μ	1.6	32.9	10.2	12	39.1	1.4	1.6	0	0.9	0.6
		σ	1	0.2	0.2	0.9	0.9	0	0.1	0	0.1	0
C _{OB}	4	μ	54.9	0.5	0.4	4.7	24.3	0	0.3	0.1	0.9	0
		σ	1.4	0	0	0.2	3	0	0	0	0	0

P.O. Proceso de obtención; (1) Horno Básico al Oxígeno; (2) Horno de Arco Eléctrico; (3) Horno Eléctrico de Inducción; (4) Alto Horno; μ: promedio; σ: desviación estándar de las tres muestras. Los resultados están dados en % m/m.

En la Tabla 3.1 se presentan sombreados los componentes mayoritarios de cada escoria: A_{CER} (calcio, hierro y magnesio), C_R (calcio, hierro y silicio), M_{IT} (hierro, calcio y silicio), N_{AR} (silicio, aluminio e hierro), A_H (silicio, calcio y aluminio) y C_{OB} (hierro, silicio y aluminio); estos componentes pueden estar presentes en las escorias como compuestos en forma de fases cristalinas o minerales reportadas que adsorben diferentes contaminantes. A continuación se presenta un resumen de los principales compuestos:

- Compuestos de calcio pueden eliminar aminoalquilfosfatos (Kan *et al.*, 2005), arsénico (Sterling y Helble, 2003), fluoruros (Kang *et al.*, 2007), neptunio (Heberling *et al.*, 2008) y cloruros (Elakneswaran y Kurumisawa, 2009).
- Compuestos de magnesio remueven amonio, fosfatos (Chimenos *et al.*, 2003) y boro (García-Soto y Muñoz, 2009).
- Compuestos de hierro pueden remover compuestos orgánicos, varias clases de colorantes (Xue *et al.*, 2009), ácido benzoico y ácido salicílico (Das *et al.*, 2005), y

compuestos inorgánicos como el arsénico (Giménez *et al.*, 2007), cadmio (Pivovarov, 2001), cromo (Hu *et al.*, 2005) y fosfatos (Elzinga y Sparks, 2007).

- Compuestos de silanol o aluminol pueden remover metales (Me^{2+}) como Zn^{2+} , Cd^{2+} , Cu^{2+} y Ni^{2+} (Xue *et al.*, 2009).

III.1.2 Fases cristalinas y minerales: Difracción de rayos X (DRX)

La Tabla 3.2 muestra las fases cristalinas y los minerales identificados en las escorias y el porcentaje en peso. Las fases mineralógicas se dividieron en dos familias: silicatos, y óxidos e hidróxidos, es conveniente mencionar que no se tomaron en cuenta los compuestos amorfos (vítreos), uno de estos casos es la escoria AH que es básicamente amorfa.

Tabla 3.2 Fases mineralógicas presentes en las escorias evaluadas y porcentaje de abundancia

Escoria	Silicatos	% en peso	Óxidos e Hidróxidos	% en peso
A _{CER}	$Ca_3AlFe(SiO_4)(OH)_8$	12.5	Portlandita $Ca(OH)_2$	29.9
	Larnita hidratada $Ca_2SiO_4 \cdot H_2O$	6.6	Óxido de calcio y hierro $CaFe_2O_4$	12.9
C _R	Cuarzo SiO_2	54.5	Brucita $Mg(OH)_2$	38.1
	Anortita $CaAl_2Si_2O_8$	11.2	Espinel $MgAl_2O_4$	34.3
M _{IT}	Merwinita $Ca_3Mg(SiO_4)_2$	9.2	Óxido de hierro FeO	54.9
	Gehlenita $Ca_2Al_2SiO_7$	4.7	Brucita $Mg(OH)_2$	31.3
N _{AR}	Cuarzo SiO_2 ,	10.7	Browmillerita $Ca_2(Al,Fe)_2O_5$	26.3
	Larnita Ca_2SiO_4	16.6	Óxido de aluminio y calcio $Ca_3Al_2O_6$	46.3
C _{OB}	Fayalita $FeSiO_4$	35.7	Magnesioferrita $MgFe_2O_4$	64.2

Se observa que las fases compuestas por óxidos e hidróxidos son las mayoritarias en todas las escorias, excepto en la escoria denominada CR.

Con base en la información reportada en la literatura se realizó un análisis de las propiedades de adsorción que presentan las fases mineralógicas y minerales identificados en las escorias evaluadas en este estudio. En el caso de los silicatos presentes en las escorias tienen características particulares y específicas, según se observa en la Tabla 3.3.

Tabla 3.3 Silicatos presentes en las escorias evaluadas

Escoria	Silicatos	% abundancia	Clasificación
A _{CER}	$Ca_3AlFe(SiO_4)(OH)_8$	12.5	Nesosilicato
	Silicato de calcio hidratado $Ca_2SiO_4 \cdot H_2O$	6.6	Nesosilicato
C _R	Cuarzo SiO_2 ;	54.5	Tectosilicato
	Anortita $CaAl_2Si_2O_8$	11.2	Tectosilicato
M _{IT}	Merwinita $Ca_3Mg(SiO_4)_2$	9.2	Nesosilicato
	Gehlenita $Ca_2Al_2SiO_7$	4.7	Sorosilicato
N _{AR}	Cuarzo SiO_2 ,	10.7	Tectosilicato
	Larnita Ca_2SiO_4 ,	16.6	Nesosilicato
C _{OB}	Fayalita $FeSiO_4$	35.7	Nesosilicato

Se observa en la Tabla 3.3 que cinco de nueve fases mineralógicas pertenecen al grupo de nesosilicatos, los cuales debido a su estructura compacta son inertes y no se reporta que tengan propiedades de adsorción (Golberg *et al.*, 2000). Los sorosilicatos también se caracterizan por no presentar propiedades de adsorción.

En cuanto a los óxidos e hidróxidos (Tabla 3.4) se tienen reportes que los óxidos de hierro son los más empleados para la remoción de As^{3+} y As^{5+} (Hsu *et al.*, 2008; Hristovski *et al.*,

2008; Sabbatini *et al.*, 2009; Zeng *et al.*, 2008), fosfatos (Huang, 2004), U^{5+} (Shuibo *et al.*, 2009) y colorantes (Xue *et al.*, 2009).

Tabla 3.4 Fases mineralógicas de hidróxidos y óxidos presentes en las escorias evaluadas

Escoria	% abundancia	Óxidos e Hidróxidos
A _{CER}	29.9	Portlandita $Ca(OH)_2$
	12.9	Óxido de calcio y hierro $CaFe_2O_4$
	28.1	Brucita $Mg(OH)_2$
C _R	34.3	Espinel $MgAl_2O_4$
M _{IT}	54.9	Óxido de hierro FeO
	31.3	Brucita $Mg(OH)_2$
N _{AR}	26.3	Browmillerita $Ca_2(Al,Fe)_2O_5$
	46.3	Óxido de aluminio y calcio $Ca_3Al_2O_6$
C _{OB}	64.2	Magnesioferrita $MgFe_2O_4$

III.1.3 Características texturales de las escorias: Adsorción física de nitrógeno

Los valores del área superficial de las seis escorias (Tabla 3.5) son muy bajos (entre 0.33 y 7.42 m^2/g) en comparación con los datos que se reportan para otros adsorbentes, por ejemplo, el área para carbones activados está en un intervalo de 800 a 1200 m^2/g , para zeolitas entre 100-900 m^2/g y para sílica gel el intervalo es de 60-200 m^2/g (Sakhivel *et al.*, 2007). Sin embargo, las escorias se han reportado como adsorbentes eficientes, debido a propiedades como las texturales y el diámetro de poro.

Tabla 3.5 Características texturales en las escorias a evaluar

Escoria		Área superficial (m^2/g)	Volumen de poro (cm^3/g)	Diámetro de poro (nm)
A _{CER}	μ	7.3	2.8 E-02	15.1
	σ	0.1	0	0.1
C _R	μ	1.7	9.6 E-03	21.8
	σ	0.1	0	0.6
M _{IT}	μ	0.3	3.6 E-03	42.7
	σ	0	0	0
N _{AR}	μ	0.8	3.2 E-03	19.
	σ	0.1	0	0
A _H	μ	0.6	3.2 E-03	18.5
	σ	0	0	0
C _{OB}	μ	14.9	3.9 E-02	10.4
	σ	0	0	0

μ : promedio, σ : desviación estándar de las tres muestras

III.1.4 Características electrocinéticas de las escorias: Potencial Z (pZ)

Las escorias se analizaron en el intervalo de pH 3 a 11 (Fig. 3.1 y Fig. 3.2) todas mostraron valores de potencial Z superiores a 25 mV (positivo o negativo), lo que significa que son partículas altamente cargadas y de acuerdo con Tadon *et al.* (2008), un valor de 25 mV (positivo o negativo) es un límite para separar la carga superficial baja y alta.

La Fig. 3.1 presenta los valores de pZ de las escorias A_{CER}, C_R y M_{IT} en el intervalo de pH mencionado. De estas tres escorias, solamente las partículas de la escoria A_{CER} podrían ser eficientes debido a que mostraron una carga positiva en el intervalo de pH de 8.5 a 10 que es el intervalo en el que se tendrían las especies de boro y arsénico con carga negativa. En efecto, de acuerdo al diagrama de equilibrio de especies, en el valor superior de este

intervalo el boro se encuentra mayoritariamente en la forma aniónica $B(OH)_4^-$ y con la carga positiva de esta escoria. En el caso del arsénico, se tiene el predominio del complejo aniónico $HAsO_4^{2-}$ para As^{5+} . Bajo estas condiciones, el proceso de adsorción del As^{5+} se deberá realizar eficientemente (Hilal *et al.*, 2011).

Las otras cinco escorias de este primer grupo registran valores positivos en el intervalo de pH de 3 a 5, en el que el boro se encuentra como H_3BO_3 , especie difícil de adsorber. Estas escorias pueden remover cationes como son los metales pesados, entre ellos Zn^{2+} , Cd^{2+} , Cu^{2+} y Ni^{2+} , en el intervalo de pH alrededor de 6 a 11 debido a que presentan una carga negativa.

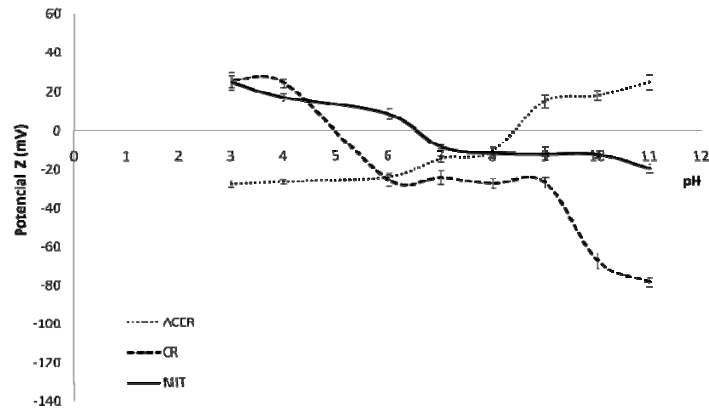


Fig. 3.1 Potencial Z de la escorias A_{CER} , C_R y M_{IT} en función del pH

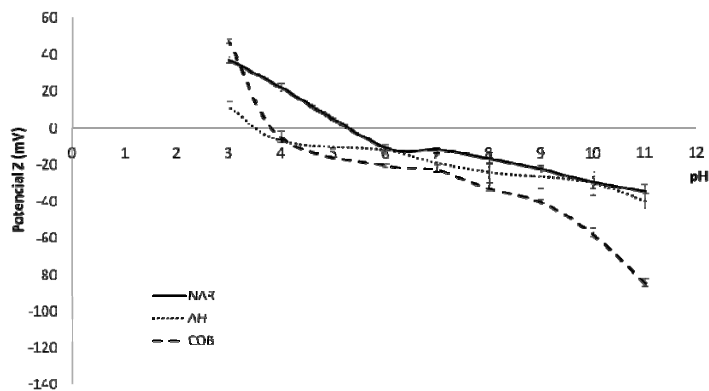


Fig. 3.2 Potencial Z de las escorias N_{AR} , A_H y C_{OB} en función del pH

El punto de carga cero (pH_{PZC}) varía para cada escoria debido a la composición química y al carácter ácido-base de cada una de ellas. El pH_{PZC} que le corresponde a cada escoria es 8.5 para A_{CER} , 5 para C_R , 6.5 para M_{IT} , 5.2 para N_{AR} , 3.5 para A_H y 3.8 para C_{OB} .

III.1.5 Identificación de las fases de óxido de hierro: Espectroscopía Mössbauer

La espectroscopía Mössbauer es una técnica basada en la emisión y la absorción resonante de rayos γ en sólidos, el elemento que se caracteriza comúnmente es el hierro. El análisis se hizo para las dos escorias (A_{CER} y M_{IT}) que presentaron los mayores contenidos de fases cristalinas y minerales de hierro reportados como adsorbentes de As y B.

De los resultados obtenidos por difracción de rayos X, la fase cristalina que se obtiene es óxido de hierro y empleando Mössbauer se especifica el tipo de óxido de hierro presente con el cual se puede llevar a cabo el proceso de remoción de arsénico.

Escoria A_{CER}

El ajuste se llevó a cabo con dos dobletes característicos de Fe^{3+} y Fe^{2+} con una distribución de campos magnéticos hiperfinos. El primer doblete, cuya abundancia relativa respecto de los compuestos de Fe es mayor y corresponde a $Fe_{1-x}O$. El segundo correspondería a sulfuros de Fe de tipo pirita (FeS_2), sin embargo, no se puede descartar la presencia de CaF_2O_4 . Los compuestos de hierro también presentes en la muestra, identificados en la distribución de campos hiperfinos son: sulfuros de Fe, pirrotitas intermedias ($Fe_{1-x}S$, $0 < x < 0.2$), goethita, magnetita y/o maghemita y hematita (Fig. 3.3).

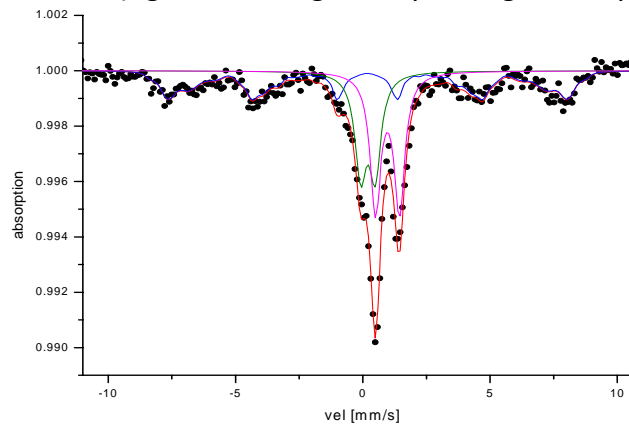


Fig. 3.3 Espectro Mössbauer de la escoria metalúrgica A_{CER}

Escoria M_{IT}

El ajuste se realizó con un doblete característico de Fe^{2+} que conforma casi el 90% de los compuestos de hierro presentes en la muestra y una distribución de campos magnéticos hiperfinos. El doblete correspondería a $Fe_{1-x}O$. Otros compuestos de Fe identificados en la distribución de campos hiperfinos serían: magnetita y/o maghemita y goethita (Fig. 3.4).

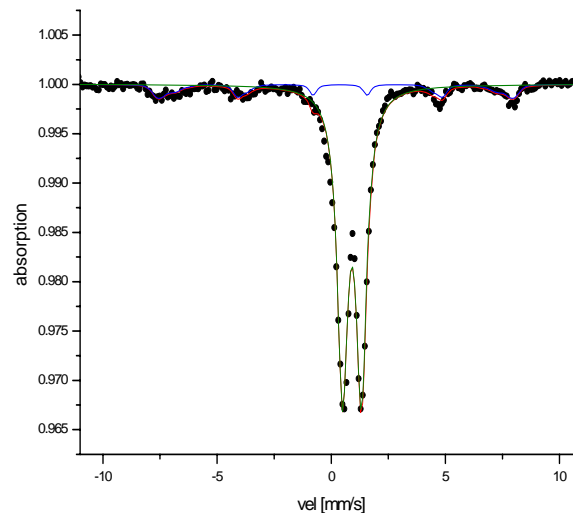


Fig. 3.4 Espectro Mössbauer de la escoria metalúrgica M_{IT}

III.2 Pruebas exploratorias de remoción de boro

En estas pruebas exploratorias se emplearon las seis escorias para remover boro con el fin de elegir -por su caracterización y por el porcentaje de remoción- las que serían empleadas en el resto de la experimentación; el pH se midió debido a que las escorias tienen entre sus componentes elementos que le dan un carácter básico, característica que ahorraría el uso de reactivos, aunado a esto, con las pruebas se estableció el tiempo que se emplearía en el proceso de adsorción para una concentración elevada de boro (Tabla 3.6).

Tabla 3.6 Resumen de resultados de adsorción en pruebas exploratorias de las 6 escorias evaluadas (t= 9.5 h)

Escoria	pH	% Remoción	[mgB/L] _{fin}	Escoria	pH	% Remoción	[mgB/L] _{fin}
A _{CER}	11.2	95.21	33.53	N _{AR}	7.93	58.26	292.18
C _R	10.5	63.66	254.38	A _H	7.77	81.09	132.37
M _{IT}	9.09	85.24	103.32	C _{OB}	6.61	36.78	442.52

La Tabla 3.6 muestra el porcentaje de remoción y la concentración residual de boro para las seis escorias evaluadas; con base en estos resultados se encontró que la escoria A_{CER} es el material más eficiente en comparación con las otras escorias consideradas en este estudio, le siguen las escorias M_{IT}, A_H, C_R, N_{AR} y C_{OB}.

Se efectuó un análisis multifactorial entre la concentración residual de boro y las características fisicoquímicas como son el área superficial, el contenido de óxido de magnesio, pH y el potencial Z, según se describe en la Ec. 1, con el fin de determinar las características que influyen más en la concentración residual obtenida. El coeficiente de correlación múltiple R es 0.99

$$[B]_{res}=472.61+0.26*AS-30.89*MgO+7.76*pH-21.32*pZ \quad \text{Ec. 1, Cap. 3}$$

III.3 Pruebas de optimización de la remoción de boro y arsénico en soluciones preparadas en laboratorio utilizando escorias y materiales comerciales

III.3.1 Escorias

III.3.3.1 Descripción y análisis estadístico de resultados

Como ya se mencionó, se seleccionaron las dos escorias (A_{CER} y M_{IT}) con mayor potencial de adsorción para ser empleadas, en las pruebas de optimización, como adsorbentes para la remoción de boro y arsénico.

Los cuatro diseños fueron B-A_{CER}, B-M_{IT}, AS-A_{CER} y AS-M_{IT}, cabe recordar que las escorias, en contacto con el agua, establecen un pH básico debido a su composición química, por lo tanto, para cada escoria se emplearon diferentes valores de este parámetro. Los valores se fijaron tomando en cuenta el diagrama de predominio de especies y el potencial Z, por lo que no fue necesario hacer una modificación del pH con reactivos químicos.

La mejor condición fue valores de pH más elevados (10 y 11), la mayor dosis de escoria (7 g/L), y la temperatura de 35°C para el boro y 25°C para el arsénico.

Se tiene que para el boro la escoria que mejor removió fue A_{CER} con un máximo de 98.99% y una concentración residual de 6.04 mgB/L para [600 mgB/L]_o y que la escoria M_{IT}

registró el mayor porcentaje de remoción de arsénico con un máximo de 99.67%, la concentración residual fue de 0.02 mgAs/L para [6 mgAs/L]_o.

Dichas concentraciones residuales cumplen con los criterios para reúso de agua para riego agrícola, para el caso de boro, se alcanzan los niveles permisibles con la escoria M_{IT} para cultivos muy tolerantes (6 a 15 mgB/L).

En relación con el arsénico, la EPA propone una concentración aceptable para el agua de irrigación que se encuentre en intervalo que va de 0.10 a 2.0 mg/L y para agua potable la normatividad mexicana establece un valor de 0.025 mgAs/L.

Las gráficas 3.5, 3.6, 3.7 y 3.8 relativas a la superficie de respuesta del diseño 3^k que se muestran a continuación permiten visualizar de mejor manera el significado de los modelos ajustados que se expresan en las ecuaciones 2 a 5.

B-ACER	% Remoción: 98.90-3.06x-5.75x ² +1.76y+6.16z-1.35xz-5.09z ² ...	Ec. 2, Cap. 3
B-M _{IT}	% Remoción: 75.23-1.83x-8.34x ² +1.60y+8.49z+1.10xz	... Ec. 3, Cap. 3
As-ACER	% Remoción: 46.74+0.99x+3.29y+1.07xy+11.74z+0.78yz...	Ec. 4, Cap. 3
As-M _{IT}	% Remoción: 74.63-6.25x+3.05x ² +2.54y+18.75z+3.59xz	Ec. 5, Cap. 3

Donde x: temperatura, y: dosis de escoria, z: pH.

Las gráficas de superficie de respuesta (elaboradas con el programa *Mathematica*) representan la región experimental que modela la remoción de B y As empleando las escorias A_{CER} y M_{IT}. Estos gráficos son particularmente útiles para ver de manera esquemática como afectan a la variable de respuesta. Las Figuras 3.5 y 3.6 presentan las gráficas de superficie de respuesta para los modelos B-A_{CER} y B-M_{IT}.

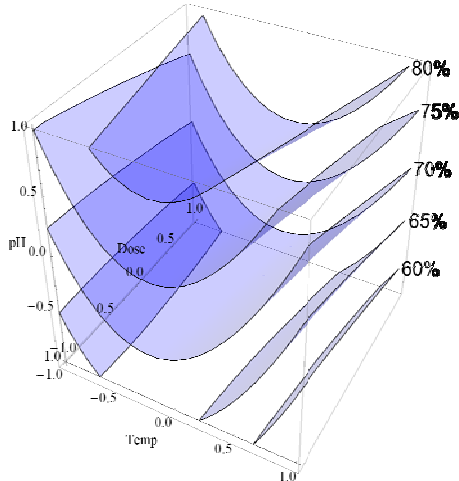


Fig. 3.5 Gráfica de superficie de respuesta para B-M_{IT}

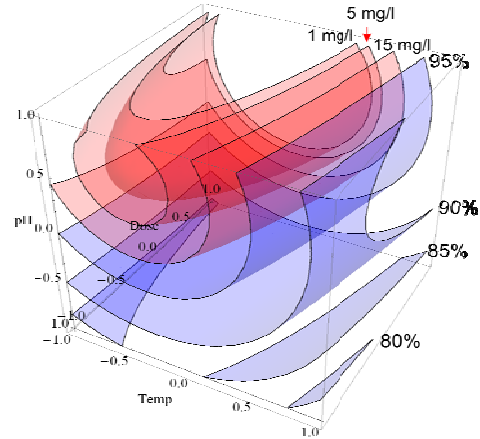


Fig. 3.6 Gráfica de superficie de respuesta para B-A_{CER}

En la Fig. 3.5 se representan los tres factores temperatura, dosis de escoria y pH en los ejes x, y, z respectivamente, en sus valores codificados. En las superficies de respuesta (color azul) se observa que el porcentaje de remoción de B se incrementa con el empleo de la escoria M_{IT} como adsorbente, se ve que un 80% de remoción se obtiene con la mayor dosis (7 g/L) y un pH de 11 (nivel codificado 1).

La Fig. 3.6 presenta la gráfica de superficie de respuesta de B-A_{CER}; se muestra que con A_{CER} los valores de remoción (95%) son mayores en comparación con la remoción con la

escoria M_{IT} ; en la gráfica además se marcan con rojo las regiones donde es posible obtener una $[B]_{fin}$ de 1 mgB/L (cultivos moderadamente sensibles), 5 mg/L (cultivos tolerantes) y 15 mg/L (cultivos muy tolerables), observando que la zona de 5 a 15 mg/L es donde se obtiene la mayor remoción.

Es conveniente señalar que la concentración de boro residual después del proceso de remoción es aún alta (6 mgB/L), de ahí que, en pruebas posteriores, se removieron concentraciones de 15 mgB/L usando como adsorbentes escorias y materiales comerciales, para disminuir la concentración residual con el fin de obtener efluentes aptos para un mayor número de cultivos.

Se representan en las Figuras 3.7 y 3.8 la remoción de arsénico empleando las escorias A_{CER} y M_{IT} .

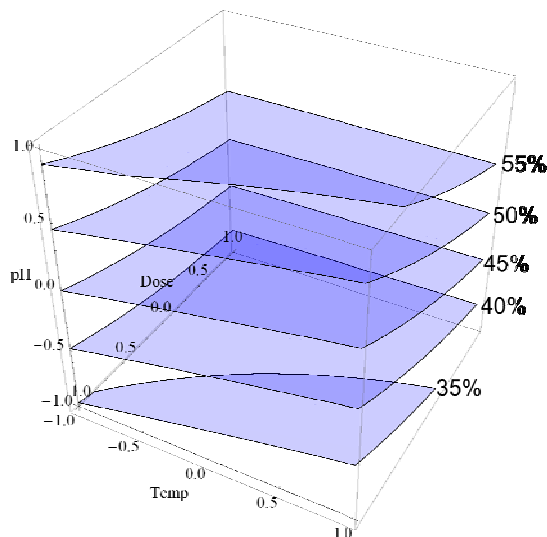


Fig. 3.7 Gráfica de superficie de respuesta para As- A_{CER}

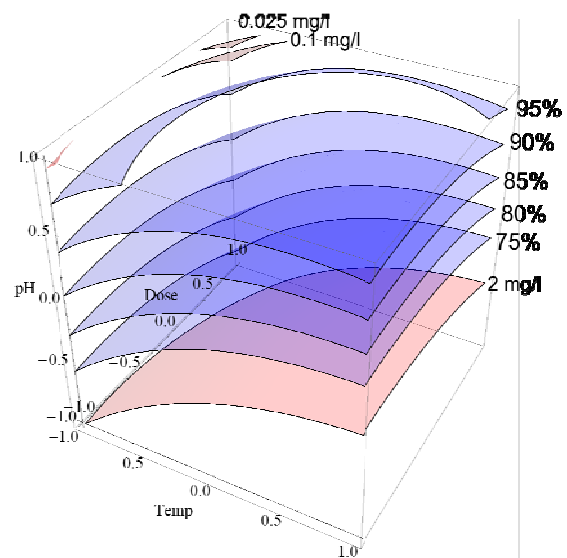


Fig. 3.8 Gráfica de superficie de respuesta As- M_{IT}

En la Fig. 3.7 se presentan los tres factores temperatura, dosis de escoria y pH en sus valores codificados. Las superficies de respuesta se representan en color azul y se refieren a los porcentajes de remoción de As empleando la escoria A_{CER} , se observa que es factible obtener remociones mayores en comparación con las obtenidas con la escoria M_{IT} .

La Fig. 3.8 representa la gráfica de superficie de respuesta de As- M_{IT} , recordando que el intervalo para riego agrícola es de 0.1 a 2 mgAs/L, se tiene una amplia zona para el valor de 2 mgAs/L en la región experimental propuesta en el diseño 3^k , en menor medida se puede tener el valor de 0.1 mgAs/L y es posible obtener valores que cumplan con la norma mexicana para agua potable de 0.025 mgAs/L.

Las remociones obtenidas son mayores a lo que se esperaba, probablemente debido al contenido de óxido de magnesio en la escoria A_{CER} para la remoción de boro y de óxido de hierro para M_{IT} en la remoción de arsénico.

En la Tabla 3.7, se indican los valores P, no se incluyen los valores $P > 0.1$., se puede observar que las variables temperatura, dosis de escoria y pH presentan una influencia significativa sobre el proceso de adsorción ($B-A_{CER}$, $B-M_{IT}$, $As-A_{CER}$ y $As-M_{IT}$) de ambos

semimetales con las dos escorias utilizadas. También algunas interacciones entre estas variables presentan una influencia significativa.

Tabla 3.7 ANOVA para el proceso de remoción de boro y arsénico con las escorias A_{CER} y M_{IT}

Fuente de variabilidad (FV)	Valor P			
	B- A_{CER}	B- M_{IT}	As- A_{CER}	As- M_{IT}
x: Temperatura	0.0001	0.0017	0.0119	0
y: Dosis de escoria	0.0081	0.0048	0	0.0050
z: pH	0	0	0	0
x^2	0	0	-----	0.0388
xy	-----	-----	0.0236	-----
xz	0.0788	0.0865	-----	0.0017
yz	-----	-----	0.0898	-----
z^2	0.0001	-----	-----	-----

En las Figuras 3.9 a 3.12 se puede observar el efecto de cada factor en el porcentaje de remoción de B- A_{CER} , B- M_{IT} , As- A_{CER} y As- M_{IT} .

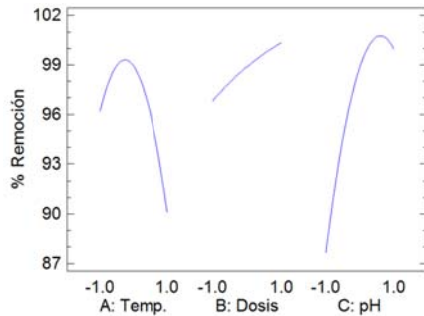


Fig. 3.9 Efecto de factores para B con la escoria A_{CER}

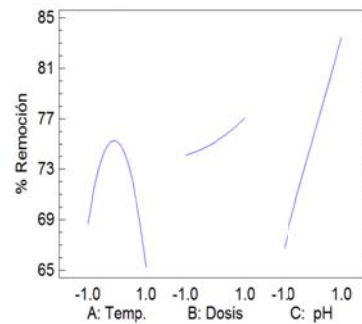


Fig. 3.10 Efecto de factores para B con la escoria M_{IT}

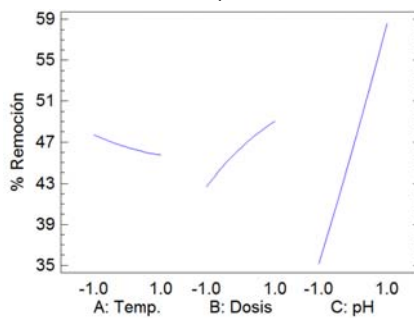


Fig. 3.11 Efecto de factores para As con la escoria A_{CER}

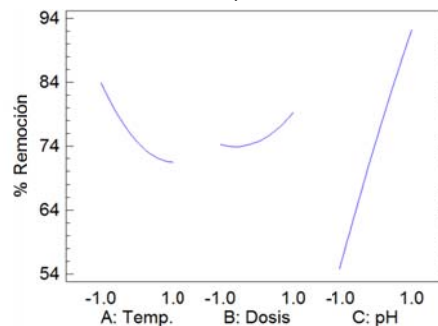


Fig. 3.12 Efecto de factores para As con la escoria M_{IT}

III.3.3.2 Optimización del proceso de adsorción de arsénico y boro

Se realizó la optimización de los factores de respuesta con el fin de maximizar la remoción de los semimetales. En la Tabla 3.8 se muestran los valores codificados, los valores naturales, la concentración residual que se pudiera obtener y el porcentaje de remoción para los sistemas B- A_{CER} , B- M_{IT} , As- A_{CER} y As- M_{IT} con una $[600 \text{ mgB/L}]_o$ y $[6 \text{ mgAs/L}]_o$.

Se observa que en la optimización se puede tener remociones para boro y arsénico de 99% empleando las escorias A_{CER} y M_{IT} , respectivamente, con dichas remociones se obtendrían concentraciones residuales que cumplen con los criterios de riesgo agrícola para ambos semimetales.

Tabla 3.8 Optimización del proceso de remoción de boro y arsénico empleando dos escorias

Optimización de la remoción de boro con la escoria A _{CER}			
Factor	Valor natural	[mg/L] _{fin}	% de Remoción
x: Temperatura (°C)	35	6 mgB/L	99.0
y: Dosis de escoria (g/L)	7		
z: pH	9		
Optimización de la remoción de arsénico con la escoria A _{CER}			
x: Temperatura (°C)	45	1.9 mgAs/L	68.0
y: Dosis de escoria (g/L)	7		
z: pH	11		
Optimización de la remoción de boro con la escoria M _{IT}			
x: Temperatura (°C)	35	84 mgB/L	86.0
y: Dosis de escoria (g/L)	7		
z: pH	10		
Optimización de la remoción de arsénico con la escoria M _{IT}			
x: Temperatura (°C)	25	0.012 mgAs/L	99.8
y: Dosis de escoria (g/L)	7		
z: pH	10		

Ahora bien en la Tabla 3.9 se hace una comparación de adsorbentes no convencionales (información del Anexo A) con los resultados óptimos anteriormente obtenidos.

Se observa que, como se discutió en el marco teórico, usando los adsorbentes convencionales las remociones son altas, tanto para boro como para arsénico, aunque algunos adsorbentes no convencionales superan los porcentajes de remoción, como se muestra en la Tabla 3.9.

Tabla 3.9 Estudios de remoción de boro por el proceso de adsorción con materiales no convencionales

Remoción de boro empleando materiales no convencionales						
Adsorbente	[mg/L] _o	Dosis (g/L)	pH	Tiempo (h)	Temperatura (°C)	%
<i>Escorias - Tesis</i>	600	7	9	6	35	99
Barro rojo neutralizado	12-200	1-8	2-7	4	Nr	>95
Cenizas volantes	600	1-5	2-11	8	25-45	90
Carbón y cenizas volantes	5	8-10	3-12	6	Nr	>90
Turba	5	6	7-10	24	22	31
Remoción de arsénico empleando materiales no convencionales						
Adsorbente	[mg/L] _o	Dosis (g/L)	pH	Tiempo (h)	Temperatura (°C)	%
<i>Escorias - Tesis</i>	6	7	10	6	25	99.8
Lodos rojos	0.2	10	7.5	24	nr	90
Cenizas volantes	1-10	5	nr	24	25	99
Rocas volcánicas zeolíticas	0.1	20	nr	18	nr	80
Escorias metalúrgicas	1.40	nr	10	7	nr	80
Cabellos humanos	0.3	nr	nr	5	nr	70
Zeolita W (cenizas volante)	0.7	10	7	8	25	>99
Lana de hierro	10	20	7	nr	nr	85
Hematita	1	10	2-10	8	nr	80
Hematita/Goethita	0.07-0.5	2	2-10	24	nr	80
Goethita	12	2.5	2.5	20	22	95
Goethita	0.1-1	0.8	4-8	24	25	>99
Maghemita	0.25	5	3-9	5	23	95
Magnetita	0.2	2.5	3-9	24	24	>99

nr: no reportado

Con respecto a los factores de remoción, en este trabajo se tienen concentraciones iniciales mayores, tanto de B como As, en comparación con algunos de los adsorbentes (Tabla 3.9); si se emplearan las escorias se utilizaría una menor dosis de adsorbente, el pH en el cual se remueven los semimetales de igual forma sería básico, se podría ahorrar tiempo en la reacción y para el caso de arsénico la remoción se podría realizar a temperatura ambiente; las ventajas mencionadas indican que el uso de escorias como adsorbente se traduciría en un beneficio tanto técnico como económico.

III.3.4 Escorias y materiales comerciales

III.3.4.1 Descripción y análisis estadístico de resultados

En este inciso se compara la remoción de B, As y la mezcla B/As, usando las escorias, la resina y dos tipos nanopartículas; para determinar el número de experimentos se empleó un diseño experimental 2^k .

Boro

Las mejores condiciones para la remoción con los tres adsorbentes, al igual que las concentraciones residuales obtenidas se muestran en la Tabla 3.10.

Tabla 3.10 Mejores condiciones para la remoción de B

Condiciones	[B] _{fin}
[B] _o 4 mg/L; pH: 11; DA: 7g/L	A _{CER} : 0.02 mg/L; Resina: 3.17mg/L
[B] _o 4 mg/L; pH: 8; DA: 2.55 g/L	N.A: 0.008 mg/L

DA: Dosis de adsorbente

Para la escoria A_{CER} y la nanopartícula A, se obtuvieron en el efluente una concentración inferior a 0.5 mgB/L, dicha concentración cae dentro del nivel de tolerancia (0.5 a 0.7 mgB/L) para cultivos muy sensibles, además que dicha concentración residual está por debajo de lo marcado por la OMS para agua potable (1 mgB/L), y para el caso de la resina el valor cae dentro del intervalo de cultivos moderadamente tolerantes (2 a 4 mgB/L) (Moss y Nagpal, 2003; Grattan, 2002).

Los modelos ajustados se presentan en las ecuaciones 6 a 8.

B-N.A.	% Remoción: $77.26+10.09x+11.56y+4.19z$	Ec. 6, Cap.3
B-A _{CER}	% Remoción: $55.62+ 39.91x+3.84y-3.46z+7.54xz-3.08yz$	Ec. 7, Cap.3
B-Resina	% Remoción: $11.38+ 7.52x+1.96y-1.52z+1.94xz$	Ec. 8, Cap.3

Donde x: dosis de adsorbente, y: pH, z: concentración del semimetal, N.A: nanopartículas A

Se observa en la Tabla 3.11 que para los tres adsorbentes, los factores dosis de adsorbente, pH y concentración del semimetal presentaron una influencia significativa sobre la remoción de B. Esto mismo se observó para algunas de las interacciones entre los factores.

Tabla 3.11 Valores P calculados para el proceso de remoción de B con tres adsorbentes

Fuente de variabilidad (FV)	B con NA	B con A _{CER}	B con Resina
x: Dosis de adsorbente (g/L)	0	0	0
y: pH	0	0.0070	0.0076
z: [mgB/L] _o	0.0169	0.0127	0.0291
xz	-----	0	0.0081
yz	-----	0.0228	-----

Las gráficas de superficie de respuesta para la remoción de boro con resinas, escorias y nanopartículas como adsorbentes, se muestran en la Figura 3.13, donde las variables independientes son la dosis de adsorbente, pH y concentración inicial en sus valores codificados. La superficie de respuesta se representa en color azul, se observa que los mayores porcentajes de remoción de B se realizaron con las nanopartículas A, después con escoria A_{CER} y finalmente con la resina.

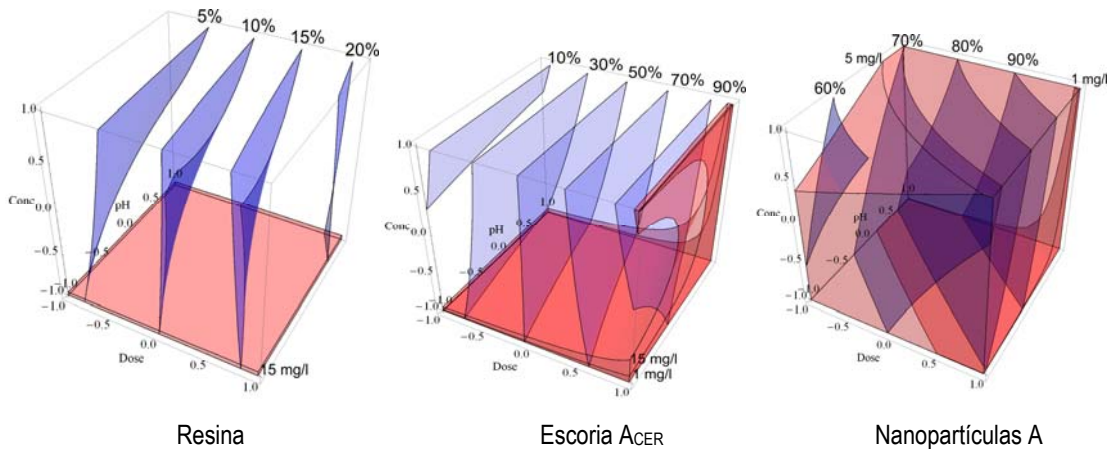


Fig. 3.13 Gráfica de superficie de respuesta para B empleando tres adsorbentes

La Fig. 3.13 muestra de mejor manera que la resina tiene bajos valores de remoción (20%), comparado con la remoción con escoria (90%) y que la remoción más eficiente de boro es con el uso de nanopartículas A.

Las regiones marcadas en tonos color rojo indican los mgB/L tolerantes para diversos cultivos, se observa que en el caso de las resinas se pueden obtener concentraciones finales de 15 mgB/L (cultivos muy tolerantes), en cuanto a la escoria A_{CER} las concentraciones que se pueden obtener van de 1 mgB/L (cultivos moderadamente sensibles) a 15 mgB/L y para las nanopartículas A el intervalo se reduce a concentraciones de 1 mgB/L a 5 mgB/L (cultivos moderadamente tolerantes).

Las concentraciones residuales más bajas se obtienen con mayor dosis de adsorbente, mayor pH y menor concentración inicial.

Los resultados de eficiencia de adsorción podrían estar asociados al valor del área superficial de las nanopartículas A que es significativamente mayor ($25 \text{ m}^2/\text{g}$) al de las escorias ($7.34 \text{ m}^2/\text{g}$), es decir, tienen una mayor superficie activa de contacto en comparación con las escorias; el boro también puede ser removido por compuestos de Fe.

En lo que se refiere a la resina, la remoción del boro no es eficiente de acuerdo con la lista de selectividad de resinas del fabricante (Fig. 3.14). Este material es débilmente básico (DBA) y se requiere una resina fuertemente básica (FBA) para la remoción de aniones; es por esto, que el boro no es adsorbido eficientemente con ese tipo de resina (Hoja técnica del producto Lewatit FO36, 2010).

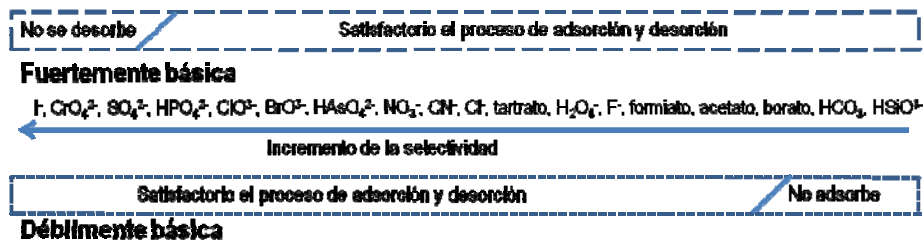


Fig. 3.14 Selectividad de las resinas débilmente y fuertemente básicas

Arsénico

Las mejores condiciones para la remoción con los cuatro adsorbentes, al igual que las concentraciones residuales obtenidas se muestran en la Tabla 3.12.

Tabla 3.12 Mejores condiciones para la remoción de As

Condiciones	[As] _{fin}
[As] ₀ 0.3 mg/L; pH:10; DA: 7g/L	M _{IT} : 0.02 mg/L; Resina: 0.003 mg/L
[As] ₀ 0.3 mg/L; pH: 8; DA: 1.02g/L	N.A: 0.0004 mg/L; N.B: 0.002 mg/L

DA: Dosis de adsorbente

Para todos los adsorbentes las concentraciones residuales no impiden el uso del agua para riego agrícola y además, las concentraciones están por debajo de los límites permisibles establecidos en la normatividad mexicana; los materiales comerciales cumplen con los estándares de la OMS.

Las ecuaciones de los modelos ajustados se presentan en las ecuaciones 9 a 12.

As-N.A.	% Remoción: $74.50+18.67x+7.95y-6.26z+10.15xz$	Ec 9, Cap. 3
As-N.B.	% Remoción: $78.61+12.99x+1.44y-5.01z$	Ec 10, Cap. 3
As-Resina	% Remoción: $81.93+14.19x+2.38y-0.83xy-2.68z+1.16xz$	Ec 11, Cap. 3
As-M _{IT}	% Remoción: $50.28+33.28x+5.45y+8.66xy-5.34z+5.33xz$	Ec 12, Cap. 3

Donde x : dosis de adsorbente, y : pH, z : concentración del semimetalo, N.A. nanopartículas A; N.B. nanopartículas B

Se observa en la Tabla 3.13 que para los cuatro adsorbentes, los factores dosis de adsorbente, pH y concentración del semimetalo, presentaron una influencia significativa sobre la remoción de As. Esto mismo se observó para algunas de las interacciones entre los factores.

Tabla 3.13 Valores P calculados para el proceso de remoción de As con cuatro adsorbentes

Fuente de variabilidad(FV)	As con NA	As con NB	As con Resina	As con M _{IT}
x: Dosis de variabilidad (g/L)	0	0	0	0
y: pH	0.0020	0.0446	0.0006	0.0339
xy	-----	-----	0.0433	0.0017
z: [Asmg/L] ₀	0.0095	0	0.0002	0.0288
xz	0.0003	-----	0.0433	0.0290

Las gráficas de superficie de respuesta (Figura 3.15) para la remoción de arsénico con los cuatro adsorbentes muestran los factores: dosis de adsorbente, pH y concentración inicial en sus valores codificados. Se presentan las superficies de respuesta (color azul) del incremento de los porcentajes de remoción de As, observando que las mejores remociones fueron con las nanopartículas A, nanopartículas B, resina y finalmente la escoria M_{IT}.

El orden de mayor a menor eficiencia de los adsorbentes es: nanopartículas A, nanopartículas B, resina y escoria M_{IT} .

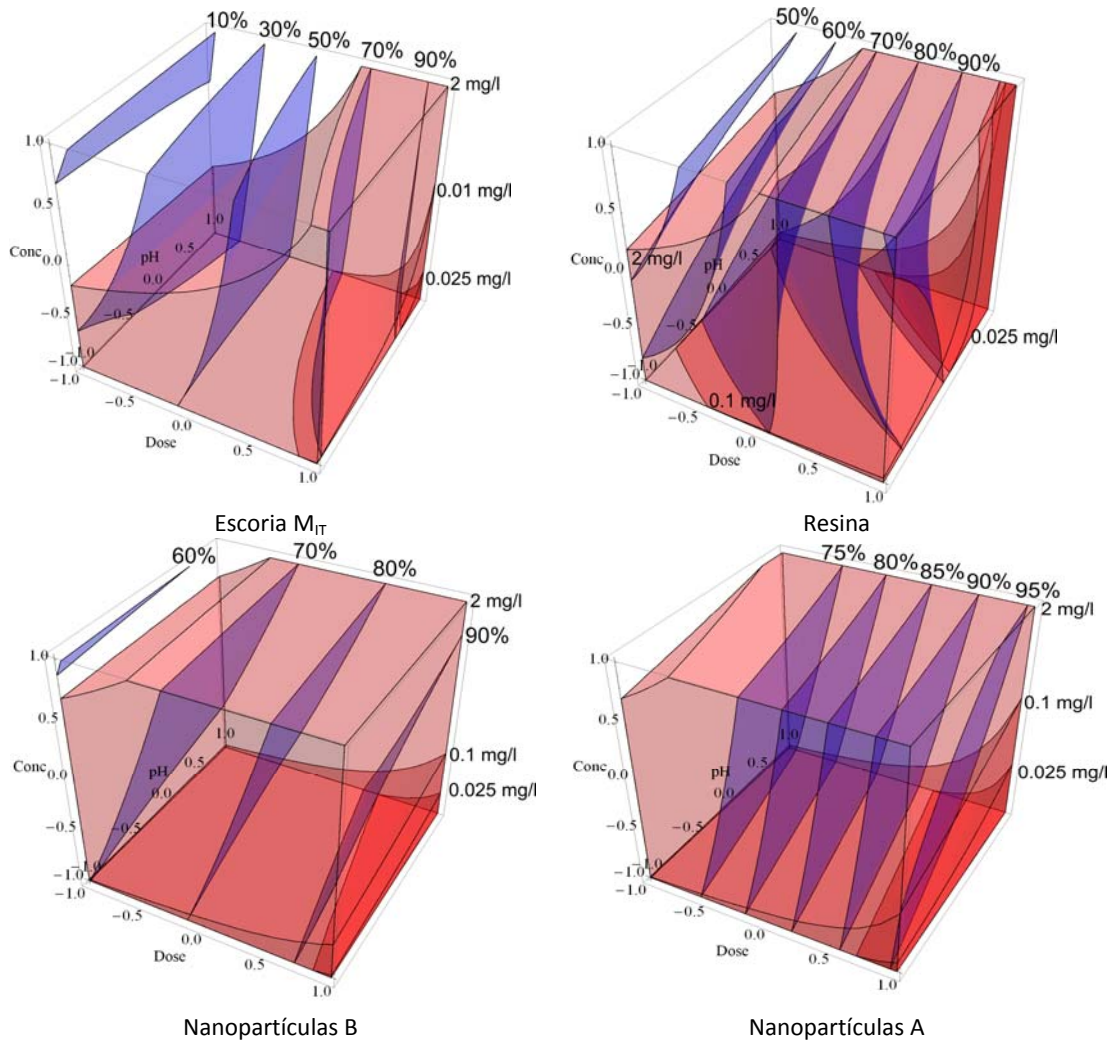


Fig. 3.15 Gráfica de superficie de respuesta para B empleando tres adsorbentes

Las tres regiones marcadas en diferentes tonos de color rojo indican ya sea el intervalo para riego agrícola de 0.1 a 2 mgAs/L o el valor de 0.025 mgAs/L para agua potable establecido por la normatividad mexicana; analizando la Fig. 3.15 de izquierda a derecha se observa que las tres regiones aumentan dependiendo del tipo de adsorbente. La nanopartícula A presenta una mayor zona para el valor de 0.025 mgAs/L comparado con la escoria M_{IT} (rojo fuerte).

Arsénico-Boro

Se sigue un comportamiento semejante al de la remoción de los semimetales por separado, se observa que las concentraciones residuales son mayores a las obtenidas cuando el proceso se llevó a cabo para cada semimetal de forma independiente, explicable por la competencia entre los dos semimetales (Tabla 3.14).

Este comportamiento, para el caso de las nanopartículas de hierro cerivalente, es reportado por [Biterna et al. \(2007\)](#) que realizaron pruebas de remoción de arseniatos en presencia de otros aniones. Estos autores mencionan que la presencia de los iones cloruros, sulfuros, nitratos, fosfatos y carbonatos no disminuyó la eficiencia de adsorción de arsénico, por lo que no representan una interferencia en el proceso. Por otra parte, la remoción disminuyó 20% en presencia de boro y en el caso de contener materia orgánica disuelta, la eficiencia también disminuyó alrededor de 60% (las condiciones fueron pH 7, adsorbente 2 g/L y $[As]_o = 200 \mu\text{g/L}$ y de $[B]_o = 400$ y $4000 \mu\text{g/L}$). La disminución de la remoción de arsénico en presencia de boro, que estuvo entre 20 y 40%, también está reportada por [Su y Puls \(2001\)](#).

Tabla 3.14 Mejores condiciones para la remoción de As/B

Condiciones	$[As]_{fin} - [B]_{fin}$
$[As/B]_o$ 0.3/4 mg/L; pH: 10 u 11; DA: 7g/L	$M_{IT}/[As]_{fin}$: 0.04 mg/L; $M_{IT}/[B]_{fin}$: 1.55 mg/L $A_{CER}/[As]_{fin}$: 0.18 mg/L; $A_{CER}/[B]_{fin}$: 0.32 mg/L Resina/ $[As]_{fin}$: 0.02 mg/L; Resina/ $[B]_{fin}$: 3.54 mg/L
$[As/B]_o$ 0.3/4 mg/L; pH: 8; DA: 2.55 g/L	N.A/ $[As]_{fin}$: 0.02 mg/L; N.A/ $[B]_{fin}$: 0.21 mg/L

DA: Dosis de adsorbente

Se puede observar en la Tabla 3.14, el aumento de la concentración final obtenida para los dos semimetales empleando los cuatro adsorbentes.

Las ecuaciones de los modelos ajustados se presentan en las ecuaciones 13 a 20, para boro y arsénico empleando los cuatro adsorbentes.

B- A_{CER}	% Remoción: $23.67+12.55x+3.81y-3.85z$	Ec 13, Cap. 3
B- M_{IT}	% Remoción: $54.52+18.81x+6.93y+6.00xy-16.32z+14.39xz$	Ec 14, Cap. 3
B-N.A.	% Remoción: $73.91+10.06x+2.34y+1.33xy-4.32z-2.58xz+2.58yz+0.56xyz$	Ec 15, Cap. 3
B-Resina	% Remoción: $67.28+20.16x+6.07y-2.01xy-4.31z+2.16xz$	Ec 16, Cap. 3
As- A_{CER}	% Remoción: $47.58+30.92x+14.38y+2.70xy-4.21z-1.21xz+4.27yz+3.91xyz$	Ec 17, Cap. 3
As- M_{IT}	% Remoción: $32.50+12.64x+5.56y+6.67xy-6.80z+9.83xz-3.90xyz$	Ec 18, Cap. 3
As-N.A.	% Remoción: $74.29+16.26x+2.98y-1.52xy-3.49z+1.06xz-0.39yz$	Ec 19, Cap. 3
As-Resina	% Remoción: $6.07+3.26x+0.56y-1.74z$	Ec 20, Cap. 3

Donde x: dosis de adsorbente, y: pH, z: concentración del semimetal, N.A: nanopartículas A

Se observa en la Tabla 3.15 que para los cuatro adsorbentes en la remoción de los dos semimetales, los factores dosis de adsorbente, pH y concentración del semimetal, presentaron una influencia significativa. Esto mismo se observó para algunas de las interacciones entre los factores.

Tabla 3.15 Valores P calculados para el proceso de remoción de As/B con cuatro adsorbentes

Fuente de variabilidad(FV)	M_{IT}		A_{CER}		Resina		NA	
	As	B	As	B	As	B	As	B
x: Dosis de adsorbente (g/L)	0	0	0	0	0	0	0	0
y:pH	0.0069	0.0019	0	0.0014	0.0709	0	0	0
xy	0.0021	0.0051	0.0006	-----	-----	0.0003	0	0.0004
z: $[As/B]_o$ (mg/L)	0.0018	0	0	0.0013	-----	0	0	0
xz	0.0001	0	0.0628	-----	0	0.0002	0.0002	0
yz	-----	-----	0	-----	-----	-----	0.0752	0
xyz	0.0415	-----	0	-----	-----	-----	-----	0.0613

En las gráficas de superficie de respuesta (Fig. 3.16) para la remoción de boro con los cuatro adsorbentes se observa que las mejores remociones fueron con las nanopartículas

A, escoria A_{CER} , escoria M_{IT} y resina. En el caso del arsénico (Fig. 3.17) las mejores remociones se obtuvieron en el siguiente orden nanopartículas A, resina, escoria M_{IT} y escoria A_{CER} .

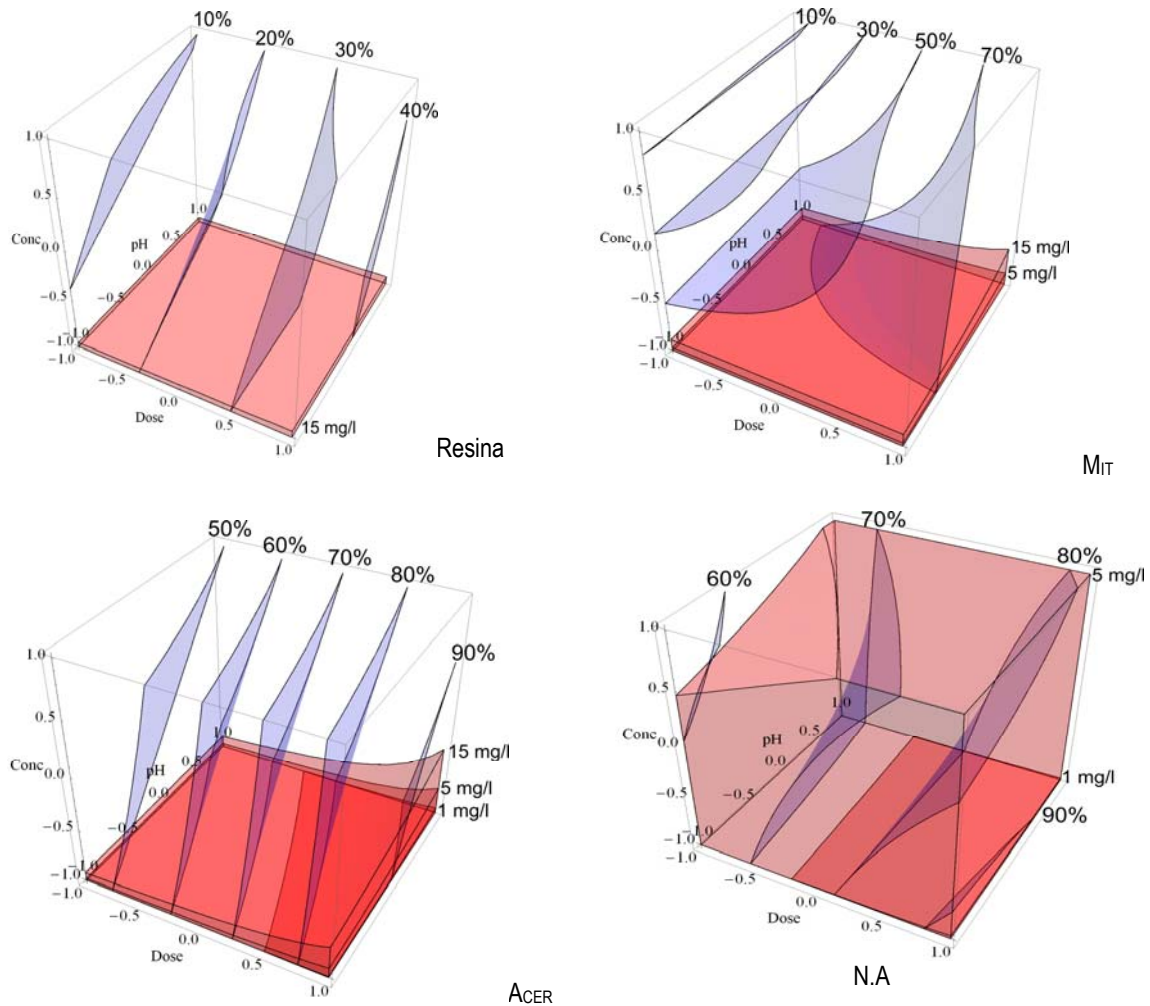


Fig. 3.16 Gráfica de superficie de respuesta para B/As con cuatro adsorbentes

En la Fig. 3.16 se observa el comportamiento de los cuatro adsorbentes con respecto a la remoción de boro, se alcanzan concentraciones de 5 mgB/L en la escoria M_{IT} (cultivos moderadamente tolerantes) y 1 mgB/L (cultivos moderadamente sensibles) en una pequeña región para la escoria A_{CER} , incrementándose para las nanopartículas A.

En cuanto a la Fig. 3.17 para el caso de arsénico en mezcla, se puede observar que la escoria que a lo largo de toda la experimentación tuvo una mejor remoción fue la escoria M_{IT} , lo cual se ve reflejado en la región más amplia donde se pueden obtener concentraciones finales de 2 mgAs/L (riego agrícola) comparada con la escoria A_{CER} . Con lo que respecta a los dos materiales comerciales se observa que tanto para la resina como para las nanopartículas A, se pueden obtener remociones que cumplen con el valor

mínimo en el intervalo de agua para riego agrícola de 1 mg/L. Y además para estos dos adsorbentes existe una pequeña región donde se pueden obtener una concentración final de 0.025 mgAs/L que es la concentración máxima permisible para la normatividad mexicana.

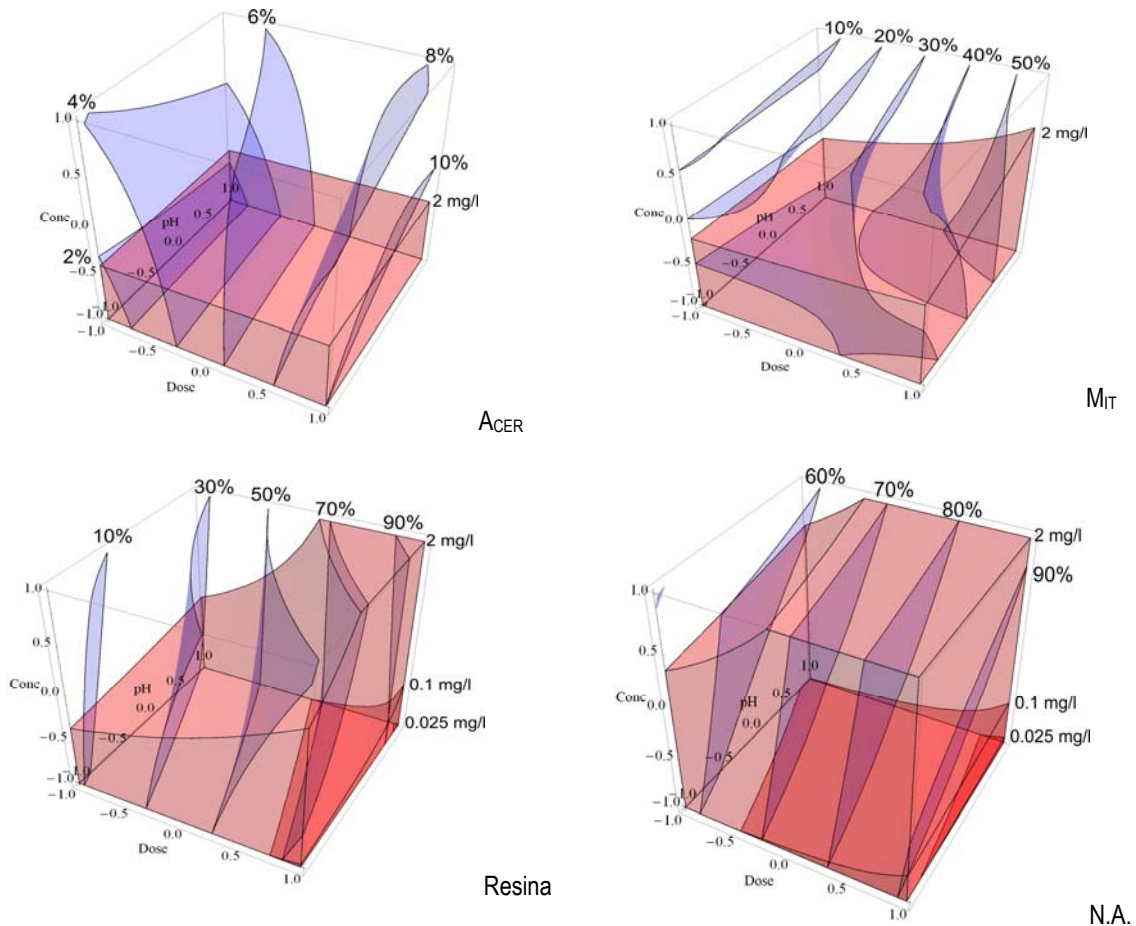


Fig. 3.17 Gráfica de superficie de respuesta para As/B empleando cuatro adsorbentes

III.3.4.2 Comparación de los materiales mediante método estadístico

Se realizaron pruebas estadísticas a los datos de adsorción de los diez experimentos, para determinar si había diferencia significativa de los materiales para la remoción de arsénico y boro. Los materiales comparados para la remoción de arsénico fueron: escorias contra resina, y nanopartículas A contra nanopartículas B. Para la remoción de boro, los materiales comparados fueron escorias contra resina. La hipótesis nula se planteó como: no existe diferencia significativa en cuanto a los adsorbentes; la hipótesis alternativa fue: existe diferencia significativa entre los adsorbentes. Los resultados se presentan en la Tabla 3.16.

Tabla 3.16 Comparación estadística de los adsorbentes

	Boro	Arsénico	
	Escoria con Resina	Escoria con Resina	Nanopartículas A con B
Promedio	55.48	50.28	74.50
Varianza	1516.63	1182.160	545.11
S_p^2	788.67	688.64	362.11
Valor <i>t</i> calculada	4.13	3.20	2.26
Grados de libertad	18	18	18
Valor <i>t</i> tablas	2.10	2.10	2.10

S_p^2 : estimador de la varianza muestral

El planteamiento es $H_0 = \mu_x = \mu_y$ y $H_A = \mu_x \neq \mu_y$ la cual se desea probar con un $\alpha = 0.05$. Como el valor $|t_0| = |4.13, 3.20 \text{ y } 2.26| > 2.10$, se rechaza la hipótesis H_0 por lo que se concluye que los adsorbentes presentan diferencias significativas.

Esto quiere decir que la selección de cada adsorbente dependerá de la concentración residual que se requiera obtener, ya sea para agua potable o para riego agrícola, y por los costos en el mercado de cada adsorbente.

III.4 Determinación del mecanismo de reacción de boro y arsénico

III.4.1 Caracterización de las escorias A_{CER} y M_{IT} después del proceso de adsorción

Se realizó la caracterización de las dos escorias A_{CER} y M_{IT} una vez que removieron boro y arsénico de manera separada. Dicha caracterización se presenta a continuación:

- Potencial Z

El potencial Z, antes y después del proceso de adsorción, para las dos escorias (M_{IT} y A_{CER}) se muestra en la Fig. 3.18.

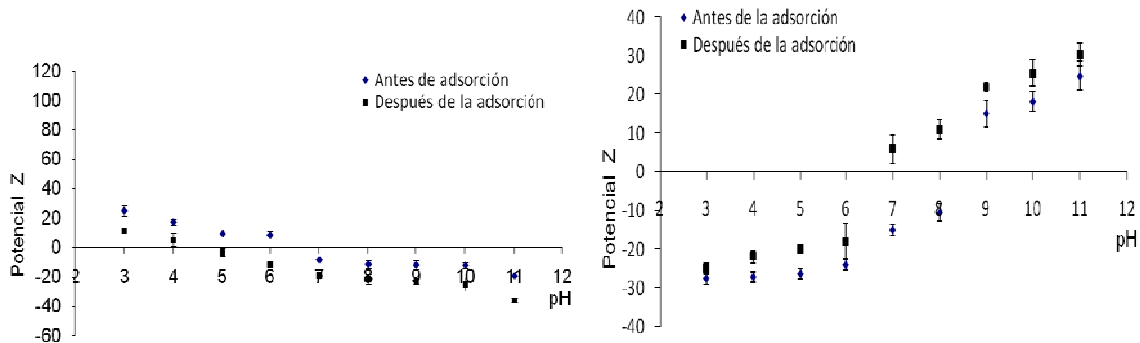


Fig. 3.18 Potencial Z antes y después del proceso de adsorción M_{IT} y A_{CER}

En la Fig.3.18 se observa que el valor de potencial Z disminuye; para la escoria M_{IT} el valor antes de proceso de adsorción es 6.5 y después es 4.8; por su parte, el valor para la escoria A_{CER} antes del proceso es 8.5 y después 6.5. Este comportamiento es común, según la literatura se explica porque los sitios de adsorción se ocupan por el semimetal a adsorber (Li *et al.*, 2010).

III.4.2 Pruebas para determinar los modelos de adsorción

Los resultados de las isothermas de adsorción se analizaron empleando el programa *Excel*. Utilizando los datos sin promedio, se calcularon los parámetros de los doce modelos en su forma no lineal, por medio del análisis *Solver*, se obtuvieron las constantes para cada modelo y el error con base en la prueba no lineal *chi*-cuadrada, entre los datos experimentales y los calculados; además, de tomar en cuenta el principio físico o químico de cada modelo y con ello se decidió acerca del modelo que describía mejor el comportamiento de cada experimento realizado.

En la Tabla 3.17 se presentan los modelos aplicables para las isothermas de adsorción en la remoción de boro, arsénico y en la mezcla usando las dos escorias, asimismo, se muestra el modelo que mejor describe a los datos experimentales y los parámetros obtenidos.

Tabla 3.17 Modelos de isothermas de adsorción de B, As y As/B con escorias (n=30)

Adsorción de boro			Adsorción de arsénico		
Escoria	Modelo	Parámetros	Escoria	Modelo	Constantes
ACER	Koble-Corrigan $q_e = \frac{AC_e^n}{1+BC_e^n}$	A: 199.78 B: 0.28 n: 0.11 $\chi^2 = 4.28$	MIT	Koble-Corrigan	A: 395.67 B: 0.01 n: 1 $\chi^2 = 6.89$
Adsorción de la mezcla de As/B					
Escoria	Modelo	Constantes	Escoria	Modelo	Constantes
ACER	Sips $q_e = \frac{K_S C_e \beta_S}{1 + a_S C_e \beta_S}$	K_S : 0.02 β_S : 2.76 α_S : 0.0002 $\chi^2 = 13.7$	MIT	Sips	K_S : 3.55 β_S : 0.02 α_S : 0.97 $\chi^2 = 14.3$

La Tabla 3.20 muestra los datos para las isothermas, donde se observa que el modelo que predice mejor el comportamiento de los datos experimentales conforme a los variables calculadas es el modelo Koble-Corrigan, para la remoción de los semimetales de manera individual y el modelo de Sips en las mezclas de As/B (Foo y Hameed, 2010).

Dicho comportamiento puede ser explicado por el hecho de que ambos modelos son parecidos, es decir, su desarrollo se basa en el principio de aplicación para sistemas heterogéneos con altas concentraciones del adsorbato y donde los parámetros de las ecuaciones se rigen principalmente por cambios o alteraciones en el pH y la concentración. Estas características se tienen en la experimentación del proceso de remoción de los semimetales empleando escorias.

En el Anexo A las tablas muestran la remoción de boro y arsénico mediante el empleo de diferentes adsorbentes que, en la literatura, generalmente los modelos a evaluar solamente son Langmuir o Freundlich y que la decisión de cuál de esos modelos se ajusta mejor a los datos experimentales se basa en una regresión lineal, en la estimación de los parámetros y considerando el coeficiente de determinación (R^2).

Una vez que se obtuvieron los resultados de las cinéticas de adsorción, se analizaron los datos de cada cinética (sin promedio) empleando el programa *Excel*, de la siguiente manera: se ajustaron los datos linealmente a tres modelos (*pseudo* primer orden, *pseudo* segundo orden y Elovich). Posteriormente, se obtuvieron los parámetros de la ecuación,

esto es, las constantes de cada modelo y la capacidad al equilibrio (q_e) calculada, también la varianza y la desviación estándar, y se determinó el modelo que describe mejor los resultados para cada experimento.

En la Tabla 3.18 se presentan los valores de las constantes de los modelos de cinéticas de adsorción y el tiempo de equilibrio, el modelo que mejor describe los datos para todos los experimentos es *pseudo* segundo orden.

Tabla 3.18 Cinéticas de adsorción de B, As y As/B con escorias (n=30)

BORO				BORO + arsénico					
	T_{eq} (h)	Constantes		σ		T_{eq} (h)	Constantes		σ^2
		q_e (mg/g)	K_2 (mg/g min)				q_e (mg/g)	K_2 (mg/g min)	
A_{CER}	4	1.75	0.98	4.26	HACER	5	1.51	0.70	8.43
ARSÉNICO				ARSÉNICO + boro					
	T_{eq} (h)	Constantes		σ^2		T_{eq} (h)	Constantes		σ^2
		q_e (mg/g)	K_2 (mg/g min)				q_e (mg/g)	K_2 (mg/g min)	
M_{IT}	2.5	1.99	0.012	5.64	M_{IT}	4	2.05	0.89	7.33

Se puede observar que la remoción de un solo semimetal alcanzó el equilibrio en un menor tiempo respecto al obtenido con las mezclas de los dos semimetales, debido posiblemente a la competencia.

Se presenta en la Fig. 3.19, a manera de ejemplo, la cinética de boro empleando la escoria A_{CER} y la gráfica donde se ajusta al modelo de *pseudo* segundo orden.

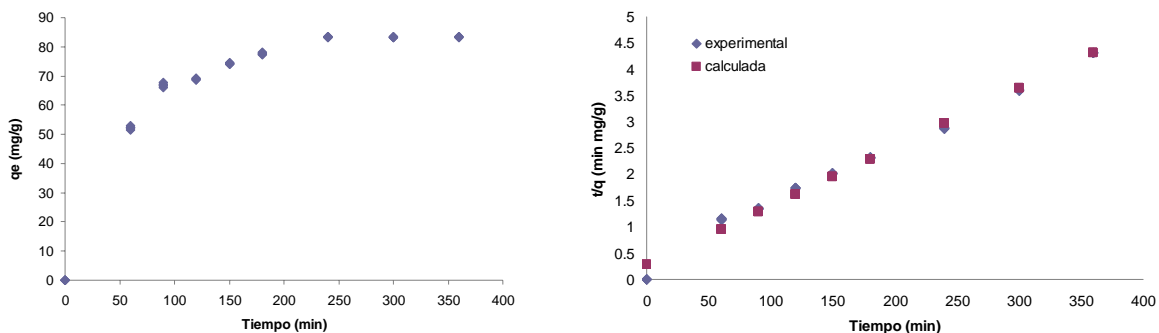


Fig. 3.19 Cinética de remoción de B con la escoria A_{CER} y ajuste al modelo de *pseudo* segundo orden

La Tabla 3.22 presentan, con el fin compararlos, los valores de q_e reportados en literatura y los de esta investigación; se contrastan los resultados de remoción cuando se usan adsorbentes comerciales y adsorbentes emergentes.

Como se puede observar en la Tabla 3.19 los valores reportados de q_e son menores para varios adsorbentes (en cursivas), y algunos otros son mayores (alineados del lado derecho), como se observó en el porcentaje de remoción de la escoria es similar o mayor que otros adsorbentes no convencionales. Para el caso de boro se observa que los valores de q_e son mayores para los adsorbentes no convencionales comparados con la escoria, lo que se reflejaría como una mayor capacidad de adsorción, pero esto no se cumple para el arsénico.

Tabla 3.19 Modelos para cinéticas de adsorción

BORO			ARSÉNICO		
Adsorbentes	q_e (mg/g)	Referencia	Adsorbentes	q_e (mg/g)	Referencia
Escoria	1.75	Tesis	Escoria	1.99	Tesis
Hidrotalcita	3.6	Pastor <i>et al.</i> , 2006	Lodos rojos	0.514	Mohan y Pittman, 2007
Cerámico	0.599	Chong <i>et al.</i> , 2009	Goethita	12.5	
Cenizas volantes	20.9	Öztürk y Kavak, 2008	Carbón activado	3.75	
Óxido de magnesio	52.11	García-Soto y Muñoz 2009	Hematita	0.20	
Carbón activado	0.190	Genc-Fuhrman, 2004	Óxido de hierro	4.5	
Alúmina activada	0.440	Genc-Fuhrman, 2004	Cabello humano	0.012	
Lodos rojos	6	Cengeloglu <i>et al.</i> , 2007	Alumina activada	9.20	
Siral	1.12	Yurdakoc, 2005	Magnetita	6.48	
Aluminio	0.980	Irawan, 2011	Ferrihidrita	6.75	
Arcillas	0.050	Seyhan <i>et al.</i> , 2007	Lodos rojos	1.081	

Con base en la revisión de la información bibliográfica, la caracterización de las escorias y lo establecido en los modelos de adsorción se puede proponer que el mecanismo de reacción que se lleva para la remoción de boro y arsénico es:

- La disociación del anión teniendo como producto el tetraborato y el arseniato.
- Hidroxilación de los óxidos de Mg o Fe que conforman mayoritariamente las escorias A_{CER} y M_{IT} , respectivamente (comprobado por FRX y DRX); en la hidroxilación se tienen los sitios activos (OH^-), debido a que el pH de la disolución atribuida a la composición de la escoria es básico 10 (M_{IT}) y 11 (A_{CER}), en este pH se puede llevar el proceso de remoción con las especies aniónicas $B(OH)_4^-$ y $HAsO_4^{2-}$.
- Proceso de adsorción por medio de una reacción nucleofílica para tener como producto metalborato y metalarseniato.

La reacción se llevó a cabo en la superficie de la escoria, dicha reacción se comprobó mediante el potencial Z, donde el valor de carga superficial disminuyó una vez que se tuvo el proceso de adsorción, posiblemente por las reacciones electrostáticas entre la superficie de la escoria y los aniones.

En cuanto al complejo formado que podría ser monodentado, bidentado-mononuclear o bidentado-binuclear, no es de esperar que se lleve un proceso de fisorción por dos razones: a) no se pudieron hacer las desorciones de los semimetales y b) el enlace que se forma es químico y no mediante puentes de hidrógeno o enlaces débiles, además que el modelo de *pseudo* segundo orden fue establecido para quimisorción. Por lo tanto, es de esperar que el complejo que se forme sea bidentado binuclear con proceso de quimisorción.

III.5 Pruebas de remoción boro y arsénico en agua subterránea y residual geotérmica

Se realizaron las pruebas de remoción con agua subterránea de una cuenca de Argentina y con el agua residual de un campo geotérmico en México. Los resultados se presentan a continuación:

- Agua subterránea

Se efectuó la remoción de los semimetales boro y arsénico, utilizando muestras de agua subterránea de la cuenca de Tucumán, Argentina con las mejores condiciones obtenidas

en los diseños experimentales para cada adsorbente: pH básico (8, 10 y 11) y, la mayor dosis de adsorbente (1.02, 2.55, 7 mg/L). Las condiciones iniciales del agua subterránea de la cuenca de Tucumán fueron: pH = 8.23, $[As]_0 = 0.27$ mg/L y $[B]_0 = 4.35$ mg/L.

Los resultados obtenidos para cada semimetal con los cinco adsorbentes se presentan a continuación (Figs. 3.20 y 3.21).

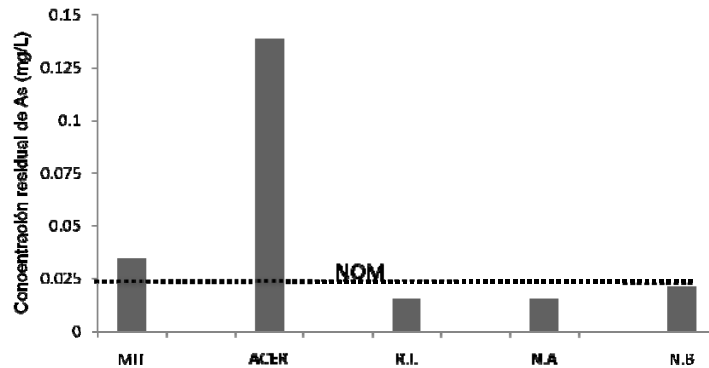


Fig. 3.20 Concentración residual de arsénico con cinco diferentes tipos de adsorbentes

En la Fig. 3.20 se observa que el orden decreciente de la eficiencia de remoción de As fue: resina, nanopartículas A, nanopartículas B, escoria M_{IT} y escoria A_{CER} . Para el caso de la escoria A_{CER} la baja remoción de arsénico se justifica debido a su composición, este comportamiento en los adsorbentes es igual que el agua preparada en el laboratorio con mezcla As/B.

Para los otros tres adsorbente comerciales, las remociones fueron superiores a 85% y las concentraciones residuales obtenidas se encuentran dentro del valor límite establecido por la Norma Oficial Mexicana; en ninguno de los casos se obtuvo una concentración por debajo de los criterios establecidos por la OMS de 0.01 mg/L.

Para el caso del boro (Fig. 3.21), el orden decreciente de eficiencia de remoción fue: nanopartículas A, nanopartículas B, escoria A_{CER} , escoria M_{IT} y resina.

La resina y la escoria M_{IT} presentaron una remoción del semimetal menor a 60% a una $[B]_0 = 4.35$ mg/L, mientras que con los otros tres adsorbentes se tienen remociones por encima del 80%, con un comportamiento similar al que se explicó en el análisis experimental con agua preparada en el laboratorio.

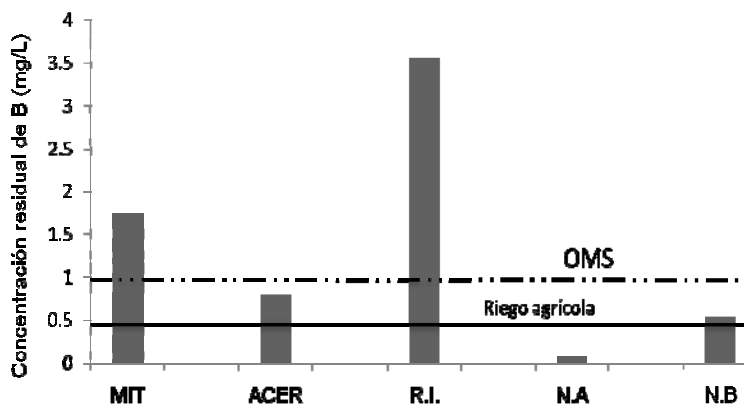


Fig. 3.21 Concentración residual de boro con cinco diferentes tipos de adsorbentes

Para los cinco adsorbentes (excepto la resina) se obtuvo una concentración residual que se ubica dentro del intervalo (0.5 a 2 mgB/L) que se pretende alcanzar para producir un efluente utilizable para riego de cultivos en la zona del campo geotérmico “Los Humeros”. Y para la escoria A_{CER} , las nanopartículas A y B se obtuvieron concentraciones por debajo lo establecido por la OMS para agua potable.

- Agua residual geotérmica

Se removieron boro y arsénico del agua residual geotérmica utilizando las mejores condiciones obtenidas en los diseños experimentales para ambas escorias que fue el pH más básico y la mayor dosis de adsorbente. Las condiciones iniciales del agua residual fueron pH = 7.5, $[As]_o = 5.8$ mg/L y $[B]_o = 580$ mg/L.

La remoción de arsénico usando la escoria M_{IT} fue 95.48% con una concentración residual de 0.26 mg/L y una σ de 0.01 (n=5).

La remoción de boro fue 96.85% con una concentración residual de 18.29 mg/L y una σ de 0.33 (n=5), usando la escoria A_{CER} en contacto con el agua residual geotérmica.

Debido a que cada uno de los dos semimetales se removió de manera eficiente, pero por diferentes escorias, se realizó un experimento final por triplicado en el que primero se usó la escoria A_{CER} para remover boro dado que es el compuesto que está en mayor concentración y, posteriormente, se sometió el efluente obtenido al proceso de adsorción usando ahora la escoria M_{IT} . Al final de cada proceso se cuantificaron los dos semimetales. Los tratamientos se llevaron a cabo con el fin de hacer un tren continuo para remover tanto al boro como al arsénico.

En la Fig. 3.22 se presenta el promedio y la remoción en cada uno de los tratamientos. Como se puede observar en la figura una vez tratada el agua residual geotérmica con la escoria A_{CER} , si bien no se obtuvieron remociones altas para arsénico, el proceso fue útil para disminuir su concentración inicial; de modo que el efluente obtenido con la escoria A_{CER} y que posteriormente fue tratado con la escoria M_{IT} tuvo una concentración de 0.11 mg/L que se ubica dentro del intervalo de 0.1 a 2 mgAs/L aceptable por los criterios de calidad de agua de riego agrícola de la EPA.

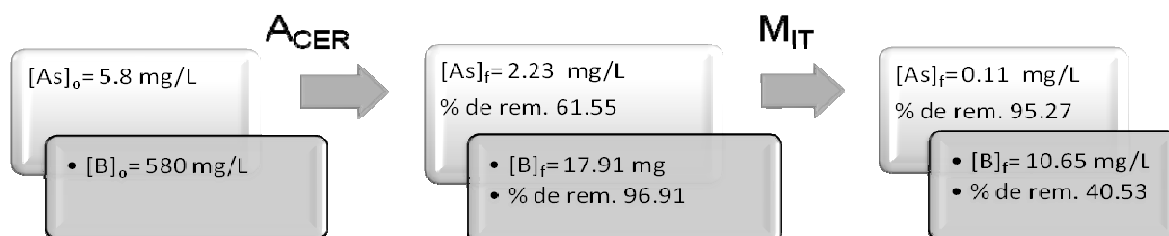


Fig. 3.22 Tratamiento para la remoción de As y B usando dos escorias

De manera semejante, en el primer proceso de remoción con la escoria A_{CER} , la concentración de boro disminuye a 96.91% y en el segundo reactor de la escoria M_{IT} se obtuvo una concentración residual de 10.65 mgB/L que corresponde a los criterios de calidad de agua para riego de cultivos muy tolerantes (6 mgB/L a 15 mgB/L) como son: espárragos, maíz dulce, algodón, sorgo y apio.

III.6 Solidificación/estabilización de las escorias saturadas

Una vez terminado el proceso de adsorción, se realizó la regeneración de la escoria con diversos ácidos obteniendo porcentajes de desorción menores del 10% para el boro y 1% para el arsénico; por lo tanto, la escoria no se puede reutilizar aplicando ciclos de adsorción-regeneración.

Debido al resultado anterior, se empleó la técnica de solidificación/estabilización para las escorias A_{CER} y M_{IT} , la cual es ampliamente empleada en adsorbentes utilizados en la remoción de arsénico (Leist *et al.*, 2003). Se produjo un sólido color gris claro al cual se le aplicó el procedimiento del apartado 7 de la [NOM-052-SEMARNAT-2005](#) que establece las características, el procedimiento de identificación, clasificación y los listados de los residuos peligrosos, para identificar si la escoria es o no un residuo peligroso.

A continuación la (Tabla 3.20) ilustra los resultados de estas pruebas.

Tabla 3.20 NOM-052-SEMARNAT-2005. Postulados para identificar un residuo peligroso

Apartado 7.2.2 Sólido corrosivo		
Establecido por la NOM-052-SEMARNAT-2005	Escorias	Cumplen o no el postulado
Se mezcla con agua destilada y presenta un $2.0 \leq \text{pH} \leq 12.5$	pH de 7.3 para M_{IT} y de 7.8 para A_{CER}	No se cumple el postulado
Apartado 7.3.1 Sólido reactivo		
Establecido por la NOM-052-SEMARNAT-2005	Escorias	Cumplen o no el postulado
Después de ponerse en contacto con el aire se inflama en un tiempo menor a 5 min, sin que exista una fuente externa de ignición.	Ninguno de las dos especificaciones se observaron en las escorias	No se cumplen los postulados
Cuando se pone en contacto con agua reacciona espontáneamente y genera gases inflamables en una cantidad mayor de 1 L/Kg del residuo por hora.		
Apartado 7.4 Sólido explosivo		
Establecido por la NOM-052-SEMARNAT-2005	Escorias	Cumple o no el postulado
Cuando es capaz de producir una reacción o descomposición detonante o explosiva solo o en presencia de una fuente de energía o si es calentado bajo confinamiento. Esta característica no debe determinarse en laboratorio, debe estar basada en el conocimiento del origen o composición del residuo.	No aplica	No aplica
Apartado 7.5.1 sólido tóxico ambiental		
Establecido por la NOM-052-SEMARNAT-2005	Escorias	Cumple o no el postulado
El extracto PECT, obtenido mediante el procedimiento establecido en la NOM-053-SEMARNAT-1993 , contiene cualquiera de los constituyentes tóxicos listados en la Tabla 2 (NOM-052-SEMARNAT-2005) en una concentración mayor a los límites ahí señalados. La prueba se encargó a un laboratorio certificado.	<5 mgAs/L	<5 mgAs/L
Apartado 7.6.2 sólido inflamable		
Establecido por la NOM-052-SEMARNAT-2005	Escorias	Cumple o no el postulado
Es capaz de provocar fuego por fricción, absorción de humedad o cambios químicos espontáneos a 25°C.	No aplica	No aplica

III.7 Estimación económica

Los resultados de remoción de boro [600 mgB/L]_o empleando la escoria A_{CER} fueron la base para realizar una estimación preliminar de los costos totales de tratamiento de la planta paquete de la innovación tecnológica propuesta con escorias metalúrgicas y determinar si es viable respecto a las nanopartículas de hierro cerovalente (adsorbente comercial).

Los costos del proyecto se presentan resumidos en la Tabla 3.21, para un flujo de 38 721 m³/año.

Tabla 3.21 Información de costos del proceso de adsorción (pesos mexicanos)

Concepto	PTcE	PTcNP
Materias primas	265,882.26	1,145,047.80
Sueldos y salarios	816,132.00	816,132.00
Gastos de operación y administración	693,778.16	693,778.16
Costo unitario	6.16 MX/m ³	9.22 MX/m ³

PTcE: Planta de tratamiento empleando escorias metalúrgicas; PTcNP: Planta de tratamiento empleando nanopartículas de hierro cerovalente

En la Tabla 3.21 también se muestra que cuando en el proceso de adsorción se utiliza un adsorbente comercial (nanopartículas de hierro cerovalente), se requieren costos unitarios de 9.22 MX/m³, superiores al costo unitario del proceso de tratamiento que emplea a las escorias (adsorbente no comercial) 6.16 MX/m³ y la calidad del agua es similar de acuerdo con pruebas de laboratorio.

CAPÍTULO IV. CONCLUSIONES

En este trabajo se estudió la remoción de boro y arsénico, semimetales presentes en altas concentraciones en agua, mediante escorias metalúrgicas para la producción de agua residual tratada con fines de reuso en riego agrícola; asimismo, se efectuaron comparaciones sobre la eficiencia de remoción con otros materiales comerciales y las escorias se sometieron a un proceso de solidificación/estabilización. A continuación se presentan las conclusiones de la investigación:

Con base en los resultados de las pruebas de caracterización y las pruebas iniciales de remoción de los semimetales, las escorias A_{CER} y M_{IT} fueron las dos escorias metalúrgicas que presentaron el mayor potencial teórico de valoración en el proceso de remoción de boro y arsénico.

Las principales reacciones químicas involucradas en el proceso de remoción de boro y arsénico consisten en una sustitución nucleofílica entre los óxidos de magnesio-boro y los óxidos de hierro-arsénico, teniendo como producto un complejo bidentado binuclear.

Los factores principales que presentan una influencia estadísticamente significativa sobre la eficiencia de remoción de los dos semimetales fueron pH, temperatura, dosis de escoria y concentración del semimetal.

Los valores óptimos de los factores significativos para la escoria A_{CER} que remueve al boro son: pH 9, dosis de escoria 7 g/L y temperatura de 35°C; para la escoria M_{IT} que remueve arsénico los valores son: pH 10, dosis de escoria 7 g/L y temperatura de 25°C.

Los porcentajes de remoción fueron mayores para las escorias en comparación con algunos adsorbentes no convencionales.

La factibilidad técnica de remoción de boro, arsénico y boro-arsénico fue:

Arsénico: La remoción se llevó a cabo favorablemente en el siguiente orden: nanopartículas A, nanopartículas B, resina de intercambio iónico y escoria M_{IT} .

Boro: El orden de remoción de los adsorbentes es: nanopartículas A, escoria A_{CER} y resina de intercambio.

Arsénico-Boro. Orden de remoción para arsénico: nanopartículas A, resina de intercambio, escoria M_{IT} y escoria A_{CER} ; y para el boro el orden fue: nanopartículas A y escoria A_{CER} .

El modelo Koble-Corrigan es el que describe las isothermas para boro y arsénico usando como adsorbentes escorias; en la mezcla de los semimetales fue el modelo Sips. En cuanto a las cinéticas el modelo de *pseudo* segundo orden es el que mejor describe los datos experimentales.

Las escorias después del proceso solidificación/estabilización no representan las características de un material peligroso.

El proceso de remoción de boro es viable económicamente con el empleo de las escorias y los costos son menores en comparación con el uso de las nanopartículas A como adsorbentes.

REFERENCIAS

1. Agyei, N. M., Strydom, C.A., Potgieter, J. H. 2000. An investigation of phosphate ion adsorption from aqueous solution by fly ash and slag. *Cement and Concrete Research* 30, 823-826.
2. Akhter, H., Cartledge, F. K., Roy, A., Tittlebaum, M. E. 1997. Solidification/stabilization of arsenic salts: Effects of long cure times. *Journal of Hazardous Materials* 52, 247-264.
3. Al-Anber, M., Al-Anber A. Z. 2008. Utilization of natural zeolite as ion-exchange and sorbent material in the removal of iron. *Desalination* 225, 70-81.
4. Alp, Í., Deveci, H., Süngün, H. 2008. Utilization of flotation wastes of copper slag as raw material in cement production. *Journal of Hazardous Materials* 159, 390-395.
5. Armienta, M. A., Rodríguez, R. 1996. Arsénico en el valle de Zimapán (México). Problemática ambiental. *Mapfre seguridad* 63, 33-43.
6. 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, 956-972.
7. Baker, M. J., Blowes, D. W., Ptacek, C. J. 1998. Laboratory development of permeable reactive mixtures for the removal phosphorus from onsite wastewater disposal systems. *Environ. Sci. Technol.* 32, 2308-2316.
8. Bang, S., Johson, D. M., Korfiatis, G.P., Meng, X. 2005. Chemical reactions between arsenic and zero-valent iron in water. *Water Research* 39, 763-770.
9. Belley, F., Ferré, E. C., Hernández, M. F., Jackson, M. J., Dyar, D. M., Catlos, E. J. 2009. The magnetic properties of natural and synthetic $(\text{Fe}_x \text{Mg}_{1-x})_2\text{SiO}_4$ olivines. *Earth Planet Science Letters* 284, 516-526.
10. Bellmann, F., Stark, J. 2009. Activation of blast furnace slag by a new method. *Cement and Concrete Research* 39, 644-650.
11. Biterna, M., Ardistsoglou, A., Tsikouras, E., Vousta, D. 2007. Arsenate removal by zero valent iron: Batch and column test. *Journal of Hazardous Materials* 149, 548-552.
12. Boncukcuoglu, R. Yilmaz, A. E., Kocakerim, M. M., Copur, M. 2004. An empirical model for kinetics of boron removal from boron-containing wastewaters by ion exchange in a batch reactor. *Desalination* 160, 159-166.
13. Brand, R. A. 1987. Normos program, Internat. Rep. Angewandte Physik, Univ. Duisburg.
14. Bouguerra, W., Mnif, A., Hamrouni, B., Dhahbi, M. 2008. Boron removal by adsorption onto activated alumina and by reverse osmosis. *Desalination* 223, 31-37.
15. Bourker, B. 2006. Water improvement initiatives in New Zealand using melter slag filter beds. NSA MF 205-1.
16. Bundschuh, J., Armienta, M. A., Birkle, P., Bhattacharya, P., Matschullat, J., Mukherjee, B. 2009. Natural Arsenic in Groundwaters of Latin America, CRC Prees, Holanda.
17. Bundschuh, J., Litter, M., Ciminelli, V. S. T., Morgada, M. E., Cornejo, L., Garrido Hoyos S., Hoinkis, J., Alarcón-Herrera, M. T., Armienta, M. A., Bhattacharya, P. 2010. Emerging mitigation needs and sustainable options for solving the arsenic problems of

rural and isolated urban areas in Latin America – A critical analysis. *Water Research* 44, 5828-5845.

18. Buisson, D. H., Rothbaum, H. P., Shannon, W. T. 1979. Removal of arsenic from geothermal discharge waters after absorption on iron floc and subsequent recovery of the floc using dissolved air flotation. *Geothermics* 8, 97-110.

19. Campos, V. 2003. Estudio de un método alternativo para la purificación de arsenico en agua. *Revista de la sociedad química de México* 47, 283-286.

20. Cantrell, K. J. Kaplan, D. I., Wietsma, T. W. 1995. Zero-valent iron for the *in situ* remediation of selected metals in groundwater. *Journal of Hazardous Materials* 42, 201-212.

21. Castro de Esperanza, M. L. 2006. Remoción del arsénico en el agua para bebida y biorremediación de suelos. Internation Congress, Natural Arsenic in Groundwaters of Latin America.

22. Carbonell, B. A., Burló, C. E., Mataix, B. 1995. Arsénico en el sistema suelo-planta. Ed. Espagrafic, España.

23. Carrizales, L., Razo, I., Téllez-Hernández, J. I., Torres-Nerio, R., Torres, A., Batres, L. E., Cubillas, A-C., Díaz-Barriga, F. 2006. Exposure to arsenic and lead of children living near a copper-smelter in San Luis Potosi, Mexico: Importance of soil contamination for exposure of children. *Environmental Research* 101, 1-10.

24. Cengeloglu, Y., Tor, A., Arslan, G., Ersoz, M., Gezgin, S. 2007. Removal of boron from aqueous solutions by using neutralized red mud. *Journal of Hazardous Materials* 21, 415-422.

25. Ceylan, C. Z., Can, B. Z., Muhtar, K. M. 2007. Boron removal from aqueous solutions by activated carbon impregnated with salicylic acid. *Journal of Hazardous Materials* 152, 415-422.

26. CFE, 2011. La energía geotérmica en México, Folleto informativo elaborado por la Dirección de operación. Subdirección de generación.

27. CFE, 2008. Datos proporcionados por el Ing. Tovar, residente del campo geotérmico “Los Humeros”.

28. Cha, W., Kim, J., Choi, H. 2006. Evaluation of steel slag for organic and inorganic removals in soil aquifer treatment. *Water Research* 40, 1034-1042.

29. Chang, Y-Y., Song, K-H., Yang, J-K. 2008. Removal of As(III) in a column reactor packed with iron-coated sand an manganese-coated sand. *Journal of Hazardous Materials* 150, 565-572.

30. Chimenos, J. M., Fernández, A. I., Villalba, G., Segarra, M., Urruticoechea, A., Artaza, B., Espiell, F. 2003. Removal of ammonium and phosphates from wastewater resulting from the process of cochineal extraction using MgO-containing by-product. *Water Research* 37, 1601-1607.

31. Chiou, C-S., Chang, C-F., Chang, C-T., Shie, J-L., Chen, Y-H. 2006. Mineralization of Reactive Black 5 in aqueous solution by basic oxygen furnace slag in the presence of hydrogen peroxide. *Chemosphere* 62, 788-795.

32. Chong, M. F., Lee, K. P., Chieng, H. J., Syazwani, B. R. 2009. Removal of boron from ceramic industry wastewater by adsorption-flocculation mechanism using palm oil mill boiler (POMB) bottom ash and polymer. *Water Res.* 43(13), 3326-3334.

33. Choong, T. S. Y., Chuah, T. G., Robiah, Y., Koay, G. Azni, I. 2007. Arsenic toxicity, health hazards and removal techniques from water: an overview. *Desalination* 217, 139-166.
34. CONAGUA, 2011. Estadísticas del agua en México, edición 2011.
35. Contini, G., Laajalehto, K., Suoninen, E., Marabini, M. 1997. 5-methyl-2-mercaptobenzoxazole adsorbed onto chalcocite (Cu₂S): an XPS and X-AES study. *Surface Science* 391, 65-72.
36. Cornejo, L., Lienqueo, H., Aremas, M., Acarapi, J., Contrearras, D., Yáñez, J., Mansilla, H. D. 2008. In field arsenic removal from natural water by zero-valent iron assisted by solar radiation. *Environmental Pollution* 156, 827-831.
37. Coronado-González, J. A., Del Razo, L. M., García-Vargas, G., Sanmiguel-Salazar, F., Escobedo-de la Piña, J. 2007. Inorganic arsenic exposure and type 2 diabetes *mellitus* in Mexico. *Environmental Research* 104, 383-389.
38. Council of the European Union. Council Directive 98/83/EC, November 3, 1998. On the quality of water intended for human consumption.
39. Cundy, A. B., Hopkinson, L., Whitby, R. L. D. 2008. Use of iron-based technologies in contaminated land and groundwater remediation: A review. *Science of the total environment* 400, 42-51.
40. Das, B., Prakash, S., Reddy, P.S.R., Misra, V.N. 2007. An overview of utilization of slag and sludge from steel industries. *Resources, Conservation and Recycling* 50, 40-57.
41. Daus, B., Wennrich, R., Weiss, H. 2004. Sorption materials for arsenic removal from water: a comparative study. *Water Research* 38, 2948-2954.
42. Deja, J., 2000. Immobilization of Cr⁶⁺, Cd²⁺, Zn²⁺ and Pb²⁺ in alkali-activated slag binders. *Cement and Concrete Research* 32, 1971-1979.
43. Dimitrova, S-V. 2002. Use of granular slag columns for lead removal. *Water Research*. 36, 4001-4008.
44. Dimitrova, S-V., Mehanjiev, D-R. 2000. Interaction of Blast-Furnace slag with Heavy Metal Ions in water solutions. *Water Research* 34, 1957-1961.
45. Del Razo, L. M., Arellano, M.A., Cebrián, M.E. 2002. The oxidation states of arsenic in well-water from a chronic arsenicism area of northern Mexico. *Environ. Pollut* 64, 143-153.
46. Dionisiou, N., Matsi, T., Misopolinos, N. D. 2006. Use of magnesia for removal from irrigation water. *J. Environ Qual* 35, 2222-2228.
47. Dixit, S., Hering, J. 2003. Comparison of Arsenic (V) and Arsenic (III) sorption onto iron oxide minerals: Implications of arsenic mobility. *Environ Sci. Technol* 37, 4182-4189.
48. Domènech, X., Peral, J. 2006. Química ambiental de sistemas terrestres. Reverte, España.
49. Dou, X., Li, R., Zhao, B., Liang, W. 2010. Arsenate removal from water by zero-valent iron/activated carbon galvanic couples. *Journal of Hazardous Materials* 182, 108-114.
50. Drizo, A., Forget, C., Chapuis, R. P., Comeau, Y. 2006. Phosphorus removal by electric arc furnace steel slag and serpentinite. *Water Research* 40, 1547-1554.
51. Duncan, R. R., Carrow, R. N., Huck, M. 2009. Turfgrass and Landscape irrigation water quality. CRC Press. USA.

52. Elakneswaran, Y., Kurumisawa, T. N. 2009. Electrokinetic potential of hydrated cement in relation to adsorption of chlorides. *Cement and Concrete Research* 29, 340-344.
53. Elizalde-Gonzalez M. P., Mattusch, J., Wenrich, R. 2001. Sorption on natural solids for arsenic removal. *Chemical Engineering Journal* 81, 187-195.
54. Escudero, C., Fiol, N., Villaescusa, I., Bollinger, J-C. 2009. Arsenic removal by a waste metal (hydr)oxide entrapped into calcium alginate beads. *Journal of Hazardous Materials* 164, 533-541.
55. Fendorf, S., Eick, M., Grossl, P., Sparks, D. 1997. Arsenate and chromate retention mechanisms on goethite 1. Surface Structure. *Environmental Science and Technology* 31, 315-320.
56. Fiore, S., Chiara, M. Z. 2009. Preliminary tests concerning zero-valent iron efficiency in inorganic pollutants remediation. *American Journal of Environmental Sciences* 5, 555-560.
57. Foo, K. Y., Hameed, B. H. 2010. Insights into the modeling of adsorption isotherm systems. *Chemical Engineering Journal* 165, 2-10.
58. Garcia, E. Cortina, J. L., Farrán, A, Pablo J., Martí, B. 2008. Stabilization of zero valent nano-particles onto macroporous polymeric sorbents for removal of anionic contaminants. *Proceedings IEX2008*, 1-8.
59. García-Soto, M. M., Muñoz, C. 2009. Boron removal by means of adsorption processes with magnesium oxide- Modelization and mechanism. *Desalination* 249, 626-634.
60. Genc, A., Oguz, A. 2010. Sorption of acid dyes from aqueous solution by using non-ground ash and slag. *Desalination* 78-83.
61. Genc-Fuhrman H., Wu, P., Zhou Y., Ledin, A. 2008. Removal of As, Cd, Cr, Cu, Ni and Zn from polluted water using an iron based sorbent. *Desalination* 226, 357-380.
62. Giménez, J. Pablo, J., Martínez, M., Rovira, M., Valderrama, C. 2010. Reactive transport of arsenic (III) and arsenic (V) on natural hematite: Experimental and modeling. *Journal of Colloid and Interface Science* 348, 293-297.
63. Giménez, J., Martínez, M., Pablo, J., Rovira, M., Duro, L. 2007. Arsenic sorption onto natural hematite, magnetite and goethite. *Journal of Hazardous Materials* 141, 575-580.
64. Golberg, S. 2000. Competitive adsorption of inorganic arsenic species on oxides and clay minerals. *Environmental Chemistry*, American Chemical Society.
65. Gomes, J. A.G., Daida, P., Kesmez, M., Weir, M., Moreno, H., Parga, J. R., Irwin, G., McWhinney, H., Grady, T., Peterson, E., Cocke, D. 2007. Arsenic removal by electrocoagulation using combined Al-Fe electrode system and characterization of products. *Journal of Hazardous Materials* B139, 220-231.
66. González-Partida, E., Carrillo-Chávez, A., Levresse, G., Tello-Hinojosa, E., Venegas-Salgado, S., Ramírez-Silva, G., Pal-Verma, M., Tritlla, J., Camprubi, A. 2005. Hydro-geochemical and isotopic fluid evolution of the Los Azufres geothermal field, Central Mexico. *Applied Geochemistry* 20, 23-39.
67. Gorai, B., Jana, R. K., Premchand, L. 2003. Characteristics and utilisation of copper slag – a review. *Resources, Conservation and Recycling* 39, 299-313.

68. Grattan, S. R. 2002. Irrigation water salinity and crop production, The farm water quality planning (FWQP), EUA.
69. Gregor, J. 2001. Arsenic removal during conventional aluminium-based drinking water treatment. *Wat. Res* 35 (7), 1659-1664.
70. Guan, X-H, Wang, J., Chusuei, C. C. 2008. Removal of arsenic from water using granular ferric hydroxide: macroscopic and microscopic studies. *Journal of Hazardous Materials* 156, 178-185.
71. Guidelines for Canadian Drinking Water Quality. 2006. Federal-Provincial-Territorial Committee on Drinking Water of the Federal-Provincial-Territorial Committee on Health and the Environment, Canada.
72. Guo, H., Stüben, D., Berner, Z. 2007. Removal of arsenic from aqueous solution by natural siderite and hematite. *Applied Geochemistry* 22, 1039-1051.
73. Gupta, V.K., Suhas. 2009. Application of low-cost adsorbents for dye removal – A review. *Journal of Environmental Management* 90, 2313-2342.
74. Gutiérrez, P. H., De la Vara, S. R. 2008. Análisis y diseño de experimentos, McGraw Hill, México.
75. Hamdaoui, O., Naffrechoux, E. 2007. Modeling of adsorption isotherms of phenol and chlorophenols onto granular activated carbon Part II. Models with more than two parameters. *Journal of Hazardous Materials* 147, 401-411.
76. Hameed, B. H., Chin, L. H., Rengaraj, S. 2008. Adsorption of 4-chlorophenol onto activated carbon prepared from rattan sawdust. *Desalination* 225, 185-198.
77. Heberling, F., Brendebach, B., Bosbach, D. 2008. Neptunium (V) adsorption to calcite. *Journal of Contaminant Hydrology* 102, 246-252.
78. Henderson, A. D., Demond, A. H. 2007. Long-term performance of zero-valent iron permeable reactive barriers: A critical review. *Environmental engineering science*, 24 (4), 401-423.
79. Henke, R. K. 2009. Arsenic, Environmental Chemistry, health threats and waste treatment. John Wiley & Sons. India.
80. Herreros, O., Quiroz, R., Manzano, E., Bou, C., Viñals, J. 1998. Copper extraction from reverberatory and furnace slags by chlorine leaching. *Hydrometallurgy* 49, 87-101.
81. Hilal, N., Kim, G. J., Simerfield, C. 2011. Boron removal from saline water: A comprehensive review. *Desalination* 273, 23-25.
82. Hiriart, G., Gutiérrez N., L. C. A. 2003. Main aspects of geothermal energy in Mexico. *Geothermics* 32, 389-396.
83. Hochstein, M. P., Sudarman, S. 2008. History of geothermal exploration in Indonesia from 1970 to 2000. *Geothermics* 37, 200-226.
84. Housecroft, C. E., Sharpe, A. G. 2006. Química Inorgánica. Pearson, España.
85. Hristovski, K., Westerhoff, P., Möller, T., Sylvester, P., Condit, W., Mash, H. 2008. Simultaneous removal of perchlorate and arsenate by ion-exchange media modified with nanostructured iron (Hydro)oxide. *Journal of Hazardous Materials* 152, 397-406.
86. Hsu, J-C., Lin, C-J, Liao, C-H., Chen, S-T. 2008. Removal of As (V) and As (III) by reclaimed iron-oxide coated sands. *Journal of Hazardous Materials* 153, 817-826.
87. Hu, A. M., Li, M., Mao, D. L. D, Liang, K. M. 2005. Crystallization and properties of a spodumene –willemite glass ceramic. *Thermochimica Acta* 437, 110-133.

88. Huang, X. 2004. Intersection of isotherms for phosphate adsorption on hematite. *Journal of Colloid and Interface Science* 271, 296-307.
89. Igwe, J. C., Abia, A. A. 2006. Sorption kinetics and intraparticle diffusivity of As (III) bioremediation from aqueous solution, using modified and unmodified coconut fiber. *Ecl. Quím.* 31 (3), 23-29.
90. Ipek, Y. I., Holdich, R., Kabay, N., Bryjak, M., Yuksel, M. 2007. Kinetic behavior of boron selective resins for boron removal using seeded microfiltration system. *Reactive and functional polymers* 67, 1628-1634.
91. Irawan C., Liu, J. C., Chih-Chao W. 2011. Removal of boron using aluminum-based water treatment residuals (Al-WTRs). *Desalination* 276, 322-327.
92. Issa, B. N., Rajakovic-Ognjanovic, V. N., Jovanovic, B. M., Rajakovic, L. V. 2010. Determination of inorganic arsenic species in natural waters –Benefits of separation and preconcentration on ion exchange and hybrid resins. *Analytical Chimica Acta* 673, 185-193.
93. Jaffe, S. Nanotechnology and site remediation: Is the promise beginning to come to fruition. 2009. Law and the environment (Accessed Sept 01, 2010). <http://www.lawandenvironment.com/tags/zero-valent-iron/>.
94. Jain, A. K., Gupta, V. K., Bhatnagar, A., Suhas. 2003. Utilization of industrial waste products as adsorbents for the removal of dyes. *Journal of Hazardous Materials B* 101, 31-42.
95. Jeong, Y., Maohong, F., Leeuwen, J. V., Belcyk, J. F. 2007. Effect of competing solutes on arsenic (V) adsorption using iron and aluminum oxides. *Journal of environmental sciences* 19, 910-919.
96. Jha, V. K., Kameshima, A., Nakajima, A., Okada, K. 2004. Hazardous ions uptake behavior of thermally activated steel-making slag, *Journal of Hazardous Materials B* 114, 139-144.
97. Junyapoon, S. 2005. Use of zero-valent iron wastewater treatment. *Sci. Tech. J.* 5 (3), 588-595.
98. Kabay, N., Güller, E., Bryjak, M. 2010. Boron in seawater and methods for its separation –A review. *Desalination* 261, 212-217.
99. Kabay, N., Sarp, S., Yuksel, M., Arar, Ö., Bryjak, M. 2007. Removal of boron from seawater by selective ion exchange resins. *Reactive and Functional Polymers* 67, 1643-1650.
100. Kaftan, Ö, Acikel, M., Eroglu, E. A., Shahwan, T., Artok, L., Ni, C. 2005. Synthesis, characterization and application of a novel sorbent, glucamine-modified MCM-41, for the removal/preconcentration of boron from waters. *Analytica Chimica Acta* 547, 31-41.
101. Kan, T. A., Fu, G., Tomson, M. B. 2005. Adsorption and precipitation of an aminoalkylphosphonate onto calcite. *Journal of Colloid and Interface Science* 281, 275-284.
102. Kang, M., Chen H., Sato, Y., Kamei, T., Magara, Y. 2003. Rapid and economical indicator for evaluating arsenic removal with minimum aluminum residual during coagulation process. *Water Research* 37, 4599-4604.
103. Kang, W-H, Hwang, I., Park, J-Y. 2006. Dechlorination of trichloroethylene by a steel converter slag amended with Fe (II). *Chemosphere* 62, 285-293.

104. Karahan, S., Yurdakoc, M., Seki, Y., Yurdakoc, K. 2006. Removal of boron from aqueous solution by clays and modified clays. *Journal of colloid and interface science* 293, 36-42.
105. Kartinen, E. O., Martin, C. 1995. An overview of arsenic removal processes. *Desalination* 103, 79-88.
106. Kashiwakura, S., Kubo, H., Kumagai, Y., Hiroshi, K., Kazuyo, M-Y, Nakajima, K., Nagasaka, T. 2009. Removal of boron from coal fly ash by washing with HCl solution. *Fuel* 1245-1250.
107. Kavak, D. 2008. Removal of boron from aqueous solutions by batch adsorption on calcined alunite using experimental design. *Journal of Hazardous Materials* 163, 308-314.
108. Kelling, K.A. 1999. Soil and Applied Boron, Corporative Extension Publications, A2522, sr-077-99-.75M-25.
109. Keren, R. Sparks, D. L. 1994. Effect of pH and ionic strength on boron adsorption by pyrophyllite. *Soil Sci. Soc. Am. J.* 58, 1095-1100.
110. Kim, D-H., Shin, M-S., Choi, H-D. 2008. Removal mechanisms of copper using steel-making slag: adsorption and precipitation. *Desalination* 223, 283-289.
111. Kretschmer, N., Ribbe L., Gaese, H. 2003. Wastewater reuse for agriculture, Technology Resource Management and development-Scientific Contributions for Sustainable Development Vol. 2, 37-64.
112. Korkusuz, E. A., Beklioglu, M., Demirer, G. N. 2007. Use of blast furnace granulated slag as a substrate in vertical flow reed beds: Field application. *Bioresource Technology* 98, 2089-2101.
113. Kovacević, D., Kallay, N., Antol, I., Pohlmeier, A., Lewandowski, H., Narres, H. D. 1998. The use of electrokinetic potential in the interpretation of adsorption phenomena: Adsorption of salicylic acid on hematite. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects* 140, 261-267.
114. Kundu, S., Gupta, A. K. 2006. Arsenic adsorption onto oxide-coated cement (IOCC): Regression analysis of equilibrium data with several isotherm models and their optimization. *Chemical Engineering Journal* 122, 93-106.
115. Kundu, S., Simon, S., Kavalakatt, S. S., Pal, A., Kumar, G. S., Mandal, M., Pal, T. 2004. Removal of arsenic using hardened paste of Portland cement: batch adsorption and column study. *Water Research* 38, 3780-3790.
116. Lakshtanov, L. Z., Stipp, L. S. 2007. Experimental study of nickel (II) interaction with calcite: Adsorption and coprecipitation. *Geochimica et cosmochimica acta*, 17 (15), 3686-3697.
117. Lazarova, V., Bahri, A. 2005. Water Reuse for Irrigation. Agriculture, Landscapes and Turf Grass. CRC Press, USA.
118. Lee, J-M., Kim, J-H., Chang, Y-Y., Chang, Y-S. 2009. Steel dust catalysis for Fenton-like of polychlorinated dibenzo-*p*-dioxins. *Journal of Hazardous Materials* 163, 222-230.
119. Lei, X. F., Xue, X. X. 2008. Preparation and characterization of perovskite-type Titania-bearing blast furnace slag photocatalyst. *Materials Science in Semiconductor Processing* 11, 117-121.
120. Leist, M., Casey, R. J., Caridi, D. 2000. The management of arsenic wastes: problems and prospects. *Journal of Hazardous Materials* B76, 125-138.

121. Leist, M., Casey, R. J., Caridi, D. 2003. The fixation and leaching of cement stabilized arsenic. *Waste Management* 23, 353-359.
122. Li, Y-S. 1999. The use of waste basic oxygen furnace slag and hydrogen peroxide to degrade 4-chlorophenol. *Waste Management* 19, 495-502.
123. Li, X., Liu, R., Wu, S., Liu, J., Cai, Chen, D. 2011. Efficient removal of boron acid by N-methyl-D-glucamine functionalized silica-polyallylamine composites and its adsorption mechanism. *Journal of Colloid and Interface Science* 361, 232-237.
124. Lien, H-L., Wilkin, R. T. 2005. High-level arsenite removal from groundwater by zero-valent iron. *Chemosphere* 59, 377-386.
125. Litter, M. I, Morgada, M. E., Bundschuh, J. 2010. Possible treatments for arsenic removal in Latin America waters for human consumption, *Environmental Pollution* 158, 1105-1118.
126. Liu, C-H., Shih, S-M. 2004. Kinetics of the reaction of iron blast furnace slag/hydrated lime sorbents with SO₂ at low temperatures: effects of sorbent preparation conditions. *Chemical Engineering Science*. 59, 1001 – 1008.
127. Luján, J. C. 2001. Un hidrogel de hidróxido de aluminio para eliminar el arsénico del agua. *Rev. Panam. Salud Pública*, 302-305.
128. Luxán, M. P., Sotolongo, R., Dorrego, F., Herrero, E. 2000. Characteristics of slags produced in the fusion of scrap steel by electric arc furnace. *Cement and Concrete Research* 30, 517-519.
129. Mak, M. S. H., Rao, O., Lo, I. M. C. 2009. Effects of hardness and alkalinity on the removal of arsenic (V) from humic acid-deficient and humic acid-rich groundwater by zero-valent iron. *Water research* 43, 4296-4304.
130. Mamindy-Pajany, Y., Hurel, C., Marmier, N., Roméo, M. 2009. Arsenic adsorption onto hematite and goethite. *C. R. Chimie* 12, 876-881.
131. Manojlović, D., Popara, A., Dojcinović, B. P., Nikolic A., Obradovic, B. M., Kuraica, M, M., Puric, J. 2009. Comparison of two methods for removal of arsenic from potable water. *Vacuum* 83, 142-145.
132. Mar, C. L., Gutiérrez, M., Alarcón-Herrera M. T., Villalba, M. L., Deng S. 2011. Occurrence and treatment of arsenic in groundwater and soil in northern Mexico and southwestern USA. *Chemosphere* 83, 211-225.
133. Medina, A., Gamero, P., Almanza, J. M., Vargas, A., Montoya, A., Vargas, G., Izquierdo, M. 2010. Fly ash from a Mexican mineral coal. II. Source of W zeolite and its effectiveness in arsenic (V) adsorption. *Journal of Hazardous Materials* 181, 91-104.
134. Mohan, D., Pittman, C. U. 2007. Arsenic removal from water/wastewater using adsorbents - A critical review. *Journal of Hazardous Materials* 142, 1-53.
135. Mondal, P., Majumder, C. B., Mohanty, B. 2007. Removal of trivalent arsenic (As (III)) from contaminated water by calcium chloride (CaCl₂)-impregnated rice husk carbon. *Ind. Eng. Chem. Res.* 46, 2550-2557.
136. Moreno-Castilla, C. 2004. Adsorption of organic molecules from aqueous solutions on carbon materials. *Carbon* 42, 83-94.
137. Morgada, E., Levy, I., Salomone, V., Farías. S., López G., Litter, M. 2009. Arsenic (V) removal with nanoparticulate zerovalent iron: Effect of UV light and humic acids. *Catalysis Today* 143, 261-268.

138. Morisada, S. Rin, T., Ogata, T., Kim, Y-H., Yoshio, N. 2011. Adsorption removal of boron in aqueous solutions by amine-modified tannin gel. *Water research* 13, 4028, 4034.
139. Moss, S.A., Nagpal, N. P. 2003. Ambient Water Quality Guidelines for Boron. *Environment Management Act*, 1-113.
140. Müller N. C., Nowack, B. 2010. Nano zero valent iron – The solution for water and soil remediation? Report of the Observatory NANO, 2-34.
141. Nedim, A. A., Zümreoglu-Karan, B., Temel, A. 2007. Boron removal by hidrotalcite-like, carbonate-free Mg-Al-NO₃-LDH and a rationale on the mechanism. *Microporous and mesoporous materials* 98, 1-5.
142. Ning, R. Y. 2002. Arsenic removal by reverse osmosis. *Desalination* 143, 237-241.
143. NMX-B-085-CANACERO-2005. Industria siderúrgica –gaviones y colchones para revestimiento con malla hexagonal triple torsión – especificaciones.
144. NOM-052-SEMARNAT-2005. Que establece las características, el procedimiento de identificación, clasificación y los listados de los residuos peligrosos.
145. NOM-053-SEMARNAT-1993. Que establece el procedimiento para llevar a cabo la prueba de extracción para determinar los constituyentes que hacen a un residuo peligroso por su toxicidad al ambiente.
146. NOM-127-SSA1-1994, Modificación a la Norma Oficial Mexicana, Salud ambiental. Agua para uso y consumo humano. Límites permisibles de calidad y tratamientos a que debe someterse el agua para su potabilización.
147. Norma interna de calidad de agua potable. 2006. Administración de las Obras Sanitarias del Estado. Montevideo.
148. Noubactep, C. 2007. Process of contaminant removal in “Fe⁰-H₂O” systems revisited: The importance of co-precipitation. *The Open Environmental Journal* 1, 9-13.
149. NSA. 2009. A guide for the use of steel slag in agricultura and for reclamation of acidic lands. National Slag Association.
150. Núñez-Montoya, G. O., Alarcón-Herrera, M. T., Melgoza-Castillo, A., Rodríguez-Almeida, F.A., Royo-Márquez, H. M. 2007. Evaluación de tres especies nativas del desierto chihuahuense para uso en fitorremediación. *TERRA Latinoamericana* 25, 35-41.
151. Oguz, E. 2005. Thermodynamic and kinetic investigations of PO₄³⁻ adsorption on blast furnace slag. *Journal of Colloid and Interface Science* 281, 62-67.
152. Ohe, K., Tagai, Y., Nakamura, S. 2005. Adsorption behavior of arsenic (III) and arsenic using magnetite. *Journal of chemical engineering of Japan* 8, 671-676.
153. Opiso, E., Sato, T., Yoneda, T. 2009. Adsorption and co-precipitation behavior of arsenate, chromate, selenite and boric acid with synthetic allophane-like materials. *Journal of Hazardous Materials* 170, 79-86.
154. Öztürk, N., Kavak, D. 2008. Boron removal from aqueous solutions by batch adsorption onto cerium oxide using full factorial design. *Desalination*, 106-112.
155. Parga, J. R., Cocke, D. L., Valverde, V., Gomes, J. A. G., Kesmez, M., Moreno, H., Weir, M., Donald, M. 2005. Characterization of electrocoagulation of removal of chromium and arsenic. *Chemical Engineering and Technology* 25 (5), 605-612.
156. Park, D., Lim, S-R., Lee, H. W., Park, J. M. 2008. Mechanism and kinetics of Cr (VI) reduction by waste slag generated from iron making industry. *Hydrometallurgy* 93, 72-75.

157. Parker, P. 2004. The world market for boron oxides and boric acids: A 2005 Global Trade Perspective. ICON Group Ltd.
158. Parks, J. L., Edwards, M. 2005. Boron in the environment. *Environmental Science and Technology* 35, 81-114.
159. Paschová, H., Mistová, E., Matevjka, Z., Jelínek, L., Kabay, N., Kauppinen, P. 2007. Comparison of several polymeric sorbents for selective boron removal from reverse osmosis permeate. *Reactive and Functional Polymers* 67, 1622-1627.
160. Pastor, F. O., Gomes, S., Duran, N., Cornejo, L., Alves, L. O. 2006. Evaluation of boron removal from water by hydrotalcite-like compounds. *Chemosphere*, 62, 80-88.
161. Pérez-Moreno, F., Prieto-García, F., Rojas-Hernández, A., Marmolejo-Santillán, Y., Salinas-Rodríguez E., Patiño-Cardona, R. 2006. Estudio de eliminación de arsénico con resinas de intercambio iónico en agua potable de Zimapán, Estado de Hidalgo, México. *Revista de Metalurgia* 42 (5), 391-395.
162. Pivovarov, S. 2001. Adsorption of Cadmium onto Hematite: Temperature dependence. *Journal of Colloid and Interface Science* 234, 1-8.
163. Pokhrel, D., Viraraghavan, T. 2009. Biological filtration for removal of arsenic from drinking water. *Journal of Environmental Management* 90, 1956-1961.
164. Polat, H., Vengosh, A., Pankratov, I., Polat, M. 2004. A new methodology for removal of boron from water by coal and fly ash. *Desalination*, 164, 173-188.
165. Portugal, E., Izquierdo, G., Truesdell, A., Álvarez, J. 2005. The geochemistry and isotope hydrology of the Southern Mexicali Valley in the area of the Cerro Prieto, Baja California (Mexico) geothermal field. *Journal of Hydrology* 313, 132-148.
166. Ramakrishna, L. R., Virarghavan, T. 1997. Use of slag for dye removal. *Waste Management*, 17 (8), 483-488.
167. Rangsvik, R., Jekel, M. R. 2005. Removal of dissolved metals by zero-valent iron (ZVI): Kinetics, equilibria, processes and implications for stormwater runoff treatment. *Water Research* 39, 4153-4163.
168. Rao, V. S. S., Rajan, S. C. 1993. Spectrophotometric determination of arsenic by molybdenum blue method in zinc-lead concentrates and related smelter products after chloroform extraction of iodide complex. *Talanta*, 40, 5, 653-656.
169. Ren, Z., Zhang, G., Chen, J. P. 2011. Adsorptive removal of arsenic from water by an iron-zirconium binary oxide adsorbent. *Journal of colloid and interface science* 358, 230-237.
170. Robbins, W. A., Xun, L., Jia, J., Kennedy, N., Elashoff, D. A., Ping, L. 2010. Chronic boron exposure and human semen parameters. *Reproductive Toxicology* 29, 184-190.
171. Rongcheng, W., Jiu-hui, Q., 2006. Removal of azo dye from water by magnetite adsorption – Fenton oxidation. *Water Environment Research* 76, 2637-2642.
172. Rosales-Castillo, J. A., Acosta-Saavedra, L. C., Torres, R., Ochoa-Fierro, J., Borja-Aburto, V. H., López-Carrillo, L., García-Vargas, G. G., Gurrola, G. B., Cebrian, M. E., Calderón-Aranda, E. S. 2004. Arsenic exposure and human papilloma virus response in non-melanoma skin cancer Mexican patients: a pilot study. *Int Arch Occup Environ Health* 77, 418-423.

173. Rosenzweig, C., Strzepek, K. M., Major, D. C., Iglesias, A., Yates, D. N., McCluskey, A., Hillel, D. 2004. Water resources for agriculture in a changing climate: international case studies. *Global Environmental Change* 14, 345-360.
174. Roy, A., Kordas, K., López, P., Rosado, J. L., Cebrian, E. M., Garcia, V. G., Ronquillo, D., Stoltzfus, R. J. 2011. Association between arsenic exposure and behavior among first-graders from Torreon, Mexico. *Environmental Research* 111, 670-676.
175. Ruggieri, F., Marín, V., Gimeno, D., Fernandez-Tunel, J. L., García-Valles, M., Gutierrez, L. 2008. Application of zeolitic volcanic rocks for arsenic removal from water. *Engineering geology* 101, 245-250.
176. Saada, A., Breeze, D. Crouzet, C., Cornu, S., Baranger, P. 2003. Adsorption of arsenic (V) on kaolinite and on kaolinite-humic acid complexes role of humic acid nitrogen groups. *Chemosphere* 51, 757-763.
177. Sabbatini, P., Rossi, F., Thern, G., Marajofsy, A., Fidalgo de Cortalezzi, M. M. 2009. Iron oxide adsorbers for arsenic removal: A low cost treatment for rural areas and mobile applications. *Desalination* 248, 184-192.
178. Sakthivel, A., Iilda, A., Komura, K., Sugi, Y., Chary, K. V. 2009. Nanosized b-zeolites with tunable particle sizes: Synthesis by the dry gel conversion (DGC) method in the presence of surfactants, characterization and catalytic properties. *Microporous and Mesoporous Materials* 119, 322-330.
179. Sancha, A. M., Esparza, M. L. 2000. Arsenic Status and Handling in Latin America. Universidad de Chile, CEPIS/PAHO, Grupo As de AIDIS/DIAGUA, Lima, Perú.
180. Sartaj, M., Fernandes, L., 2003. Adsorption of boron from landfill leachate by peat and the effect of environmental factors. *J. Environ Eng. Sci.* 4, 19-28.
181. Sayiner, G., Kandemirli, F., Dimoglo, A. 2008. Evaluation of boron removal by electrocoagulation using iron and aluminium electrodes. *Desalination* 230, 205-212.
182. Seki, Y., Seyhan, S., Yurdakoc, M. 2006. Removal of boron from aqueous solution by adsorption on Al₂O₃ based materials using full factorial design. *Journal of Hazardous Materials B* 138, 60-66.
183. SEMARNAT-CANACERO. Convenio de concertación SEMARNAT CANACERO "CVSC - ITN 02 -2003; Manejo de escorias", 2004.
184. Seyhan, S., Seki, Y., Yurdakoc, M., Merdivan, M. 2007. Application of iron-rich nature clays in Camlica, Turkey for boron sorption from water and its determination fluorimetric-azomethine-h method. *Journal of Hazardous Materials* 146, 180-185.
185. Shi, C., Meyer, C., Behnood, A. 2008, Utilization of copper slag in cement and concrete. *Resources, Conversation and Recycling* 52, 1115-1120.
186. Shilton, A. N., Elmetri, I., Drizo, A., Pratt, S. 2006. Phosphorus removal by an "active" slag filter-a decade of full scale experience. *Water Research* 40, 113-118.
187. Shin C-J., Lin, C-F. 2003. Arsenic contaminated site at an abandoned cooper smelter plant: waste characterization and solidification/stabilization treatment. *Chemosphere* 53, 691-703.
188. Shiubo, X., Chun, Z., Xinghuo, Z., Jing, Y., Xiaojian, Z., Jingsong, W. 2009. Removal of uranium (VI) from aqueous solution by adsorption of hematite. *Journal of Environmental Radioactivity* 100, 162-166.

189. Simmons, J., Ziemkiewicz, P., Black, C. 2011. Use of slag leach beds for the treatment of acid mine drainage. The Mc Carty Highwall Project. NSA, 19-22.
190. Singh, D. B., Prasad, G., Rupainwar, D. C. 1996. Adsorption technique for the treatment of As (V)-rich effluents. *Colloids and Surfaces A* 111, 49-56.
191. Smyth D. J. A, Blowes, D. W., Ptacek, C. J., Groza, L. E., Baker, M. J., Crawford, W. 2004. Phosphorus and pathogen removal from wastewater, storm water and groundwater using permeable reactive materials. Canadian Water Network Meeting.
192. Song, S., Lopez-Valdivieso A., Hernandez-Campos, D. J., Peng, C., Monroy-Fernandez M. G., Razo-Soto, I. 2006. Arsenic removal from high-arsenic water by enhanced coagulation with ferric ions and coarse calcite. *Water Research* 40, 364-372.
193. Spielhotz, G. I., Toralballa, G. C., Willsen, J. 1973. Determination of total boron in sea water by atomic absorption spectroscopy. *Mikrochimica Acta*, 649-652.
194. Streat, M., Hellgardt, K., Newton, N. L. R. 2008. Hydrous ferric oxide as an adsorbent in water treatment Part 3: Batch and mini-column adsorption of arsenic, phosphorus, fluorine and cadmium ions. *Process safety and environmental protection* 86, 21-30.
195. Sterling, R. O., Helble, J. J. 2003. Reaction of arsenic vapor species with fly ash compounds: kinetics and speciation of the reaction with calcium silicates. *Chemosphere* 51, 1111-1119.
196. Stipp, S. L. P., Binning, P., Turner, B. D. 2005. Fluoride removal by calcite: Evidence for fluorite precipitation and surface adsorption. *Environmental science and technology* 24, 9561-9568.
197. Su, T., Guan, X., Gu, G., Wang, J. 2008. Adsorption characteristics of As(V), Se(IV), and V(V) onto activated alumina: Effects of pH, surface loading, and ionic strength. *Journal of colloid and interface science* 326, 347-353.
198. Sullivan, C., Tyrer, M., Cheeseman, C. R., Graham, N. J. D. 2010. Diposal of water treatment wastes containing arsenic – A review. *Science of the total environment* 408, 1770-1778.
199. Sun, Y-P, Li, X-Q., Cao, J., Zhang, W-X, Wang, P. 2006. Characterization of zero-valent iron nanoparticles. *Advances in Colloid and Interface Science* 120, 47-56.
200. Taha, R. A., Alnuaimi, K., Al-Jabri, K. S., Al-Harthy, A. S. 2007. Evaluation of controlled low strength materials containing industrial by-products. *Building and Environment* 42, 3366-3372.
201. Tsai, T. T., Kao, C. M., Hong, A. 2009. Treatment of tetrachloroethylene-contaminated groundwater by surfactant-enhanced persulfate/BOF slag oxidation – A laboratory feasibility study. *Journal of Hazardous Materials* 171, 571-576.
202. Turek, M., Dydo, P. Trojanowska, J. Campen, A. 2007. Adsorption/co-precipitation-reverse osmosis system for boron removal. *Desalination* 205, 192-199.
203. Türk, T., Alp, I. Deveci, I. 2009. Adsorption As(V) from water using Mg-Fe based hydrotalcite (FeHT). *Journals of Hazardous Materials* 171, 665-670.
204. Tuutijärvi, T., Lu, J., Sillanpää, Chen, G. 2009. As(V) adsorption on maghemite nanoparticles. *Journals of Hazardous Materials* 166, 1415-1420.
205. US EPA. 1994. Guidelines for Water Reuse, USA.
206. US EPA. 1999. Solidification/Stabilization Resource Guide, USA.

207. Vandecasteele, C., Dutré, V., Geysen, D., Wauters, G. 2002. Solidification/stabilization of arsenic bearing fly ash from the metallurgical industry. Immobilisation mechanism of arsenic. *Waste Management* 22, 143-146.
208. Vega, G. S. 2001. Riesgo sanitario ambiental por la presencia de arsénico y fluoruros en los acuíferos de México. Comisión Nacional del Agua, Gerencia de Saneamiento y Calidad del Agua, México. D.F.
209. Wang, J., Wang T., Burken, J. G. Chusuei, C. C., Ban, H., Ladwing, K., Huang, C. P. 2008. Adsorption of arsenic (V) onto fly ash: A speciation-based approach. *Chemosphere* 72, 381-388.
210. Water Quality Standards. 2004. Metropolitan Government and Tokyo Waterworks. Water Supply in Tokyo.
211. WHO. 2003. Arsenic in Drinking-water.
212. WHO. 2006. Guidelines for drinking water quality. Geneva
213. Xue, Y., Hou, H., Zhu, S. 2009. Competitive adsorption of copper (II), cadmium (II), lead (II) and zinc (II) onto basic oxygen furnace slag. *Journal of Hazardous Materials* 162, 391-401.
214. Yean, S., Cong, L., Yavuz, C. T., Mayo, J. T., Yu, W. W., Kan, A. T., Colvin, V. L., Tomson, M., B. 2005. Effect of magnetite particle size on adsorption and desorption of arsenite and arsenate. *J Mater. Res.*, 20, 12, 3255-3264.
215. Yilmaz, E. A, Boncukcuoglu, R., Muhtar, M. K., Tolga M. Y., Paluluoglu, C. 2008. Boron removal from geothermal waters by electrocoagulation. *Journal of Hazardous Materials* 153, 146-151.
216. Yilmaz. E., Boncukcuoglu, R., Kocakerim, M. 2007. A quantitative comparison between electrocoagulation and chemical coagulation for born removal from boron-containing solution. *Journal of Hazardous Materials* 149, 475-481.
217. Yurdakoc, M., Seki, Y., Karahan, S., Yurdakoc, K. 2005. Kinetic and thermodynamic studies of boron removal by Siral 5, Siral 40 and Siral 80. *Journal of Colloid and Interface Science* 286, 440-446.
218. Zeng, H., Arashiro, M, Giammar, D. E. 2008. Effects of water chemistry and flow rate on arsenate removal to an iron oxide-based sorbent. *Water Research* 42, 4629-4636.
219. Zhang, M., Reardon, E. 2003. Removal of B, Cr, Mo, and Se from wastewater by incorporation into hydrocalumite and ettringite. *Environ. Sci. Technol.* 37, 2947-3952.
220. Zhang, F-S., Itoh, H. 2006. Photocatalytic oxidation and removal of arsenite from water using slag-iron oxide-TiO₂ adsorbent. *Chemosphere* 65, 125-131.
221. Zhang, W. 2003. Nanoscale iron particles for environmental remediation: An overview. *Journal of Nanoparticle Research* 5, 323-332.
222. Zhu, H., Jia, Y., Wu, H., Wang, H. 2009. Removal of arsenic from water by supported nano zero-valent iron on activated carbon. *Journal of Hazardous Materials* 172, 1591-1596.

Anexo A. Análisis de información reportada del proceso de adsorción de boro y arsénico

Tabla A.1 Análisis bibliográfico del proceso de adsorción de boro

Adsorbente	[] ₀ (mg/L)	Dosis (g/L)	pH	Temp. (°C)	Agitación (rpm)	Tiempo (horas)	Cuantificación	Isoterma	Cinética	%	Referencia
Carbón activado	5-50	1-7	8-8.5	25	nr	0.5	Colorimétrico	nr	nr	65	Bouguerra et al., 2008
Barro rojo neutralizado	12-200	1-8	2-7	nr	500	4	ICP-AES	nr	nr	>95	Cengeloglu et al., 2007
ACISA	5-50	5-40	4-8	25-50	150-225	0.5	Colorimétrico	nr	nr	20	Ceylan et al., 2007
Carbón, bauxita y aluminio activado	5-200	25	5-6	25	nr	1-48	nr	nr	nr	70	Choi y Chen, 1979
MgO	1-100	5	11	25	nr	1-72	Colorimétrico	nr	nr	90	Dionisiou et al., 2006
Cerámico	13	0.1-10	1-12	25	100	1	Colorimétrico	Freundlich	nr	50	Chong et al., 2009
MgO	50-500	nr	9.5-10.5	nr	200	6	Colorimétrico	Langmuir	Pseudo-segundo	>95	Garcia-Soto y Camacho, 2009
Aluminio	20	25	9	nr	100	24	ICP-AES	Langmuir	Pseudo-segundo	99	Irawan et al., 2011
Arcillas	4-50	10	6.5-10	25	nr	3	Colorimétrico	Langmuir	nr	90	Karahan et al., 2006
Cenizas volantes	100	10	4	20	nr	2	ICP	nr	nr	80	Kashiwakura et al., 2009
Alunita	10	4	3-10	25-45	nr	nr	Colorimétrico	Freundlich	nr	68	Kavak, 2008
Pirofilita	9	14.8	7-9	25	nr	16	Colorimétrico	nr	nr	>99	Keren y Spraks, 1994
F ₃ O ₄	10	3	2-11	22	80	48	Colorimétrico	nr	nr	60	Liu et al., 2009
Gel de Taninos	200	1.25	8.8	25	nr	12	ICP	Freundlich	Pseudo-segundo	>90	Morisada et al., 2011
Hidroralcita	20	12	nr	30	250	6	Colorimétrico	nr	Nr	>95	Nedim et al., 2007
Cenizas volantes	600	1-5	2-11	25-45	nr	6	nr	Langmuir	Pseudo-segundo	90	Öztürk y Kavak, 2005
Óxido de cerio	5-600	7	6-10	20-40	nr	24	nr	Langmuir	nr	80	Öztürk y Kavak, 2008
Si/Al	10	1	6.4	25	nr	24	ICP	nr	nr	80	Opiso et al., 2009
Hidrocalcita	0-50	2.5	4-10	25	100	3	ICP OES	Langmuir	nr	>95	Pastor et al., 2006
Carbón y cenizas volantes	5	8-10	3-12	nr	nr	6	nr	nr	nr	>99	Polat et al., 2004
Turba	5	6	7-10	22	150	24	Colorimétrico	nr	nr	31	Sartaj y Fenandes, 2003
Al ₂ O ₃	50	5	5-9	25-35	200	3	Colorimétrico	Freundlich	nr	99	Seki et al., 2006
Arcillas	10	1-2.5	5-10	25-45	200	3	Colorimétrico	Freundlich	nr	90	Seyhan et al., 2007
Diferentes óxidos	1-50	2	7.5-8.8	nr	nr	nr	Colorimétrico	nr	nr	70	Turek et al., 2007
Siral	4-30	4	nr	25-45	nr	3	Colorimétrico	Freundlich	Pseudo-segundo	98	Yurdakoc et al., 2005
Hidrocalumita y etringita	10	5	nr	25	nr	24	ICP	nr	nr	99	Zhang y Reardon, 2003

ICP OES: *Inductively Coupled Plasma Optical Emission Spectrometre*, ACISA: carbón activado impregnado de ácido salicílico, nr: no reportado

Tabla A.2 Análisis bibliográfico del proceso de adsorción de arsénico

Adsorbente	[] ₀ (mg/L)	Dosis (g/L)	pH	Temp. (°C)	Agitación (rpm)	Tiempo (horas)	Cuantificación	Isoterma	Cinética	%	Referencia
Carbón activado con zirconio, adsorbente, cerovalente e hidróxido de hierro	0.05	10	7	nr	150	6	ICP	nr	nr	90	Daus et al., 2004
Lodos rojos	0.2	10	7.5	nr	nr	24	AA	Langmuir	<i>Pseudo-segundo</i>	90	Genc, 2004
Cemento portland	0.2	2-25	4-5	30	150	8	nr	Freundlich	nr	96	Kundu et al., 2004
Óxido de Ce-Ti	2	0.1	6.5	25	150	12	ICP-OES	Freundlich	nr	99	Li et al., 2010
Zeolita W (cenizas volantes)	0.7	10	7	25	nr	8	AA	nr	nr	>99	Medina et al., 2010
CaCl ₂ impregnada en carbón de cáscara de arroz	1-10	10	10.75	nr	nr	15	UV	nr	nr	99	Mondal et al., 2007
Caolonita	2.5	5	7	25	nr	48	ICP-OES	Freundlich	nr		Saada et al., 2003
Rocas volcánicas zeolíticas	0.1	20	nr	nr	nr	18	ICP-OES	nr	nr	80	Ruggieri et al., 2008
Alúmina	1-5	10	1.5-12	20	nr	24	ICP-OES	nr	nr	99	Su et al., 2008
Cenizas volantes	1-10	5	nr	25	nr	24	ICP-OES	Langmuir	nr	99	Wang et al., 2008
Hidrotalcita Mg-Fe	0.1-2	0.1-15	3-12	25	200	3	AA	Freundlich	<i>Pseudo-segundo</i>	95	Türk et al., 2009
Óxidos de hierro y aluminio	0.2	0.05-6	6	25	130	2	AA	Langmuir	nr	95	Jeong et al., 2007
Óxido de hierro y titanio	5-10	1	7	25-45	300	5	ICP-AES	Langmuir	<i>Pseudo-segundo</i>		Gupta y Chand, 2009
Óxido de hierro recubierto de cemento	13.5	1.5	nr	25	180	2	Colorimétrico	Freundlich	nr	99	Kundu y Gupta, 2006
Óxido de Fe-Zr	2	0.2	7	25	140	36	ICP-AES	Freundlich	<i>Pseudo-segundo</i>	>99	Ren et al., 2011
Lana de hierro	1	20	7	nr	nr	nr	AA	nr	nr	85	Campos, 2003
Hematita	0.13		4.2	nr	125	1	nr	nr	nr	99.2	Singh et al., 1996
Hematita	1	10	2-10	20	nr	8	ICP-AES	Langmuir	nr	80	Guo et al., 2007
Hematita/Goethita	0.07-0.5	2	2-10	nr	350	24	ICP-MS	nr	nr	80	Mamindy et al., 2009
Hidróxido de hierro	0.5-5	1	2-12	20	200	70	AA	Langmuir	<i>Pseudo-segundo</i>		Escudero et al., 2009
Hidróxido de hierro granular	0.5-2	10	1-13	nr	180	nr	AA	nr	nr	90	Guan et al., 2008
Hidróxido de hierro	0.9	10	7.5	25	nr	nr	ICP-AES	nr	nr	90	Hristovski et al., 2008
Goethita	12	2.5	1.5-2.5	22	nr	20	ICP-AES	nr	nr	95	Asta et al., 2009
Goethita	0.50-1	0.8	4-8	25	300	24	ICP-AES	nr	nr	99	Luxon et al., 2008
Maghemita	0.250	5	3-9	23	200	5	ICP-AES	nr	nr	95	Tuutijärvi et al., 2009
Magnetita	0.2	2.5	4-8	nr	nr	24	ICP-MS	nr	nr	>99	Mayo et al., 2007
Óxido de hierro	1	5	4.5	25	nr	24	ICP-OES	Langmuir	nr	90	Chang et al., 2009
Óxido de hierro	0.3	24	5-8	25	100	24	ICP-OES	Langmuir	nr	99.5	Hsu et al., 2008
Óxido de hierro	1	1-4	6.5	nr	nr	72	nr	nr	nr	90	Sabbatini et al., 2009
Óxido de hierro	3	5	4-9	25	nr	nr	nr	nr	nr	90	Streat et al., 2008
Óxido de hierro	0.2-1	1	7.5	20	200	nr	ICP-MS	nr	nr	70	Zeng et al., 2008

ICP OES Inductively Coupled Plasma Optical Emission Spectrometre, nr: no reportado

Anexo B. Productos científico-tecnológicos y estancias de investigación

Tabla B.1 Tabla de productos científicos-tecnológicos

ARTÍCULOS CIENTÍFICOS
B.M., Mercado-Borraro, R., Schouwenaars, J.L., González-Chávez, R.M. Ramírez Zamora. 2012 Multi-analytical assessment of iron and steel slag characteristics to estimate the removal of metalloids from contaminated water. <i>Journal of Environmental Science and Health, Part A – ACEPTADO</i>
B.M., Mercado-Borraro, R., Schouwenaars, X. Font, R.M. Ramírez Zamora. Removal of heavy metals present in water using slag as adsorbent <i>Environmental Engineering Science –A ENVIAR</i>
PATENTES
“Proceso de remoción de fosfato, metales pesados y colorantes presentes en agua empleando como adsorbente escorias metalúrgicas” Fecha que se presentó: 26 de julio 2011 Número de expediente: MX/A/2011/007873
“Proceso de remoción de boratos y fluoruros presentes en agua empleando escorias metalúrgicas de la industria del acero como adsorbente” Fecha que se presentó: 20 de marzo 2012 Número de expediente: MX/A/2012/003337
PREMIO
Premio Universitario “León Bialik” a la innovación tecnológica, 2011
CONGRESOS
Bertha M. Mercado-Borraro, M. Litter, R. Schouwenaars, R.M. Ramírez Zamora. “Aprovechamiento de escoria de hierro como adsorbente de arsénico presente en altas concentraciones en agua”. 1 ^{er} Seminario Nacional de la Red Temática del Agua, Chihuahua, 22 y 23 de Marzo de 2011
Bertha M. Mercado-Borraro, Rafael Schouwenaars, Rosa María Ramírez Zamora. “Evaluación del proceso de adsorción con escorias de hierro para la remoción de arsénico presente en alta concentración en agua” IX Congreso Regional para Norteamérica y el Caribe sobre Ingeniería Sanitaria Ambiental, 16 al 18 de Noviembre de 2011, Puerto Rico
Bertha M. Mercado-Borraro, R. Schouwenaars, Marta I. Litter, R. M. Ramírez-Zamora “Metallurgical slag as an efficient and economical adsorbent of arsenic: A comparative study with zero-valent iron nanoparticles” 243 rd ACS National Meeting & Exposition, 25 a 29 de Marzo, San Diego California
ESTANCIAS DE INVESTIGACIÓN
Tema: Remoción de semimetales utilizando nanopartículas de hierro en aguas naturales Fecha: Agosto 2010- Diciembre 2010 Institución: Comisión Nacional de Energía Atómica País: Argentina Tutora: Dra. Marta Litter
Tema: Eliminación de metales pesados presentes en agua mediante el empleo de escorias metalúrgicas y nanopartículas Fecha: Mayo 2011 Institución: Universidad Autónoma de Barcelona País: España Tutor: Dr. Xavier Font Segura

Anexo C. Estancia de investigación

“Eliminación de metales pesados presentes en agua mediante el empleo de escorias metalúrgicas y nanopartículas”

Facultad de Ingeniería, Universidad Autónoma de Barcelona, España

Asesoría: Dr. Xavier Font Segura, Dr. Antoni Sánchez Ferre y Dra. Rosa María Ramírez

Zamora

C.1 Resumen

En este estudio las nanopartículas de óxido de cerio y una escoria metalúrgica de acero fueron empleados para la remoción de cadmio, cromo y plomo en soluciones que van desde 1 hasta 10 mg/L. Se realizó un análisis factorial 3^k donde los factores a evaluar fueron dosis de adsorbente y concentración de metal. Los resultados obtenidos para el caso de las escorias en cuanto a remoción máxima obtenida fueron: cromo (74%) > cadmio (64%) > plomo (34%), y en cuanto a las nanopartículas cadmio (100%) > cromo (99.85) > plomo (91.92%).

C.2 Introducción

Cadmio, cromo y plomo son metales pesados con importantes efectos dañinos a la salud y tóxicos al medio ambiente. Dichos metales se pueden encontrar en la naturaleza en forma natural pero la principal fuente de generación se encuentra en las actividades humanas en especial en el uso de combustibles fósiles, en la fabricación de baterías, pinturas y aparatos electrónicos causando contaminación en suelos y aguas ([Contreras et al., 2012](#)).

Las normas internacionales en agua potable para los metales son: cadmio 0.003 mg/L, plomo 0.01 mg/L y cromo 0.05 mg/L (OMS, 2006). La norma mexicana para agua potable establece los siguientes parámetros: cadmio 0.005 mg/L, plomo 0.01 mg/L y cromo 0.05 mg/L (NOM-127-SSA1-1994). Los criterios de agua de irrigación establecen los siguientes límites permisibles: para cadmio de 0.01 a 0.05 mg/L, para plomo de 5 a 10 mg/L y para cromo de 0.1 a 1 mg/L (citado por [Lazarova y Bahri, 2005](#)).

Existen varios tratamientos para eliminar los tres metales del agua como precipitación, electrólisis, intercambio iónico y procesos de membranas ([Recillas et al., 2010](#)).

En la estancia, la adsorción de metales pesados se realizó con dos adsorbentes, escoria y nanopartículas que son técnicas emergentes para la remoción de contaminantes. En el caso de las escorias por el bajo costo y para las nanopartículas por su elevada área superficial. Por lo tanto, el objetivo del estudio fue explorar las posibilidades del empleo de escoria y nanopartículas de óxido de cerio (CeO_2) para la adsorción de cadmio, cromo y plomo.

C.3 Metodología experimental

Con base en un análisis bibliográfico y en experimentaciones previas (para la remoción de boro y arsénico) se establecieron condiciones para emplear un diseño 3^k con tres réplicas en el punto central.

C.2.1. Materiales y reactivos

En las pruebas de remoción se empleó agua bidestilada con soluciones de cromo (dicromato de potasio, Panreac 99.5%), plomo (nitrato de plomo, Aldrich 99.999%) y cadmio (nitrato de cadmio, Aldrich 99.999%). Se utilizó una escoria metalúrgica de acero mexicana proveniente de un horno eléctrico de inducción, las nanopartículas de cerio fueron sintetizadas en la Universidad Autónoma de Barcelona. Las características de los adsorbentes se presentan en la Tabla C.1.

Tabla C.1 Propiedades fisicoquímicas de los adsorbentes

Propiedades	Nanopartículas de cerio	Escoria
Concentración	0.64 g/L	ne
Tamaño de partícula	12 nm	19.04 nm
Potencial Z	11.5 mV	37.5 mV
Área superficial	65 m ² /g	0.77 m ² /g

C.2.2. Sistemas y técnicas experimentales

Se realizó un diseño factorial 3^k con tres réplicas en el punto central, los factores a evaluar fueron las concentraciones del metal 1, 5.5 y 10 mg/L; y las dosis del adsorbente 0.064, 0.352 y 0.64 g/L, respectivamente. Las condiciones que se mantuvieron constantes fueron el pH a 5.5, temperatura ambiente, tiempo 24 horas y agitación a 130 rpm.

C.2.3. Técnicas analíticas

Los métodos empleados para la cuantificación fue por medio de espectrofotometría usando *Standard methods*, para cromo el método fue 310B, plomo 312B y cadmio 312B.

C.4 Resultados

Se realizaron curvas de calibración para los tres metales pesados y el resumen de las mejores condiciones de remoción obtenidos se presenta en la Tabla C.2.

Tabla C.2 Resumen de los resultados obtenidos

Remoción de cadmio con escorias				Remoción de cadmio con nanopartículas			
	[Cd ²⁺] _{fin}	% Remoción	q _{t=24h} (mg/g)		[Cd ²⁺] _{fin}	% Remoción	q _{t=24h} (mg/g)
Óptimo	0.36	64.12	20.96	Óptimo	0.00	100	150.10
Remoción de plomo con escorias				Remoción de plomo con nanopartículas			
	[Pb ²⁺] _{fin}	% Remoción	q _{t=24h} (mg/g)		[Pb ²⁺] _{fin}	% Remoción	q _{t=24h} (mg/g)
Óptimo	0.66	34.30	5.59	Óptimo	0.09	91.42	957.99
Remoción de cromo con escorias				Remoción de cromo con nanopartículas			
	[Cr ⁶⁺] _{fin}	% Remoción	q _{t=24h} (mg/g)		[Cr ⁶⁺] _{fin}	% Remoción	q _{t=24h} (mg/g)
Óptimo	0.24	75.96	16.16	Óptimo	0.0015	99.85	1522.52

Se puede observar en la Tabla C.2 que las nanopartículas removieron satisfactoriamente a los tres metales y empleando la escoria se tienen porcentajes altos de remoción para cadmio y cromo.

En cuanto al análisis de varianza, para el caso de las escorias, se encuentra que los dos factores fueron significativos, a mayor dosis de escoria y menor concentración de metal mayor remoción, esto fue para los tres metales cadmio, cromo y plomo. Para las nanopartículas cualquier nivel de los factores es satisfactorio en la remoción de los tres metales pesados.

En la Tabla B.2 se encuentran sombreadas las concentraciones de cadmio, cromo y plomo que se ubican dentro del intervalo aceptable para irrigación en el caso de las escorias y de agua potable en el caso de las nanopartículas.

C.5 Conclusiones

Se removieron los metales cadmio, plomo y cromo, mediante el empleo de la escoria metalúrgica y nanopartículas de cerio.

La remoción máxima obtenida de los metales empleando escorias fue cromo (74%) > cadmio (64%) > plomo (34%), y en cuanto a las nanopartículas cadmio (100%) > cromo (99.85%) > plomo (91.92%).

La mejor remoción para los tres metales se obtuvo con la condición de mayor dosis de escoria y menor concentración en el caso de las escorias. Para el caso de las nanopartículas, cualquier nivel de los factores es satisfactorio, en la remoción de los tres metales pesados.

Conforme con los resultados, el agua tratada con escorias y nanopartículas se podría utilizar para riego agrícola para plomo y cromo, y para agua potable para el caso de cadmio y cromo.

C.6 Bibliografía

1. Contreras, A. R., García, A., González, E., Casals, E., Puentes, V., Sánchez, A., Font, X., Recillas, S. 2012. Potential use of CeO₂, TiO₂ and Fe₃O₄ nanoparticles for the removal of cadmium from water. *Desalination and water treatment* 43, 296-300.
2. WHO, 2006. Guidelines for drinking water quality. Geneva.
3. NOM-127-SSA1-1994. Modificación a la Norma Oficial Mexicana, Salud ambiental. Agua para uso y consumo humano. Límites permisibles de calidad y tratamientos a que debe someterse el agua para su potabilización.
4. Lazarova, V., Bahri, A. 2005. Water Reuse for Irrigation. Agriculture, Landscapes and Turf Grass. CRC Press, USA.
5. Recillas, S., Colón, J., Casals, E., González, E., Puentes, V. Sánchez, A., Font, X. 2010. Chromium VI adsorption on cerium oxide nanoparticles and morphology change during the process. *Journal of Hazardous Materials* 184, 424-431.