



**UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA  
DE MÉXICO**

---

---

FACULTAD DE QUÍMICA

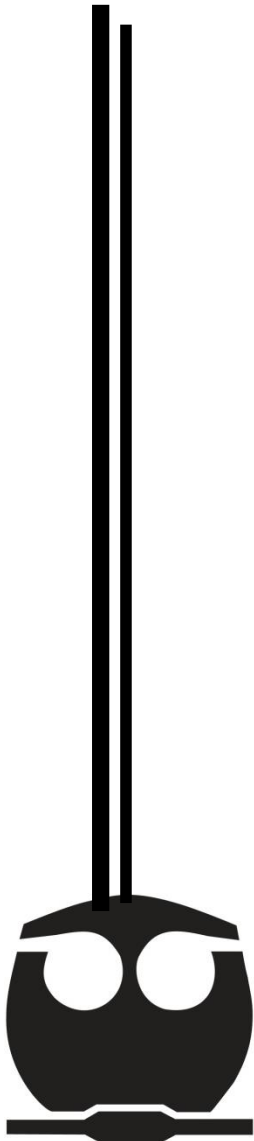
**CARACTERIZACIÓN Y ALTERNATIVAS DE  
REMEDIACIÓN DE SUELOS CONTAMINADOS CON  
ARSÉNICO (AS) EN UNA ZONA METALÚRGICA**

**TESIS**

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

PRESENTA

**DANIEL RAMOS PÉREZ**



**MÉXICO. D.F.**

**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.

**JURADO ASIGNADO:**

**PRESIDENTE:** JOSÉ ANTONIO BARRERA GODÍNEZ

**VOCAL:** CIRO ELISEO MÁRQUEZ HERRERA

**SECRETARIO:** FRANCISCO MARTIN ROMERO

**1ER. SUPLENTE:** ROSA ELVA RIVERA SANTILLÁN

**2° SUPLENTE:** OLIVIA ZAMORA MARTÍNEZ

**LUGAR DONDE SE DESARROLLÓ EL TRABAJO**

**LABORATORIO DE GEOQUÍMICA AMBIENTAL, INSTITUTO DE GEOLOGÍA, UNAM**

**ASESOR DEL TEMA:**

---

**DR. FRANCISCO MARTIN ROMERO**

**SUPERVISOR TÉCNICO:**

---

**DRA. OLIVIA ZAMORA MARTÍNEZ**

**SUSTENTANTE:**

---

**DANIEL RAMOS PÉREZ**

## **AGRADECIMIENTOS**

Manifiesto mi agradecimiento a:

El Instituto de geología por su apoyo en la realización de este proyecto.

Al Dr. Francisco Martin Romero por su apoyo, confianza y el tiempo dedicado durante todo el desarrollo de esta tesis.

Un especial agradecimiento a la Dra. Olivia Zamora Martínez por su asesoría durante la fase experimental y la redacción, por todo el apoyo brindado durante mi estancia en la facultad de química y en el laboratorio de geoquímica ambiental, por su colaboración y la confianza depositada en mí, mediante la cual me brindó la oportunidad de concluir mis estudios y desarrollarme profesionalmente, a quien admiro por su trabajo profesional y quien ha sido un ejemplo a seguir.

Fabiola Vega e Inés Ramos por su apoyo y ayuda en la realización de este proyecto en el muestreo, los análisis de FRX, ICP-OES y cromatografía de iones, quienes hicieron más agradable mi estancia.

A la Dra. Rosa Elva Rivera Santillán por su asesoría en la fase experimental, las pruebas de cinética de reacción para la especiación del As (V) y la ayuda en la búsqueda de una fuente de Bi.

A la Dra. Teresa Pi Puig por los análisis de DRX para la determinación de la composición mineral de la muestra evaluada para sorción.

Al Dr. José Luz González Chávez por su apoyo en la realización experimental del punto de carga cero del material a evaluar.

Al personal del LAFQA, por su apoyo durante el muestreo y preparación de la muestra, en especial a la QFB. Reyna Roldan, Guillermo, Gerardo y Agueda.

## **DEDICATORIAS**

“A Aquel que es poderoso para hacer todas las cosas mucho más abundantemente de lo que pedimos o pensamos”

A mis padres por su apoyo durante toda mi carrera universitaria.

A la familia Soliz Antezana, quienes han estado conmigo en los momentos más difíciles y me han apoyado siempre.

A mis hermanos de Querétaro y Puebla que me apoyaron siempre.

A mi familia del CBE quienes me abrieron sus puertas y apoyaron.

A la Dra. Olivia Zamora por todo su apoyo, comprensión y por ser un ejemplo a seguir.

# Índice

Índice.....	5
Lista de tablas .....	8
Lista de figuras .....	10
Resumen .....	12
<b>I Introducción.....</b>	<b>14</b>
<b>II Objetivos .....</b>	<b>15</b>
<b>III Marco teórico .....</b>	<b>16</b>
1. El suelo.....	16
a) Contaminación del suelo .....	16
2. Arsénico.....	17
a) Propiedades ácido-base.....	18
b) Propiedades redox .....	20
i) Toxicidad del arsénico .....	21
ii) Importancia de la especiación del arsénico .....	22
3. Distribución ambiental del arsénico .....	23
4. Fuentes de contaminación.....	25
a) Contaminación por arsénico en México.....	26
b) Normatividad por contaminación con arsénico.....	28
5. Métodos de determinación de arsénico .....	29
a) Métodos espectrofotométricos .....	29
b) Métodos espectroscópicos .....	30
c) Métodos acoplados y electroquímicos.....	31
6. Métodos de remoción y estabilización de compuestos de arsénico .....	32

a) Remediación a altas temperaturas .....	32
b) Remediación por precipitación, coprecipitación y floculación .....	33
c) Remediación por fenómenos de adsorción .....	34
<b>IV Materiales y método</b> .....	<b>37</b>
1. Área de Estudio .....	37
2. Caracterización y evaluación de la peligrosidad de los suelos .....	39
3. Desarrollo y validación de método para la especiación del arsénico en muestras de suelos .....	44
4. Evaluación de tratamientos para reducir la peligrosidad del As en suelos .....	47
<b>V. Resultados y discusión</b> .....	<b>53</b>
1. Caracterización y evaluación de peligrosidad de suelos .....	53
Evaluación de peligrosidad del As en suelo .....	57
Evaluación de peligrosidad del Cd en suelo .....	59
Evaluación de peligrosidad del Pb en suelo .....	61
2. Desarrollo y validación de método para la especiación de Arsénico .....	63
2.1 Optimización de método para determinar As (V) .....	63
2.11 Efecto de la temperatura .....	64
2.12 Cinética de reacción .....	65
2.13 Concentración de los reactivos .....	66
2.13.1 Concentración del complejante .....	66
2.13.2 Concentración de ácido ascórbico (reductor del molibdato) .....	69
2.14 Curva de calibración para la determinación de As (V) con las concentraciones de reactivos optimizadas .....	71
2.14.1 Exactitud y precisión del método .....	72
2.15 Adición de Bismuto .....	73

2.15.2	Curva de calibración para la determinación de As (V) con las concentraciones de reactivos óptimas en presencia de $\text{Bi}^{3+}$ .....	77
2.15.3	Exactitud, precisión y límite de detección (L.D.) del método .....	78
2.15.4	Recobros .....	80
3.	Evaluación de tratamientos para reducir la peligrosidad del As en suelos .....	84
3.1	Especiación del As en extractos de suelos .....	84
3.2	Tratamiento por sorción en muestra natural de mineral de hierro.....	85
3.3	Tratamiento de oxidación de As (III) y precipitación de arseniatos a pH básico con hipoclorito de sodio comercial .....	90
3.4	Tratamiento de oxidación de As (III) y precipitación de arseniatos con hipoclorito de sodio comercial y posterior sorción en muestra natural de mineral de hierro.....	95
3.5	Comparación de los tratamientos aplicados para la remediación de suelos contaminados.....	97
VI.	Conclusiones.....	99
VII	Perspectivas.....	100
VIII	Bibliografía .....	101
IX	Anexos .....	105



## Lista de tablas

<i>Tabla 1 Principales minerales del arsénico encontrados en la naturaleza (P.L. Smeldley, 2002).</i>	24
<i>Tabla 2. Cumplimiento gradual de modificación de límites permisibles de As en aguas según la modificación de la NOM-127-SSA1-1994 (NOM-127-SSA1-1994, 2000)</i>	28
<i>Tabla 3. Concentraciones totales de referencia de As y otros elementos potencialmente tóxicos (EPT's en suelos, según la NOM 147-SEMARNAT-SSA1-2004.</i>	29
<i>Tabla 4. Concentraciones de referencia de As y otros contaminantes solubles según la NOM 147-SEMARNAT-SSA1-2004.</i>	29
<i>Tabla 5 Preparación de curva de calibración para determinación de As (V)</i>	45
<i>Tabla 6 Condiciones de preparación de muestras para determinación de As (V)</i>	46
<i>Tabla 7. Concentraciones totales de elementos determinados por FRX.</i>	53
<i>Tabla 8. Concentración total de principales elementos contaminantes en las muestras de suelo.</i>	54
<i>Tabla 9. Determinación de pH, conductividad y potencial de las muestras de suelos.</i>	55
<i>Tabla 10. Determinación de la concentración de aniones mayoritarios.</i>	55
<i>Tabla 11. Determinación de la concentración de cationes mayoritarios.</i>	56
<i>Tabla 12. Concentraciones de As total y geodisponible.</i>	57
<i>Tabla 13. Concentraciones de Cd total y geodisponible.</i>	59
<i>Tabla 14. Concentraciones de Pb total y geodisponible.</i>	61
<i>Tabla 15 Análisis estadístico de la curva de calibración para determinación de As (V) con espera de 4 h</i>	71
<i>Tabla 16. Análisis de exactitud en la determinación de As (V) punto bajo de la curva.</i>	72
<i>Tabla 17. Análisis de exactitud en la determinación de As (V) punto medio de la curva.</i>	72
<i>Tabla 18. Análisis de Precisión en la determinación de As (V).</i>	72
<i>Tabla 19 Análisis estadístico de la curva de calibración para determinación de As (V) en presencia de <math>Bi^{3+}</math> con espera de 10 minutos.</i>	77

<b>Tabla 20</b>	<b>Análisis de exactitud en la determinación de As (V) con <math>Bi^{3+}</math> punto bajo de la curva</b>	<b>78</b>
<b>Tabla 21.</b>	<b>Análisis de exactitud en la determinación de As (V) con <math>Bi^{3+}</math> punto medio de la curva.</b>	<b>78</b>
<b>Tabla 22.</b>	<b>Análisis de exactitud en la determinación de As (V) con <math>Bi^{3+}</math> punto alto de la curva.</b>	<b>78</b>
<b>Tabla 23</b>	<b>Análisis de Precisión en la determinación de As (V) con <math>Bi^{3+}</math>.</b>	<b>79</b>
<b>Tabla 24.</b>	<b>Determinación del límite de detección para el método en presencia de <math>Bi^{3+}</math>.</b>	<b>79</b>
<b>Tabla 25.</b>	<b>Recobros método de determinación As (V) con <math>Bi^{3+}</math>.</b>	<b>80</b>
<b>Tabla 26.</b>	<b>Especiación de As geodisponible.</b>	<b>84</b>
<b>Tabla 27</b>	<b>Determinación de pH, conductividad y potencial de muestra a evaluar.</b>	<b>85</b>
<b>Tabla 28</b>	<b>Análisis elemental de muestra natural de mineral de hierro.</b>	<b>86</b>
<b>Tabla 29</b>	<b>Análisis de iones mayoritarios presentes en la muestra natural de mineral de hierro</b>	<b>86</b>
<b>Tabla 30.</b>	<b>Análisis de difracción de rayos X de muestra a evaluar.</b>	<b>87</b>
<b>Tabla 31.</b>	<b>Análisis de As retenido por sorción en la muestra a evaluar.</b>	<b>87</b>
<b>Tabla 32.</b>	<b>Puntos isoeléctricos y de carga cero de la goethita, hematita y magnetita.</b>	<b>89</b>
<b>Tabla 33.</b>	<b>Análisis de As después de tratamiento de oxidación con <math>NaClO</math>.</b>	<b>90</b>
<b>Tabla 34</b>	<b>Análisis de Cd geodisponible antes y después del proceso de oxidación con <math>NaClO</math></b>	<b>93</b>
<b>Tabla 35</b>	<b>Análisis de Pb geodisponible antes y después del proceso de oxidación con <math>NaClO</math></b>	<b>94</b>
<b>Tabla 36</b>	<b>Análisis de As retenido por sorción en muestra a evaluar, después de pretratamiento de oxidación</b>	<b>95</b>
<b>Tabla 37.</b>	<b>Eficiencia de los tratamientos para la remoción de As.</b>	<b>97</b>

## Lista de figuras

<b>Fig. 1 Diagrama de predominio de especies del As (III) en función del pH</b> .....	19
<b>Fig. 2 Diagrama de predominio de especies del As (V) en función del pH</b> .....	19
<b>Fig. 3 Diagrama de Pourbaix para el arsénico en condiciones normales de presión y temperatura (Ngai, 2002).</b> .....	20
<b>Fig. 4 Regiones afectadas por contaminación con arsénico (P.L. Smeldley, 2002).</b> .....	26
<b>Fig. 5. Variación de la sorción de As (III) (a) y As (V) (b) con respecto al pH y predominio de las diferentes especies del arsénico en disolución con una concentración total de As de <math>2 \times 10^{-5} \text{ mol/dm}^3</math>. ( Giménez J. et al, 2007)</b> .....	36
<b>Fig. 6 Concentración de As total.</b> .....	58
<b>Fig. 7 Concentración de As geodisponible.</b> .....	58
<b>Fig. 8 Concentración total de Cd</b> .....	59
<b>Fig. 9 Concentración de Cd geodisponible.</b> .....	60
<b>Fig. 10 Concentración de Pb total y bioaccesible</b> .....	61
<b>Fig. 11 Concentraciones de Pb geodisponible</b> .....	62
<b>Fig. 12 Reacción de formación de complejos del As (V) con molibdato (formación de heteropoliácidos de molibdeno.)</b> .....	63
<b>Fig. 13 Curva de calibración para la determinación de As (V) a 55°C por 1 h a 845 nm</b> ....	64
<b>Fig. 14 Curva de calibración para la determinación de As (V) a temperatura ambiente por 3 h a 845 nm</b> .....	64
<b>Fig. 15 Curva de calibración para la determinación de As (V) a temperatura ambiente por 14 h a 845 nm</b> .....	65
<b>Fig. 16 Cinética de reacción de complejación de As (V) a temperatura ambiente</b> .....	66
<b>Fig. 17 Cinética de reacción de complejación de As (V) a diferentes concentraciones de <math>\text{MoO}_4</math></b> .....	67
<b>Fig. 18 Cinética de coloración de los blancos de reactivos a diferentes concentraciones de <math>\text{MoO}_4</math></b> .....	68
<b>Fig. 19. Cinética de reacción de complejación a diferentes concentraciones de ácido ascórbico</b> .....	69
<b>Fig. 20 Cinética de coloración del blanco de reactivos a diferentes concentraciones de ácido ascórbico</b> .....	70

<b>Fig. 21 Curva de calibración para la determinación de As (V) con las concentraciones de reactivos optimizadas.</b> .....	71
<b>Fig. 22 Espectro de absorción de complejo de bismuto arsenomolibdato.</b> .....	74
<b>Fig. 23 Cinética de complejación con adición de 18 mg/L de Bi<sup>3+</sup> a pH=1.5.</b> .....	74
<b>Fig. 24 Intervalo lineal con adición de bismuto a pH=1.5 con espera de 40 min.</b> .....	75
<b>Fig. 25 Cinética de reacción del complejo con adición de bismuto a pH= 0.8.</b> .....	76
<b>Fig. 26 Curva de calibración para la determinación de As (V) en presencia de Bi<sup>3+</sup> con espera de 10 minutos.</b> .....	77
<b>Fig. 27 Espectro de absorción de complejo de bismuto con arsénico y con fosfato.</b> .....	81
<b>Fig. 28 Espectro de absorción de complejo de bismuto con arsénico y con fosfato con adición de 2.3 X10<sup>-3</sup> M de ácido cítrico.</b> .....	82
<b>Fig. 29. Espectro de absorción de complejo de bismuto con arsénico, con fosfato y con mezcla de ambos en proporción 1:1 con adición de 2.3 X10<sup>-3</sup> M de ácido cítrico.</b> .....	83
<b>Fig. 30 Concentración de As total, geodisponible, As (V) y As (III).</b> .....	85
<b>Fig. 31 Especiación del As retenido por sorción.</b> .....	88
<b>Fig. 32 Especiación de As después de la oxidación con NaClO.</b> .....	91
<b>Fig. 33 Especies del As presentes después de la oxidación con NaClO</b> .....	91
<b>Fig. 34 Precipitación del As en medio básico con NaClO</b> .....	92
<b>Fig. 35 % Cd removido por precipitación en medio básico con NaClO</b> .....	93
<b>Fig. 36 As removido después de la oxidación-sorción.</b> .....	96
<b>Fig. 37 Eficiencia de los tratamientos para remoción de As</b> .....	97

## Resumen

Desde hace tiempo la región central de San Luis Potosí ha sido una región de intenso desarrollo metalúrgico, asociado a esto se encuentra un alto índice de contaminación del suelo principalmente con As, Cd y Pb, los cuales representan un peligro inminente para el medio ambiente y para las comunidades cercanas a las áreas de explotación minero-metalúrgico. El As ha llegado a ser el contaminante más difícil de tratar debido a que su movilidad depende en gran manera del estado de oxidación en el que se encuentre, ya sea como As (III) y As (V). El As (III) es el más móvil y a su vez el más tóxico, por tanto es necesario la especiación del As geodisponible en el suelo de esta región.

A fin de determinar la peligrosidad ambiental de los suelos del área de estudio se caracterizó la composición elemental del suelo y se encontró que el área estaba contaminada principalmente con As, Pb y Cd, a fin de evaluar la peligrosidad de estos suelos se siguieron los criterios de determinación de geodisponibilidad de elementos potencialmente tóxicos, establecidos en la NOM 147- SEMARNAT-SSA-2004 y se encontró que el As, Pb y el Cd presentaban una alta geodisponibilidad, siendo el As el contaminante más geodisponible, por lo cual se fue necesario establecer un método para la especiación del As.

Para llevar a cabo la especiación del As en los lixiviados de suelos contaminados se eligió para la determinación de As (V) un método espectrofotométrico por ser sencillo, rápido y de bajo costo, basado en las reacciones de complejación del As (V) con el azul de molibdeno, para lo cual se analizaron las diferentes variables que podían interferir y se innovó mediante la adición de  $\text{Bi}^{3+}$  como catalizador de la reacción y el uso del ácido ascórbico como reductor, obteniéndose un intervalo lineal de 0.5 a 6.5 mg/L, un límite de detección de 0.3 mg/L y valores de recobro entre el 95.1 y 99% para muestras de lixiviados de suelos.

La concentración de As (III) se determinó por diferencia entre la concentración de As total, la cual fue determinada por medio de espectrometría de emisión atómica con plasma acoplado inductivamente (ICP-OES) y la concentración de As (V) determinada espectrofotométricamente, obteniendo un buen resultado.

Para la reducción de la geodisponibilidad del As proveniente del suelo, se buscaron 3 alternativas de solución que disminuyeran la movilidad del As, la primera basada en la sorción del As geodisponible en una muestra natural rica en goethita, hematita y magnetita, obteniendo eficiencias de un 12.5 a un 67.3% , la segunda basada en la oxidación del As (III) a As (V) y un aumento de pH para propiciar la precipitación de arseniatos a pH básico mediante el uso de NaClO comercial, obteniendo eficiencias de remoción de As de un 10.4% a un 59.5% y la tercera basada en la oxidación, precipitación de arseniatos y posterior sorción en una muestra natural en medio básico, obteniéndose así una eficiencia del tratamiento de un 25.1 a un 65.1 %

## I Introducción

El As es uno de los elementos más tóxicos que pueden estar presentes los suelos afectados por la actividad minero-metalúrgica.

La toxicidad y la movilidad de este contaminante depende de su estado de oxidación, por lo que muchos autores han reportado que el As (III) es mucho más tóxico y móvil que el As (V) (Litter et al., 2009). El As es un elemento particular entre los elementos traza por su sensibilidad a moverse en los valores de pH típicos de las aguas subterráneas (pH 6.5–8.5). En términos generales, bajo condiciones oxidantes (aeróbicas), el As (V) predomina sobre el As (III). El ácido arsénico sólo predomina a valores de pH extremadamente bajos ( $\text{pH} < 2$ ), situación poco común en aguas naturales. Se encuentra fundamentalmente como  $\text{H}_2\text{AsO}_4^-$  a valores de pH menores que 6.9, mientras que, a valores más altos, la especie dominante es  $\text{HAsO}_4^{2-}$ . En condiciones de extrema basicidad, la especie dominante será  $\text{AsO}_4^{3-}$ . El ácido arsenioso  $\text{H}_3\text{AsO}_3$  predomina a bajo pH y condiciones reducidas suaves, pero se transforma en  $\text{H}_2\text{AsO}_3^-$  medida que aumenta el pH. En condiciones reductoras, a pH inferior a 9.2, predominará la especie neutra. Sólo cuando el pH es mayor a 12 puede estar presente la especie  $\text{HAsO}_3^{2-}$ , por lo cual no se encontrará esta especie en condiciones naturales (Brookins, D., 1988) de tal manera que para valorar objetivamente la problemática ambiental asociada al arsénico, en suelos contaminados, es necesario identificar y cuantificar las especies de As presentes, con el fin de proponer alternativas para su manejo y control.

En este proyecto de tesis se pretende evaluar y desarrollar un método adecuado que permita la cuantificación del As (V) mediante la formación de complejos con molibdato en medio ácido usando como catalizador de la reacción  $\text{Bi}^{3+}$ , en muestras de suelos contaminados que representan un riesgo para el medio ambiente; y por diferencia con el As total contenido (digestión y análisis por ICP-OES) cuantificar la presencia de As (III). Así mismo, el proyecto contempla evaluar las alternativas para la disminución de la peligrosidad del arsénico mediante procesos de oxidación del As (III) a As (V) y sorción en minerales de hierro (hematita magnetita y goethita de una mina de Fe de México) y

la posible precipitación con los cationes presentes de manera natural en los suelos evaluados.

## **II Objetivos**

Objetivos generales:

- Caracterizar químicamente suelos afectados por actividades metalúrgicas.
- Identificar y cuantificar las especies de arsénico en los suelos contaminados.
- Evaluar diferentes métodos de retención de arsénico para disminuir el riesgo ambiental en los suelos evaluados.

Objetivos particulares:

- Desarrollar un método que permita cuantificar el As total, As (III) y As (V).
- Valorar el papel de la sorción del As en minerales de Fe naturales, en la remediación de los suelos de estudio.
- Valora el papel de la oxidación y precipitación del As en la remediación de los suelos de estudio.



### **III Marco teórico**

#### **1. El suelo**

El término suelo ha sido definido de diferentes maneras: el geólogo define al suelo como el material resultante de la descomposición y desintegración de la roca por el ataque de los agentes atmosféricos; el agrónomo, según G.P. Tschebotarioff, define al suelo como la delgada parte superior del manto de rocas en que penetran las raíces de las plantas y de donde éstas toman el agua y las demás sustancias necesarias para su existencia; algunos ingenieros civiles definen el suelo como el conjunto de partículas minerales, producto de la desintegración mecánica o de la descomposición química de rocas preexistentes (Crespo Villalaz, 2004).

##### **a) Contaminación del suelo**

En el suelo, el tiempo de residencia de los contaminantes suele ser alto y generalmente los contaminantes tanto del aire como del agua llegan a él. El daño a los organismos con frecuencia es de medio a alto; considerándolo medio para los animales y alto para las planta, y la uniformidad de la dispersión es de baja a muy baja ya que a menudo la contaminación es puntual. El suelo puede ser considerado como un gran reactor natural en el cual pueden ser “mineralizados” los compuestos orgánicos y precipitados y/o adsorbidos otros contaminantes. Los metales pesados en los suelos interactúan con las arcillas, los oxi-hidróxidos, la materia orgánica (polisacáridos, carbohidratos, aminoácidos, ácidos húmicos, ácidos fúlvicos, etc. ), carbonatos, sulfatos y demás, con los que se presentan procesos de adsorción, sustitución isomórfica, quelación, precipitación, oxidación, reducción, etc., que dependiendo de las propiedades particulares del suelo, pueden ser benéficos, dañinos o no presentar efecto. En condiciones normales, la mayoría de los compuestos de los metales potencialmente tóxicos se encuentran en cantidades fijadas por consideraciones de orden geológico y en formas químicas muy insolubles, por lo tanto, no representan un peligro para la biota. No obstante, como consecuencia de las diversas actividades humanas, principalmente la industrial, esta situación ha cambiado radicalmente. Se han acumulado en los suelos

diversos compuestos de estos elementos en grandes cantidades y/o en formas solubles, rompiendo el equilibrio natural y causando la contaminación de acuíferos y, en ocasiones, la introducción de estos elementos en la red trófica. Particularmente importantes en este sentido son los llamados metales pesados (Bautista Zuñiga, 1999). Los suelos contienen diversos elementos potencialmente tóxicos (EPT's) de manera natural (fuentes geogénicas), dependiendo de la composición de la roca madre del sitio y de las zonas aledañas, de donde a través del intemperismo, se liberan y pueden ser transportados por aire o agua; e inclusive pueden provenir de la actividad volcánica. Sin embargo, los suelos son el sumidero más importante de EPT's provenientes de fuentes antropogénicas; los cuales se depositan principalmente en la atmósfera, ya sea que estén presentes en polvos, aerosoles y gases residuales de la industria, incineradores de basura y emisiones vehiculares. Los elementos más pesados como Pb, Cd, Zn, etc., se encuentran generalmente en los polvos, mientras que los más volátiles como el As y Se, se encuentran en gases o aerosoles (Lara Cabañas et al. , 2007).

En países como USA, Canadá, Holanda y Australia, se considera que un suelo está potencialmente contaminado, cuando las concentraciones de EPT's en los suelos evaluados, superan las denominadas "concentraciones genéricas de referencia" o los "valores de fondo" que se expresan como concentraciones totales.

En México, la SEMARNAT define a un suelo contaminado como aquel donde se encuentran presentes uno o más residuos peligrosos que pueden constituir un riesgo para el medio ambiente y la salud. Los EPT's más comunes en los residuos minero metalúrgicos de México y, por lo tanto, en los suelos afectados por esta actividad son: Pb, Cd, As, Zn, Cu, Se y Hg.

## **2. Arsénico**

El arsénico es un elemento que se encuentra ampliamente distribuido de manera natural en la superficie de la tierra (ATSDR, 2007) en un promedio de concentración de 2 mg/Kg. Puede existir en cuatro estados de valencia: -3, 0,+3 y +5. Bajo condiciones reductoras el arsenito (As (III)) es la forma dominante, el arseniato (As (V)) es

generalmente estable en ambientes oxidados, el arsénico elemental es insoluble al agua, sin embargo sus sales muestran un amplio rango de solubilidades dependiendo del pH y de la fuerza iónica.

Los niveles de As en el ambiente son variables, ya que es un elemento con muy alta movilidad y capacidad de transformación, pudiendo sorberse o desorberse de partículas, cambiar de estado de oxidación al reaccionar con oxígeno u otras moléculas del aire, del agua o del suelo o por acción de microorganismos (P.L. Smeldley, 2002). La presencia de elevados niveles de As en agua está directamente relacionada con su liberación desde la fase sólida, con fenómenos de transporte y de transferencia a otros medios y a procesos de dilución por mezcla.

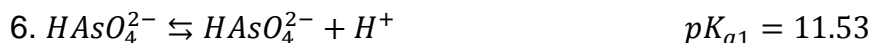
#### a) Propiedades ácido-base

Dependiendo del pH, las formas del arsénico (III) y el arsénico (V) y sus equilibrios en disolución acuosa, son las siguientes:

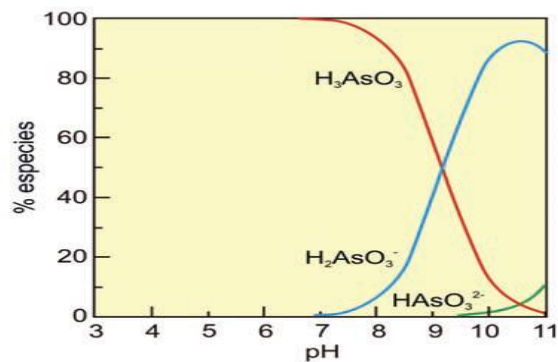
Para el arsénico (III):



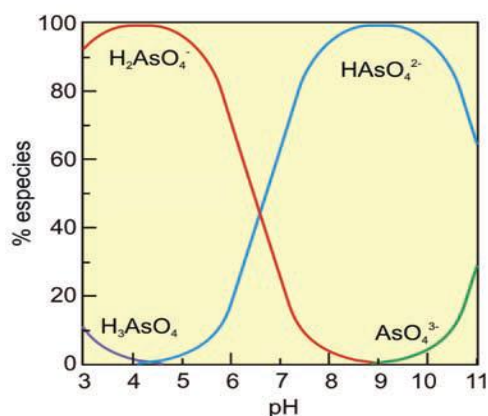
Para el arsénico (V)



Por tanto, los diagramas de predominio de especies en función del pH para las diferentes formas del arsénico, son las siguientes:



**Fig. 1 Diagrama de predominio de especies del As (III) en función del pH**



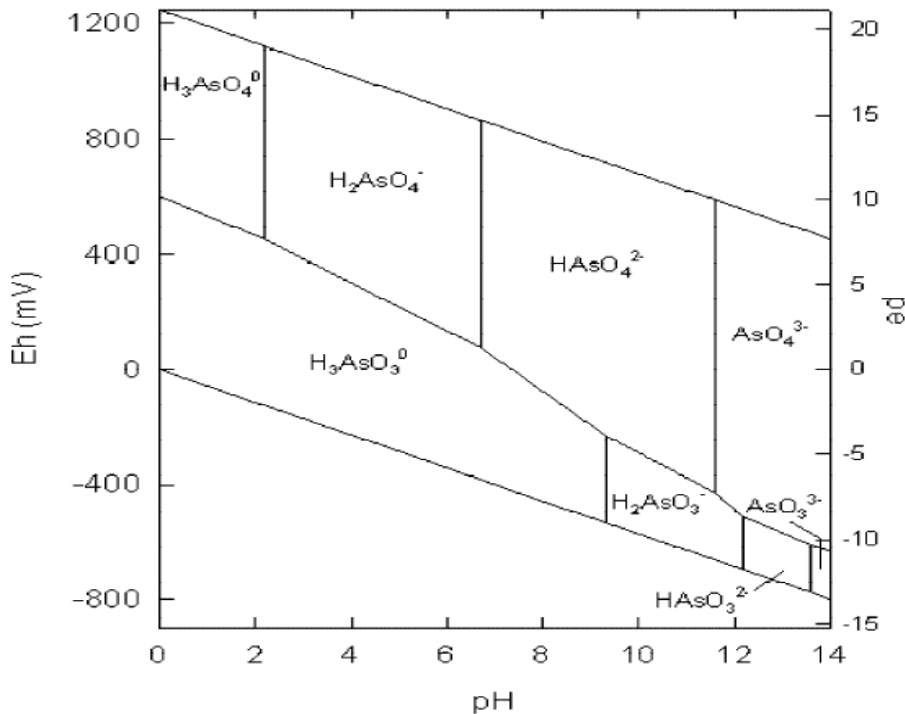
**Fig. 2 Diagrama de predominio de especies del As (V) en función del pH**

El As es un elemento particular entre los elementos traza por su sensibilidad a movilizarse en los valores de pH típicos de las aguas subterráneas (pH 6,5–8,5). En términos generales, bajo condiciones oxidantes (aeróbicas), el As (V) predomina sobre el As (III). El ácido arsénico sólo predomina a valores de pH extremadamente bajos (pH < 2), situación poco común en aguas naturales. Se encuentra fundamentalmente como  $H_2AsO_4^-$  valores de pH menores que 6,9, mientras que, a valores de pH más alto, la especie dominante es  $HAsO_4^{2-}$ . En condiciones de extrema basicidad, la especie dominante será  $AsO_4^{3-}$ . El ácido arsenioso aparece a bajo pH y condiciones reducidas suaves, pero se transforma en  $H_2AsO_3^-$  a medida que aumenta el pH. En condiciones reductoras, a pH inferior a 9,2, predominará la especie neutra. Sólo cuando el pH

excede 12 puede estar presente la especie  $HAsO_3^{2-}$  por lo cual no se encontrará esta especie en condiciones naturales (Brookins, D., 1988).

### b) Propiedades redox

Si se combina el diagrama de predominio de especies en función del pH, con el cambio en la energía de Gibbs de las reacciones de oxidación /reducción entre el arsénico (III) y arsénico (V), es posible construir un diagrama de Eh vs pH (diagrama de Pourbaix), en el cual se muestra exactamente la especiación y los estados de oxidación en un determinado pH y potencial redox.



**Fig. 3 Diagrama de Pourbaix para el arsénico en condiciones normales de presión y temperatura** (Ngai, 2002).

Según el diagrama presentado en la Fig. 3 es posible observar que en condiciones reductoras predomina en As (III) como  $H_3AsO_3$  en un amplio intervalo de pH que va desde 0 a 9.2, mientras que en condiciones oxidantes predomina el As (V), por otro

lado se observa que a pH's básicos predominan las formas del As (V) en un amplio intervalo de Eh.

### **i) Toxicidad del arsénico**

Se sabe que la exposición crónica al arsénico inorgánico está asociada con efectos adversos a la salud en varios de los sistemas del cuerpo, pero el más conocido son lesiones en la piel (llagas, hiperpigmentación y otras lesiones), además de que incrementa el riesgo de cáncer de pulmón o de piel.

Otros efectos de la exposición crónica al arsénico que ha sido reportada en adultos, incluye daño y fallas renales, anemia, baja presión en la sangre y ataques, y los síntomas de un sistema nervioso central son parecidos a dolores de cabeza, debilidad y delirios, también se ha asociado tanto en niños como en adultos con efectos adversos en el hígado y en el aparato respiratorio, incluyendo la irritación de las membranas mucosas.

Una exposición aguda (14 días o menos) de adultos y niños da como resultado efectos gastrointestinales como náuseas, vómito, dolor abdominal y diarrea; y efectos neurológicos en el sistema nervioso central como mareos y dolores de cabeza. Una exposición de aproximadamente 20-600µg/día ha resultado mortal. Se ha reportado un caso de muerte en un niño expuesto a aproximadamente 3430 mg de arsénico (M.I Litter et al., 2009)

Estudios en animales han reportado efectos teratogénicos de especies de arsénico tanto de tipo arseniato como arsenito, solos o cuando se combinan con otros factores de estrés durante el desarrollo fetal. Efectos teratogénicos incluyendo paladar hendido, huesos quebradizos y defectos neurológicos, así como un incremento de la incidencia de cáncer de pulmón y estómago.

Los valores de referencia de toxicidad del arsénico inorgánico según la EPA, son los siguientes:

- Oral/Ingerido

- Dosis de referencia para exposición oral crónica: 0.0003 mg/Kg-día basado en hiperpigmentación, queratosis y complicaciones vasculares en adultos.
  - Factor dependiente de cáncer oral: 1.5 mg/Kg-día, basado en cáncer de piel en adultos por agua potable.
  - Nivel contaminante máximo para agua potable: 0.010 mg/L (10 ppb) de arsénico total, basado en los efectos potenciales a la salud de piel dañada y problemas circulatorios.
  - Agencia para sustancias tóxicas y registro de enfermedades (ATSDR) Nivel mínimo de peligro: 0.0003 mg/Kg-día basado en efectos dermatológicos y 0.005 mg/Kg-día basado en efectos gastrointestinales.
- Inhalación
    - Riesgo carcinogénico de inhalación: 0.0043  $\mu\text{g}/\text{m}^3$  basado en cáncer de pulmón en adultos. (EPA, 2007).

## ii) Importancia de la especiación del arsénico

La especiación del arsénico en materiales ambientales es de interés debido a los diferentes niveles de toxicidad exhibidos por las distintas especies. Con relación a este aspecto, el arsenito es la forma inorgánica más tóxica, 10 veces más que el arseniato. La toxicidad de especies metiladas de As (III) y As (V) es variada sin embargo son virtualmente no tóxicas. (Kumaresan, M. y Riyazuddin, P., 2001).

El arsénico (III) y (V) se comportan de manera diferente en envenenamiento agudo. El arsénico (III) inactiva los grupos sulfhidrilo contenidos en las enzimas necesarias para las funciones apropiadas del cuerpo, por otro lado, el arsénico (V) provoca su efecto tóxico mediante la imitación del fosfato e interfiriendo con la producción de ATP en la mitocondria.

Un envenenamiento agudo tiene una tasa de mortalidad de 50-75% y la muerte ocurre en 48 horas. La dosis letal varía con respecto a la forma del arsénico, pero 0.2-0.3 g de trióxido de arsénico es letal en humanos adultos. Se han reportado valores de  $DL_{50}$  en ratas de 110 mg/Kg de As (V) mientras que para el As (III) es de 15 a 110 mg/Kg.

El As (III) es el más móvil y a su vez el más tóxico. Los potenciales redox y el pH son los factores más importantes que controlan la especiación y ocasionan la elevada movilidad del elemento y la profunda variación en la concentración en los distintos cuerpos de agua (subterráneas, lagos, mar, aguas profundas, ríos, etc.) aunque la termodinámica predice que las concentraciones de As (V) deberían de superar a las de As (III), salvo en condiciones fuertemente reductoras, en aguas naturales existe un importante desequilibrio que hace variar la relación As (V)/ As (III) (M.I Litter et al. , 2009).

### **3. Distribución ambiental del arsénico**

El contenido de As en suelos es, por lo general, entre 5 y 10 mg/Kg (Bundschuh, A. Pérez Carrera, M.I. Litter, 2008), y es el principal constituyente de más de 200 especies minerales, de las cuales cerca del 60% son arseniatos, 20% son sulfuros y sales con azufre y el restante 20% incluyen arsenitos, arseniuros, óxidos y arsénico elemental. El mineral más común del arsénico es la arsenopirita ( $FeAsS$ ), también se encuentra asociado a muchos tipos de depósitos minerales, especialmente aquellos incluidos en mineralización de sulfuros. La habilidad del arsénico para unirse con sulfuros significa que tiende a encontrarse asociado con los depósitos minerales de sulfuros, ya sea como minerales de As o como trazas de un constituyente menor de otros minerales sulfurados. Esto conduce a elevados niveles en suelos en muchas áreas mineralizadas donde las concentraciones de arsénico pueden estar en un rango de unos pocos miligramos a  $> 100$  mg/Kg.



**Tabla 1 Principales minerales del arsénico encontrados en la naturaleza** (P.L. Smeldley, 2002).

<b>Mineral</b>	<b>Composición</b>	<b>Ocurrencia</b>
Arsénico nativo	As	veta hidrotermal
Nicolita	NiAs	filones y noritas
Rejalgar	AsS	frecuentemente asociado a oropimente, arcillas y calizas, también en depósitos de aguas termales
Oropimente	As <sub>2</sub> S <sub>3</sub>	vetas hidrotermales, aguas termales, producto de sublimación volcánica
Cobaltita	CoAsS	Depósitos a alta temperatura, rocas metamórficas
Arsenopirita	FeAsS	El mineral más abundante del As, dominante en muchas filones de minerales
Tennantita	(Cu,Fe) <sub>12</sub> As <sub>4</sub> S <sub>13</sub>	Vetas hidrotermales
Enargita	Cu <sub>3</sub> AsS <sub>4j</sub>	Vetas hidrotermales
Arsenolita	As <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Minerales secundarios formados por oxidación de la arsenopirita , arsénico nativo y otros minerales de arsénico
Claudetita	As <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Mineral secundario formado por la oxidación de realgar, arsenopirita y otros minerales de As
Escorodita	FeAsO <sub>4</sub> 2H <sub>2</sub> O	Mineral secundario
Annabergita	(Ni,Co) <sub>3</sub> (AsO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> 8H <sub>2</sub> O	Mineral secundario
Haematolita	Mg <sub>3</sub> (AsO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> 8H <sub>2</sub> O	Mineral secundario, desechos de fusión de metales
Conicalcita	CaCu(AsO <sub>4</sub> )(OH)	Mineral secundario
Farmacosiderita	Fe <sub>3</sub> (AsO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> (OH) <sub>3</sub> 5H <sub>2</sub> O	Producto de oxidación de la arsenopirita y otros minerales de arsénico

Los suelos no afectados contienen entre 0.2 y 40 mg As/Kg y 40 mg As/Kg, mientras que los suelos que han sido contaminados por actividad industrial con As pueden contener más de 550 mg As/Kg.

Aquellos suelos que están sobre depósitos minerales sulfurados pueden contener varios cientos de mg As/Kg. Los valores usualmente varían dentro del intervalo de 300-500 mg/Kg.

Las concentraciones de As en la atmósfera son usualmente bajas pero se nota un aumento por la fusión y otras operaciones industriales, combustibles fósiles y actividad volcánica. Incrementos en las concentraciones alrededor de  $10^{-5}$  - $10^{-3}$   $\mu\text{g}/\text{m}^3$ , han sido registrados en áreas no contaminadas, en el intervalo de 0.003-0.18  $\mu\text{g}/\text{m}^3$  en áreas urbanas y mucho mayores que 1  $\mu\text{g}/\text{m}^3$  cerca de plantas industriales (P.L. Smeldley, 2002).

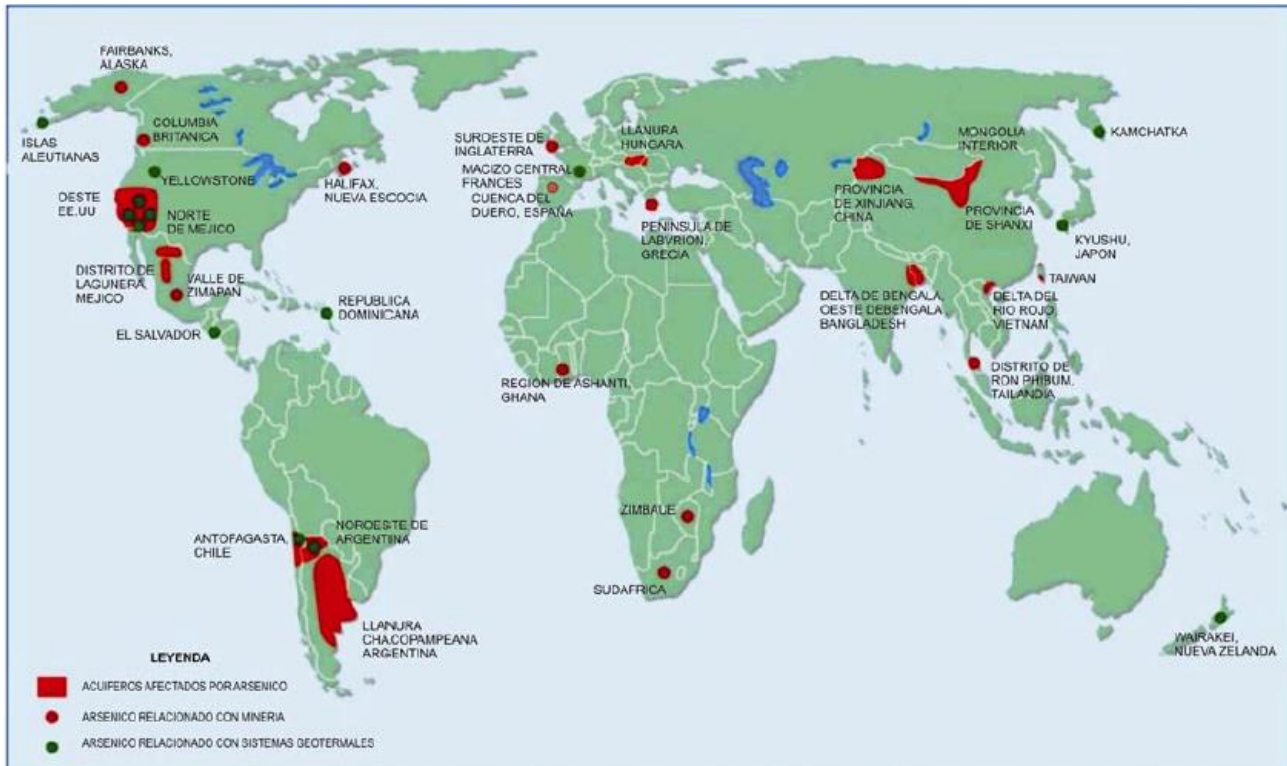
#### 4. Fuentes de contaminación

La oxidación de los sulfuros en depósitos minerales y en las minas produce drenaje rico en arsénico que resulta en un daño al medio ambiente, al mismo tiempo, el intemperismo de los sulfuros en los minerales tiene importantes aplicaciones en la exploración para obtener valores metálicos. El arsénico puede ser usado como un elemento guía en la búsqueda de oro y otros metales como: cobre, plata, zinc, antimonio, bismuto y platino.

Bajo condiciones oxidantes, el arsénico tiende a ser más soluble en agua que el oro y muchos otros metales, por tanto el arsénico puede movilizarse y acumularse en suelos, sedimentos, agua, vegetación circundante.

El problema ocasionado por el arsénico es de carácter mundial: se han reportado elevadas concentraciones de arsénico en las aguas subterráneas de Nueva Escocia, Canadá, producto del intemperismo en pilas de los desechos mineros (jales) que contienen arsenopirita. En el oeste de los Estados Unidos es común encontrar altas concentraciones de arsénico en las aguas subterráneas, asociadas con áreas de actividad geotérmica y minera. La presencia de arsénico en el agua constituye también un problema en Chile, Argentina, Taiwán, China y Tailandia, al igual que en zonas de Asia como la zona de Bengala de la India. (WHO, 2001).

Algunas de las regiones en las que afectados por contaminación con arsénico son las siguientes:

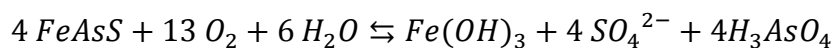


**Fig. 4 Regiones afectadas por contaminación con arsénico (P.L. Smeldley, 2002).**

### a) Contaminación por arsénico en México

En México algunos de los lugares afectados por la contaminación por arsénico, son los siguientes:

1. El distrito minero de Zimapán, el cual que se caracteriza por la abundante presencia de cuerpos mineralizados ricos en sulfuros emplazados en formaciones calcáreas fracturadas y distribuidos en un radio de unos 12 Km, alrededor del centro del poblado del Valle de Zimapán. En este lugar, ocurren en condiciones normales de temperatura y presión los procesos de oxidación de los sulfuros, principalmente la arsenopirita.



La acidez generada por las reacciones de oxidación de los sulfuros, es controlada por la abundante presencia de rocas carbonatadas, sin embargo quedan liberados en el ambiente los metales y sulfatos, provocando la presencia de altas concentraciones de arsénico y sulfatos en las aguas subterráneas del Valle de Zimapán, que es la única fuente de abastecimiento de agua potable para la población. (Martin Romero, 2000).

2. La Región lagunera (estados de Durango y Coahuila) del centro norte, se han documentado problemas en las aguas subterráneas que ha resultado en problemas de salud crónicos. Se han encontrado concentraciones de As en el rango de 8 a 624  $\mu\text{g L}^{-1}$  y se ha determinado un promedio de concentración de 404  $\mu\text{g L}^{-1}$  en el pueblo de Santa Ana. (Del Razo, L. M., Arellano, M. A. & Cebrián, M. E. , 1990).
3. El estado de Sonora también se han identificado altas concentraciones de As en aguas subterráneas en el rango de 2 a 305  $\mu\text{g L}^{-1}$  con las más altas concentraciones en las aguas subterráneas de la ciudad de Hermosillo, Magdalena y Caborca. (Wyatt, C.J. et al. 1998).
4. En la región central de San Luis Potosí la exposición al arsénico está asociada a actividades mineras, y se ha estimado que la población expuesta es de 600000, las concentraciones de As en aire han sido medidas en 0.48  $\mu\text{g m}^{-3}$  (0.36-0.88  $\mu\text{g m}^{-3}$ ), y las concentraciones de arsénico en agua potable varían de 9.9 a 20.9  $\mu\text{g L}^{-1}$ . (WHO, 2004). Además se han reportado concentraciones de arsénico de hasta 22  $\text{mg L}^{-1}$  en aguas subterráneas (en este caso en una noria), pero esto es atípico y solo ocurre en las proximidades de una zona de minas. Para 1991, también se han realizado investigaciones sobre los impactos ambientales de las emisiones a la atmósfera de un complejo en la ciudad de San Luis Potosí, constituido por una fundidora de cobre y una planta de acabado de zinc, en relación a los niveles de arsénico, en las cuales se encontraron concentraciones de arsénico en aumento en el aire, suelo y polvo en las proximidades de la

fundidora en comparación con los sitios de control localizados a 25 km. Los suelos en la Colonia Morales presentaron niveles de arsénico de 117–1400 mg/Kg, por lo que las compañías mineras de cobre que causaron la contaminación de aire, suelo y agua del área, implementaron tecnologías de control de polvo y otras medidas para el control de suelos contaminados. (Díaz Barriga, F. et al. , 1993).

**b) Normatividad por contaminación con arsénico**

Para el caso del agua potable, los límites permisibles de concentración de arsénico, según la modificación de la NOM-127-SSA1-1994 realizada el 22 de noviembre de 2000, se ajustaran anualmente de conformidad con la siguiente tabla (se realiza una reducción de 0.005 mg/L):

**Tabla 2. Cumplimiento gradual de modificación de límites permisibles de As en aguas según la modificación de la NOM-127-SSA1-1994 (NOM-127-SSA1-1994, 2000)**

Limite permisible (mg/L)	Año
0.045	2001
0.040	2002
0.025	2005
0.005	2009
0.005	2013

Para el caso de suelos, las concentraciones de referencia totales de arsénico por tipo de uso de suelo y geodisponible (soluble en agua meteórica), se encuentran referidas en la NOM 147-SEMARNAT-SSA1-2004 (SEMARNAT, NOM 147-SSA1-2004, 2007).

**Tabla 3. Concentraciones totales de referencia de As y otros elementos potencialmente tóxicos (EPT's en suelos, según la NOM 147-SEMARNAT-SSA1-2004.**

Contaminante	Uso agrícola/residencial /comercial (mg/kg)	Uso industrial (mg/kg)
Arsénico	22	260
Bario	5 400	67 000
Berilio	150	1900
Cadmio	37	450
Cromo Hexavalente	280	510
Mercurio	23	310
Níquel	1 600	20 000
Plata	390	5 100
Plomo	400	800
Selenio	390	5 100
Talio	5,2	67
Vanadio	78	1000

**NOTA:**

- En caso de que se presenten diversos usos del suelo en un sitio, debe considerarse el uso que predomine.
- Cuando en los programas de ordenamiento ecológico y de desarrollo urbano no estén establecidos los usos del suelo, se usará el valor residencial.

**Tabla 4. Concentraciones de referencia de As y otros contaminantes solubles según la NOM 147-SEMARNAT-SSA1-2004.**

Contaminante	Concentración (mg/L)
Arsénico	0,500
Bario	10,000
Berilio	0,122
Cadmio	0,100
Mercurio	0,020
Níquel	1,100
Plata	0,500
Plomo	0,500
Selenio	0,100
Talio	0,020
Vanadio	0,160

## 5. Métodos de determinación de arsénico

### a) Métodos espectrofotométricos

#### **Sistema de Prueba industrial Inc. Arsenic Chek. Prueba de campo Kit 481196**

Es un método de detección de arsénico en un rango de 0 a 800 µg/L. Los resultados de la prueba son determinados por colorimetría. El color es estandarizado a 25°C con un blanco de 0 µg/L de arsénico, que se tiñe de amarillo para 5 µg/L y la intensidad del

amarillo se incrementa en 20, 50, 100, 200 y 500 µg/L. No presenta interferencias con hierro o sulfatos.

El método se basa en la reducción del arsénico a arsina ( $\text{AsH}_3$ ) mediante la adición de polvo de zinc, para después formar un complejo con bromuro de mercurio ( $\text{AsH}_2\text{HgBr}$ ) que aparece con un cambio de color de blanco a amarillo o a café a altas concentraciones, mayores a 500 µg/L. Este método posee un límite de detección de 100 µg/L de As.

### **Métodos espectrofotométricos UV-Vis**

Es un método simple y económico basado en las reacciones que involucran selectivamente As (III) y As (V), existen 2 variantes: uno es siguiendo el método de Gutzeit, generando arsina por reducción del As con adición de zinc para lograr su complejación con dietilditiocarbamato de plata o en papel impregnado con bromuro de mercurio, el cual presenta un límite de detección efectivo de 100 µg/L, mientras que el otro es un método propuesto por Johnson y Pilson que se basa en la formación de un complejo con molibdato reducido con ácido ascórbico en medio ácido el cual absorbe a 880 nm. Obteniendo límites de detección de 1 µg/L, este último puede utilizarse para la determinación de As (V) y por tanto es posible llevar a cabo la especiación del As por este método.

#### **b) Métodos espectroscópicos**

Estas técnicas exigen un tratamiento previo de la muestra, si es acuosa, puede ser necesaria su acidificación y si es sólida, es necesario llevar a cabo un pretratamiento de digestión ácida, acompañado de diluciones, también es muy necesario llevar a cabo una filtración del lixiviado adecuada para evitar dañar el equipo.

**Espectrometría de Absorción Atómica con horno de grafito (AAS-GF).** Es un método rápido y de una alta sensibilidad, necesitando tan sólo volúmenes de muestra del orden de microlitros; el límite de detección se encuentra en torno a 1-5 µg/L y el máximo se encuentra en 200 µg/L.

**Absorción atómica-generación de hidruros (AA-HG).** Es una metodología sencilla que requiere de instrumentación relativamente económica y muy versátil, con un excelente poder de detección para arsénico total e inorgánico. El límite de detección para este método es de 0.10 µg/L.

**Espectroscopia de emisión-plasma inductivo de argón (ICP-OES).** Técnica que requiere equipamiento costoso y analistas entrenados, pero con muy buenos límites de detección de 0.010 µg/L de As y un amplio ámbito lineal dinámico, lo que permite analizar rangos de concentración variables de arsénico.

**Métodos de espectroscopia con rayos X:** se usa para registrar in situ datos primarios sobre el entorno químico del átomo de As, entre ellos se encuentra la fluorescencia de Rayos X, que permite llevar a cabo la cuantificación del arsénico dentro de una matriz sólida, este método posee un límite de detección de 4.5 mg/ Kg de As, también se encuentra la difracción de rayos X que permite identificar el entorno del átomo de As de manera precisa, determinando así la forma mineral en la que se encuentra, este es un método mayormente cualitativo.

### c) Métodos acoplados y electroquímicos

**Técnicas acopladas.** El acoplamiento de técnicas separativas de detección específica, entre ellas la cromatografía de líquidos de alta resolución (**HPLC**), hacen posible la determinación de especies arsenicales tanto orgánicas como inorgánicas. Para estudios de especiación, un sistema de HPLC acoplado con AAH-GH, puede alcanzar límites de detección de hasta 0.2 µg/L.

**Técnicas electroquímicas.** Usan un equipamiento económico y sencillo con límites de detección adecuados, entre las técnicas utilizadas se encuentran la polarografía y la voltamperometría de redisolución que alcanza a especiar As (III) y As (V) con un límite de detección de 100 ppt. (797 VA Computrace, Metrohm).



## **6. Métodos de remoción y estabilización de compuestos de arsénico**

Para estabilizar ambientalmente compuestos de As o residuos que contengan arsénico, los productos estables deben satisfacer los criterios establecidos en el Test TCL 1311 de la EPA que consiste en un procedimiento de lixiviación ligeramente ácido, a una temperatura y tiempo dados en un equipo estandarizado. El límite de As lixiviado no debe exceder los 5 mg/L para considerar el producto estable y no peligroso (EPA, 1992). En México, la legislación establece que un suelo requiere acciones de remediación cuando las concentraciones iniciales totales de As sean mayores a las específicas totales (concentraciones de referencia, determinadas por la concentración habitual existente en los alrededores del lugar geográfico en estudio). En un área contaminada, la remediación tiene como objeto eliminar o reducir la concentración de los contaminantes (arsénico), o el control de los mismos dentro de parámetros que no pongan en riesgo la salud y el medio ambiente, lo cual se puede llevar a cabo a través de:

- disminuir las concentraciones de los contaminantes de manera permanente,
- disminuir la bioaccesibilidad y/o solubilidad de los contaminantes,
- evitar la dispersión de los contaminantes en el ambiente y
- el establecimiento de controles institucionales (SEMARNAT, 2007).

Algunos métodos utilizados para la remediación de residuos y efluentes con As, son los siguientes:

### **a) Remediación a altas temperaturas**

Estabilización del arsénico por vitrificado de residuos. La vitrificación implica la fundición y fusión de materias a temperaturas normalmente en exceso de los 1600°C, seguida por el rápido enfriamiento a una forma amorfa y no cristalina, es posible realizar conglomerados con los residuos en presencia de 20% de bentonina y 12 % de humedad en combinación de carbonatos de calcio y magnesio y bórax (Morales Martinez y Picaso Martinez, 2005).

Procedimiento de estabilización de arsénico por conversión de arseniatos férricos amorfos inestables en escorodita mediante una conversión térmica (Patente chilena N° 2620/2001).

**b) Remediación por precipitación, coprecipitación y floculación**

La inmovilización del arsénico mediante la precipitación de escorodita  $\text{FeAsO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ , es un método desarrollado en la universidad de McGill para la inmovilización de efluentes metalúrgicos y polvos mediante precipitación de escorodita bajo una atmósfera de presión controlada a 90 °C (Filippou D y P. Demopoulos G., 1997) . El arseniato férrico cristalino “escorodita” ( $\text{FeAsO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ) es el transportador alternativo que ha sido propuesto como un compuesto adecuado para la eliminación de arsénico debido a su baja solubilidad (típicamente menos que 1 mg/L de arsénico a pH 5) y su contenido alto (25-30 % peso) de arsénico. Otra forma de producir escorodita es hidrotérmicamente en una autoclave a temperaturas de 150°C o más altas. Sin embargo, el uso de autoclaves es inversión de mucho capital, y, por consiguiente, el proceso puede ponerse económicamente atractivo únicamente si la estabilización de arsénico puede ser manejada concurrentemente con el procesamiento de un concentrado valioso (Musayón, 2013).

Precipitación de As (V) asociado a metales como Pb (II), Zn, Cu y Ca. Se ha encontrado evidencia de procesos de atenuación natural en suelos semiáridos de pH neutro a alcalino contaminados con residuos de procesado minero, sugiriendo que su precipitación como arseniatos sólidos altamente insolubles es responsable de la inmovilización (Gutierrez Ruiz M et al., 2005).

Existe otro proceso propuesto para tratar aguas subterráneas que contienen arsénico, utilizando un sólido que consiste en hierro mezclado con arena que al hacer pasar el agua por este sólido en condiciones abióticas, anaerobias, se produce un coprecipitado de hierro-arsénico (Patente US N° 6.132.623 y US N° 6.387.276).

Se ha patentado la remoción de As y compuestos orgánicos en el proceso de producción de agua potable o desde aguas residuales mediante el uso de partículas finas de Fe y azufre en polvo u otros compuestos de S tales como sulfuro de manganeso, seguido de una etapa de oxidación. Se reivindica que se pueden remover las siguientes sustancias tóxicas: As (arsenito y arseniato), subproductos y precursores de la desinfección del agua, Cu, Cr (VI), sulfatos y disolventes clorados incluyendo tricloroetileno (Patente US N° 6.926.878).

Se ha desarrollado un procedimiento para la remoción e insolubilización de arsénico desde efluentes acuosos con adición de cal, el cual se caracteriza por: 1) Precipitación con lechada de cal, 2) Precipitación con una solución acuosa que contiene iones de hierro, 3) Envejecimiento de la pulpa resultante, y 4) separación sólido-líquido (patente chilena 35.559 CL).

En otra invención se propone un proceso para eliminación de arsénico y/o metales pesados que forman sulfuros insolubles, de efluentes líquidos industriales con altos contenidos de arsénico y estabilización de compuestos de arsénico mediante el tratamiento con H<sub>2</sub>S obtenido por reducción biológica de azufre no metálico o compuestos inorgánicos de azufre producido in situ, precipitando sulfuros de metales pesados y arsénico en los cuales el sólido resultante es resuspendido a pH=7 y coagulada con cloruro férrico, floculada y sedimentada, filtrado y posteriormente secado. (Chile Patente n° US N° 4.146.447, 2007).

### **c) Remediación por fenómenos de adsorción**

Se ha estudiado la adsorción de As (III) en arcillas rojas enriquecidas con óxidos de hierro, usando un grupo de arcillas rojas provenientes de minas de la región de Huayacocotla, Hidalgo y Veracruz, con un enriquecimiento de Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> de aproximadamente 9%, se ha encontrado que el porcentaje de remoción de As (III) es directamente proporcional al incremento del pH y que las arcillas rojas

presentan una isoterma de adsorción de Freundlich con una naturaleza espontánea y exotérmica (Rivera Hernandez, 2011).

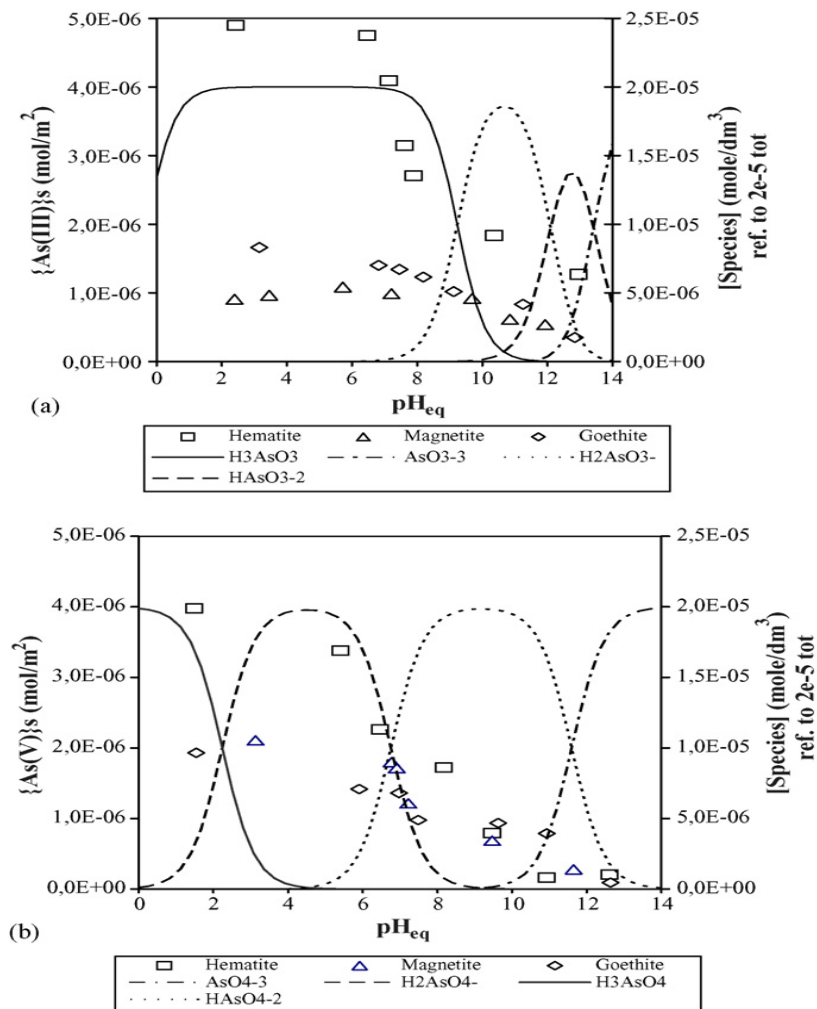
También es posible la adsorción de As (V) en una zeolita natural pretratada con óxidos de magnesio, se ha demostrado una eficiencia superior a 90 % de As (V) adsorbido en un tiempo de cinco minutos. Los resultados indican que las variables más significativas que afectan la adsorción de As (V) son la concentración inicial de As y la relación sólido/líquido (S/L). Los datos experimentales se ajustan de mejor forma a la isoterma de Freundlich, con lo que se obtiene una capacidad de adsorción de 20.17 mg/g. (Mejia zamudio, 2009).

Además se ha patentado la remoción de selenio y arsénico desde aguas industriales o aguas para producir agua potable utilizando adsorción sobre óxidos de lantano y aluminio (Patente US N° 5.603.838).

También es posible llevar a cabo la adsorción del As en alúmina activada. El arseniato se adsorbe a pH menores que el punto de carga cero (PZC) de la alúmina que ha sido reportado en el intervalo de pH de 7.6 a 8.5 con un máximo de sorción a pH=5, debido a que por debajo del PZC la alúmina se encuentra cargada positivamente y puede interaccionar fácilmente con los aniones de los arseniatos que poseen carga negativa mediante interacciones electrostáticas (Mringanka M. Gosh y Jill R. Yuan, 1987).

Es posible la adsorción de As en óxidos de hierro. Los óxidos de hierro tienen una alta afinidad para la adsorción de aniones como el arsenito y arseniato. Se ha comprobado que la magnetita posee una gran habilidad para adsorber al As (V) a pH por debajo de su PCZ (pH= 6.8). A pH altos, aproximados a pH=8, la repulsión del As (V) cargado negativamente reduce la cantidad de As (V) adsorbido. Tanto el As (III) como el As (V) han demostrado una fuerte afinidad a adsorberse en la fracción fina de la magnetita, la capacidad de adsorción máxima se ha reportado de 1532  $\mu\text{mol/g}$  de As (V) y 622.7 de As (III) (Petrova ,Tanya et al. , 2011).

También se han reportado estudios en los que se ha comprobado la efectividad de la retención del As (V) y As (III) en hematita, goethita y magnetita, en los cuales se reporta que la eficiencia de la adsorción de As depende totalmente del pH, y por tanto de las especies del As presentes en disolución, según el siguiente cuadro:



**Fig. 5. Variación de la sorción de As (III) (a) y As (V) (b) con respecto al pH y predominio de las diferentes especies del arsénico en disolución con una concentración total de As de  $2 \times 10^{-5} \text{ mol/dm}^3$ . ( Giménez J. et al, 2007)**

## IV Materiales y método

### 1. Área de Estudio

El lugar de estudio es parte de un antiguo complejo metalúrgico que se encuentra localizado al oeste de la ciudad de San Luis Potosí, el predio colinda al norte con la planta de zinc, al oeste con el anillo periférico de la ciudad de San Luis Potosí (libramiento poniente), al sur con la colonia Lomas y al este con las colonias Morales y Pirules. (Gutierrez Ruiz M. et al.,2005).

Los principales residuos generados en casi un siglo de operación industrial (1925-2010) fueron escorias vítreas y polvos (óxidos volátiles e impurezas) que no se captaban, así como los gases que se emitían a la atmósfera, principalmente SO<sub>2</sub>.

El complejo metalúrgico total ocupa una superficie de aproximadamente 400 Ha y está integrado por las áreas que ocupaban la fundición de cobre, la planta de trióxido de arsénico y la fundición de plomo que dejó de operar en 1952 y por una gran extensión de terreno libre. La planta de cobre producía cobre blíster o ampollado con una pureza del 96.5% con impurezas de As, Sb y S, mediante un proceso pirometalúrgico que utilizaba como materias primas concentrados de cobre, y de hierro, subproductos metalúrgicos del sitio y minerales cobrizos, silícicos y calizos que provenían de otras fundiciones. La planta de trióxido de arsénico producía un óxido con un 99% de pureza, a partir de polvos residuales de la fundición de cobre, y concentrados de hierro y otros subproductos, como polvos y calcinados de la tostación.

En el contexto geomorfológico, el complejo metalúrgico estudiado se ubica sobre una superficie plana con elevaciones promedio de 1900 a 1950 msnm, sobre un conglomerado del terciario que está compuesto por clastos con una variedad de tamaños que van desde los 50 cm hasta los 2 mm, cementados en una matriz de arenas finas a medias y arcillas. El conglomerado posee sectores muy intemperizados hacia la parte superior que sugiere un desarrollo muy pobre del suelo. Los cuerpos de arenisca varían desde grano grueso a fino y ocasionalmente son lodos. Sus espesores varían de 20 a 15 m hasta menos de 5 cm y su porcentaje de matriz también es variada.

Análisis granulométricos indican que la matriz de la zona intemperizada es franco-arenosa con un contenido de arcillas entre 5 y 19 %. En el área de estudio solo se observaron fracturas con una orientación dominante de noroeste-suroeste, cuyo espesor va desde unos cuantos mm hasta 15 cm, aunque la mayoría no rebasa los 10 cm.

El tipo de suelo se clasifica como “Litosol Eutricto” de poco o nulo desarrollo, que es producto de intemperismo físico de las riolitas. Las corrientes superficiales son intermitentes y de escaso desarrollo. Únicamente se ha comprobado la existencia del acuífero profundo con profundidades de los niveles piezoeléctricos de 147 a 154 m. De acuerdo con un informe de la UASLP, este acuífero profundo es de tipo confinado y semiconfinado. La composición química y la temperatura del agua extraída de los pozos que penetran parcialmente las rocas volcánicas fracturadas del acuífero profundo, indican que se deriva de un sistema de flujo regional.

La precipitación anual varía entre 360 y 404 mm y la precipitación pluvial máxima se presenta entre mayo y octubre con 36 a 70 mm, mientras que en la temporada de estiaje se reportan de 4 a 20 mm entre los meses de noviembre y marzo.

En la zona de estudio, los valores de evaporación anual son muy superiores a los valores de precipitación, por lo que del total de lluvia que cae sobre una superficie dada, la mayor parte se evapora y regresa a la atmósfera y la restante se reparte entre infiltración y escorrentía superficial. La tasa de infiltración está limitada por la permeabilidad intrínseca del material de la zona vadosa y de su grado de humedad o saturación.

La temperatura media anual reportada para el periodo 1971-200 fue de entre 17.4 y 17.6 °C. Las temperaturas más elevadas se presentan históricamente entre los meses de mayo y septiembre con valores entre 18 a 21 °C, mientras que las más bajas (13-20 °C) entre los meses de octubre y marzo.

La vegetación es muy escasa y está representada por matorral desértico, pastizal y arbustos, y debido a más de 100 años de actividad industrial, la fauna se limita a especies menores de roedores (García R. T., 2013).

## **2. Caracterización y evaluación de la peligrosidad de los suelos**

### **Muestreo**

Se seleccionaron 10 muestras con altas concentraciones de As total, provenientes de un muestreo anterior de 200 muestras de entre 1- 0.5 kg tomadas dentro del antiguo complejo metalúrgico en estudio (Ver anexo IX) .

### **Preparación de la muestra**

En el laboratorio las muestras se depositaron en charolas de plástico y se dejaron secar a temperatura ambiente.

Una vez secas, las muestras se dividieron mediante un proceso de cuarteado hasta conseguir una división representativa de la muestra original de aproximadamente 125 g.

Finalmente la muestra se tamizó por la malla #60 con apertura de 250  $\mu\text{m}$  y se embolsó en bolsas de polietileno para los análisis posteriores.

### **Análisis de contenido total de contaminantes en suelo**

Método de referencia: U.S. EPA 6200, espectrometría de Fluorescencia de Rayos X portátil, determinación en campo de concentraciones elementales en suelo y sedimento.

### **Equipo**

- Equipo portátil de FRX NITON Lt300 de Thermo.

### **Procedimiento**



La muestra embalada fue homogeneizada dentro de la bolsa de polietileno y colocada dentro del portamuestra del equipo de FRX, para posteriormente realizar la lectura de los elementos presentes por triplicado con un tiempo de lectura de 120 s por muestra, según el manual de uso del equipo portátil de FRX NITON del laboratorio de geoquímica ambiental. Al cambiar de muestra, el portamuestras se limpió cuidadosamente con una brocha suave para evitar la contaminación de las muestras posteriores y el deterioro de la lente del equipo.

### **Medición de pH**

Método de referencia: U.S. EPA 9045 C Soil and waste pH.

### **Equipo**

- Potenciómetro marca HANNA HI 98185
- Balanza analítica Adventurer Pro OHAUSE
- Agitador orbital marca Thermo

### **Material**

- Pañuelos desechables
- Recipiente de plástico con capacidad de 150 mL

### **Reactivos**

- Disoluciones buffer de pH 4.0 y 7.0
- Agua destilada

### **Procedimiento**

Antes de realizar las mediciones de pH, el equipo se calibró según el manual de operación con las disoluciones amortiguadoras de pH 4.0 y 7.0

En los recipientes de plástico se pesaron 5.0 g de muestra tamizada por malla 60 y se les agregaron 100 mL de agua desionizada (relación 1:20), posteriormente se taparon y se mantuvieron en agitación orbital por 1 hora a 180 rpm, cada muestra se preparó por duplicado y se utilizó un blanco para el control de calidad del agua destilada, al finalizar el tiempo de agitación se dejaron sedimentar por 15 minutos, se colocó el electrodo del potenciómetro en la disolución y se reportó el valor de pH después de que se estabilizó la lectura, finalmente se enjuagó el electrodo con agua destilada para evitar contaminación entre muestras y se secó con pañuelos desechables evitando frotarlo.

### **Medición de conductividad eléctrica**

Método de referencia: SSSA Book Series N° 5 parte III Glossary of Soil Science Terms. Soil Science Society of America, USA 1996.

### **Equipo**

- Conductímetro de campo marca CORNING

### **Material**

- Pañuelos desechables

### **Reactivos**

- Disoluciones buffer de pH 4.0 y 7.0
- Agua destilada

### **Procedimiento**

Antes de realizar las mediciones de pH, el equipo se calibró según el manual de operación tomando como referencia la conductividad del aire y la de una solución estándar de KCl con conductividad de 12.88 mS/cm.

Se tomaron las disoluciones preparadas para medir pH también para este ensayo, para lo cual se colocó el electrodo del conductímetro en la solución y se reportó en valor de la conductividad al estabilizarse la lectura, finalmente se enjuagó el electrodo y se secó con un pañuelo desechable.

### **Medición de potencial redox (ORP)**

#### **Equipo**

- Potenciómetro marca HANNA HI 98185

#### **Material**

- Pañuelos desechables

#### **Reactivos**

- Disoluciones buffer de pH 4.0 y 7.0
- Agua destilada

#### **Procedimiento**

Se tomaron las soluciones preparadas para medir pH también para este ensayo, para lo cual se colocó el electrodo combinado de Ag/AgCl del potenciómetro en la solución y se reportó en valor de potencial al estabilizarse la lectura, finalmente se enjuagó el electrodo y se secó con un pañuelo desechable.

### **Determinación de aniones y cationes mayoritarios**

Método de referencia: Determinación de aniones y cationes mayoritarios Metrohm.

#### **Equipo**

- Equipo de cromatografía de iones IC Basic Metrohm
- Baño de ultrasónico

## Material

- Matraces volumétricos de 50, 25 y 10 mL

## Reactivos

- Disolución estándar para aniones 10 mg/L  $F^-$ ,  $Cl^-$ ,  $NO_3^-$  y  $SO_4^{2-}$
- Disolución estándar para cationes de 15 mg/L  $Na^+$ ,  $K^+$ ,  $Mg^{2+}$  y  $Ca^{2+}$
- Disolución estándar de 10 mg/L  $NH_4^+$
- Agua desionizada

## Procedimiento

Para la determinación de cationes se preparó una fase móvil de ácido dipicolínico/ $HNO_3$  en agua desionizada desgasificada mediante un baño en ultrasonido, se purgó el sistema con la fase móvil y enseguida se acondicionó el equipo dejando correr la fase móvil a través de todo el sistema hasta alcanzar la estabilidad en el gráfico de conductividad vs tiempo, finalmente se introdujo la muestra de la disolución utilizada para la determinación de pH en el sistema y se dejó correr el cromatograma.

Para la determinación de los cationes se introdujeron cada 5 muestras los estándares de cationes y de amonio y un blanco al inicio de las determinaciones.

Para la determinación de aniones se preparó una fase móvil de  $Na_2CO_3/NaHCO_3$  en agua desionizada desgasificada mediante un baño en ultrasonido, se purgó el sistema con la fase móvil y enseguida se acondicionó el equipo dejando correr la fase móvil a través de todo el sistema hasta alcanzar la estabilidad en el gráfico de conductividad vs tiempo, finalmente se introdujo la muestra de la disolución utilizada para la determinación de pH en el sistema y se dejó correr el cromatograma.

Para la determinación de los cationes se introdujo cada 5 muestras el estándar de cationes y al inicio se introdujo un blanco.

### 3. Desarrollo y validación de método para la especiación del arsénico en muestras de suelos

#### Determinación de parámetros para eficientizar la cuantificación del As (V) mediante la formación de complejos con azul de molibdeno

##### Equipo

- Balanza analítica Adventurer Pro OHAUSE
- Potenciómetro HANNA HI 98185 pH/ORP/ISE meter
- Espectrofotómetro Génesis 20 Thermocientific
- Celdas de vidrio para espectrofotómetro
- Agitador orbital

##### Reactivos

- Agua desionizada 18 M $\Omega$ /cm
- Disolución de molibdato de amonio 4150 mg/L acidificada. (Disolución A)

- Disolución estándar de As (V) 100 mg/L ( $3.3 \times 10^{-5}$  M)
- Disolución de ácido ascórbico 2460 mg/L ( $1.4 \times 10^{-2}$  M)
- Disolución de ácido ascórbico al 1% (Disolución B)
- Disolución de Bi<sup>3+</sup> 50 mg/L acidificada y reducida (Disolución C)
- Disolución de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> al 20% (Disolución D)

##### Material

- Matraces volumétricos de 25 y 10 mL
- Pipetas volumétricas automáticas de 20- 200 $\mu$ L y 1 mL

## Procedimiento

A fin de llevar a cabo la especiación del As en las muestras, se optimizó el método para determinación de As (V) con complejos con molibdato probando el efecto de distintos parámetros en la reacción de complejación. Para lo cual se probaron distintos volúmenes de las soluciones de molibdato de amonio, ácido ascórbico y bismuto previamente preparadas.

### Preparación de curva de calibración para determinación de As (V)

- Se colocaron cada uno de los reactivos en el orden que se indica en la tabla 1 en matraces volumétricos de 10 mL.
- Se homogeneizaron y se dejaron reposar por 10 min.
- Se realizó la lectura de la absorbancia en un espectrofotómetro a la longitud de onda de 734 nm.

*Tabla 5 Preparación de curva de calibración para determinación de As (V)*

Matraz	Concentración de As(V) mg/L	Volumen de estándar de As (V) 100 mg/L (mL)	Volumen de molibdato de amonio acidificado (A) (mL)	Volumen de disolución de Bi <sup>3+</sup> (C) (mL)	Volumen de disolución H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 20% (D) (mL)	Volumen de disolución de ácido ascórbico 1% (B) (mL)	Volumen al aforo (mL)
Blanco	0.0	0.00	1.0	1.0	0.25	1.0	10.0
2	0.5	0.05	1.0	1.0	0.25	1.0	10.0
3	1.0	0.10	1.0	1.0	0.25	1.0	10.0
4	2.0	0.20	1.0	1.0	0.25	1.0	10.0
5	3.0	0.30	1.0	1.0	0.25	1.0	10.0
6	4.0	0.40	1.0	1.0	0.25	1.0	10.0
7	5.0	0.50	1.0	1.0	0.25	1.0	10.0
8	6.0	0.60	1.0	1.0	0.25	1.0	10.0
9	6.5	0.65	1.0	1.0	0.25	1.0	10.0

## Tratamiento de muestras

- Se colocaron en matraces volumétricos de 10 mL del extracto de la muestra de suelo y cada uno de los reactivos según la tabla.
- Se homogeneizó y se dejó reposar por 10 min.
- Se realizó la lectura de la absorbancia en un espectrofotómetro a la longitud de onda de 734 nm.

**Tabla 6 Condiciones de preparación de muestras para determinación de As (V)**

Matraz	Volumen de extracto (mL)	Volumen de molibdato de amonio ácido (mL)	Volumen de disolución de Bi <sup>3+</sup> (mL)	Volumen de disolución H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 20% (mL)	Volumen de disolución de ácido ascórbico 1% (mL)	Volumen al aforo (mL)
1	1.0	1.0	1.0	0.25	1.0	10.0

\*En el caso de que la absorbancia de la muestra no estuviera dentro del intervalo lineal, se realizaron las diluciones pertinentes.

## Exactitud, precisión y límite de detección

- Para medir la exactitud se prepararon estándares de 0.5, 3 y 5 mg/L bajo las mismas condiciones de la tabla 5 y se leyeron a 734 nm.
- Para evaluar la precisión se prepararon estándares por triplicado de 1,3, 4 y 6.5 mg/L de As (V) según la tabla 5, en 4 días diferentes y se leyeron a 734 nm.
- Para evaluar el límite de detección, se prepararon 10 blancos según la tabla 4, se tomó uno como referencia y se leyeron a 734 nm.

## 4. Evaluación de tratamientos para reducir la peligrosidad del As en suelos

### Especiación del As en extractos de suelos.

#### Equipo

- Espectrofotómetro Génesis 20 Thermocientific
- Celdas de vidrio para espectrofotómetro

#### Material

- Pañuelos desechables
- Globos medianos
- Recipientes de plástico de 150 mL
- Matraces volumétricos de 25 y 10 mL
- Pipetas volumétricas automáticas de 20- 200  $\mu$ L y 1 mL
- Gas argón

#### Reactivos

- Disoluciones A, B , C y D (del método “Preparación de curva de calibración para determinación de As (V)”
- Agua destilada

#### Procedimiento

1. Se pesaron 5.00 g de la muestra de suelo por duplicado, y se colocaron en recipientes de plástico. Se adicionaron 100 mL de agua desionizada previamente desoxigenada mediante un baño de ultrasonido por 15 min, vertiendo el líquido por las paredes para evitar introducir aire a la disolución, después se burbujeó cada uno de los recipientes con argón por lapso de 2 minutos.



2. Se colocó en la boca del recipiente un globo con argón, para asegurar una atmósfera inerte.
3. Se agitaron con agitación orbital a 150 rpm por 18 h.
4. Se paró la agitación y se dejaron sedimentar por un periodo de 1 h.
5. Se retiró el globo con argón.
6. Las muestras se trataron con filtros de 0.45  $\mu\text{m}$  y se colocaron en recipientes de plástico, los cuales fueron burbujeados con argón por 2 min para desplazar el aire en el recipiente y en la disolución. **(Extracto 1)**
7. Se realizó la determinación de As (V) mediante el método espectrofotométrico con azul de molibdeno en presencia de bismuto para cada una de las muestras, preparando la curva de calibración y las muestras, según el procedimiento de las tablas 5 y 6.
8. Se tomaron 15 mL del extracto, se colocaron en tubos de ensayo de 16X150 y se les adicionaron 150  $\mu\text{L}$  de ácido nítrico concentrado a fin de evitar la precipitación de los metales presente para la determinación de As total por ICP-OES.
9. La concentración de As (III) se obtuvo por diferencia entre la concentración del As total determinado por ICP y el As (V) determinado por espectrofotometría, según el siguiente algoritmo:

$$As(III) \frac{mg}{L} = As_{total\ ICP} \left( \frac{mg}{L} \right) - As(V)_{espectrofotometria} \left( \frac{mg}{L} \right)$$

## **Caracterización de muestra natural de mineral de hierro**

1. Se realizó la caracterización de la muestra de hierro según la metodología planteada en la sección II “Caracterización y evaluación de peligrosidad de suelos”.
2. Adicionalmente se obtuvo el difractograma de la muestra mediante la técnica de DRX a fin de conocer los minerales presentes en la muestra para lo cual se siguió el siguiente procedimiento:
  - a. El difractograma se midió en un **Difractómetro SHIMADZU** equipado con monocromador y tubo de cobre.

La muestra, se molió y homogeneizó mediante un mortero de ágata y se midió utilizando un portamuestras de aluminio (fracción no orientada) en el intervalo angular  $2\theta$  de  $4^\circ$  a  $70^\circ$ . La medición fue en escaneo continuo con una velocidad de  $2^\circ/\text{minuto}$ .

## **Tratamiento por sorción en muestra natural de mineral de hierro**

1. Se tomaron 20 mL del “**Extracto 1**” de cada una de las muestras y se colocaron en un recipiente de plástico.
2. Se pesaron aproximadamente 1.0 g de una muestra natural de mineral de hierro y se adicionaron al recipiente de plástico, guardando la relación 1:20 dispuesta en la NOM 147 SEMARNAT-SSA-2004 para la evaluación de elementos solubles geodisponibles.
3. La mezcla resultante se sometió a un proceso de agitación orbital a 150 rpm durante 18 h.
4. Una vez transcurrido el tiempo se detuvo la agitación y se dejó sedimentar por un periodo de 1 h.

5. Las muestras se trataron con filtros de 0.45  $\mu\text{m}$  y se colocaron en recipientes de plástico, los cuales fueron burbujeados con argón por 2 min para desplazar el aire en el recipiente y en la disolución (**Extracto 2**)
6. Se realizó la determinación de As (V) mediante el método espectrofotométrico con azul de molibdeno en presencia de bismuto para cada una de las muestras, según el procedimiento en las tablas 5 y 6
7. Se tomaron 10 mL del extracto, se colocaron en tubos de ensayo de 16X150 y se les adicionaron 100  $\mu\text{L}$  de ácido nítrico concentrado, a fin de evitar la precipitación de los metales presentes para la determinación de As total por ICP-OES.
8. La concentración de As (III) se obtuvo por diferencia entre la concentración del As total determinada por ICP y el As (V) determinado por espectrofotometría, según el siguiente algoritmo:

$$As(III) \frac{mg}{L} = As_{total\ ICP} \left( \frac{mg}{L} \right) - As(V)_{espectrofotometria} \left( \frac{mg}{L} \right)$$

#### **Tratamiento de oxidación de As (III) por hipoclorito de sodio comercial**

1. Se tomaron 30 mL del “**Extracto 1**” y se colocaron en un recipiente de plástico.
2. Se adicionaron 10 mL de la solución de NaClO comercial marca Cloralex (Concentración 5.3% v/v)
3. Las mezclas resultantes, se sometieron a un proceso de agitación orbital a 150 rpm por 18 h.
4. Transcurrido el tiempo la agitación se detuvo y las mezclas se dejaron sedimentar por un periodo de 2 h.

5. Las muestras se trataron con filtros de 0.45  $\mu\text{m}$  y se colocaron en recipientes de plástico (**Extracto 3**).
6. Se realizó la determinación de As (V) mediante el método espectrofotométrico con azul de molibdeno en presencia de bismuto para cada una de las muestras, según el procedimiento descrito en las tablas 5 y 6.
7. Se tomaron 10 mL del extracto, se colocaron en tubos de ensayo de 16X150 y se les adicionaron 100 $\mu\text{L}$  de ácido sulfúrico concentrado a fin de evitar la precipitación de los metales presentes, para la determinación del As total por medio de ICP-OES.
8. La concentración de As (III) se obtuvo por diferencia entre la concentración del As total determinada por ICP y el As (V) determinado por espectrofotometría, según el siguiente algoritmo:

$$As(III) \frac{mg}{L} = As_{total\ ICP} \left( \frac{mg}{L} \right) - As(V)_{espectrofotometria} \left( \frac{mg}{L} \right)$$

#### **Tratamiento de oxidación de As (III) con hipoclorito de sodio comercial y su posterior sorción en muestra natural de mineral de hierro**

1. Se tomaron 15 mL del extracto oxidado con NaClO comercial (**Extracto 3**) y se colocaron en recipientes de plástico.
2. A cada extracto oxidado se le adicionaron aproximadamente 0.75 g de una muestra natural de mineral de hierro.
3. Se sometieron a un proceso de agitación orbital a 150 rpm por 18 h.
4. Transcurrido el tiempo se detuvo la agitación y se dejaron sedimentar por un periodo de 2 h.
5. Las muestras se trataron con filtros Millipore de 0.45  $\mu\text{m}$  y se colocaron en recipientes de plástico (**Extracto 4**).

6. Se realizó la determinación de As (V) mediante el método espectrofotométrico con azul de molibdeno en presencia de bismuto para cada una de las muestras, según el procedimiento descrito en las tablas 5 y 6.
7. Se tomaron 10 mL del extracto, se colocaron en tubos de ensayo de 16X150 y se les adicionaron 100 µL de ácido nítrico concentrado a fin de evitar la precipitación de los metales presentes para la determinación del As total por ICP-OES.
8. La concentración de As (III) se obtuvo por diferencia entre la concentración del As total determinada por ICP y el As (V) determinado por espectrofotometría, según el siguiente algoritmo:

$$As(III) \frac{mg}{L} = As_{total\ ICP} \left( \frac{mg}{L} \right) - As(V)_{espectrofotometria} \left( \frac{mg}{L} \right)$$

## V. Resultados y discusión

### 1. Caracterización y evaluación de peligrosidad de suelos

En la tabla 7 se muestran las concentraciones de los elementos determinados por FRX para cada una de las muestras analizadas

*Tabla 7. Concentraciones totales de elementos determinados por FRX.*

Muestra	Ag	Cu	Cr	Bi	Ca	Fe	Mn	Sb	Sn	Ti	Zn	Zr	V
mg/Kg													
D-19	90	10170	120	260	6390	31200	490	2460	6550	50	5060	120	30
D-27	230	17460	<L.D.	4080	114280	28740	<L.D.	7360	3030	<L.D.	24380	<L.D.	<L.D.
D-33	80	7420	<L.D.	3290	78980	13710	<L.D.	7180	2200	<L.D.	40450	<L.D.	<L.D.
D-35	250	24880	<L.D.	2440	75500	51870	480	4660	2050	<L.D.	19330	<L.D.	30
D-76	<L.D.	230	280	70	830	24290	300	890	<L.D.	80	730	280	30
D-77	20	2130	200	150	2290	20860	510	250	70	80	1380	200	40
D-78	40	4060	260	230	3960	30340	630	300	100	70	2870	260	60
D-95	110	7700	30	1650	37640	78470	640	6670	1080	50	11890	30	<L.D.
D-102	180	6740	150	700	12910	70770	540	1200	340	70	4810	150	50
D-103	110	4240	<L.D.	1080	27540	97010	650	1350	760	50	3720	60	50
Mínimo	20	230	30	70	830	13710	300	250	70	50	730	30	30
Máximo	250	24880	280	4080	114280	97010	650	7360	6550	80	40450	280	60
Promedio	123	8503	173	1395	36032	44726	530	3232	1798	64	11462	157	41

En la tabla 7 se observa que el hierro es el elemento que se encuentra en mayor concentración en las muestras, seguido del calcio, el zinc, el cobre, el antimonio, estaño, bismuto y manganeso, mientras que, elementos como la plata, el cromo, titanio, zirconio y vanadio se encuentran en muy bajas cantidades como elementos traza. De los elementos que se encuentran normados en México (véase la tabla 3) se puede observar que la plata, el cromo y el vanadio se encuentran por debajo de los límites establecidos en la normatividad para suelos de uso agrícola o industrial.

La tabla 8 muestra los elementos normados en Mexico que se encuentran en concentraciones importantes en las muestras de suelos analizadas

**Tabla 8. Concentración total de principales elementos contaminantes en las muestras de suelo.**

<b>Muestras</b>	<b>As total por FRX mg/Kg</b>	<b>Cd total por FRX mg/Kg</b>	<b>Pb total por FRX mg/Kg</b>
D-19	5030	670	6390
D-27	89290	4490	114280
D-33	115000	14870	78980
D-35	53430	3300	75500
D-76	23270	390	830
D-77	12870	150	2290
D78	5870	290	3960
D-95	37610	1710	37640
D-102	5130	270	12910
D-103	7270	180	27540
Mínimo	5030	150	830
Máximo	115000	14870	114280
Promedio	35477	2632	36032

Es notable que para el plomo, cadmio y arsénico aun las concentraciones mínimas sobrepasan los límites permisibles para terrenos de uso agrícola/residencial, y en el caso del plomo y arsénico también sobrepasan los límites para terrenos de uso industrial. Por tanto, puede decirse que las muestras analizadas se encuentran contaminadas principalmente con estos tres elementos y que pueden representar un peligro para el medio ambiente.

La tabla 9 muestra los parámetros de pH, conductividad y potencial de las muestras de suelo evaluadas.

**Tabla 9. Determinación de pH, conductividad y potencial de las muestras de suelos.**

Muestra	pH	Conductividad (mS/cm)	Eh (mV)
D-19	6.8	0.2	299
D-27	4.1	2.67	271
D-33	5.4	2.21	191
D-35	5.6	3.03	250
D-76	5	0.34	364
D-77	6.3	1.45	268
D-78	7.8	0.36	292
D-95	5	0.24	362
D-102	3.9	1.85	372
D-103	4.4	1.91	394

La tabla 9 revela que las muestras D-27, D-33, D-35, D-77, D-102 y D-103 al poseer una elevada conductividad y bajos valores de pH ( $\text{pH} < 6.5$ ), presentan un alto índice de contaminación e incluso podrían ser posibles causantes de drenaje ácido, por otra parte los bajos valores de Eh y bajos valores de pH dan indicios de que muestras como la D-33 y D-35 poseen altas concentraciones de As (III)

Las tablas 10 y 11 muestran los resultados del análisis de iones por cromatografía

**Tabla 10. Determinación de la concentración de aniones mayoritarios.**

Muestra	Concentración de aniones mayoritarios mg/L				
	F <sup>-</sup>	Cl <sup>-</sup>	NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	PO <sub>4</sub> <sup>3-</sup>	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>
D-19	2.1	1.5	<L.D.	<L.D.	3.3
D-27	67.8	210.7	<L.D.	<L.D.	1045.7
D-33	2.9	52.0	1.1	<L.D.	991.2
D-35	30.0	23.6	5.8	<L.D.	1926.7
D-76	0.4	5.4	6.2	<L.D.	65.7
D-77	0.5	14.2	57.9	<L.D.	521.7
D-78	1.7	1.4	5.3	<L.D.	89.9
D-95	0.9	1.6	3.9	<L.D.	77.6
D-102	2.1	1.9	4.0	<L.D.	475.4
D-103	0.4	0.5	5.6	<L.D.	1228.6



**Tabla 11. Determinación de la concentración de cationes mayoritarios.**

Concentración de cationes mayoritarios mg/L					
Muestra	Na <sup>+</sup>	NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	K <sup>+</sup>	Ca <sup>2+</sup>	Mg <sup>2+</sup>
<b>D-19</b>	8.0	0.4	5.3	16.7	1.1
<b>D-27</b>	65.0	87.6	61.2	203.7	9.8
<b>D-33</b>	0.0	265.9	36.6	148.6	4.2
<b>D-35</b>	18.0	41.5	24.5	163.9	10.3
<b>D-76</b>	12.2	1.6	8.1	51.2	3.9
<b>D-77</b>	80.9	<L.D.	62.7	214.5	6.4
<b>D-78</b>	25.1	<L.D.	25.1	23.1	3.2
<b>D-95</b>	3.2	<L.D.	5.5	30.0	1.0
<b>D-102</b>	4.4	<L.D.	0.0	333.6	5.8
<b>D-103</b>	2.0	<L.D.	2.2	422.8	1.5

Como se observa en la tabla 10, el anión predominante en los lixiviados es el SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>, lo cual puede ser indicio de generación de drenaje ácido, ya que la presencia de este ion puede indicar la presencia de sulfuros como la arsenopirita que al poder ser oxidados en condiciones naturales son generadores potenciales de drenaje ácido (Martín Romero, 2000), también al unir estos resultados con las altas conductividades de la tabla 9 para las muestras D-27, D-33, D-35, D-77, D-102 y D-103, se encuentra que las altas conductividades pueden ser causadas principalmente por las altas concentraciones de sulfatos y calcio. Por último, se demostró que las muestras analizadas se encontraban libres de fosfatos, que es uno de los principales interferentes del método desarrollado durante la determinación de As (V).

En la tabla 11 se observa que el catión predominante en los lixiviados es el Ca<sup>2+</sup>, que según se ha demostrado en estudios de efluentes metalúrgicos, a valores de pH altos puede favorecer la precipitación del As como arseniato de calcio (Navarro P. et al, 2004).

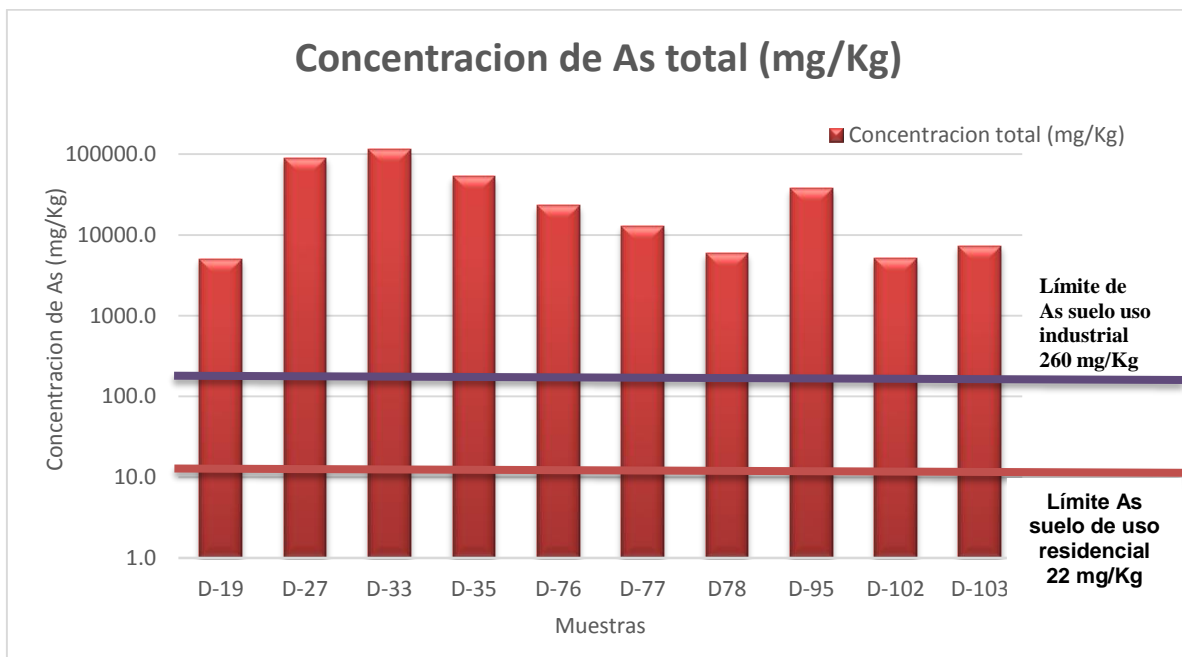
En la tabla 12 se presentan las concentraciones de As total y As geodisponible de cada una de las muestras analizadas comparadas con los límites establecidos para las concentraciones máximas permisibles de As geodisponible.

### Evaluación de peligrosidad del As en suelo

*Tabla 12. Concentraciones de As total y geodisponible.*

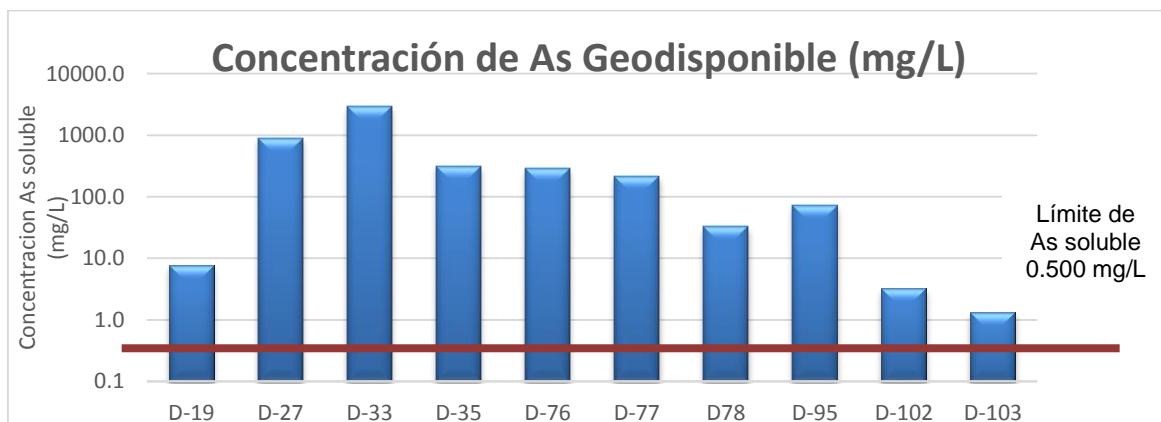
Muestra	Concentración total As (mg/Kg)	As Concentración Geodisponible (mg/L)	As geodisponible (mg/Kg)	% As geodisponible	Veces que supera lo establecido en la NOM 147-SEMARNAT
D-19	5030.0	7.8	156.0	3.1%	16
D-27	89290.0	902.9	18058.0	20.2%	1806
D-33	115000.0	2901.7	58033.6	50.5%	5803
D-35	53430.0	318.4	6367.8	11.9%	637
D-76	23270.0	292.3	5845.5	25.1%	585
D-77	12870.0	215.6	4971.4	38.6%	431
D78	5870.0	32.9	657.8	11.2%	66
D-95	37610.0	73.5	1469.1	3.9%	147
D-102	5130.0	3.3	65.2	1.27%	7
D-103	7270.0	1.3	26.0	0.36%	3

La tabla 12 muestra que el % de As geodisponible para todas las muestras se encuentra entre un 0.36-50.5% y supera lo establecido como límite en la NOM-147-SEMARNAT-SSA1-2004 desde 3 hasta 5803 veces, lo cual indica que los suelos analizados representan un peligro para el medio ambiente, por lo cual es necesario llevar a cabo la especiación del As a fin de establecer un tratamiento que permita disminuir su geodisponibilidad.



**Fig. 6 Concentración de As total.**

Como se puede ver en la Fig. 6, en todas las muestras la concentración total de As presente supera varias veces los límites máximos permitidos establecidos en la NOM 147- SEMARNAT-SSA-2004 tanto para suelos residenciales y agrícolas, como industriales.



**Fig. 7 Concentración de As geodisponible.**

Por último, como se observa en la Fig. 7, la concentración geodisponible de As en todas las muestras excede lo establecido en la norma, por tanto, todas las muestras analizadas representan un riesgo para el ambiente, por lo cual es

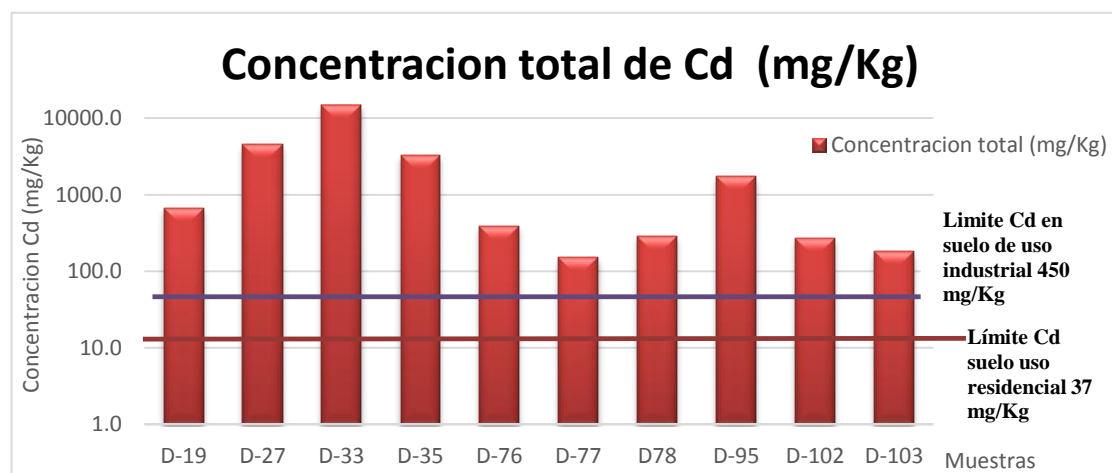
necesario aplicar un método de remediación que permita reducir la geodisponibilidad del As a fin de evitar que cause problemas ambientales, sin embargo para la evaluación de remediación se decidió descartar a las muestras con un % As geodisponible menor al 5%.

### Evaluación de peligrosidad del Cd en suelo

La tabla 13 muestra las concentraciones totales y geodisponibles del Cd presentes en las muestras analizadas

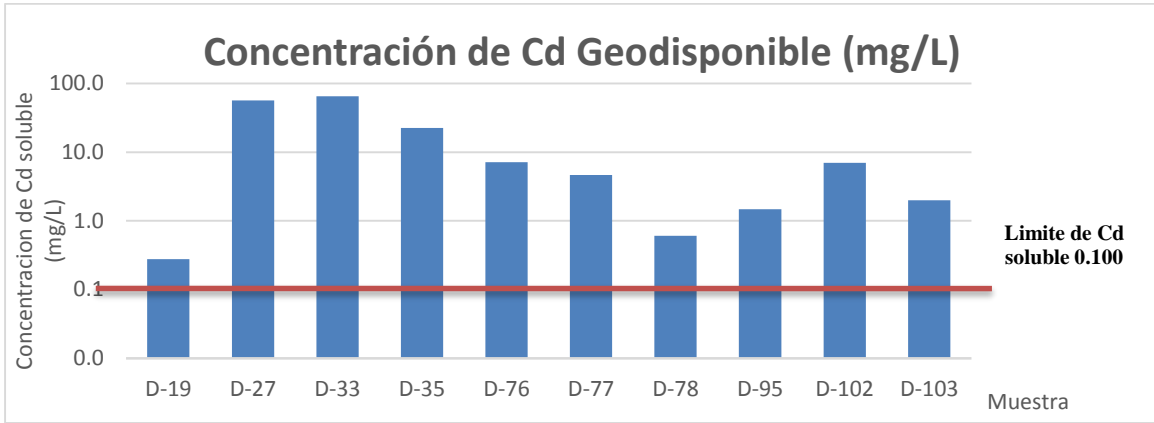
**Tabla 13. Concentraciones de Cd total y geodisponible.**

Muestra	Cd total por FRX mg/Kg	Cd geodisponible mg/L	Cd total geodisponible mg/Kg	% de Cd geodisponible	Veces que supera lo establecido en la NOM 147-SEMARNAT
D-19	670	0.3	6.0	0.82%	3
D-27	4490	56.9	1138	25.35%	569
D-33	14870	65.4	1308	8.80%	654
D-35	3300	22.7	454	13.76%	227
D-76	390	7.2	144	36.92%	72
D-77	150	4.7	94	62.67%	47
D-78	290	0.6	12	4.14%	6
D-95	1710	1.5	30	1.75%	15
D-102	270	7	140	51.85%	70
D-103	180	2	40	21%	20



**Fig. 8 Concentración total de Cd**

La Fig. 9 muestra la concentración de Cd geodisponible de las muestras evaluadas



**Fig. 9 Concentración de Cd geodisponible.**

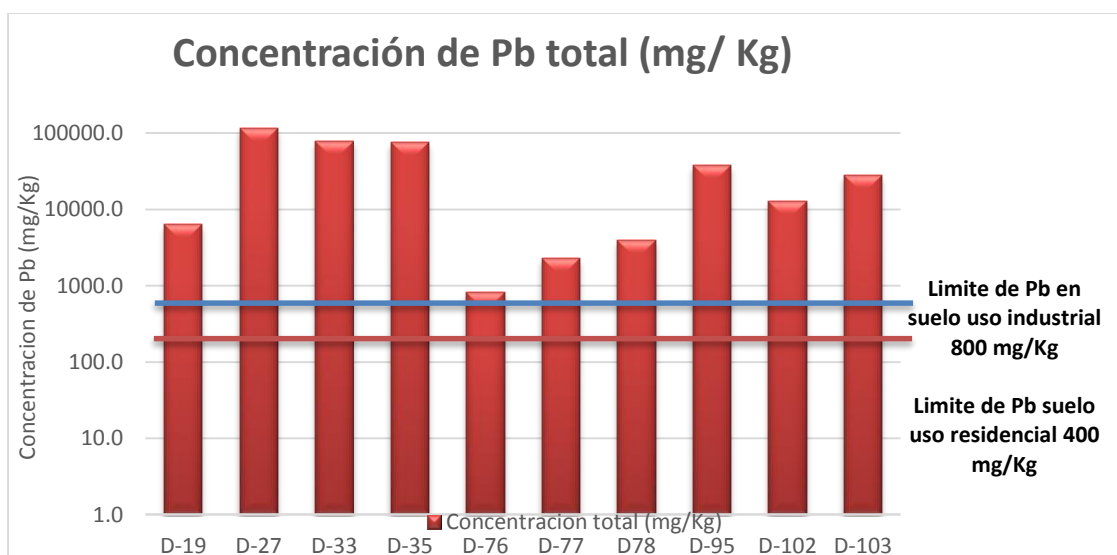
Como se puede ver en la Fig. 8, en todas las muestras, la concentración total de Cd presente supera varias veces los límites máximos permitidos en la NOM 147-SEMARNAT-SSA-2004 tanto para suelos residenciales y agrícolas, como industriales. Además, como se observa en la Fig. 9, la concentración geodisponible de Cd en las muestras D-27, 33, 35, 76, 95, 102 y 103 exceden los máximos permitidos en la NOM 147-SEMARNAT-SSA1-2004, por tanto estas muestras representan un peligro ambiental con referencia a la concentración de Cd, además de que todas las muestras analizadas representan un peligro para el ambiente con respecto a la concentración de As total y geodisponible como se muestra en las Fig. 6 y 7.

## Evaluación de peligrosidad del Pb en suelo

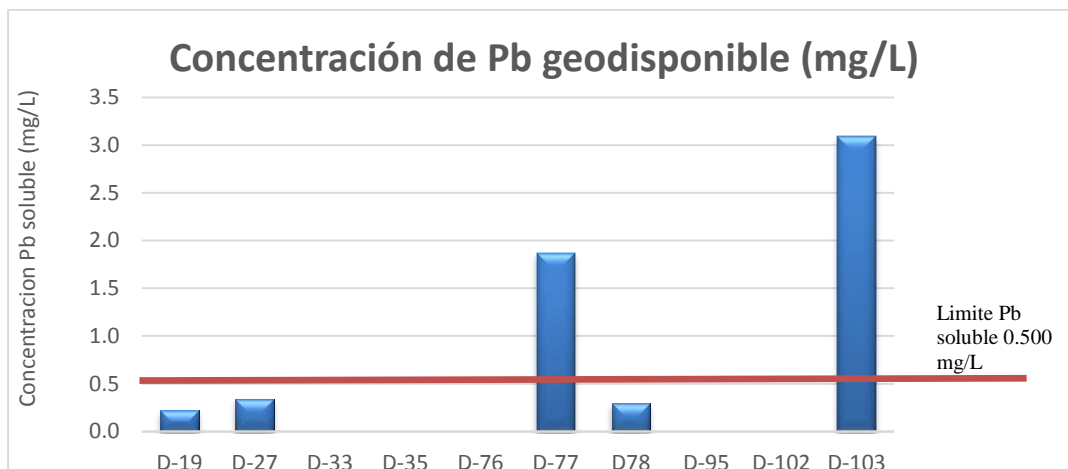
La tabla 14 muestra la concentración de Pb total y geodisponible en las muestras de suelo analizadas

**Tabla 14. Concentraciones de Pb total y geodisponible.**

Muestra	Pb total por FRX mg/Kg	Pb geodisponible mg/L	Pb geodisponible mg/Kg	% de Pb geodisponible
D-19	6390.0	0.2	4.0	0.06%
D-27	114280.0	0.3	6.0	0.01%
D-33	78980.0	0.0	0.0	0.00%
D-35	75500.0	0.0	0.0	0.00%
D-76	830.0	0.0	0.0	0.00%
D-77	2290.0	1.9	38.0	1.66%
D-78	3960.0	0.3	6.0	0.15%
D-95	37640.0	0.0	0.0	0.00%
D-102	12910.0	0.0	0.0	0.00%
D-103	27540.0	3.1	62.0	0.23%



**Fig. 10 Concentración de Pb total y bioaccesible**



**Fig. 11 Concentraciones de Pb geodisponible.**

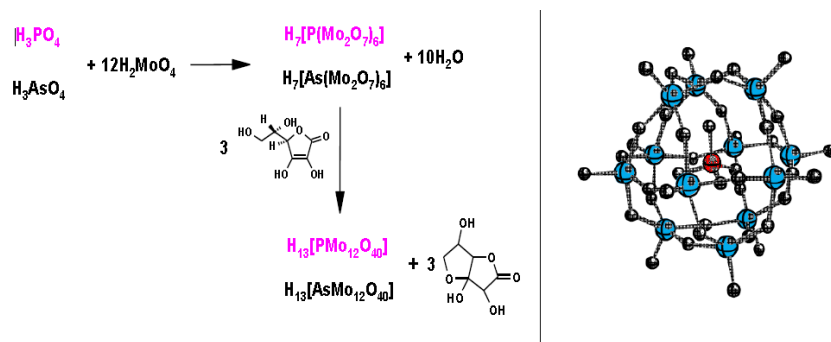
Como se puede ver en la Fig. 10, en todas las muestras la concentración total de Pb presente supera varias veces los límites máximos permitidos en la NOM 147-SEMARNAT-SSA-2004 tanto para suelos residenciales y agrícolas, como industriales. Las concentraciones geodisponibles de Pb de las muestras D-77 y D-103 superan los límites establecidos por la NOM, sin embargo todas las muestras analizadas representan un peligro para el ambiente con respecto a la concentración de As total y geodisponible como se puede ver en la Fig.6 y 7.

Debido a la elevada concentración de As geodisponible presente en las muestras y a la evidencia mostrada por el pH y Eh mostrados en la tabla 9 y en la figura 7, los cuales son indicios de presencia de As (III) se decidió que era necesario llevar a cabo la especiación del As, ya que la movilidad de este elemento se encuentra estrechamente relacionada con la especie del As presente, ya sea As (V) o As (III) (Ver Importancia de la especiación del arsénico)

## 2. Desarrollo y validación de método para la especiación de Arsénico

A fin de llevar a cabo la especiación del arsénico en las muestras seleccionadas, se seleccionó el método espectrofotométrico por complejación con molibdato en medio ácido, ya que es un método sencillo, de bajo costo y que no representa un gran peligro para el analista como en el caso de la formación de complejos que utiliza como intermediario la arsina.

La reacción de complejación reportada del molibdato forma principalmente complejos con el As y P en medio ácido según la siguiente reacción:



**Fig. 12** Reacción de formación de complejos del As (V) con molibdato (formación de heteropoliácidos de molibdeno.)

### 2.1 Optimización de método para determinar As (V)

A fin de optimizar el método de determinación de As (V) para la posterior especiación de As, se tomaron en cuenta los siguientes factores:

- Efecto de la temperatura
- Cinética de reacción
- Concentración de los reactivos
  - Complejante (MoO<sub>4</sub>)
  - Reductor (Ácido ascórbico)
- Absorbancia del Blanco



## 2.11 Efecto de la temperatura

Se llevó a cabo la reacción de complejación de As (V) con molibdeno a diferentes temperaturas y tiempos, para lo cual se realizaron curvas de calibración desde 0.5 mg/L a 14 mg/L y se leyeron a 845 nm.

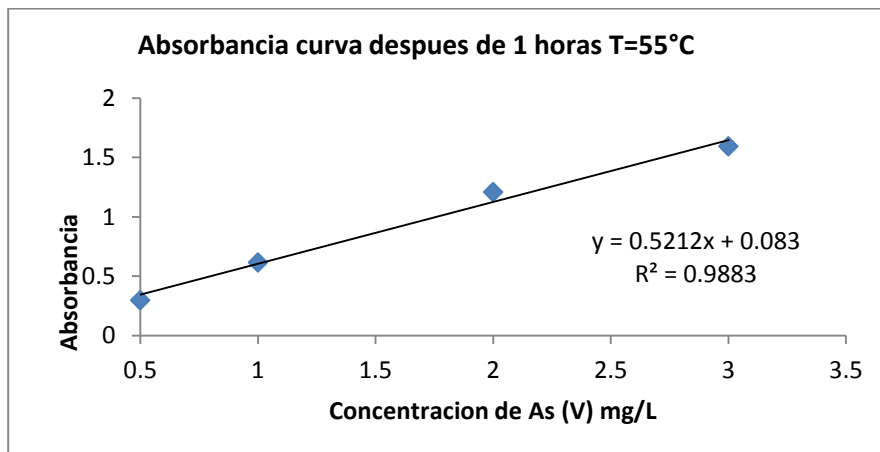


Fig. 13 Curva de calibración para la determinación de As (V) a 55°C por 1 h a 845 nm.

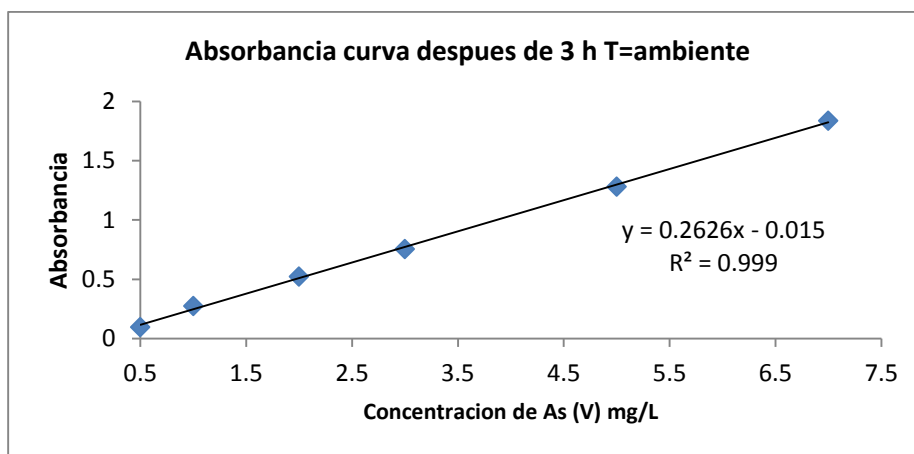
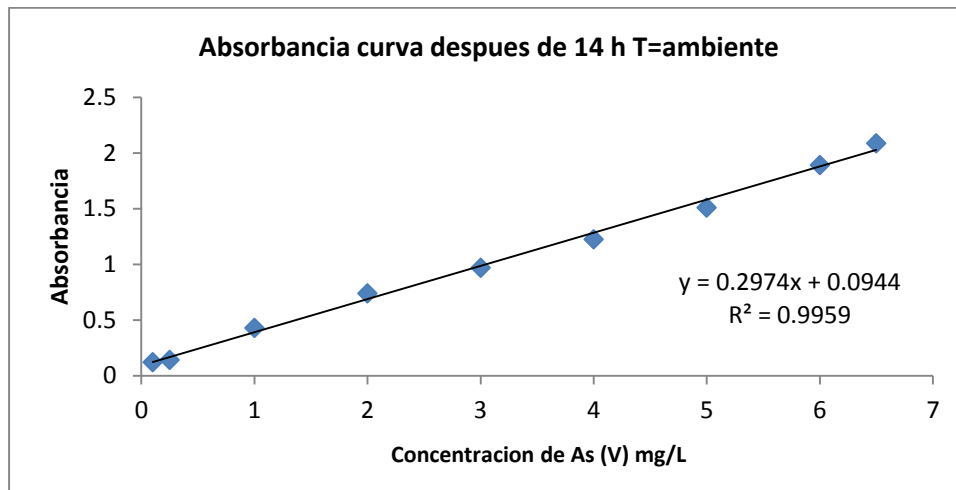


Fig. 14 Curva de calibración para la determinación de As (V) a temperatura ambiente por 3 h a 845 nm.



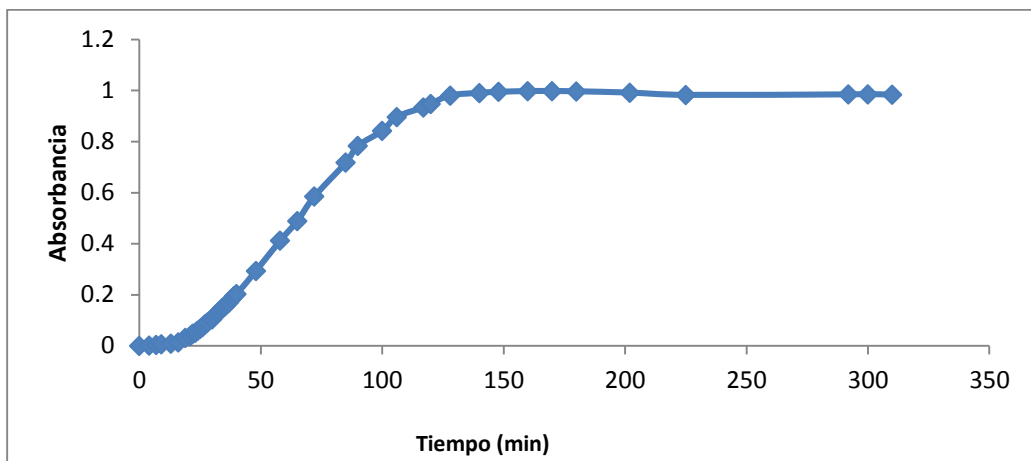
*Fig. 15 Curva de calibración para la determinación de As (V) a temperatura ambiente por 14 h a 845 nm.*

Se observó que:

- La temperatura ambiente es la mejor forma de llevar a cabo la determinación de As (V) con una buena sensibilidad después de 3 h de espera, la cual aumenta un poco después de 14 h de espera.
- Al trabajar a temperaturas altas, disminuyen los tiempos de espera sin embargo, se requiere de una mayor manipulación, la cual está sujeta a errores experimentales, por tanto se descarta esta variación.

## 2.12 Cinética de reacción

A fin de evaluar el tiempo preciso en el que se deben realizar las lecturas de absorbancia de las curvas y las muestras, se siguió la cinética de complejación de un estándar de 3 mg/L de As (V), 415.6 mg/L de  $\text{MoO}_4$  y 123.2 mg/L de ácido ascórbico.



**Fig. 16 Cinética de reacción de complejación de As (V) a temperatura ambiente.**

Se observó que:

- El tiempo mínimo de espera para que el sistema alcance el equilibrio es de 2 horas con 30 minutos y a partir de ese momento se pueden leer hasta las 4 horas, sin tener un gran variación; sin embargo en mejor periodo de tiempo de espera es de las primeras 2 h con 30 min hasta las 3 horas con 20 min, esto da un periodo de 1 hora para realizar las mediciones.

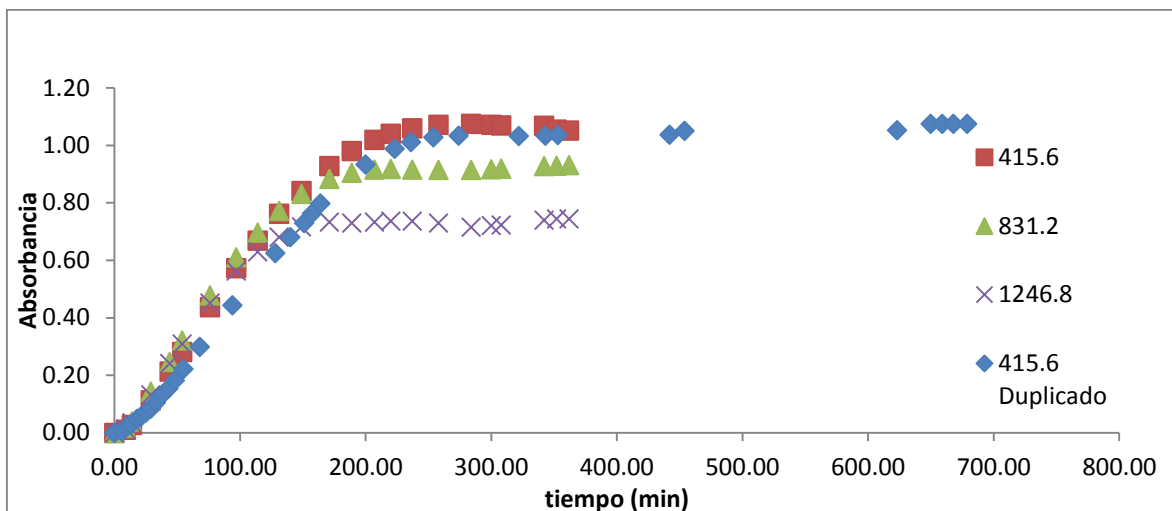
## 2.13 Concentración de los reactivos

### 2.13.1 Concentración del complejante

Se probaron tres concentraciones del complejante (415.6 mg/L, 831.2 mg/L y 1246.8 mg/L) en relaciones con respecto al analito de 1:72 M, 1:144 M y 1:212 M a fin de encontrar la concentración en exceso de complejante más adecuada a utilizar.

#### 2.13.1.1.1 Cinética de reacción de complejación del As (V) a diferentes concentraciones de complejante

Se evaluaron diferentes concentraciones de  $\text{MoO}_4$ , manteniendo la concentración de ácido ascórbico en 123.2 mg/L y la de As (V) en 3 mg/L



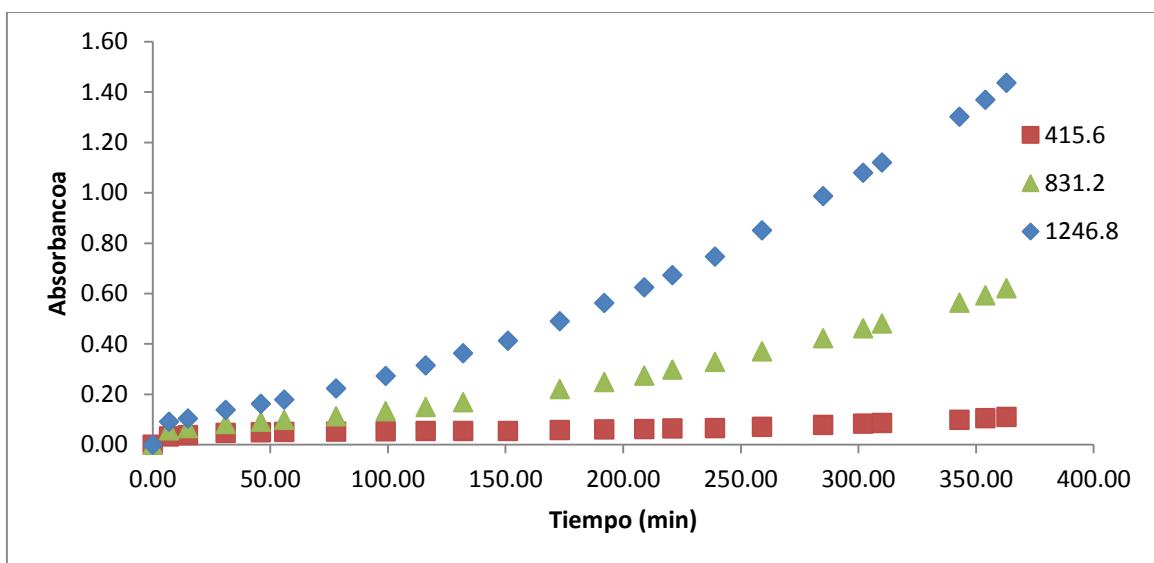
**Fig. 17** Cinética de reacción de complejación de As (V) a diferentes concentraciones de MoO<sub>4</sub>.

A partir de la fig. 17 se observó que:

- A mayor concentración de complejante la absorbancia de la muestra disminuye debido a un aumento en la absorbancia de los blancos.
- Se descartan las concentraciones de 1246.8 y 831.2 mg/L debido a que la absorbancia de las muestras disminuye.

### 2.13.1.1.2 Cinética de coloración del blanco a diferentes concentraciones del complejante

Se encontró que el método presenta coloración en los blancos de reactivos, por tanto se siguió la cinética de aumento de coloración de los blancos a diferentes concentraciones de complejante.



**Fig. 18** Cinética de coloración de los blancos de reactivos a diferentes concentraciones de  $\text{MoO}_4$ .

A partir de la fig. 18 se observó que:

- La absorbancia del blanco aumenta al aumentar la concentración del complejante, esto es debido al aumento de la concentración del ion  $\text{MoO}_4^{2-}$  responsable de la coloración azul.
- La disminución de la absorbancia en la cuantificación de As (V) se debe al aumento en la absorbancia del blanco.
- Se descartan altas concentraciones de complejante debido al aumento en la coloración del blanco que podría interferir en la cuantificación de As (V).

- Al incrementarse la concentración de molibdeno no hay mejora en la respuesta de color con respecto a la concentración de As, antes de alcanzar el equilibrio de formación del complejo (pendiente es la misma). Por otro lado al incrementarse la concentración de Mo se observó que el blanco de reactivos presenta una coloración cada vez más intensa, lo cual es un efecto negativo para realizar la cuantificación del complejo.

### 2.13.2 Concentración de ácido ascórbico (reductor del molibdato)

Se evaluó el efecto en la cinética de reacción de la complejación del As (V) a diferentes concentraciones de ácido ascórbico con un estándar de 3 mg/L de As (V), 415.6 mg/L de MoO<sub>4</sub> y 123.2 mg/L, 246.4 mg/L 369 mg/L de ácido ascórbico.

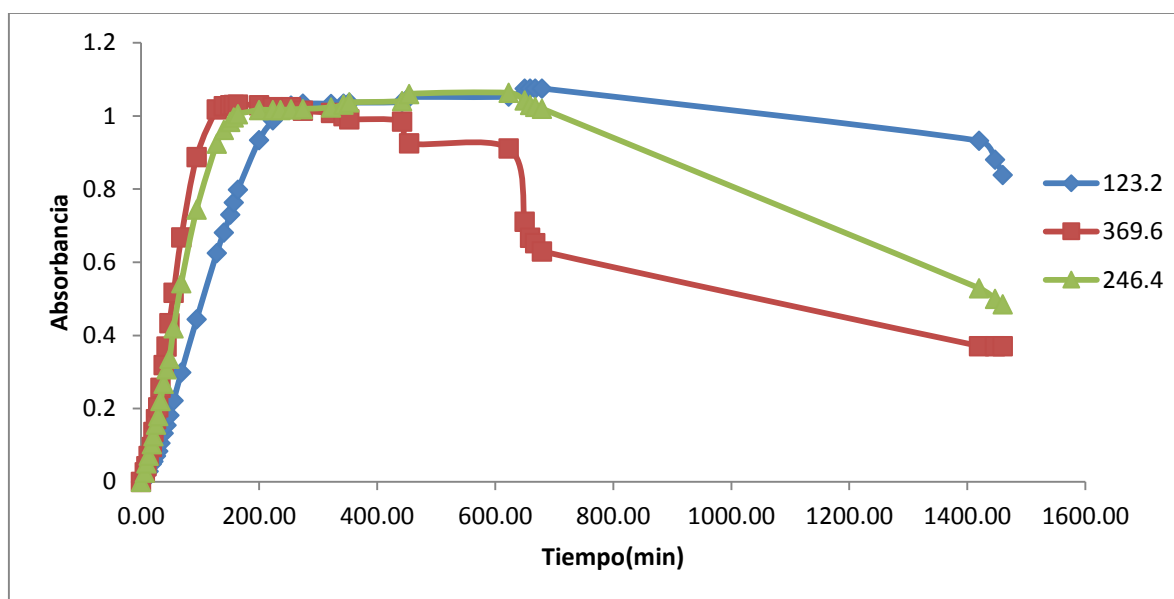
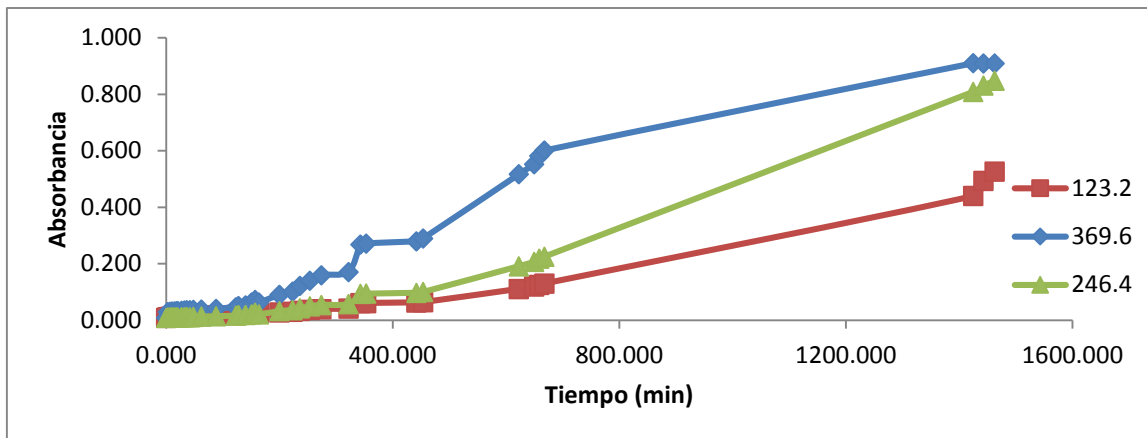


Fig. 19. Cinética de reacción de complejación a diferentes concentraciones de ácido ascórbico.

A partir de la fig. 19 se observó que:

- La velocidad de la reacción de complejación se incrementa al aumentar la concentración de ácido ascórbico.

- La absorbancia disminuye rápidamente a altas concentraciones de ácido



ascórbico después de 6 horas.

*Fig. 20 Cinética de coloración del blanco de reactivos a diferentes concentraciones de ácido ascórbico.*

A partir de la fig. 20 se observó que:

- Un aumento en relación 1: (369.6 mg/L) de ácido ascórbico aumenta demasiado la absorbancia del blanco, lo cual provoca la caída rápida de la absorbancia de la muestra con As, por tanto se descarta esta concentración.

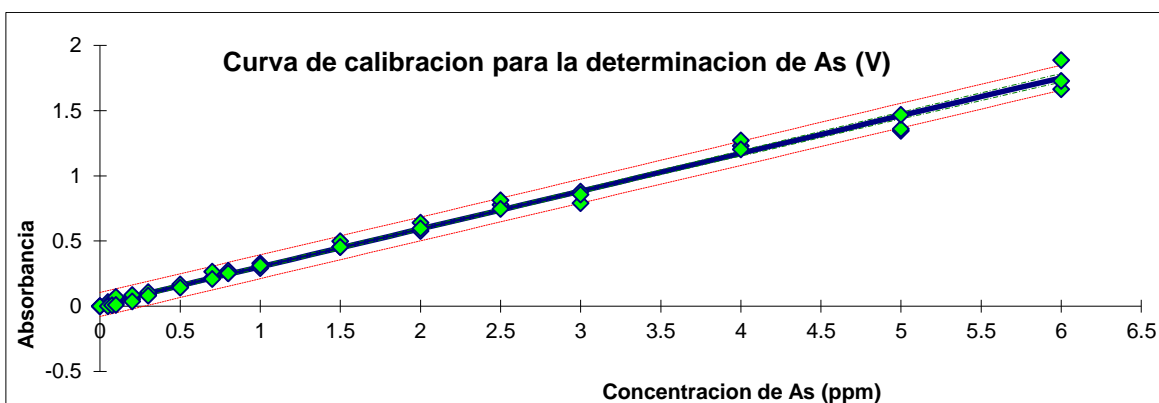
Observaciones generales:

- De la fig. 17 podemos concluir que para hacer que el método sea más sensible, es necesario reducir las concentraciones del complejante; puesto que los primeros estudios se realizaron sobre la hipótesis de una concentración máxima de As (V) de 15 mg/L, y el método supera por mucho esta sensibilidad, es necesario preparar las curvas con la menor concentración de molibdato a fin de obtener una menor absorbancia en los blancos y volver a realizar los cálculos para una concentración máxima de 7 mg/L.

- También se requiere optimizar la concentración de ácido ascórbico para aumentar la cinética de reacción y por tanto disminuir el tiempo de espera y además para que haya un exceso de ascórbico que pueda reducir por completo al molibdeno hasta alcanzar el equilibrio y un exceso que pueda reaccionar más adelante con otras especies oxidadas que pudieran estar en las muestras a fin de evitar interferencias.

#### 2.14 Curva de calibración para la determinación de As (V) con las concentraciones de reactivos optimizadas

A partir de las concentraciones optimizadas de cada uno de los reactivos, se obtuvieron los parámetros necesarios para llevar a cabo la cuantificación del As (V) con un tiempo de espera de 4 h.



**Fig. 21** Curva de calibración para la determinación de As (V) con las concentraciones de reactivos optimizadas.

**Tabla 15** Análisis estadístico de la curva de calibración para determinación de As (V) con espera de 4 h

<b>Nº de datos</b>	<b>51</b>
<b>Ordenada al origen</b>	0.013 +/- 0.017
<b>Pendiente</b>	0.2899 +/- 0.007
<b>Coefficiente de correlación</b>	0.9965
<b>Riesgo de que no sea recta (%)</b>	2.097X10 <sup>-79</sup>



### 2.14.1 Exactitud y precisión del método

Las siguientes tablas muestra el análisis estadístico del método para determinación de As (V) con las concentraciones de reactivos optimizadas

**Tabla 16. Análisis de exactitud en la determinación de As (V) punto bajo de la curva.**

Concentración de As(V)	Absorbancia	Concentración determinada (mg/L)	% error
0.5	0.144	0.45	9.55
0.5	0.146	0.46	8.17
0.5	0.138	0.43	13.68
<b>Promedio</b>			10.47

**Tabla 17. Análisis de exactitud en la determinación de As (V) punto medio de la curva.**

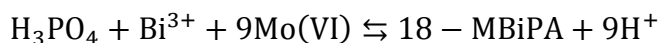
Concentración de As(V)	Absorbancia	Concentración determinada (mg/L)	% error
2.5	0.791	2.68	7.35
2.5	0.785	2.66	6.52
2.5	0.758	2.57	2.80
<b>Promedio</b>			5.56

**Tabla 18. Análisis de Precisión en la determinación de As (V).**

Concentración de As(V) mg/L	Promedio Absorbancia	Desviación estándar	%CV
0.5	0.140	0.003	2.38
0.8	0.259	0.014	5.42
2.5	0.778	0.014	1.84
3	0.938	0.014	1.56

### 2.15 Adición de Bismuto

A fin de reducir los tiempos de espera se realizó la adición de  $\text{Bi}^{3+}$ , puesto que se ha reportado por Boltz y Mellon desde 1948 que la adición de bismuto a la disolución ácida de fosfomolibdato, con una subsecuente reducción, logra un incremento en la coloración azul, además mediante un estudio espectrofotométrico del bismuto fosfomolibdato, Hargis estableció que este complejo se reduce mucho más rápido con el ácido ascórbico que con el ácido 12-molibdofosforico y Goldmans y Hargis (Randjel P. et al., 2003) establecieron que el fosfato reacciona con el bismuto en una disolución de ácido perclórico de acuerdo a la siguiente reacción :

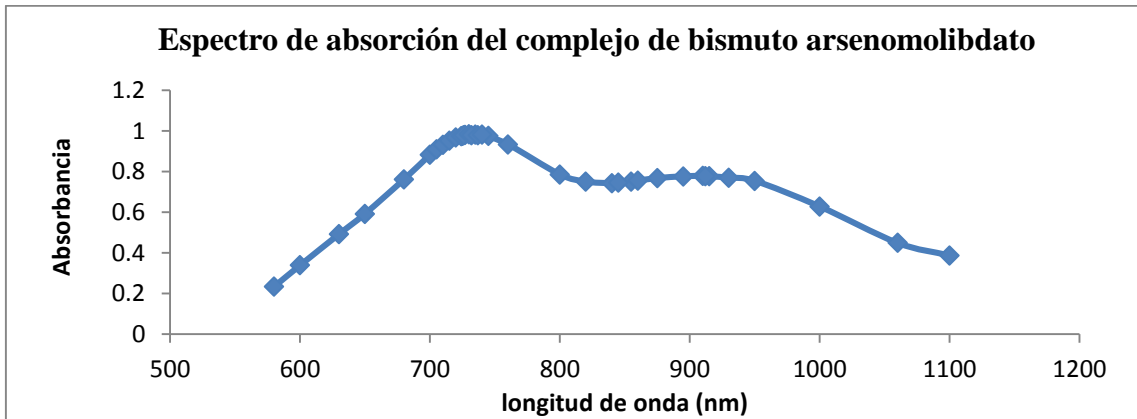


El complejo formado es reducido con ácido ascórbico de acuerdo con la siguiente reacción:

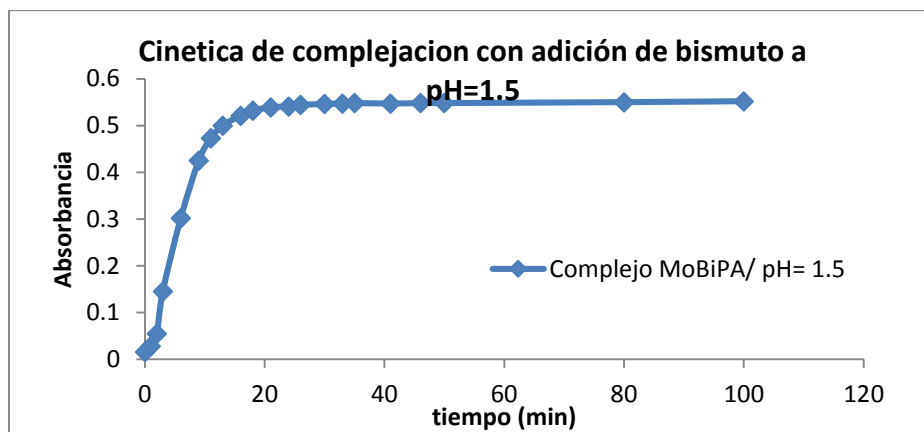


Debido a las similitudes que presentan los complejos de fosfomolibdato y arseniomolibdato, se supuso que el bismuto puede tener el mismo efecto sobre este complejo, logrando así una determinación más rápida, para lo cual se realizaron pruebas cinéticas.

Se trazó el espectro de absorción para determinar el máximo de absorción y se evaluó el efecto en la cinética de reacción de complejación del As (V) a una concentración de 18 mg/L de  $\text{Bi}^{3+}$  con un estándar de 3 mg/L de As (V), 415.6 mg/L de  $\text{MoO}_4$  y 123.2 mg/L de ácido ascórbico.



**Fig. 22** Espectro de absorción de complejo de bismuto arsenomolibdato.



**Fig. 23** Cinética de complejación con adición de 18 mg/L de  $\text{Bi}^{3+}$  a  $\text{pH}=1.5$ .

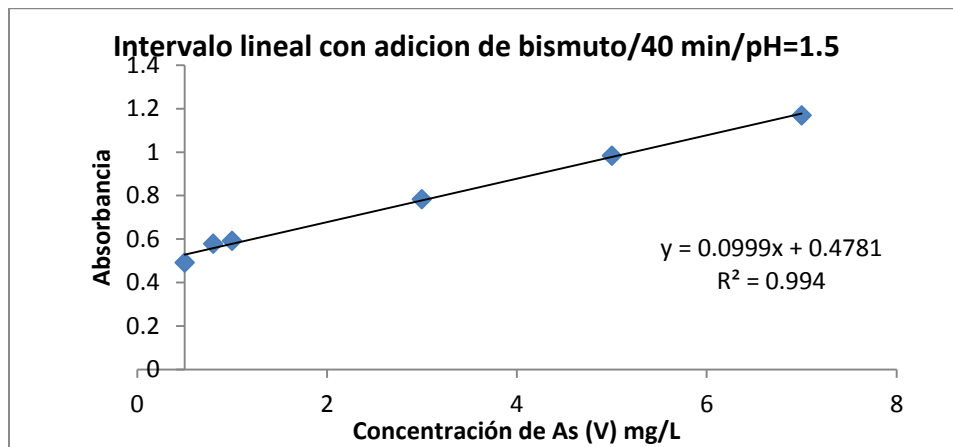
Se observó que:

- El máximo de absorción se encuentra en 734 nm para el complejo formado con la adición de bismuto.
- Se logra una lectura estable durante los primeros 35 minutos después de aforar, por tanto se comprueba que el bismuto tiene un efecto catalítico en la determinación de As.
- En muestras reales obtenidas de extractos de jales con altas concentraciones de  $\text{Fe}^{3+}$ , se encontró que la concentración de ácido ascórbico no era suficiente para reducir al complejo de arsenomolibdato, por tanto la concentración se aumentó a 1000 mg/L, teniendo en cuenta

que un aumento en la concentración de ácido ascórbico aumenta la cinética de la reacción según la fig. 19 y puede quedar en exceso después de reaccionar con el  $\text{Fe}^{3+}$  en los extractos.

#### 2.15.1.1.1 Efecto del pH y adición de Bismuto

Se determinó el intervalo lineal desde 0.05 mg/L de As (V) hasta 10 mg/L de As (V) con las concentraciones optimizadas de molibdato de amonio 415.6 mg/L y 1000 mg/L de ácido ascórbico.



*Fig. 24 Intervalo lineal con adición de bismuto a pH=1.5 con espera de 40 min.*

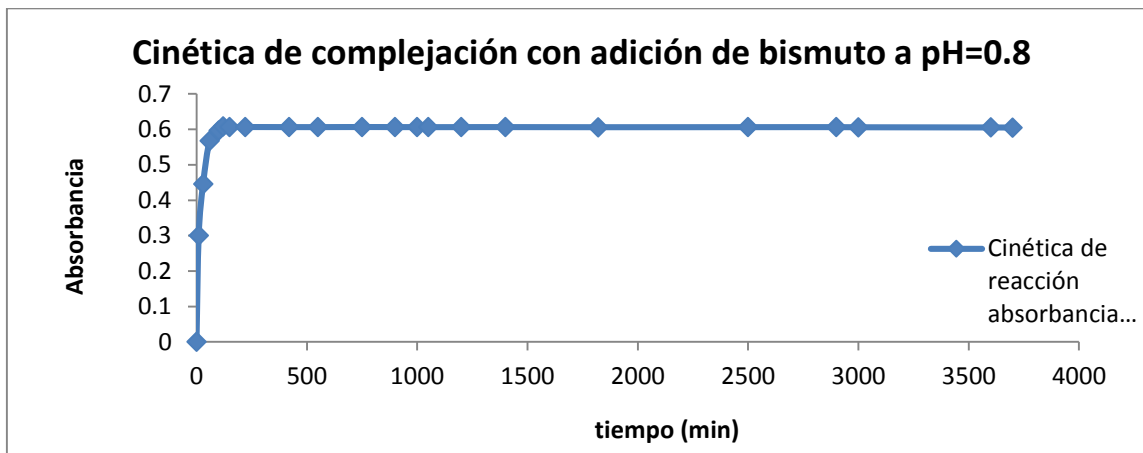
Se observó que:

- Existe turbidez, probablemente por precipitación del bismuto, a bajas concentraciones desde 0.05 mg/L hasta 0.5 mg/L y resulta imposible realizar la medición de la absorbancia.
- Con adición de 18 mg/L de bismuto a pH=1.5 con 40 min de espera, se encontró un intervalo lineal de 0.8 a 7 mg/L de As (V).
- Mediante el valor de la pendiente, se observó que la sensibilidad del método disminuye.

Según los diagramas de Pourbaix, se observó que el  $\text{Bi}^{3+}$  solo existe en esa forma por debajo de pH=1, por tanto es necesario bajar el pH acidificando el medio.

Se acidificó el medio de reacción adicionando 0.25 mL de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> con una concentración de 20 % v/v y se obtuvo un valor de pH en el medio de 0.8.

Se trazó el espectro de absorción para determinar el máximo de absorción y se evaluó el efecto en la cinética de reacción de complejación del As (V) a una concentración de 18 mg/L de Bi<sup>3+</sup> (1:1 con respecto al molibdato) y con un pH de 0.8 adicionando 0.5 mL de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 20% v/v con un estándar de 3 mg/L de As (V), 415.6 mg/L de MoO<sub>4</sub> y 123.2 mg/L de ácido ascórbico.



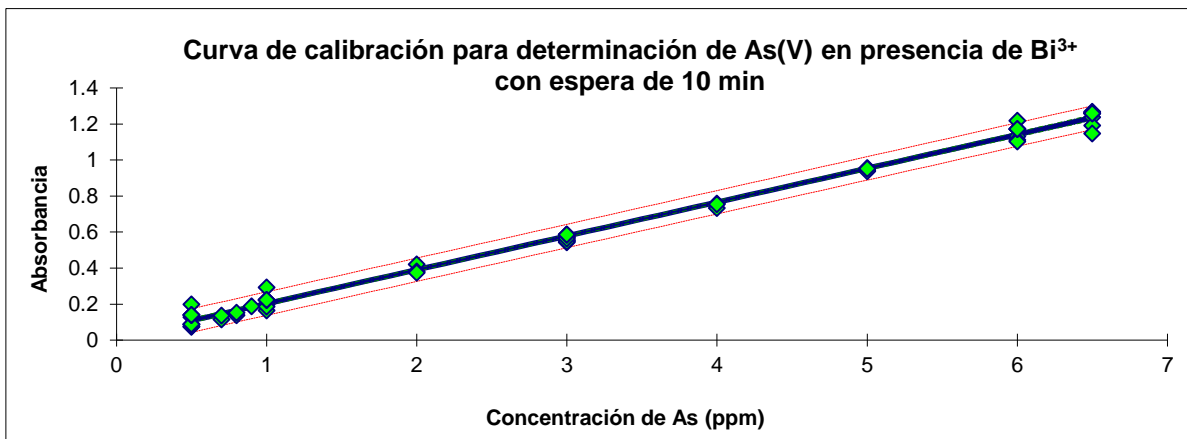
*Fig. 25 Cinética de reacción del complejo con adición de bismuto a pH= 0.8.*

Se observó que:

- Se logra una lectura estable hasta después de 10 minutos de espera, lo cual indica que la estabilidad del complejo depende del pH, y a menor pH, el complejo es más estable.
- Se debe tener cuidado en la preparación del Bi<sup>3+</sup> y se le debe dar a la disolución un tiempo de reposo de por lo menos 12 h para evitar diferencias de concentración de Bi<sup>3+</sup>, ya que si no se solubiliza adecuadamente el bismutato, puede haber variación en el método y los tiempos de espera se alargan.

### 2.15.2 Curva de calibración para la determinación de As (V) con las concentraciones de reactivos óptimas en presencia de Bi<sup>3+</sup>

A partir de las concentraciones optimizadas de cada uno de los reactivos y del pH optimizado, se trazaron 5 curvas de calibración en diferentes días.



**Fig. 26** Curva de calibración para la determinación de As (V) en presencia de Bi<sup>3+</sup> con espera de 10 minutos.

**Tabla 19** Análisis estadístico de la curva de calibración para determinación de As (V) en presencia de Bi<sup>3+</sup> con espera de 10 minutos.

<b>Nº de datos</b>	60	
<b>Ordenada al origen</b>	0.016	+/- 0.014
<b>Pendiente</b>	0.1876	+/- 0.0037
<b>Coefficiente de correlación</b>	0.99721	
<b>Riesgo de que no sea recta</b>	5.74E-99%	

Se observa que la sensibilidad del método, indicada por la pendiente, es muy buena y presenta repetibilidad adecuada para poderse aplicar a la cuantificación de As (V).

### 2.15.3 Exactitud, precisión y límite de detección (L.D.) del método

**Tabla 20. Análisis de exactitud en la determinación de As (V) con Bi<sup>3+</sup> punto bajo de la curva**

Concentración de As (V)	Absorbancia	Concentración determinada (mg/L)	% error
0.5	0.087	0.38	23%
0.5	0.090	0.39	21%
0.5	0.089	0.39	21%
<b>Promedio</b>			<b>22%</b>

**Tabla 21. Análisis de exactitud en la determinación de As (V) con Bi<sup>3+</sup> punto medio de la curva.**

Concentración de As(V)	Absorbancia	Concentración determinada (mg/L)	% error
3	0.559	2.90	3%
3	0.547	2.83	6%
3	0.565	2.93	2%
<b>Promedio</b>			<b>4%</b>

**Tabla 22. Análisis de exactitud en la determinación de As (V) con Bi<sup>3+</sup> punto alto de la curva.**

Concentración de As(V)	Absorbancia	Concentración determinada (mg/L)	% error
5	0.938	4.91	2%
5	0.955	5.01	0.1%
5	0.952	4.99	0.2%
<b>Promedio</b>			<b>1%</b>

Mediante el análisis de exactitud puede observarse que a bajas concentraciones, la exactitud del método disminuye, debido a que se acercan al límite de detección del método, sin embargo a altas concentraciones y concentraciones en el rango de 3-5 ppm (cercano al punto medio de la curva de calibración), se observa que la

exactitud es mucho mayor y adecuada para realizar la cuantificación de As (V) en muestras reales.

**Tabla 23 Análisis de Precisión en la determinación de As (V) con Bi<sup>3+</sup>.**

Concentración de As (V) mg/L	Promedio Absorbancia	Desviación estándar	%CV
1	0.262	0.034	13%
3	0.564	0.020	3%
4	0.775	0.053	7%
6.5	1.224	0.066	5%

**Tabla 24. Determinación del límite de detección para el método en presencia de Bi<sup>3+</sup>.**

Blanco	Absorbancia
1.	0.061
2.	0.058
3.	0.056
4.	0.050
5.	0.072
6.	0.066
7.	0.055
8.	0.054
9.	0.051
promedio	0.058
DE	0.007
Concentración As(V) leída en la curva mg/L	0.279
<b>3σ</b>	<b>0.022</b>
<b>L.D.</b>	<b>0.301</b>

Se observa que la precisión del método disminuye a bajas concentraciones, cercanas al límite de detección del método, mientras que en concentraciones en el rango de 3-5 ppm (cercano al punto medio de la curva de calibración) se obtiene una mayor precisión del método.



#### 2.15.4 Recobros

En la tabla 25 se presentan los resultados del análisis de recobros realizado para la determinación de As (V) en muestras de lixiviados de suelo

*Tabla 25. Recobros método de determinación As (V) con Bi<sup>3+</sup>.*

Muestra	Concentración de As (V) en muestra mg/L	Concentración de As(V) adicionada mg/L	Concentración fortificada de As(V) mg/L	% Recobro
Muestra 1	1.0	2.00	2.96	98.0
Muestra 2	0.2	2.00	2.18	99.0
Muestra 3	3.9	1.00	4.84	92.9
Muestra 4	4.6	2.00	6.66	94.5
Muestra 5	2.7	1.00	3.63	94.0
Muestra 6	0.6	1.00	1.69	91.5
Muestra 7	2.4	1.00	3.39	95.1
Muestra 8	3.5	1.00	4.36	81.6
Muestra 9	3.9	1.00	4.97	96.3
Muestra 10	0.7	1.00	1.65	92.9

Se observa que el método presenta un intervalo de recobros de entre el 81.6 hasta un 99%, lo cual indica que las interferencias debidas a la matriz analizada fueron mínimas

#### *Interferencias por fosfatos*

A fin de evaluar las interferencias posibles, debidas a la presencia de fosfatos, se trazaron los espectros de los complejos formados con fosfatos y arseniatos tomando una concentración de 3 mg/L de As (V) y otra de 3 mg/L de PO<sub>4</sub><sup>3-</sup>, con una concentración de 18 mg/L de Bi<sup>3+</sup> 415.6 mg/L de MoO<sub>4</sub> y 123.2 mg/L de ácido ascórbico.

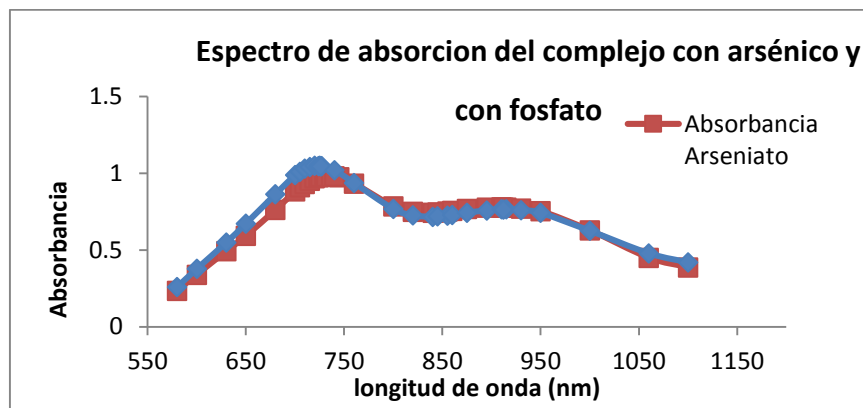


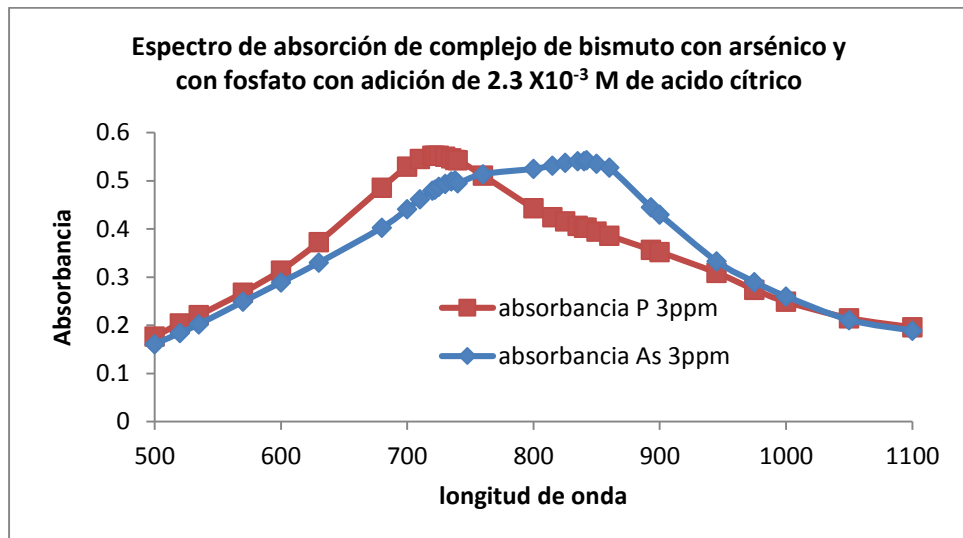
Fig. 27 Espectro de absorción de complejo de bismuto con arsénico y con fosfato.

Se observó que:

- Los espectros se superponen y presentan un máximo de absorción muy cercano, para en As (V) en 734 nm y para P (V) en 725 nm, por tanto existe una fuerte interferencia debido a la presencia de fosfatos, lo cual hace ineficaz al método.

#### 2.15.4.1.1 Minimización de las interferencias debidas a la presencia de fosfatos

A fin de minimizar las interferencias debidas a la presencia de fosfatos, se considera que la presencia de citrato en el medio es capaz de destruir el complejo de fosfomolibdato según los estudios de William E. Bunting en la determinación de silica por medio del método del azul de molibdeno (Bunting, 1944). Para evaluar el efecto del citrato se trazaron los espectros de los complejos formados con fosfatos y arseniatos tomando una concentración de 3 mg/L de As (V) y otra de 3 mg/L de  $\text{PO}_4^{3-}$ , con una concentración de 18 mg/L de  $\text{Bi}^{3+}$  415.6 mg/L de  $\text{MoO}_4$  y 123.2 mg/L de ácido ascórbico, adicionando ácido cítrico para tener una concentración de  $2.3 \times 10^{-3}$  M, dejando 2.5 horas en reposo.

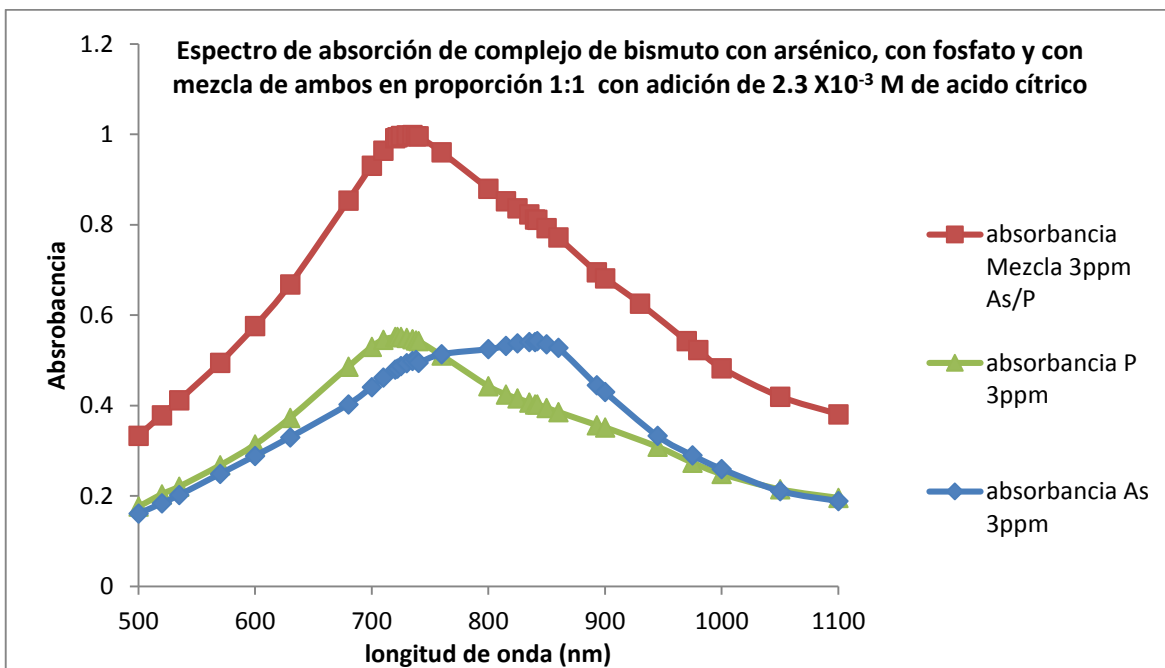


**Fig. 28** Espectro de absorción de complejo de bismuto con arsénico y con fosfato con adición de  $2.3 \times 10^{-3}$  M de ácido cítrico.

Se observó que:

- Los espectros del complejo con arseniatos y con fosfatos se superponen parcialmente, sin embargo, presentan un máximo de absorción de onda a diferentes longitudes de onda.
- El máximo de absorción del complejo con As se presenta a 842 nm.
- El máximo de absorción del complejo con  $\text{PO}_4^{3-}$  se presenta a 725 nm.

Se preparó un estándar con 3 mg/L de As (V) y 3 mg/L de P (V) y se trazó su espectro de absorción.



**Fig. 29. Espectro de absorción de complejo de bismuto con arsénico, con fosfato y con mezcla de ambos en proporción 1:1 con adición de  $2.3 \times 10^{-3}$  M de ácido cítrico.**

Se observó que:

- La mezcla 1:1 As (V)/P (V) presenta un máximo de absorbancia diferente al máximo de absorbancia del complejo con arsénico y con fosfatos, sin embargo, es mucho más cercano al del fosfato, por tanto puede deberse a la elevada concentración de fosfatos.
- El máximo de absorción de la mezcla 1:1 As/P es de 735 nm, por tanto no es posible distinguir el As(V) del P (V) mediante la adición de ácido cítrico, por lo cual, se desecha la adición de ácido cítrico.

Finalmente al evaluar es imposible deshacerse de la interferencia del fosfato mediante la adición del fosfato se decidió que el mejor método para llevar a cabo la especiación del As (V) era mediante la adición de  $\text{Bi}^{3+}$  con espera de 10 minutos sin adición de citrato (véase Desarrollo y validación de método para la especiación del arsénico en muestras de suelos)

### 3. Evaluación de tratamientos para reducir la peligrosidad del As en suelos

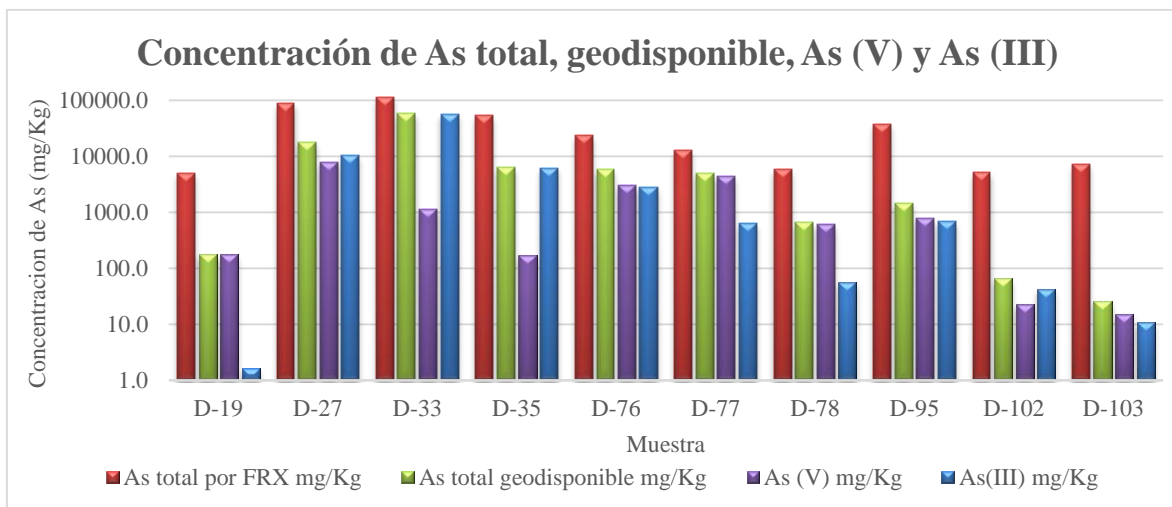
#### 3.1 Especiación del As en extractos de suelos

En la tabla 26 se muestra la especiación del As geodisponible presente en las muestras evaluadas

*Tabla 26. Especiación de As geodisponible.*

Muestra	As total por FRX mg/Kg	As total geodisponible mg/Kg	% de As geodisponible	As (V) mg/Kg	As(III) mg/Kg	% As (V) geodisponible	% As (III) geodisponible
D-19	5030.0	179.2	3.56%	177.5	1.7	99.08%	0.92%
D-27	89290.0	18058.0	20.22%	7707.7	10350.3	42.68%	57.32%
D-33	115000.0	58033.6	50.46%	1123.7	56909.9	1.94%	98.06%
D-35	53430.0	6367.8	11.92%	169.4	6198.4	2.66%	97.34%
D-76	23270.0	5845.5	25.12%	2996.5	2849.0	51.26%	48.74%
D-77	12870.0	4971.4	38.63%	4340.6	631.4	87.33%	12.17%
D-78	5870.0	657.8	11.21%	601.7	56.1	91.47%	8.53%
D-95	37610.0	1469.1	3.91%	777.9	691.2	52.95%	47.05%
D-102	5130.0	65.2	1.27%	22.3	42.9	34.21%	65.79%
D-103	7270.0	26.0	0.36%	15.2	10.8	58.55%	41.45%

En la tabla 26 se observa que las muestras muestran una geodisponibilidad de As de 0.36 a 50.46%, sin embargo para efectos de este estudio se seleccionaron las muestras con una geodisponibilidad mayor a 5 % debido a que se desea que el los tratamientos evaluados puedan ser utilizados en suelos altamente contaminados.



**Fig. 30 Concentración de As total, geodisponible, As (V) y As (III).**

Las muestras D-27, D-33, D-35, D-76, D-77 y D-78 son las que presentan un mayor peligro debido a la alta geodisponibilidad del As y a las altas concentraciones de As (III) geodisponible, mediante la Fig. 30 se observa que la muestra D-33 es la que presenta una mayor concentración de As (III) seguida por la D-27 y la D-35.

### 3.2 Tratamiento por sorción en muestra natural de mineral de hierro

#### a. Caracterización de muestra natural de mineral de hierro

A fin de evaluar el efecto de sorción en el As geodisponible presente en las muestras caracterizadas, se procedió a caracterizar la muestra natural de mineral de hierro a evaluar

La tabla 27 muestra los parámetros de pH conductividad y potencial oxidoreducción que caracterizan a la muestra natural de mineral de hierro a evaluar

**Tabla 27 Determinación de pH, conductividad y potencial de muestra a evaluar.**

Parámetros	Promedio	2σ
pH	6.1	0.1
Conductividad (mS/cm)	0.1	0.6
ORP (mV)	445.3	18.18

La tabla 28 muestra el análisis elemental de la muestra natural de mineral de hierro determinado por fluorescencia de rayos X (FRX)

**Tabla 28 Análisis elemental de muestra natural de mineral de hierro.**

<b>MUESTRA NATURAL DE MINERAL DE HIERRO ELEMENTOS MAYORITARIOS</b>		
Elemento	Concentración (%)	2σ (%)
Hierro	52.95%	1.21%
Manganeso	0.28%	0.02%
Cobre	0.35%	0.02%
Titanio	0.07%	0.02%

<b>MUESTRA NATURAL DE MINERAL DE HIERRO ELEMENTOS MINORITARIOS</b>		
Elemento	Concentración (mg/Kg)	2σ (mg/Kg)
Arsénico	114.74	32.67
Plomo	109.53	31.03
Zinc	788.65	97.32
Estroncio	11.81	6.74

La tabla 29 muestra en análisis de iones mayoritarios presentes en la muestra natural de mineral de hierro a evaluar determinado por cromatografía de iones

**Tabla 29 Análisis de iones mayoritarios presentes en la muestra natural de mineral de hierro**

<b>Concentración de aniones mayoritarios ppm</b>					
Muestra	F-	Cl-	NO <sub>3</sub> -	PO <sub>4</sub> <sup>3-</sup>	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>
Fe	LOD	1.5	4.1	0.0	38.3

<b>Concentración de cationes mayoritarios ppm</b>					
Muestra	Na <sup>+</sup>	NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	K <sup>+</sup>	Ca <sup>2+</sup>	Mg <sup>2+</sup>
Fe	0.1	0.2	0.3	14.4	0.8

En la tabla 30 se muestra el análisis de difracción de rayos X para la determinación de la mineralogía del material a evaluar para llevar a cabo la sorción del As

**Tabla 30. Análisis de difracción de rayos X de muestra a evaluar.**

MUESTRA	FASES IDENTIFICADAS	Observaciones
Muestra Natural	Hematita: Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> Magnetita: Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> Goetita: FeO(OH)	Quedan unos picos por identificar a ~9.6Å, 7.3Å y ~3.18Å. que pueden corresponder a las fases del Mn

Como se observa en la tabla 29, la muestra a evaluar contiene muy pocos elementos solubles, sin embargo presenta una aportación importante de Ca<sup>2+</sup> que puede favorecer la precipitación de As, y según la composición determinada por FRX, el elemento mayoritario es el hierro en las formas minerales de hematita, magnetita y goethita, según se determinó por DRX en la tabla 30, por tanto la muestra a evaluar puede tener efecto en la estabilización del As vía sorción, lo cual ha sido reportado por Giménez, Javier et al, que en sus trabajos reportan que la sorción del As (III) y As (V) se lleva a cabo con mayor velocidad en la goethita y magnetita a diferencia de la hematita. (Giménez et al., 2007).

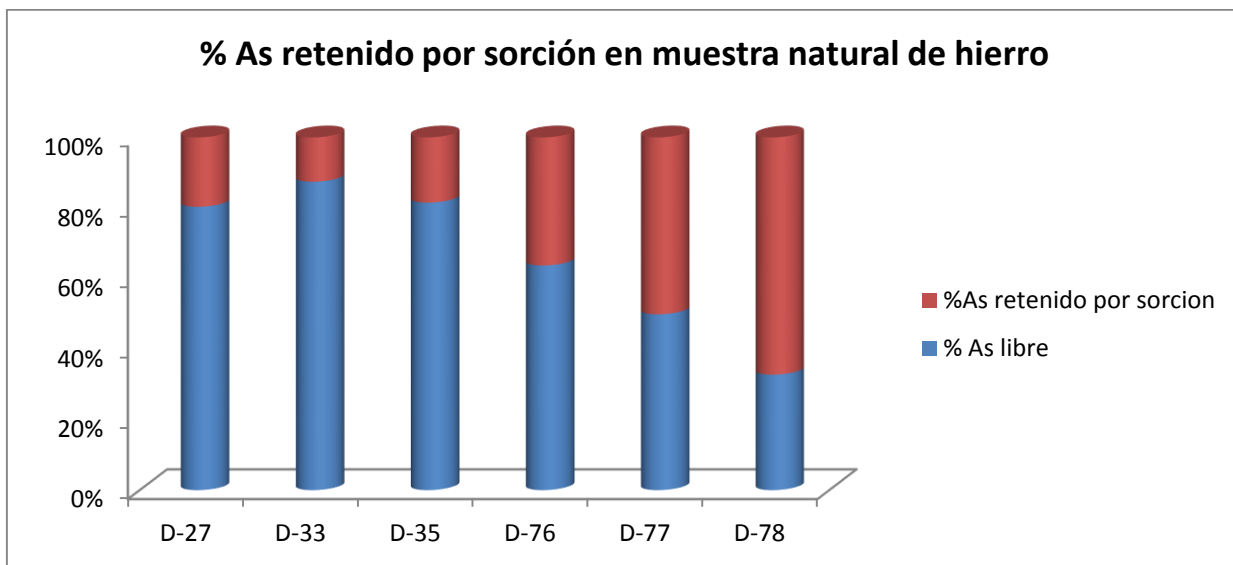
**b. Sorción del As en muestra natural de mineral de hierro**

En la tabla 31 se muestran los resultados de la sorción del As en la muestra natural de mineral de hierro

**Tabla 31. Análisis de As retenido por sorción en la muestra a evaluar.**

Muestra	As geo disponible inicial (mg/L)	As libre después de la sorción mg/L	As retenido por sorción mg/L	As (V) libre después de la sorción mg/L	As(III) libre después de la sorción mg/L	% As retenido por sorción	% As libre	pH final
D-27	902.9	725.1	177.7	286.1	439.0	19.7%	80.3%	4.9
D-33	2901.7	2536.6	365.0	29.7	2506.9	12.6%	87.4%	5.7
D-35	318.4	259.4	58.9	0.5	259.0	18.5%	81.5%	5.8
D-76	292.3	186.0	106.2	88.5	97.5	36.3%	63.7%	6.2
D-77	215.6	126.5	122.0	102.3	24.2	50.2%	49.8%	6.5
D-78	32.9	10.7	22.14	9.7	1.1	67.3%	32.7%	7.0





**Fig. 31 Especiación del As retenido por sorción.**

A partir de los datos obtenidos de la tabla 31 se observa que para las muestras D-77 y 78 la retención del As se favorece más que en las otras muestras. Esto puede deberse a que, según el diagrama de predominio de especies del As a pH elevados la forma predominante es el As (V). Aunado a esto, según lo observado en la fig. 30 son las muestras con un mayor porcentaje de As (V) geodisponible y puesto que la especie de As (V) como  $\text{HAsO}_4^{2-}$  posee 2 cargas negativas, por lo tanto, es posible la interacción entre el ion arseniato y la superficie positiva del material. Como puede verse en la tabla 31 por efecto de pH, la mayoría de los minerales presentes se encuentran por debajo de su punto de carga cero y por tanto presentan una carga superficial positiva capaz de interaccionar con el  $\text{HAsO}_4^{2-}$ , También puede darse la precipitación de arseniatos de Cd, Pb y Ca debido al aumento de pH en la muestra.

**Tabla 32. Puntos isoeléctricos y de carga cero de la goethita, hematita y magnetita.**

	<b>Fórmula química</b>	<b>Punto isoeléctrico</b>	<b>Punto de carga cero</b>	<b>Referencia</b>
<b>Goethita</b>	a-FeO(OH)	8.5	8.9	Hsi and Langmuir, 1985
			9.2	Lumsdon and Evans, 1994
		9.4	9.5	Hiemstra and Vab Riemsdijk, 1996
		9.4		Boily et al , 2001
<b>Hematita</b>	a-Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>		8.5	Parks and De Bruyn, 1962
			9.48	Huang, 1971
		9.3	9.5	Penners et al 1986
		8.5	8.5	Liang and Morgan , 1990
		9.5	9.5	Schudel et al, 1997
			8.5-8.8	Jordan and Eggleston
<b>Magnetita</b>	a-Fe <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	6.8		Tewari and McClean
		6.2	6.4	Ardizzone et al, 1982
		6		Sun et al , 1998
			6.3	Marmier et al , 1999

(R.M. Cornell, U. Schuwertmann, 2003)

Como se observa en la tabla 32, el punto isoeléctrico y el punto de carga cero de las diferentes especies presentes en la muestra natural probada para sorción, son mayores a 6 para todos los casos, por lo cual se espera que por debajo de ese pH, las partículas se encuentren cargadas positivamente y por tanto se pueden tener sitios para la sorción de aniones como el AsO<sub>4</sub><sup>3-</sup>. Sin embargo, a este pH el As (III) carecería de carga por estar en su forma de ácido arsenioso y por tanto no pudo ser retenido tan fácilmente en la muestra natural evaluada, no obstante una elevada proporción de As (III) puede ser retenida debido a la presencia de magnetita, la cual presenta un punto de carga 0 entre 6 y 6.8. Es decir, en este intervalo de pH las partículas de magnetita no estarían cargadas, de manera que podrían interaccionar con en As (III) presente. Esto podría ser una explicación al aumento de afinidad de la magnetita presente por el As (III) a valores entre 5.8 y 6.0 como se muestra en la tabla 31, y por lo tanto a la mayor sorción del As (III) en

las muestras D-33 y D-35 ya que en estas muestras la mayoría del As se encuentra como As (III) según lo observado en la fig. 31.

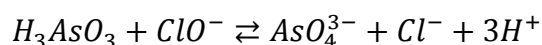
### 3.3 Tratamiento de oxidación de As (III) y precipitación de arseniatos a pH básico con hipoclorito de sodio comercial

En la tabla 33 se muestran los resultados de la oxidación del As (III) a As (V)

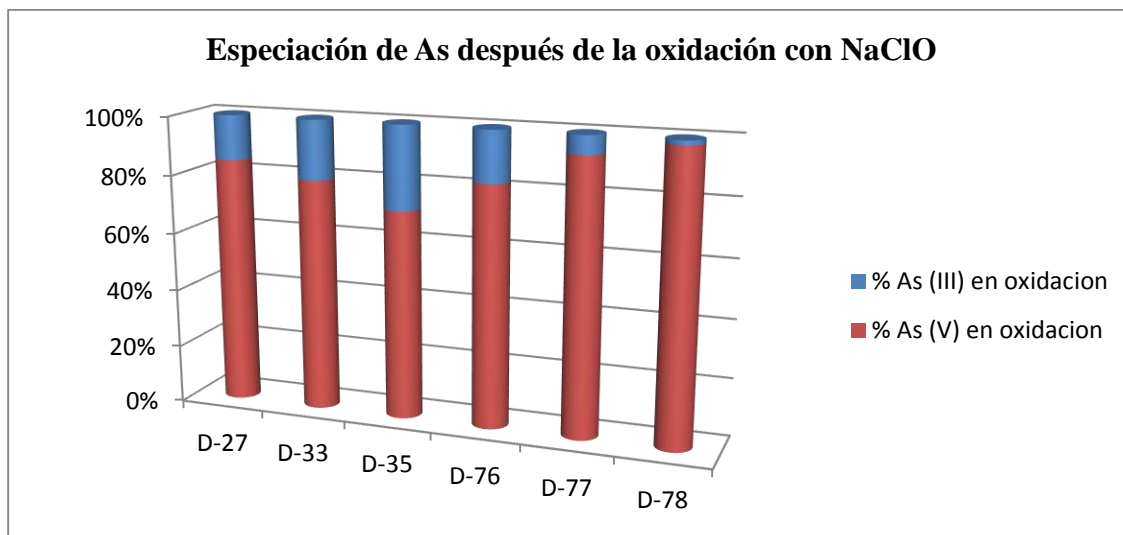
**Tabla 33. Análisis de As después de tratamiento de oxidación con NaClO.**

Muestra	As geo disponible inicial (mg/L)	As después de la oxidación mg/L	As (V) después de la oxidación mg/L	As(III) después de la oxidación mg/L	% As (V) después de la oxidación	% As (III) después de la oxidación	% As precipitado en medio básico con NaClO	pH final
D-27	902.9	503.4	427.1	76.3	84.8%	15.2%	44.2%	8.9
D-33	2901.7	2598.9	2072.0	526.8	79.7%	20.3%	10.4%	6.8
D-35	318.4	129.0	92.3	36.7	71.6%	28.4%	59.5%	10.8
D-76	292.3	221.3	182.9	38.4	82.6%	17.4%	24.3%	12
D-77	215.6	151.9	142.3	9.6	93.7%	6.3%	38.9%	12.1
D-78	32.9	24.7	24.4	0.4	98.5%	1.5%	24.8%	12.17

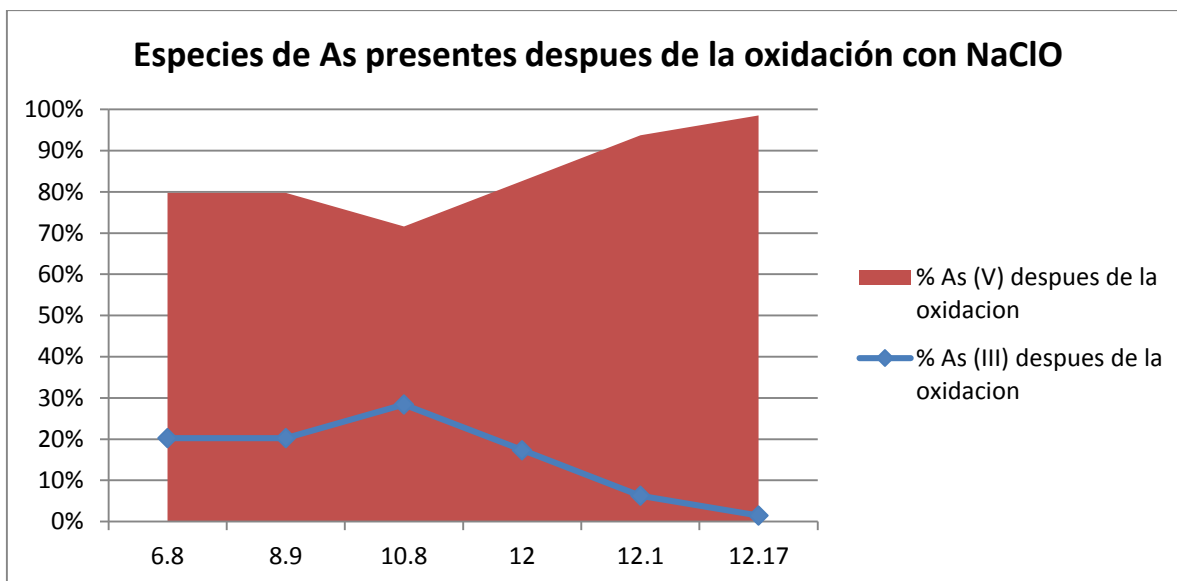
Según se observa en la tabla 33 la oxidación del As (III) a As (V) se lleva a cabo con una eficiencia de hasta el 98.5 %, la cual se lleva a cabo, según la siguiente reacción:



Según la cual el hipoclorito puede oxidar al  $H_3AsO_3$ , y mediante la ley de acción de masas se puede predecir que la formación de la especie oxidada ( $AsO_4^{3-}$ ) se favorece al neutralizar los  $H^+$  producto de la oxidación, mediante el desplazamiento del equilibrio químico hacia la formación del producto oxidado, por tanto la oxidación sería más eficiente cuanto más básico es el medio, lo cual se corrobora en las muestras D-76, D-77 y D-78.



**Fig. 32** Especiación de As después de la oxidación con NaClO.

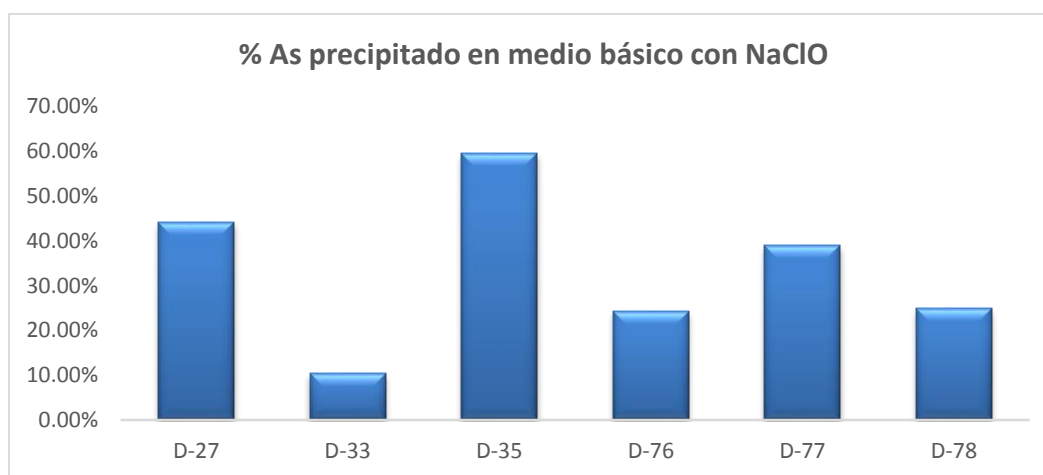


**Fig. 33** Especies del As presentes despues de la oxidación con NaClO

Según lo reportado por Ángel Cárdenas Bahena et al, la concentración de NaClO en la disolución de hipoclorito comercial marca Cloralex es de 5.40% (5.38-5.41) (Bahena A.et al. , 2011), por tanto, según la metodología utilizada, la concentración de hipoclorito para todos los casos se encontraba en exceso.

Según se observa en la Fig. 32, una mayor eficiencia en la oxidación (donde se obtiene un mayor % de As (V) ) se obtiene a los mayores valores de pH, ésto se

debe a que en estos casos el hipoclorito se encuentra en la disolución y puede reaccionar fácilmente con el As (III), mientras que a menores valores de pH la oxidación resulta ser menos eficiente, como en el caso de la muestra D-33, y según lo reportado por en otros estudios (Sorlini S. y Gialdini F.,2011, 2010) por lo cual, es necesario utilizar un modificador que incremente el pH como por ejemplo  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  o  $\text{CaCO}_3$  que además favorecería la precipitación del As como  $\text{Ca}_3(\text{AsO}_4)_2$ .



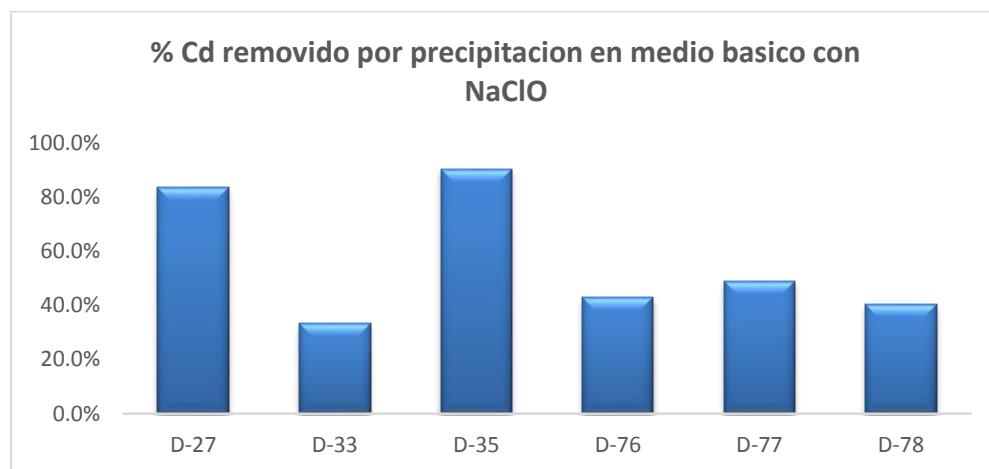
**Fig. 34 Precipitación del As en medio básico con NaClO**

Como se observa en la Fig. 34, la eficiencia de la remoción de As en medio básico por medio de precipitación alcanza un máximo de 59.5 %. Esto se debe probablemente a las altas concentraciones de As geodisponible que no es posible precipitar con los cationes disponibles en la solución. Por otra parte, también se ve limitada debido a la formación de complejos con cloruros ( $\text{Cl}^-$ ) que se obtienen como producto de la oxidación lo cual aumenta la solubilidad de algunos compuestos insolubles. Aunado a esto, tiene el efecto del pH y la formación de complejos con  $\text{OH}^-$ , que pueden actuar solubilizando a los hidróxidos de los metales presentes y que pueden estar favoreciendo la fijación del As mediante procesos de floculación.

En tabla 34 se muestra la disminución de la geodisponibilidad del Cd mediante el tratamiento de oxidación a pH alcalino con NaClO

**Tabla 34 Análisis de Cd geodisponible antes y después del proceso de oxidación con NaClO**

Muestra	Cd geodisponible inicial mg/L	Cd geodisponible después de oxidación mg/L	% Cd removido por precipitación en medio básico con NaClO
D-27	56.9	9.3	83.6%
D-33	65.4	43.6	33.3%
D-35	22.7	2.2	90.4%
D-76	7.2	4.1	42.9%
D-77	4.7	2.4	49.0%
D-78	0.6	0.4	40.2%



**Fig. 35 % Cd removido por precipitación en medio básico con NaClO**

Según lo observado en la Fig. 35, a pH bajos como en el caso de la muestra D-33, la precipitación del Cd es mínima, mientras que a pH más elevados, la concentración de Cd precipitado se incrementa y por tanto su geodisponibilidad disminuye, en todos los casos se sugiere que este tratamiento favorece la disminución de la geodisponibilidad del Cd, sin embargo la falta de eficiencia en la remoción puede deberse a la formación de complejos solubles en presencia de

cloruros (Cl<sup>-</sup>) los cuales se forman durante la reacción de oxidación de As(III) a As (V) y que aumentan la solubilidad de los compuestos de Cd , además de que a pH muy elevados los hidróxidos de cadmio aumentan su solubilidad y por tanto se vuelven incapaces de atrapar al As.

Como se muestra en la Fig. 34, la concentración de As disminuye durante el tratamiento de oxidación a pH básico, esto se debe a que a pH elevados se propicia la precipitación de arseniatos insolubles, lo cual puede estar asociado a la concentración de Ca<sup>2+</sup> presente en la muestra que precipita como Ca<sub>3</sub>(AsO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>, , además es posible observar una disminución del contenido de cadmio geodisponible según se muestra en la tabla 34, lo cual sugiere la precipitación del cadmio como Cd<sub>3</sub>(AsO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> o como Cd(OH)<sub>2</sub>, el cual puede precipitar y arrastrar al As por floculación.

La tabla 35 muestra la disminución de la geodisponibilidad del Pb mediante el tratamiento de oxidación a pH alto con NaClO

**Tabla 35 Análisis de Pb geodisponible antes y después del proceso de oxidación con NaClO**

Muestra	Pb total por FRX mg/Kg	Pb geodisponible en solución mg/L	Pb geodisponible después de oxidación mg/L	% Pb removido por precipitación en medio básico con NaClO
D-27	114280.0	0.3	0.0	100%
D-77	2290.0	1.9	0.0	100%
D-78	3960.0	0.3	0.0	100%
D-103	27540.0	3.1	0.0	100%

Por último, se observa en la tabla 35 una disminución de la concentración del Pb geodisponible que sugiere la precipitación de Pb<sub>3</sub>(AsO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>, o Pb(OH)<sub>2</sub> debido al aumento de pH.

### 3.4 Tratamiento de oxidación de As (III) y precipitación de arseniatos con hipoclorito de sodio comercial y posterior sorción en muestra natural de mineral de hierro

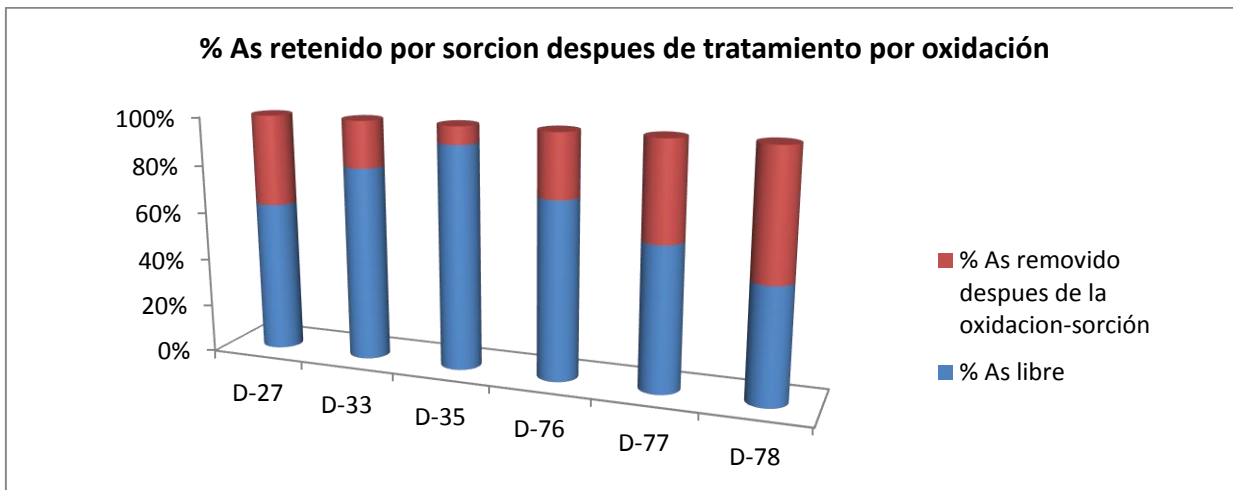
En la tabla 36 se muestra el efecto que ejerce el pretratamiento de oxidación sobre la sorción del As en la muestra natural

**Tabla 36 Análisis de As retenido por sorción en muestra a evaluar, después de pretratamiento de oxidación**

Muestra	As libre después de la oxidación -sorción mg/L	As (V) después de la oxidación mg/L	As(III) después de la oxidación mg/L	As (V) libre después de oxidación -sorción mg/L	As(III) libre después de la oxidación -sorción mg/L	% As removido por precipitación y posterior sorción	% As libre	pH final
D-27	314.79	427.1	76.3	259.23	55.6	59.9%	62.5%	9.8
D-33	2172.61	2072	526.8	1567.82	604.8	19.62%	80.6%	8.3
D-35	119.57	92.3	36.7	92.3	27.3	7.89%	92.7%	6.6
D-76	169.43	182.9	38.4	124.78	44.6	30.61%	73.6%	8.94
D-77	95.08	142.3	9.6	80.96	14.1	59.76%	59.6%	10.4
D-78	13.01	24.4	0.4	11.46	1.6	89.85%	47.8%	10.5

Según se observa en la tabla 36, después de llevar a cabo el tratamiento alcalino con NaClO y posterior sorción, se observa que a pH mayor a 9 se logra una disminución del As libre, esto puede atribuirse a que la especie predominante es el arseniato ( $AsO_4^{3-}$ ) el cual en presencia de  $Ca^{2+}$  proveniente del mineral como se muestra en la [tabla 29](#), precipita como  $Ca_3(AsO_4)_2$  favorecido por el pH alcalino del medio, por otra parte en las muestras con pH menor a 9 se prefiere la sorción del  $AsO_4^{3-}$  en la superficie del material, puesto que la goethita posee una carga superficial positiva hasta pH entre 8.9 y 9.5, asociado a una inminente precipitación debida al  $Ca^{2+}$  suministrado por el mineral.





**Fig. 36** As removido después de la oxidación-sorción.

Como se muestra en la Fig. 37, y según lo documentado en los estudios relacionados con la adsorción del As (III) en goethita en presencia de  $\text{Ca}^{2+}$  de M. Stachowicz et al (Stachowicz M et al., 2008), se observa que la concentración de As (III) disminuye cuando se acerca al punto de carga cero, por tanto es posible observar una leve sorción del As (III) en la muestra D-27 y también es posible observar el mismo efecto en la D-35, la cual se acerca al valor de punto de carga cero de la magnetita. Este fenómeno se puede explicar también, debido a que a partir de  $\text{pH}=7$  empieza a aparecer el ion  $\text{H}_2\text{AsO}_3^-$  en una proporción pequeña (véase Fig. 1) hasta llegar a 9.2 donde el predominio es de 50%, por tanto es posible que también ese ion pueda interactuar con las partículas del material cargadas positivamente y por tanto el As (III) puede ser retenido por sorción como  $\text{H}_2\text{AsO}_3^-$  a pH mayores a 7, pero en una pequeña proporción.

Por otra parte es posible observar que en la mayoría de las muestras a pH elevado, ocurre la sorción del As (V).

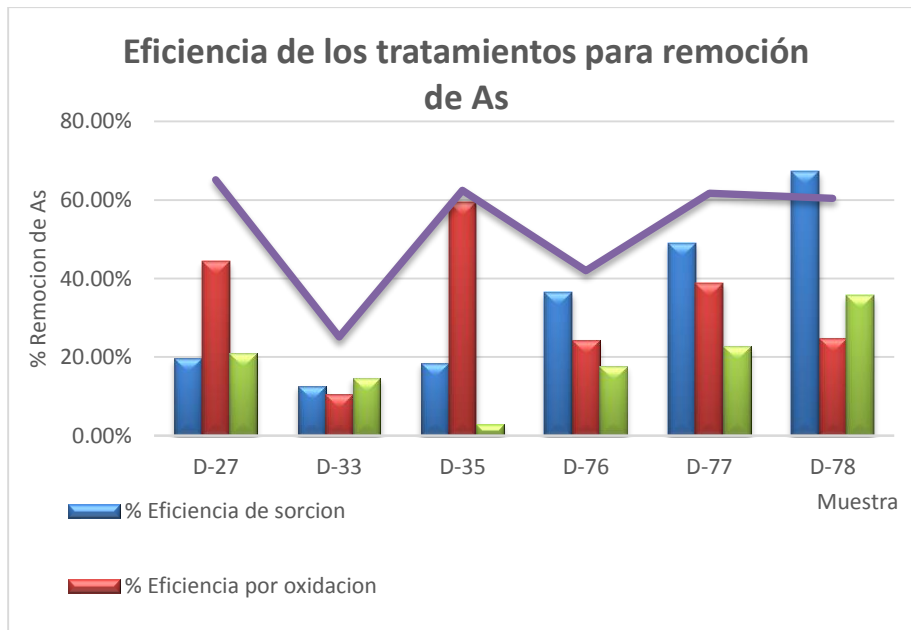
### 3.5 Comparación de los tratamientos aplicados para la remediación de suelos contaminados

En la tabla 36 se muestra la eficiencia de cada uno de los tratamientos aplicados para la reducción de la geodisponibilidad del As en los suelos evaluados con miras a la remediación de estos suelos

**Tabla 37. Eficiencia de los tratamientos para la remoción de As.**

Muestra	% Eficiencia de sorción	% Eficiencia por oxidación y precipitación	%Eficiencia de sorción después de la oxidación	%Eficiencia global oxidación/sorción
D-27	19.69%	44.25%	20.89%	65.14%
D-33	12.58%	10.44%	14.69%	25.13%
D-35	18.51%	59.48%	2.97%	62.45%
D-76	36.35%	24.29%	17.74%	42.03%
D-77	49.11%	38.91%	22.84%	61.75%
D-78	67.33%	24.83%	35.61%	60.44%

La Fig. 37 muestra la eficiencia de los 4 tratamientos probados para la remoción del As y posible reducción de la geodisponibilidad del As en las muestras de suelo en estudio



**Fig. 37 Eficiencia de los tratamientos para remoción de As**

Como se muestra en la tabla 36 y en la Fig. 37, el tratamiento de sorción después de oxidación solo mejora la sorción cuando el pH es menor que 8.8 como en el caso de las muestras D-27, D-33 y D-35, sin embargo para pH mayores, la sorción representa una menor eficiencia después de la oxidación.

En la muestra D-78 la eficiencia de la sorción disminuye después de llevar a cabo el tratamiento de oxidación del As (III), ésto puede atribuirse principalmente a que, a valores de pH elevados los sitios del material cargados positivamente se reducen, debido a que los minerales contenidos en el material se encuentran por arriba de su punto de carga cero y por tanto no existe una afinidad electrostática entre el material y el  $\text{AsO}_4^{3-}$ , que permita su sorción.

## VI. Conclusiones

1. Todas las muestras de suelos analizadas representaron un riesgo al medio ambiente y a la salud principalmente en cuanto a las concentraciones total y geodisponibles de As, Cd y Pb según lo establecido en la NOM-147-SEMARNAT-SSA1-2004, por tanto es necesario establecer un método para la remediación de estos suelos.
2. El As es el elemento más geodisponible en las muestras analizadas.
3. El método para especiación de As (V) por complejos con molibdato y bismuto es rápido, sencillo y efectivo para la determinación de As (V) en muestras de lixiviados de suelos en ausencia de fosfatos, con un intervalo lineal de 0.5- 6.5 mg/L y con un límite de detección de 0.3 mg/L.
4. El tratamiento de sorción del As con una muestra natural de mineral de hierro rica en hematita, magnetita y goethita evaluada resultó efectivo con una eficiencia de un 12.6 a un 67.3 %
5. El tratamiento de oxidación del As (III) a As (V) y precipitación de arseniatos con hipoclorito de sodio resultó ser efectivo para la oxidación del As (III) a As (V) presente en las muestras con una eficiencia del 70- 98.5 %, de igual manera, fue efectivo para la reducción de la geodisponibilidad del As, Cd y Pb. Se logró disminuir la geodisponibilidad del As de 10.4 a 59.5% de remoción, la del Cd se redujo de un 33.3 a 90.4 % de remoción, mientras que la del Pb se redujo el 100%, por tanto, el tratamiento utilizado favorece la disminución de la movilidad de los elementos potencialmente tóxicos presentes.
6. El pretratamiento de oxidación y posterior sorción resultó ser más efectivo en muestras con elevadas concentraciones de As (III) con una eficiencia de hasta el 65.1 %.

## VII Perspectivas

A fin de llevar a cabo una remediación de estos suelos contaminados, es necesario realizar un seguimiento en la remediación, y probar un agente que pueda aumentar el pH, a fin de aumentar la eficiencia de la oxidación del As (III) a As (V). Algunos de esos agentes podrían ser cal;  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ , calcita;  $(\text{CaCO}_3)$ , yeso;  $(\text{CaSO}_4)$  entre otros, que sirvan para aumentar el pH y a la vez aumenten la concentración de  $\text{Ca}^{2+}$  para propiciar la precipitación del As como  $\text{Ca}_3(\text{AsO}_4)_2$ .

También es necesario seguir los experimentos de lixiviación en columnas según el procedimiento de movilidad con agua meteórica establecido en la NOM 155-SEMARNAT-2007, a fin de evaluar la eficiencia que tendría el uso de la muestra de natural de hierro como barrera geoquímica y el efecto que podría tener el uso de  $\text{NaClO}$  comercial como agente que favorezca la oxidación del As (III) y la precipitación del As y otros elementos potencialmente tóxicos.

## VIII Bibliografía

Alberto, H. P. (2007). *Chile Patente nº US Nº 4.146.447*.

Angel Cárdenas Bahena, Sergio Sánchez García, Carlos Tinajero Morales, Víctor Manuel González Rodríguez, Laura Baires Vázquez. (2011). Hipoclorito de sodio en irrigación de conductos radiculares: Sondeo de opinión y concentración en productos comerciales. *Odontología Mexicana, UNAM*.

ATSDR, A. F. (2007). *Arsenic CAS #7440-38-2*. Atlanta,, USA: Department of Public Health and Human Services, Public Health Service.

Bautista Zuñiga, F. (1999). *Introducción al estudio de la contaminación del suelo por metales pesados*. Yucatan, Mexico: Universidad Autonoma de Yucatán.

Brookins,D. (1988). *Arsenic exposure and health*. Berlin, Alemania: Springer-Verlag.

Bundschuh, A. Pérez Carrera, M.I. Litter. (2008). Distribución del arsénico en la región Ibérica e Iberoamericana. *CYTED*.

Bunting, W. E. ( 1944). Determination of Soluble Silica in Very Low Concentrations. *Ind. Eng. Chem. Anal. pp 612–615, pp 612–615*.

Crespo Villalaz, C. (2004). *Mecánica de suelos y cimentaciones*. Mexico: Limusa.

Del Razo, L. M., Arellano, M. A. & Cebrián, M. E. . (1990). The oxidation states of arsenic in well water from a chronic arsenicism area of northern Mexico. *Environmental Pollution*, 143-153.

Díaz-Barriga, F., Santos, M. A., Mejía, J. D., Batres, L., Yáñez, L., Carrizales, L., Vera, E., Del Razo, L. M. &. (1993). Arsenic and cadmium exposure in children living near a smelter complex in San Luis. *Environmental Research*, 62, 242-250.

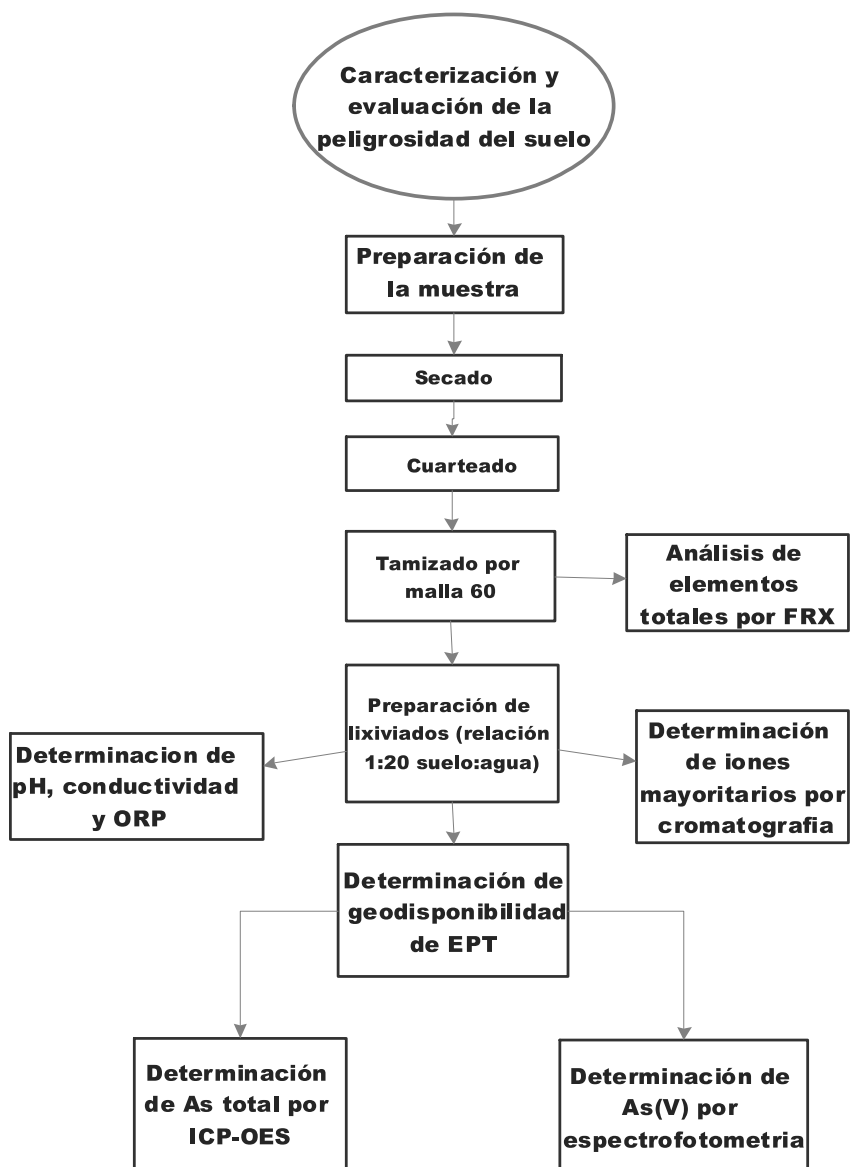
- Dimitrios Filippou, George P. Demopoulos. (1997). Arsenic immobilization by controlled scorodite precipitation. *JOM*, 49(12), 52-55.
- EPA. (1992). *Toxicity Characteristic leachig procedure*. Obtenido de <http://www.epa.gov/wastes/hazard/testmethods/sw846/pdfs/1311.pdf>
- EPA. (2007). Inorganic Arsenic,, Teach Chemical Summary. 3-6.
- Ferraro, J.R., Nakamoto, K., Brown, C.W.:. (2003). *Introductory Raman Spectroscopy*. Academic Press.
- Flérida Mejía Zamudio, J. L. (2009). Adsorción de Arsenico en zeolita natural pretratada con óxidos de magnesio. *Rev. Int. Contam. Ambient.*, 25, 217-227.
- Gutierrez Ruiz M, Villalobos M., Romero F. , fernandez Lomelin P. (2005). Natural attenuation of arsenic in semiarid soil contaminated by oxidized arsenic wastes. *ACS Symp Series*, 915.
- Giménez J., Martínez M. ,Del Pablo,J., Lara D. (2007). Arsenic sorption onto natural hematite, magnetite, and goethite. *Journal of Hazardous Materials*, 575–58.
- Kumaresan, M., Riyazuddin, P. (2001). Overview of speciation chemistry of arsenic. 837-846.
- Lara Cabañas , A; Gutierrez, R.M; Romero F. y Rosas H. (2007). Impacto de las pilas portátiles gastadas en el ambiente. *Geos*, 27(1), 67.
- M.I Litter, M.A Armienta y S.S. Farias. (2009). *IBEROARSEN. Metodologías analíticas para la determinación y especiación de arsenico en aguas y suelos*. Argentina: CYTED.
- Martin Romero, F. (2000). *Interacción de aguas contaminadas con rocas calizas de Zimapan, Hidalgo*. Mexico.

- Monika Stachowicz, Tjisse Hiemstra , Willem H. van Riemsdijk. (2008). Multi-competitive interaction of As(III) and As(V) oxyanions with Ca<sup>2+</sup>, Mg<sup>2+</sup>, PO<sub>4</sub><sup>3-</sup>, and CO<sub>3</sub><sup>2-</sup> ions on goethite. *Journal of Colloid and Interface Science* 320, 400–414.
- Morales Martinez, Tomas y Picaso Martinez, Martin. (2005). *Estabilizacion de arsenico por vitrificado de los jales de zimapan , Hgo. Mexico, D.F.*
- Mringanka M. Gosh, Jill R. Yuan. (1987). Adsorption of inorganic arsenic and organoarsenical on hydrous oxides. *American Institute of Chemical Engineers*, 6(3), 150-157.
- Musayón, J. A. (03 de 07 de 2013). *Control de Arsenico en la metalurgia del cobre*. Obtenido de Instituto de capacitacion minera: <http://www.solomineria.com.pe/html/metalurgia/23.pdf>
- Navarro P.; Vargas C. et al. (2004). Precipitation of arsenic from metallurgical effluents. *Revista de metalurgia*, 409-412.
- Ngai, T. K. (2002). *Arsenic speciation and evaluation of an adsorption media in Rupandehi and Nawalparasi districts of Nepal*. Massachusetts, USA.
- NOM-127-SSA1-1994. (2000). *Diario Oficial de la Federacion*, 51-54.
- P.L. Smeldley, D. K. (2002). A review of source , behavior and distribution of arsenic in natural waters. *Applied Geochemistry*, 517-568.
- R.M. Cornell, U. Schwertmann. (2003). *The iron oxides: Structure, properties, reaction , occurrences and use*. Weinheim: WILWY-VCH.
- Randjel P., Mihajlovi, N. (2003). Spectrophotometric determination of phosphorus in coal and. *J.Serb.Chem.Soc*, 68(1), 65–73.
- Rivera Hernandez, J. R. (2011). *Geosorción de As(III) por arcillas rojas desde una solución acuosa*. Mazatlan , Sinaloa.

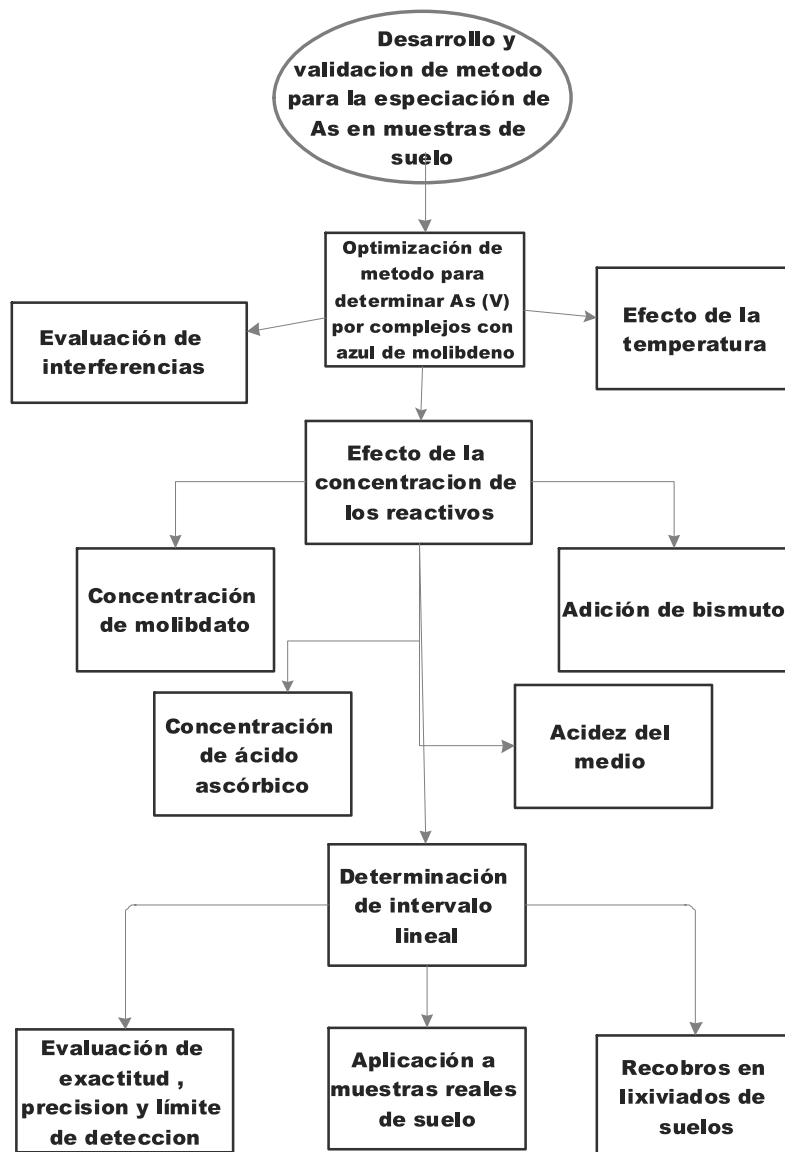


- García Rodríguez, T. (2013). *Estudio de bioaccesibilidad de As, Cd, Pb en suelos impactados con residuos mineros*. D.F.: UNAM.
- Sabrina Sorlini, Francesca Gialdini. (2010). Conventional oxidation treatments for the removal of arsenic with chlorine dioxide, hypochlorite, potassium permanganate and monochloramine. *Water Research*, 5653–5659.
- Sadiq, M. (1997). Arsenic chemistry in soils: an overview of thermodynamic prediction and field observations. *Water, Air and Soil Pollution*, 93, 117-136.
- SEMARNAT. (2007). NOM 147-SSA1-2004. *Diario Oficial de la Federación*, págs. 1-10.
- Tanya M. Petrova, Ludmil Fachikov, Jordan Hristov. (Marzo de 2011). The Magnetite as Adsorbent for Some Hazardous Species from Aqueous Solutions: a Review. *International Review of Chemical Engineering*, 3(2).
- WHO, W. H. (2001). Arsenic and Arsenic Compound. *Environmental Health Criteria* 224, 1.
- World Health Organization. (2004). *Some Drinking-water Disinfectants and Contaminants, including Arsenic* (Vol. 84). Lyon: World Health Organization.
- Wyatt, C.J., Fimbres, C., Romo, L., Mendez, R.O. & Grijalva, M. (1998). Incidence of heavy metal contamination. *Environmental Research*, 76, 114-119.

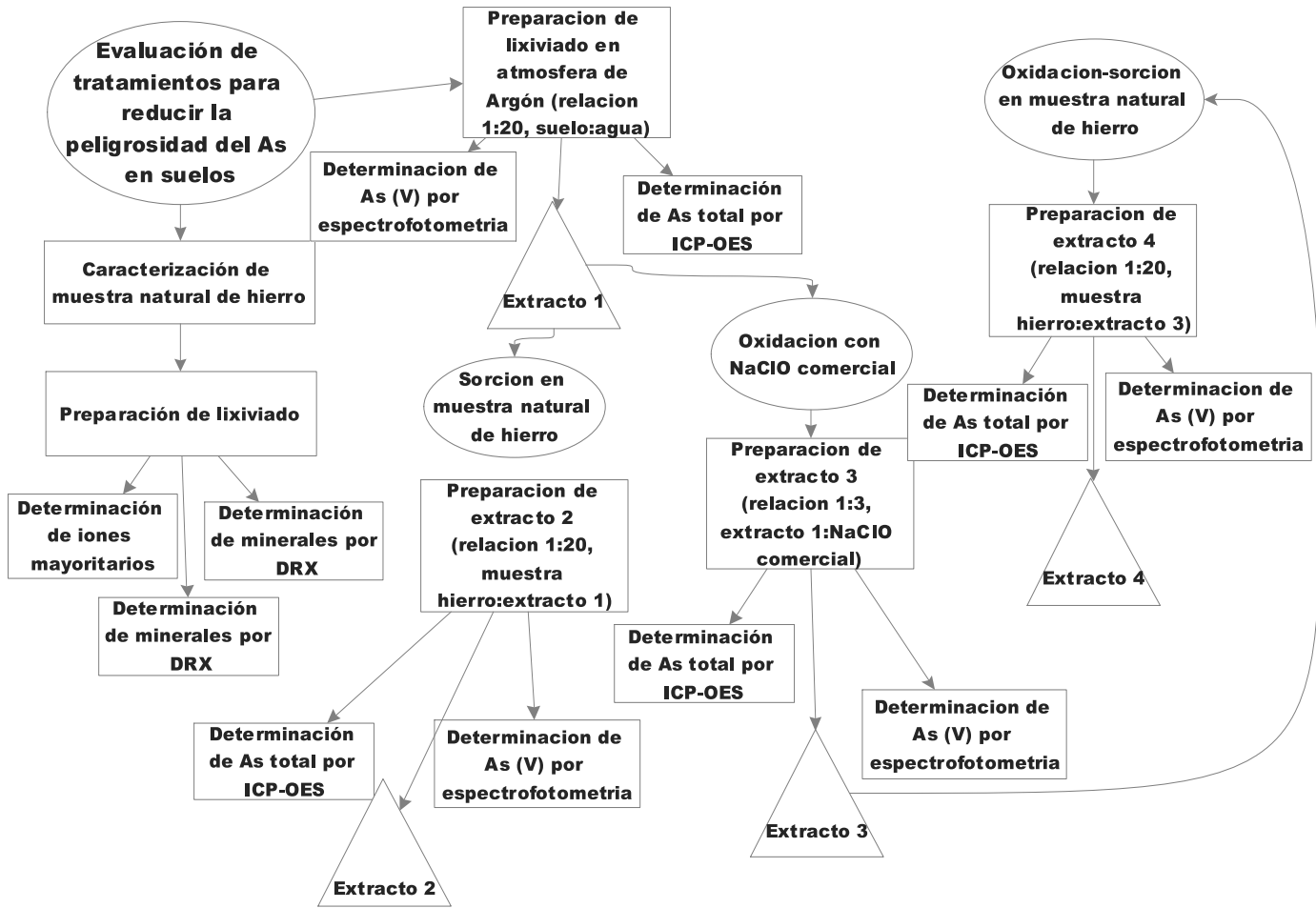
## IX Anexos



Anexo I Diagrama de flujo de la metodología para la caracterización y evaluación de la peligrosidad del suelo



**Anexo II Diagrama de flujo de la metodología para el desarrollo y validación de método para la especiación de As en muestras de suelo**



**Anexo III Diagrama de flujo de la metodología para la evaluación de tratamientos para reducir la peligrosidad del As en suelos**

#### **Anexo IV Preparación de soluciones para el desarrollo y validación de método para la especiación del arsénico en muestras de suelos**

- **Solución A** Solución de molibdato de amonio 4150 mg/L acidificada. ( $2.43 \times 10^{-2}$  M)

Se pesaron 0.4276 g de molibdato de amonio y se transfirieron cuantitativamente a un matraz volumétrico de 100 mL, se adicionaron 0.8 mL de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> concentrado y se llevó a la marca del aforo con agua desionizada. Esta solución se guardó en un frasco ámbar.

- Solución estándar de As(V) 100 mg/L ( $3.3 \times 10^{-5}$  M)

Se pesaron 0.1030 g de arseniato de sodio heptahidratado y se transfirieron cuantitativamente a un matraz volumétrico de 250 mL y se llevó a la marca del aforo con agua desionizada. Esta solución se guardó en un frasco ámbar.

- Solución de ácido ascórbico 2460 mg/L ( $1.4 \times 10^{-2}$  M)

Se pesaron 0.0616 g de ácido ascórbico y se transfirieron cuantitativamente a un matraz volumétrico de 25 mL y se llevó a la marca del aforo con agua desionizada. Esta solución se debe preparar diariamente.

- **Solución B.-** Solución de ácido ascórbico 1%

Se pesaron 0.5 g de ácido ascórbico y se transfirieron cuantitativamente a un matraz volumétrico de 50 mL y se llevó a la marca del aforo con agua desionizada. Esta solución se debe preparar diariamente

- **Solución C.-** Solución de  $\text{Bi}^{3+}$  50 mg/L ( $2.4 \times 10^{-4}$  M)

Se pesaron 0.1069 g de bismutato de sodio y se transfirieron cuantitativamente a un matraz de 250 mL, se adicionaron 2.33 mL de  $\text{H}_2\text{SO}_4$  concentrado y 0.1069 g de ácido ascórbico para catalizar la reacción de descomposición del bismutato y su oxidación a  $\text{Bi}^{3+}$ , y finalmente se agregó agua desionizada hasta la marca del aforo

- **Solución D.-** Solución de  $\text{H}_2\text{SO}_4$  20%

Se colocaron aproximadamente 100 mL de agua desionizada en un matraz de 100 mL, se adicionaron 20 mL de  $\text{H}_2\text{SO}_4$  concentrado y se llevó a la marca del aforo con agua desionizada.

#### Anexo V Duplicados de la caracterización de suelos contaminados (pH, conductividad y ORP)

Muestra	pH		Conductividad (mS/cm)		ORP (mV)	
	Desviación estándar	% CV	Desviación estándar	%CV	Desviación estándar	%CV
<b>D-19</b>	0.007	0.10%	0.007	4.30%	9.19	4.60%
<b>D-27</b>	0.014	0.22%	0.028	2.00%	9.89	3.70%
<b>D-77</b>	0.014	0.33%	0.014	0.70%	2.12	0.50%
<b>muestra natural</b>	0.057	0.86%	0.007	5.70%	91.92	23.80%

**Anexo VI Análisis de duplicados de la determinación de As (V) por espectrofotometría en los lixiviados de suelos analizados**

Muestra	Especiación de extracto 1		Oxidación con NaClO		Oxidación-sorción en muestra natural de mineral de hierro	
	Desviación estándar (mg/L)	%CV	Desviación estándar (mg/L)	%CV	Desviación estándar (mg/L)	%CV
D-27	38.7	10.1	7.6	3.6	2.3	0.6
D-33	0.8	1.4	1.8	7.1	1.2	2.5
D-35	1.5	17.4	0.1	6.7	2.1	11.1
D-76	24.0	16.0	2.8	4.1	1.1	5.1
D-77	15.1	6.6	0.6	3.6	11.5	6.8
D-78	3.2	10.6	0.2	2.5	0.3	3.6

**Anexo VII Análisis de duplicados de la determinación de As total por ICP-OES en los lixiviados de suelos analizados**

Muestra	Especiación de extracto 1		Oxidación con NaClO		Oxidación-sorción en muestra natural de mineral de hierro de hierro	
	Desviación estándar (mg/L)	%CV	Desviación estándar (mg/L)	%CV	Desviación estándar (mg/L)	%CV
D-27	121.3	13.4	2.3	0.6	9.4	1.7
D-33	99.5	3.4	1.2	0.8	0.3	0.02
D-35	2.7	0.8	3.7	5.2	7.2	3.7
D-76	13.4	4.6	1.8	2.3	2.6	1.9
D-77	32.4	15.0	0.9	1.8	1.3	1.4
D-78	2.0	6.2	0.7	1.2	2.1	7.7

## Anexo VIII Cálculos para la especiación del As geodisponible

$$[As(V)_{mg/L}] = \left[ \frac{\text{Absorbancia} - 0.016}{0.1876} \right]$$

$$[As(III)_{mg/L}] = \left[ As_{total\ ICP} - As(V)_{mg/L} \right]$$

$$\%As_{geodisponible}^{total} = 20 \left[ As_{geodisponible} \right]$$

$$\left[ As_{retenido\ por\ sorción} \right] = \left[ As_{total\ en\ extracto\ 1} - As_{total\ en\ extracto\ 2} \right]$$

$$\% As_{retenido\ por\ sorción} = 100 \left[ \frac{As_{retenido\ por\ sorción} \left( \frac{mg}{L} \right)}{As_{total\ Extracto\ 1} \left( \frac{mg}{L} \right)} \right]$$

$$\% Eficiencia_{As\ retenido\ por\ sorción} = 100 \left[ \frac{As_{Extracto\ 1} \left( \frac{mg}{L} \right) - As_{Extracto\ 2} \left( \frac{mg}{L} \right)}{As_{total\ Extracto\ 1} \left( \frac{mg}{L} \right)} \right]$$

$$\% Eficiencia_{As\ perdido\ por\ oxidación} = 100 \left[ \frac{As_{Extracto\ 1} \left( \frac{mg}{L} \right) - As_{Extracto\ 3} \left( \frac{mg}{L} \right)}{As_{total\ Extracto\ 1} \left( \frac{mg}{L} \right)} \right]$$

$$\% Eficiencia_{As\ global\ oxidación-sorción} = 100 \left[ \frac{As_{Extracto\ 2} \left( \frac{mg}{L} \right) - As_{Extracto\ 4} \left( \frac{mg}{L} \right)}{As_{total\ Extracto\ 1} \left( \frac{mg}{L} \right)} \right]$$

$$\% Eficiencia_{As\ global\ oxidación-sorción} = \% Eficiencia_{As\ de\ sorción\ después\ oxidación} - \% Eficiencia_{As\ retenido\ por\ sorción}$$



## Anexo IX Muestreo del área de estudio

Se colectaron un total de 200 muestras distribuidas en toda el área de estudio.

Las muestras se tomaron con una distribución en tresbolillo. Es decir, se recolecto una muestra en el punto específico y en cuatro puntos alrededor, a distancia de 1 m, obteniendo muestras de entre 0.5 y 1 kg; se depositó el material colectado en los 5 puntos en bolsas de polietileno y se homogeneizo su contenido, girando alrededor en todas direcciones.

El material y equipo que se utilizó para recolectar las muestras consistió de herramientas resistentes al desgaste como picos, palas, bolsas de polietileno (con capacidad por lo menos de 0.5 Kg), marcadores, etiquetas, bolígrafos, flexómetro y un mapa satelital de la zona de muestreo (con la ubicación de los lugares específicos donde se deben tomar una o varias muestras). Una vez que se ubicó el punto de muestreo en GPS, se retiraron los restos orgánicos de plantas y piedras mayores a 2 cm y la muestra se colecto utilizando pico y pala.

Entre muestra y muestra, el material se lavó con agua destilada y posteriormente se purgó con el suelo de interés, inmediatamente después de recolectadas las muestras, se etiquetaron y envasaron para trasladar las muestras al laboratorio. (García R.T., 2013)

1 Mapa de área de estudio muestreada (García R.T, 2013)-\*

