



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO

FACULTAD DE QUÍMICA

TESIS

**CARACTERIZACIÓN DE UN ÁCIDO DÉBIL RICO EN As (III) Y
DESARROLLO DE UN MÉTODO PARA
SU OXIDACIÓN Y RETENCIÓN**

**QUE PARA OBTENER EL TÍTULO DE
QUÍMICO**

PRESENTA

RICARDO ROBLEDO JÁUREGUI



CIUDAD UNIVERSITARIA, CD. MX., 2016



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: Profesora: Margarita Eugenia Gutiérrez Ruiz

VOCAL: Profesora: María Isabel Gracia Mora

SECRETARIO: Profesor: Ricardo Flores Hernández

1er SUPLENTE: Profesora: Carolina Flores Ávila

2º SUPLENTE: Profesora: Norma Ruth López Santiago

SITIO DONDE SE DESARROLLÓ EL TEMA: LABORATORIO DE BIOGEOQUÍMICA AMBIENTAL (LABQA), FACULTAD DE QUÍMICA, UNAM.

ASESOR DEL TEMA:

Dra. Margarita Eugenia Gutiérrez Ruíz _____

SUPERVISOR TÉCNICO:

M. en C. Norma Ruth López Santiago _____

SUSTENTANTE:

Ricardo Robledo Jáuregui _____

Índice

Índice de Figuras	vi
Índice de Tablas	vii
Resumen	viii
Justificación	1
I. Antecedentes	2
1.1 Jales.....	3
1.2 Generalidades del arsénico.....	5
1.3 Arsénico en el medio ambiente	6
1.3.1 Corteza terrestre.....	6
1.3.2 Agua.....	9
1.3.3 Aire	10
1.4 Especiación de arsénico.....	11
1.5 Usos del arsénico	12
1.6 Toxicidad	14
1.7 Sorción.....	18
1.7.1 Sorción de cationes metálicos.....	19
1.7.2 Sorción de arsénico sobre oxihidróxidos de hierro	20
1.7.3 Efecto del pH y fuerza iónica en la remoción del As (V).....	21
1.8 Isotermas de sorción	22

1.8.1 Clasificación de las isotermas	22
1.8.2 Modelo de Freundlich	24
1.8.3 Modelo de Langmuir	25
1.9 Técnicas analíticas más utilizadas para la determinación de arsénico	25
II. Metodología	29
2.1 Equipos y reactivos.....	29
2.1.1 Equipos	29
2.1.2 Reactivos	29
2.1.3 Materiales utilizados	30
2.2 Caracterización del jal oxidado	30
2.2.1 Granulometría	30
2.2.2 Conductividad eléctrica y pH	31
2.2.3 Fluorescencia de Rayos X	31
2.2.4 Difracción de Rayos X	31
2.2.5 Punto de carga cero	31
2.3 Caracterización del ácido débil	32
2.3.1 Determinación de elementos por espectroscopía de emisión atómica por plasma acoplado inductivamente	32
2.3.2 Especiación de As (III) y As (V)	32
2.4 Experimentos de retención con estándar de As (V)	33
2.4.1 Determinación de As y Cu por absorción atómica	33

2.4.2 Determinación del tiempo de equilibrio	34
2.4.3 Experimento de retención en lote (agitación axial)	34
2.4.4 Experimento de retención en lote en equilibrio con Cu y As	35
2.4.5 Experimento de retención de As en columnas.....	36
2.4.6 Experimentos de retención del As presente en el ácido débil	36
III. Resultados y discusión	37
3.1 Caracterización del jal oxidado	37
3.2 Caracterización del ácido débil	43
3.3 Experimentos de retención con estándar de As (V)	45
3.3.1 Determinación del tiempo de equilibrio	45
3.3.2 Isotermas de sorción	46
3.3.3 Experimentos de retención en lote (agitación axial)	49
3.3.4 Experimentos de retención en equilibrio con Cu y As en lote	50
3.3.4 Experimentos de retención en columnas	51
3.4 Experimentos de retención de As presente en el ácido débil.....	55
IV. Conclusiones.....	57
V. Bibliografía	59

Índice de Figuras

FIGURA 1. DIAGRAMA DE $Eh = f(pH)$ PARA EL SISTEMA DE $As-H_2O$ A $25\text{ }^\circ C$	12
FIGURA 2. LOS CUATRO TIPOS PRINCIPALES DE ISOTERMAS	24
FIGURA 3 FOTOGRAFÍA DEL JAL OXIDADO	37
FIGURA 4. DIFRACTOGRAMA DEL JAL OXIDADO.....	41
FIGURA 5. GRÁFICA DEL PUNTO DE CARGA CERO DEL JAL OXIDADO.....	42
FIGURA 6. DETERMINACIÓN DEL TIEMPO DE EQUILIBRIO.....	45
FIGURA 7. ISOTERMA DE SORCIÓN DE $As(V)$ SOBRE EL JAL OXIDADO	46
FIGURA 8 ISOTERMA DE FREUNDLICH PARA LA SORCIÓN DE $As(V)$	47
FIGURA 9. ISOTERMA DE LANGMUIR PARA LA SORCIÓN DE $As(V)$	48
FIGURA 10. IMAGEN DE LAS COLUMNAS REALIZADAS	52
FIGURA 11. SÓLIDO RECUPERADO DEL LIXIVIADO DE LA COLUMNA.....	53
FIGURA 12. MODELACIÓN TERMODINÁMICA DEL COMPORTAMIENTO DE As Y Fe EN FUNCIÓN DEL pH	54

Índice de Tablas

TABLA 1. MINERALES MÁS COMUNES DE ARSÉNICO.....	7
TABLA 2. USOS DE LOS COMPUESTOS DE ARSÉNICO MÁS UTILIZADOS.....	13
TABLA 3. VALORES DE LOS PARÁMETROS POLAROGRÁFICOS UTILIZADOS	33
TABLA 4. CONCENTRACIÓN DE LAS ADICIONES ESTÁNDAR	33
TABLA 5. RESUMEN DE EXPERIMENTOS DE RETENCIÓN EN LOTE.....	35
TABLA 6. RESUMEN DE EXPERIMENTOS EN LOTE EN EQUILIBRIO CON CU Y AS.....	36
TABLA 7. GRANULOMETRÍA DEL JAL OXIDADO	38
TABLA 8. CLASIFICACIÓN PARA EL TAMAÑO DE PARTÍCULA DE LA USDA.....	39
TABLA 9. CONCENTRACIONES DE LOS PRINCIPALES METALES DETERMINADOS POR FRX.....	40
TABLA 10. CONCENTRACIONES DE METALES EN EL ÁCIDO DÉBIL POR ICP-OES (mg/L)	43
TABLA 11. BALANCE DE As (III) Y As (V) EN EL ÁCIDO DÉBIL.....	44
TABLA 12. EXPERIMENTOS DE RETENCIÓN EN LOTE RELACIÓN 1:2 Y 1:5	49
TABLA 13. EXPERIMENTOS DE RETENCIÓN EN LOTE RELACIONES 1:10 Y 1:20	49
TABLA 14. EXPERIMENTOS DE RETENCIÓN EN LOTE EN EQUILIBRIO CON CU Y AS.....	50
TABLA 15. PORCENTAJE DE COBRE NO RETENIDO RESPECTO A LA CONCENTRACIÓN INICIAL.....	51
TABLA 16. EXPERIMENTOS DE RETENCIÓN EN COLUMNA	52
TABLA 17. ANÁLISIS DE LOS SÓLIDOS DE LAS COLUMNAS	53
TABLA 18. RESULTADOS DE LA RETENCIÓN DE AS DEL ÁCIDO DÉBIL SOBRE EL JAL OXIDADO (mg)	55

Resumen

Un complejo minero metalúrgico localizado en el norte del país genera residuos sólidos y líquidos que se clasifican como peligrosos, uno de ellos es la disolución ácida generada en la planta de fabricación de ácido sulfúrico, el cual es rico en cobre (Cu), arsénico (As) y otros elementos traza.

Por su alto contenido de Cu, el ácido puede ser reutilizado en la planta de refinación electrolítica, pero el As interfiere en el proceso. Para resolver este problema a través de una solución ambientalmente aceptable en el Laboratorio de Biogeoquímica Ambiental (LABQA) se desarrolló un proceso para remover el As de la disolución ácida, mediante su sorción en jales oxidados ricos en oxihidróxidos de hierro (colas del proceso de flotación de minerales), los cuales presentan una alta capacidad de retención de aniones.

En este estudio se analizó la capacidad de los jales para sorber el As (V) presente en el ácido residual. Para determinar esta capacidad de sorción se llevó a cabo: la caracterización tanto de la disolución ácida y como de los jales, la oxidación del As (III) del ácido, la determinación del porcentaje de retención mediante experimentos en lotes, y finalmente, la aplicación de los modelos de Langmuir y de Freundlich.

La retención del As (V) en el jal oxidado utilizando disoluciones estándares fue de 90-95%, mientras que cuando se usó el ácido residual la sorción del As disminuyó a 10 %, esta baja retención posiblemente se debe a la competencia de los sulfatos del ácido, y a que los jales estuvieron un largo periodo almacenados en recipientes con poco aire, condiciones que pudieron reducir el Fe^{3+} a Fe^{2+} , por lo tanto, disminuyó la concentración de oxihidróxidos que presentan cargas positivas en su superficie. La capacidad máxima de sorción que se determinó ajustando los datos al modelo de Langmuir fue de 29, 846.81 mg de As por kg de jal oxidado. En los experimentos realizados se encontró la formación de un precipitado, el cual se determinó que fue escorodita (FeAsSO_4), esta precipitación concuerda con la modelación termodinámica.

Justificación

Un consorcio minero ubicado en el norte del estado de Sonora, México, está conformado por una mina de cobre (Cu) y las siguientes plantas: concentradora, fundición, producción de ácido sulfúrico, extracción por disolventes (ESDE), refinería electrolítica de Cu y refinería de metales preciosos. Las operaciones de estas plantas generan residuos sólidos y líquidos, los cuales tienen que ser manejados adecuadamente para proteger al ambiente y a la población. Entre los residuos peligrosos se encuentra el ácido impuro de la planta de ácido sulfúrico denominado *débil*, que contiene diversos elementos potencialmente tóxicos (EPT), especialmente arsénico (As). Este ácido es utilizado para lixiviar la superficie de las partículas captadas en los filtros de la fundición, con el fin de eliminar los óxidos que las cubren y valorizar los sulfuros que forman el resto de las partículas. El ácido enriquecido, especialmente con Cu y As, es enviado a los procesos de lixiviación de los terreros, en los cuales el As es retenido. Para evitar el aumento de As en los terreros y poder enviar el ácido directamente a la planta ESDE, se requiere remover el As del ácido y depositarlo de forma ambientalmente segura.

Los procesos patentados para resolver el manejo de As en residuos mineros, son muy costosos desde el punto de vista económico y ambiental. Para solucionar el problema del consorcio, en el Laboratorio de Biogeoquímica Ambiental (LABQA) se propuso remover el As del ácido débil, utilizando jales oxidados ricos en jarosita. Con este proceso se confina el As en la presa de jales con un medio rico de metales transicionales que forman arseniatos insolubles.

El objetivo de este estudio fue analizar la capacidad de los jales para retener el As (V) presente en el ácido residual. Para cumplirlo se caracterizó la solución ácida y los jales. Se determinó el porcentaje de retención mediante experimentos en lotes con estándares de As (V) y el arsénico del ácido débil. Los datos se ajustaron a los modelos de Langmuir y de Freundlich.

I. Antecedentes

México es un país con una gran tradición minera y esta actividad es de gran importancia en gran parte del país, especialmente en los estados ubicados en la región norte como: Sonora, Chihuahua, Coahuila, San Luis Potosí, Zacatecas, Hidalgo y Colima. Nuestro país se ubica entre los 10 principales productores de 16 diferentes metales y minerales como plata, oro, plomo, zinc y cobre, entre otros (Secretaría de Economía, 2016).

La industria minera genera residuos de diferente composición y granulometría dependiendo de la etapa de minado, como son los llamados terreros, los jales y los residuos metalúrgicos, entre los cuales pueden mencionarse a las escorias, lodos, polvos de horno y cenizas. Los jales de la minería polimetálica generalmente contienen sulfuros metálicos residuales como la pirita (FeS_2), pirrotita (Fe_{1-x}S), galena (PbS), esfarelita (ZnS), calcopirita (CuFeS_2) y arsenopirita (FeAsS), que son la fuente de elementos potencialmente tóxicos (EPT), como arsénico (As), plomo (Pb), cobre (Cu), zinc (Zn), etc. (Romero, Armienta, & González-Hernández, 2007).

Los principales problemas ambientales asociados a los jales son el drenaje ácido que ocurre en sitios donde no son abundantes los minerales básicos, por lo que los sulfuros se oxidan y forman soluciones que se caracterizan por tener un pH bajo y altas concentraciones de EPT geodisponibles (disueltos y sorbidos en coloides) (Lin, 1997; Johnson, Blowes, Robertson, & Jambor, 2000; Moncur, Ptacek, Blowes, & Jambor, 2005), que al transportarse pueden convertirse en un problema ambiental severo ya que pueden contaminar suelos, sedimentos, aguas superficiales y aguas subterráneas (Bain, Blowes, Robertson, & Frind, 2000; Armienta, Villaseñor, Rodríguez, Ongley, & Mango, 2001; Jung, 2001).

1.1 Jales

Los jales se definen como residuos sólidos generados en las operaciones primarias de separación y concentración de minerales (SEMARNAT, 2004). Los jales mineros son apilamientos de rocas molidas que quedan después de que se han extraído los diferentes metales de interés de las rocas que los contenían. Los procesos de recuperación de metales son parcialmente eficientes y pueden concentrar metales no deseados en los jales mineros. Los jales son depositados en presas sobre distintos tipos de terrenos donde quedan expuestos a las condiciones climáticas. Bajo estas condiciones puede ocurrir la dispersión de contaminantes por medios físicos (erosión, transporte eólico y pluvial), por su alteración (reacción y neoformación) y movilidad química (disolución y transporte en medio acuoso) que dan origen a una mineralogía secundaria (precipitación de fases minerales secundarias como óxidos, oxihidróxidos, sulfatos e hidroxisulfatos) (Nordstrom & Alpers, 1999). Algunas de las fases minerales secundarias formadas en estos horizontes o zonas, pueden hidrolizarse al entrar en contacto con el agua meteórica, producir y liberar acidez al medio, un ejemplo de este tipo de fases es la jarosita (Dold, 1999; Moreno Tovar, Barbanson, & Oscar, 2009).

El principal problema ambiental asociado a los jales se relaciona con la dispersión de los mismos hacia su entorno. En zonas lluviosas esta problemática ambiental se relaciona con la generación de drenaje ácido y su dispersión a través de los escurrimientos superficiales (dispersión hídrica), mientras que en las zonas áridas se relaciona con la dispersión provocada por el viento (dispersión eólica) (Romero F. M., Armienta, Gutiérrez, & Villaseñor, 2008).

El drenaje ácido se genera por la oxidación de los sulfuros metálicos y forma soluciones que se caracterizan por tener valores bajos de pH y altas concentraciones de EPT disueltos (Lin, 1997; Johnson, Blowes, Robertson, & Jambor, 2000; Moncur, Ptacek, Blowes, & Jambor, 2005), que al transportarse, pueden convertirse en un problema ambiental severo al contaminar suelos, sedimentos, aguas superficiales y aguas subterráneas (Bain, Blowes, Robertson,

& Frind, 2000; Armienta, Villaseñor, Rodríguez, Ongley, & Mango, 2001; Jung, 2001).

Para que ocurra la oxidación en los jales es necesario que contengan sulfuros metálicos reactivos y que existan las condiciones climáticas apropiadas (aire y agua o atmósfera húmeda). La oxidación de los sulfuros metálicos en los jales es generalmente muy limitada durante la operación de la mina y se desarrolla lentamente a lo largo del tiempo. Antes de que ocurra la oxidación de los jales, éstos no presentan signos visibles de alteración y por lo general son de color gris. Cuando ocurre la oxidación de los sulfuros metálicos, los jales presentan una coloración café, amarilla o roja (Romero & Gutiérrez-Ruiz, 2010).

Es importante destacar que la oxidación de los sulfuros metálicos no siempre produce drenaje ácido, ya que la tendencia de los jales para generarlo es en función del balance entre los minerales productores de ácido (sulfuros metálicos) y los minerales con capacidad de neutralización (carbonatos, hidróxidos y aluminosilicatos). En general, cuando la capacidad de neutralización excede la capacidad de generación de drenaje ácido, se consumirá toda la acidez generada y las soluciones que drenen del depósito de jales tendrán un pH cercano al neutro (Romero & Gutiérrez-Ruiz, 2010).

Otros procesos geoquímicos y físicos pueden controlar la acidez, la movilidad y la dispersión de los EPT en los depósitos de jales: la disolución y alteración de algunos minerales como calcita, wollastonita, gibsita, goetita, feldespatos, etc., involucra el consumo de protones, lo que contribuye de manera determinante en el proceso de neutralización de las soluciones ácidas generadas por la oxidación de sulfuros metálicos en los jales. Los oxihidróxidos de hierro tienen una gran capacidad para la sorción y coprecipitación de arsénico, así como de metales pesados, por lo que la sorción de los EPT en los oxihidróxidos de hierro es el principal control de su movilidad. También la precipitación de minerales secundarios como anglesita, beudantita y escorodita, es un control importante en

la movilidad de los EPT liberados durante la oxidación de los sulfuros metálicos en los jales (Romero F. M., Armienta, Gutiérrez, & Villaseñor, 2008).

1.2 Generalidades del arsénico

El arsénico es un elemento químico con número atómico 33, se representa con el símbolo As. Presenta los estados de oxidación -III, 0, I, III y V. En la tabla periódica se encuentra en el quinto grupo, pertenece a los metaloides, ya que presenta propiedades intermedias entre los metales y los no metales. Tiene tres estados alotrópicos gris o metálico, amarillo y negro. El arsénico gris es la forma estable en condiciones normales, es buen conductor del calor, pero pobre conductor eléctrico. El arsénico “amarillo” se obtiene cuando el vapor de arsénico se enfría muy rápidamente, es extremadamente volátil y más reactivo que el arsénico metálico y presenta fosforescencia a temperatura ambiente. También se denomina arsénico amarillo al mineral de trisulfuro de arsénico (oropimente). La tercera forma alotrópica, el arsénico negro, de estructura hexagonal, tiene propiedades intermedias entre las formas alotrópicas descritas y se obtiene de la descomposición térmica de la arsina o bien enfriando lentamente el vapor de arsénico (Wikipedia, 2015; Mohan & Pittman, 2007).

La química del arsénico es compleja, involucra una variedad de estados de oxidación, especies aniónicas y catiónicas, presenta compuestos inorgánicos y orgánicos, todos estos se encuentran comúnmente en los residuos sólidos de arsénico, a menudo al mismo tiempo. La valencia cambia fácilmente y reversiblemente con el potencial redox (Swash & Monhemius, 1996).

Se encuentra frecuentemente en el estado pentavalente como arseniato (As V) así como en el estado trivalente como arsenito (As III) en la fase acuosa del suelo y ambos estados de oxidación pueden ser sometidos a reacciones químicas y microbiológicas mediadas por oxidación, reducción y metilación (Walsh & Keeney, 1975).

La disponibilidad biológica, así como efectos fisiológicos y toxicológicos del arsénico dependen de su forma química. El As III es mucho más tóxico, más soluble, y más móvil que el As V. Bajo la influencia de factores oxidantes, el H_3AsO_3 en el suelo se puede convertir en H_3AsO_5 (Cullen & Reimer, 1989).

1.3 Arsénico en el medio ambiente

El arsénico se encuentra ampliamente en la naturaleza, raramente en su forma elemental, los compuestos de arsénico son emitidos naturalmente de muchas fuentes, por ejemplo: volcanes, incendios forestales, erosión de depósitos minerales. Ocupa el lugar número 20 en abundancia de la corteza terrestre, 14 en el agua del mar y 12 en el cuerpo humano. La liberación de arsénico procedente de actividades humanas, por ejemplo, fundición de metales, producción y uso químico, combustión de carbón, disposición de residuos, aplicación de plaguicidas pueden causar contaminación substancial en el medio ambiente debido a su toxicidad. Las mayores concentraciones en el medio ambiente de arsénico se han observado en aire y suelo alrededor de operaciones mineras y de fundición, mientras que la combustión de carbón distribuye arsénico al aire en concentraciones menores sobre un área más amplia (Mandal & Suzuki, 2002; Valenzuela, 2000).

Las fuentes antropogénicas exceden a las fuentes naturales en el medio ambiente por 3:1. El hombre al utilizar recursos naturales libera arsénico en el aire, agua y suelo. El arsénico puede acumularse en el suelo a través del uso de plaguicidas, fertilizantes, polvo de la quema de combustibles fósiles y disposición de desechos industriales (Woolson, 1983).

1.3.1 Corteza terrestre

El arsénico es un elemento cristalino raro, que comprende alrededor de (0.00005%) de la corteza terrestre y la abundancia es de alrededor 1.5–3 mg/kg. La concentración media en rocas ígneas y sedimentarias es de 2 mg/kg. El

arsénico se concentra en algunos sedimentos marinos reductores, que podrían contener hasta 3000 mg/kg. El arsénico puede estar coprecipitado con hidróxidos de hierro y sulfuros en las rocas sedimentarias, particularmente con minerales sulfurosos que contienen oro, plata, cobalto, níquel, hierro, cobre, plomo y antimonio. Se encuentra naturalmente en más de 200 formas diferentes de minerales, de los cuales aproximadamente el 60% son arseniatos, 20% sulfuros y sulfosales, y el 20% restante incluye arseniuros, arsenitos, óxidos, silicatos y arsénico elemental; en la Tabla 1 se listan algunos de los minerales más comunes, el más frecuente es la arsenopirita (Escobar González & Monhemius, 1988).

Tabla 1. Minerales más comunes de arsénico

Clasificación	Mineral	Fórmula
Arseniuros	Rammelsbergita	NiAs ₂
	Saflorita	(Co, Fe, Ni)As ₂
	Escuterodita	(Co, Ni, Fe)As ₂₋₃
Sulfuros y sulfosales	Arsenopirita	FeAsS
	Pirita arsenical	Fe(As,S) ₂
	Cobaltita	CoAsS
	Enargita	Cu ₃ AsS ₄
	Oropimente	As ₂ S ₃
	Rejalgar	As ₄ S ₄
	Tennantita	(Cu,Fe) ₁₂ As ₄ S ₁₃
Arseniatos	Olivenita	Cu ₂ AsO ₄ (OH)
	Escorodita	FeAsO ₄ 2H ₂ O

Los niveles de arsénico en los suelos de varios países están en el intervalo de 0.1 a 40 mg/kg el valor medio es de 6 mg/kg, pero varía considerablemente entre regiones geográficas (Bowen, 1979). Se encuentra presente en concentraciones más altas en los suelos que en las rocas. Los suelos no contaminados por lo general contienen 1-40 mg/kg de arsénico, con concentraciones más bajas en

suelos arenosos y los derivados de granitos, mientras que las concentraciones más grandes se encuentran en suelos aluviales y orgánicos (Kabata-Pendias & Pendias, 1984). Los principales factores que influyen en la concentración de elementos en los suelos son la roca madre y las actividades humanas, sin embargo, factores como el clima, los componentes orgánicos e inorgánicos de los suelos y el estado de potencial redox también afectan la concentración (Mandal & Suzuki, 2002).

El arsénico se encuentra principalmente como especies inorgánicas, pero también puede unirse a los materiales orgánicos en los suelos. Bajo condiciones oxidantes, en ambientes aeróbicos, los arseniatos (As V) son las especies estables y son adsorbidos fuertemente en arcillas, óxidos/hidróxidos de hierro y manganeso, y materia orgánica. El arsénico precipita como arseniato férrico en los horizontes del suelo ricos en hierro. Bajo condiciones reductoras los arsenitos (As III) son los compuestos de arsénico más predominantes. Los compuestos de arsénico inorgánicos pueden ser metilados por microorganismos, sintetizados bajo condiciones oxidantes, ácido monometil arsénico (MMA), ácido dimetil arsénico (DMA) y óxido de trimetil arsina (TMA₃O) (Reichert & Trelles, 1921). Bajo condiciones anaeróbicas éstos pueden ser reducidos a metilarsinas volátiles y fácilmente oxidadas. Las formas de arsénico presente en los suelos dependen del tipo y de las cantidades de los componentes de sorción del suelo, el pH y el potencial redox. Arseniatos de hierro y aluminio (Fe y Al) (AlAsO₄, FeAsO₄) son las fases dominantes en suelos ácidos y son menos solubles que el arseniato de calcio (Ca₃AsO₄), que es la forma química principal en cualquier suelo alcalino y calcáreo (Fordyce, Williams, Pajitprapapon, & Charoenchaisri, 1995). La fracción de arseniato adsorbida en los suelos está relacionada cercanamente al pH del suelo y el potencial redox (Eh) (Guan L. X., 1982).

1.3.2 Agua

El arsénico se encuentra en el agua superficial, agua subterránea; el agua potable tiene principalmente arseniato por lo general entre 1 y 2 $\mu\text{g/L}$. Algunos estudios en áreas con concentraciones de arsénico por arriba de 50 $\mu\text{g/L}$, no han detectado efectos adversos en los residentes relacionados con el arsénico (World Health Organization, 2011). El límite recomendado por la EPA (Agencia de Protección del Ambiente de Estados Unidos de América) y la OMS (Organización Mundial de la Salud) es de 10 $\mu\text{g/L}$ (United States Environmental Protection Agency, 2001; World Health Organization, 2011). El agua de mar contiene normalmente entre 0.001 y 0.008 mg/L de arsénico. La principal forma química en que el arsénico parece ser termodinámicamente estable es el ion arseniato (Mandal & Suzuki, 2002).

El arsénico es liberado al agua de diversas maneras, incluidos los procesos de meteorización naturales, descarga de instalaciones industriales y lixiviación de vertederos, suelos o desagüe. Una vez en el agua, puede sufrir una compleja serie de transformaciones, incluyendo reacciones de oxidación-reducción, intercambio de ligantes y biotransformaciones. Los parámetros que más fuertemente influyen las transformaciones son el potencial oxidación-reducción (Eh), pH, concentración de hierro, temperatura, salinidad, así como la distribución y composición de la biota (United States Environmental Protection Agency, 1998).

La concentración de arsénico en agua no contaminada típicamente oscila entre 1 y 10 $\mu\text{g/L}$, pueden llegar a valores entre 100 y 5000 $\mu\text{g/L}$ en áreas de mineralización de sulfuros y minería (Smedley, Edmunds, & Pelig-Ba, 1996). A potenciales redox moderados o altos, el arsénico puede ser estabilizado como una serie de oxianiones pentavalentes (arsenato) H_3AsO_4 , H_2AsO_4^- , HAsO_4^{2-} y AsO_4^{3-} . Sin embargo, bajo condiciones más reductoras (pH ácido y ligeramente alcalino) y menor potencial redox, la especie arsenito trivalente (H_3AsO_3) predomina. As^0 y As(III) son raros en ambientes acuáticos. Sólo una fracción muy pequeña del total de arsénico en los océanos permanece en solución en el agua de mar, ya que la

mayoría está sorbido en los materiales particulados suspendidos (Mandal & Suzuki, 2002).

El arsénico del agua puede ser sorbido sobre sedimentos y suelos, arcillas particuladas, óxidos de hierro, hidróxidos de aluminio, compuestos de manganeso y material orgánico (United States Environmental Protection Agency, 1998).

1.3.3 Aire

El arsénico es liberado al aire por fuentes naturales e industriales; existe predominantemente adsorbido en material particulado, y normalmente está presente como una mezcla de arsenito y arseniato. Las especies orgánicas tienen importancia insignificante excepto en las áreas de aplicación de plaguicidas de arsénico o actividad biótica (Davidson, y otros, 1985). El tiempo de residencia del arsénico unido a este tipo de material depende del tamaño de la partícula y condiciones meteorológicas; sin embargo, un valor típico es de aproximadamente 9 días (United States Environmental Protection Agency, 1998).

La exposición humana de arsénico a través del aire es generalmente mucho menor y las concentraciones normales están en el intervalo de 0.4 a 30 ng/m. La EPA estima que el público en general estará expuesto a un intervalo de aproximadamente 40-90 ng por día de arsénico a través de la inhalación (United States Environmental Protection Agency, 1988). Los niveles típicos para la región Europea se encuentran actualmente entre <1 y 4 ng/m en áreas rurales, mientras que las concentraciones en ciudades puede ser tan altas como 200 ng/m. Se han medido concentraciones mucho mayores (>1000 ng/m) cerca de fuentes naturales (Järup, 2003).

El arsénico entra en la atmósfera a partir de fuentes naturales que incluyen la actividad volcánica, erosión del viento, espuma del mar, incendios forestales y la volatilización a baja temperatura (principalmente formación biológica de arsenicales volátiles). Las operaciones de fundición y combustión de combustibles

fósiles contribuyen como fuentes antropogénicas de arsénico, estas entradas se equilibran con los procesos de eliminación como deposición seca y precipitaciones (Cullen & Reimer, 1989).

1.4 Especiación de arsénico

Los procesos físicos y químicos operan en conjunto con transformaciones biológicas y juntos hacen de manera general el ciclo biogeoquímico del arsénico. La modelación geoquímica es un medio útil para identificar los principales controles de distribución y especiación de arsénico en el medio ambiente. Este enfoque es limitado por el alcance y la calidad de la base de datos termodinámicos, es decir, aplica sólo a sistemas en equilibrio; sin embargo, proporciona predicciones útiles de la aparición, la ausencia, o el destino de varias especies de arsénico disueltas y sólidas en diferentes condiciones ambientales. Desviaciones esperadas en la distribución de arsenicales pueden a menudo ser atribuidas a la intervención biológica o fuentes antropogénicas (Cullen & Reimer, 1989).

Los sistemas geoquímicos son comúnmente interpretados en términos de su respuesta de pH y Eh (el potencial redox termodinámico), estos diagramas indican las especies solubles predominantes y sólidos relevantes, por lo tanto, es la forma más concisa de presentar información. Dos especies tienen actividades iguales en los límites, mientras que una especie se vuelve cada vez más dominante hacia el interior de su dominio. En la Figura 1 se muestra un diagrama para arsénico de $Eh = f(pH)$ a 25°C y una atmósfera.

Es evidente que en aguas oxigenadas el ácido arsénico (As (V)) es la especie estable, dependiendo del pH y del Eh estará en alguna de las siguientes formas: H_3AsO_4 , $H_2AsO_4^-$, $HAsO_4^{2-}$ o AsO_4^{3-} . Mientras que en condiciones ligeramente reductoras o bajo pH, el ácido arsenioso (As (III)) se vuelve estable, principalmente en la forma neutral H_3AsO_3 (Cullen & Reimer, 1989).

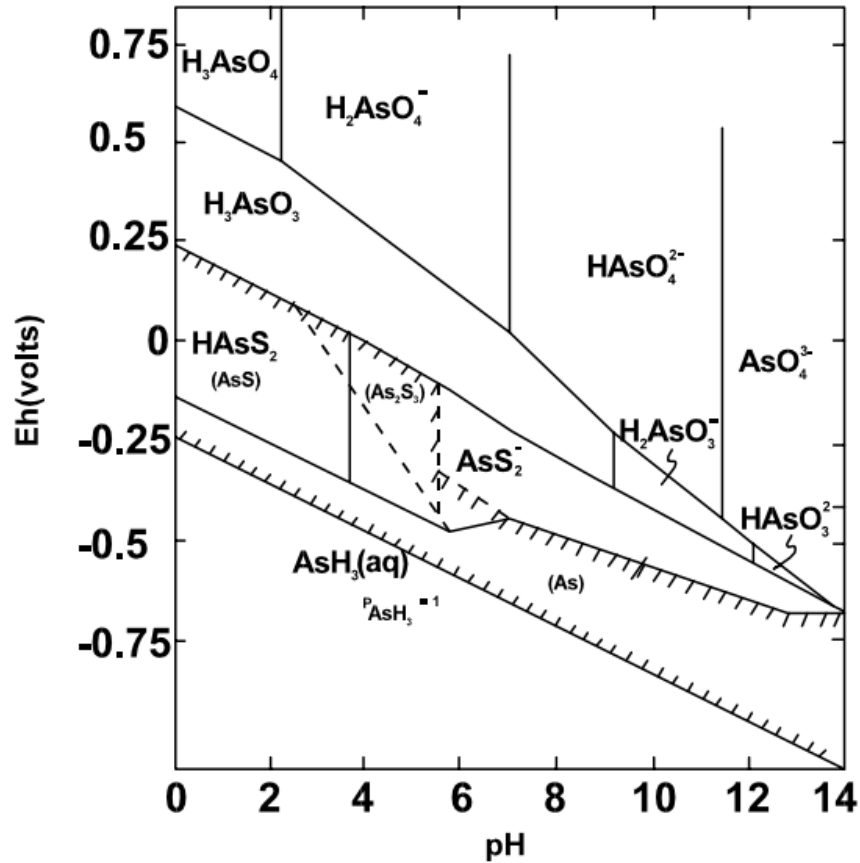


Figura 1. Diagrama de Eh = f(pH) para el sistema de As-H₂O a 25 °C

(Cullen & Reimer, 1989)

1.5 Usos del arsénico

El arsénico se recupera como un subproducto del procesamiento de ciertas menas complejas que son explotadas principalmente del cobre, plomo, zinc, cobalto, oro y plata; su suministro es dependiente de la demanda de estos metales. En general, el arsénico se considera una impureza problemática en fundición y refinación. Los recursos mundiales de cobre y plomo contienen cerca de 11 millones de toneladas métricas de arsénico (Reese Jr., 1999).

Los compuestos orgánicos e inorgánicos de arsénico son típicamente de color blanco a polvos incoloros. Los óxidos de arsénico pueden ser extraídos de los

polvos de combustión de cobre y fundidoras de plomo, que luego se puede reducir con carbón para producir arsénico metálico. La Tabla 2 presenta un resumen de los usos de los compuestos de arsénico más utilizados (Reese Jr., 1999; United States Environmental Protection Agency, 1998).

Tabla 2. Usos de los compuestos de arsénico más utilizados

Compuesto	Fórmula	Usos
Arsénico metálico	As	Aleaciones con cobre y base de plomo, fabricación de cristales de GaAs
Disulfuro de arsénico	As ₂ S ₂	Industria de piel, agente depilatorio, pigmento de pintura, raticidas y taxidermia
Pentasulfuro de arsénico	As ₂ S ₅	Pigmentos de pintura, filtros de luz y otros compuestos de arsénico
Trisulfuro de arsénico	As ₂ S ₃	Pigmento, agente reductor, pirotecnia, vidrio para lentes de infrarrojo, semiconductores.
Trióxido de arsénico	As ₂ O ₃	Pigmentos, insecticidas, herbicidas, preservativo de madera, preparación de otros compuestos de arsénico
Ácido arsénico	H ₃ AsO ₄ 0.5 H ₂ O	Fabricación de arseniatos, cerámicos de vidrio, procesos de tratamiento de madera
Pentóxido de arsénico	As ₂ O ₅	Arseniatos, insecticidas, herbicidas, adhesivos metálicos
Hidruro de arsénico(Arsina)	AsH ₃	Síntesis orgánica, veneno militar, agente dopante para componentes electrónicos de estados sólidos
Tribromuro de arsénico	AsBr ₃	Química analítica, medicina
Tricloruro de arsénico	AsCl ₃	Intermediario para arsenicales orgánicos (farmacéuticos, insecticidas), cerámicos

La producción mundial de arsénico reportada en el 2010 fue de 52,800 toneladas. China es líder mundial en la producción de arsénico (25,000 toneladas en el 2010), Chile (11,000 toneladas), Marruecos (8,000 toneladas) y Perú (4,500 toneladas) son también importantes productores (Brooks, 2011).

Durante 1970, aproximadamente el 80% del consumo de arsénico era para la agricultura. Actualmente el 50% de la producción se utiliza para fabricar insecticidas y herbicidas, 30% se usa en la fabricación de preservadores para madera de arseniatos de cobre cromatado (CCA por sus siglas en inglés). La industria de artículos electrónicos usa 5% de la producción de arsénico para fabricar semiconductores de arseniuro de galio que se usan en teléfonos celulares, paneles solares y diodos emisores de luz (LEDs por sus siglas en inglés), y el 15% restante se utiliza en la fabricación de vidrio y para endurecer las aleaciones de metales en municiones, soldaduras y rodamientos (Instituto Fraser, 2016).

1.6 Toxicidad

Las formas químicas y estados de oxidación del arsénico son más importantes en lo que respecta a la toxicidad, también depende de otros factores como: estado físico, el tamaño de partícula del polvo, la velocidad de absorción dentro de las células, velocidad de eliminación, la naturaleza de los sustituyentes químicos en el compuesto tóxico y el estado preexistente del paciente (Vega, y otros, 2001). Se reconoce generalmente que los compuestos arsenicales inorgánicos solubles son más tóxicos que los orgánicos, y el As (III) es más citotóxico que el As (V) (Smedley & Kinniburgh, 2001; Styblo, y otros, 2000).

El destino de arsénico ingerido depende de reacciones de oxidación/reducción entre As (V) y As (III) en el plasma; también de las reacciones consecutivas de metilación en el hígado. En los humanos la excreción urinaria consiste bajo condiciones normales, es decir, sin ingestión excesiva, en cerca de 20% arsénico inorgánico, 20% monometil arsénico (MMA) y 60% dimetil arsénico (DMA). (Buchet, Lauwerys, & Roels, 1981). En un estudio reciente *in vitro* evaluó la inducción de daño en el ADN por arsenicales trivalentes metilados (MMA (III) y DMA (III)), donde se encontró que eran 77 y 386 veces más potentes que el As (III) (Mass, y otros, 2001). Generalmente se acepta la metilación como la principal vía de desintoxicación, pero estudios recientes sugieren que los metabolitos metilados

pueden ser parcialmente responsables de los efectos asociados con la exposición de arsénico (Vega, y otros, 2001). El modo tóxico más común de un elemento es la inactivación de los sistemas enzimáticos y los compuestos de arsénico inhiben más de 200 enzimas en humanos (Abernathy, y otros, 1999; B'Hymer & Caruso, 2004). El arsénico trivalente interfiere con las enzimas mediante la unión a grupos -SH y -OH, especialmente cuando hay dos grupos adyacentes HS-en la enzima. El fuerte enlace entre As (III) y azufre puede ser la razón por la que el arsénico se acumula en los tejidos de queratina del cabello y uñas. Peters propuso que el arsénico trivalente forma una estructura anillada estable con ditioles vecinos de la keratina en el cabello (Peters, 1949).

La exposición crónica de arsénico inorgánico puede dar lugar a varios efectos en la salud, incluyendo efectos en el tracto gastrointestinal, tracto respiratorio, piel, hígado, sistema cardiovascular, sistema nervioso, etc. Los efectos en la salud de la exposición al arsénico a diversos órganos internos y externos se resumen a continuación:

- **Efectos respiratorios.** Humanos expuestos a arsénico inorgánico naturalmente y ocupacionalmente experimentan laringitis, bronquitis traqueal, rinitis, faringitis, falta de aliento, sonidos del pecho, tos, congestión nasal y perforación del tabique nasal (Milton, Hasan, Rahman, & Rahman, 2001; Gerhardsson, y otros, 1988).
- **Efectos cardiovasculares.** El corazón comúnmente manifiesta efectos por toxicidad de arsénico, también se reporta hipertensión, enfermedad de Raynaud (estrechamientos arteriolas), infarto de miocardio, arritmias cardíacas, engrosamiento de vasos sanguíneos, así como su oclusión y BFD (Blackfoot Disease, enfermedad del pie negro). La BFD se caracteriza por una pérdida progresiva de la circulación en las manos y en los pies, lo que conduce a la formación de gangrena en las extremidades (particularmente los dedos de los pies) (Lagerkvist, Linderhoiml, & Nordberg, 1988; Chen, y otros, 1995; Rahman, y otros, 1999).

- **Efectos gastrointestinales.** Varios síntomas gastrointestinales son características comunes y sobresalientes de la intoxicación por arsénico como: boca y garganta seca, acidez estomacal, náuseas, cólicos, y diarrea moderada. La anorexia, mala absorción y pérdida de peso pueden estar presentes (World Health Organization, 2004; Glazener, Ellis, & Johnson, 1968; Ratnaike, 2003).
- **Efectos hepáticos.** Las alteraciones hepáticas inducidas por arsénico crónico son la cirrosis, hipertensión y fibrosis portal sin cirrosis, fibrosis hepática, degeneración adiposa y neoplasia hepática primaria (Mazumder D. , Arsenic and liver disease, 2001; Mazumder D. , Chronic arsenic toxicity & human health, 2008). Los pacientes pueden entrar a la atención médica con hemorragia de várices esofágicas, ascitis, ictericia, o simplemente un agrandamiento sensible del hígado, daño mitocondrial, funciones mitocondriales deterioradas, colecistitis y atrofia amarilla aguda, el hígado hinchado y sensible (Santra, y otros, 2000; Mazumder, y otros, 1988).
- **Efectos renales.** Los riñones acumulan arsénico inorgánico en presencia de exposiciones repetidas y son la principal vía de excreción de arsénico, así como un sitio importante de la conversión del arsénico pentavalente. Sitios de daños por arsénico en el riñón incluyen capilares, túbulos y glomérulos, pueden producir hematuria y proteinuria, oliguria, shock y deshidratación con un riesgo de insuficiencia renal, necrosis cortical, y cáncer (Saha, Dikshit, Bandyopadhyay, & Saha, 1999; Gerhardt, Hudson, Rao, & Sobel, 1978; Hopenhayn-Rich, Biggs, & Smith, Lung and kidney cancer mortality associated with arsenic in drinking water in Córdoba, Argentina, 1998).
- **Efectos dérmicos.** Exposiciones crónicas de arsénico ya sea por ingestión o inhalación producirán una variedad de insignias de la piel debido a la toxicidad del arsénico como: melanosis, leucomelanosis, queratosis, hiperqueratosis, enfermedad de Bowen, y cáncer. (National Research Council, 2001; Saha & Chakraborti, 2001; Mazumder D. , Arsenic and liver disease, 2001; Tondel, Magnuson, Chowdhury, Faruquee, & Ahmad, 1999). La hiperpigmentación

puede ocurrir, particularmente en áreas del cuerpo donde la piel tiende a ser un poco más oscura. El enrojecimiento de la piel por arsénico puede conducir a una queratosis actínica, una hiperqueratosis de palmas y plantas, carcinoma de células basales o carcinoma de células escamosas (Shannon & Strayer, 1989; Mazumder D. , Chronic arsenic toxicity & human health, 2008; Ratnaike, 2003).

- **Efectos neurológicos.** Hay estudios que indican que la ingestión de arsénico inorgánico puede causar daños neuronales. Una alta exposición aguda (1 mg As kg⁻¹ por día o más) a menudo causa encefalopatía con síntomas como dolor de cabeza, letargo, confusión mental, pérdida de memoria, alucinaciones, convulsiones y coma. Exposiciones crónicas e intermedias (0.05-0.5 mg As kg⁻¹ por día), causan neuropatía periférica simétrica, lo que comienza como entumecimiento de las manos y los pies, pero después puede convertirse en una sensación de hormigueo, gota de muñeca o el tobillo y neuropatía periférica de las neuronas sensoriales y motoras por lo que causan adormecimiento, pérdida de los reflejos, y debilidad muscular (Morton & Caron, 1989; Bansal, Haldar, Dhand, & Chopra, 1991; World Health Organization, 2004; Ratnaike, 2003; Saha, Dikshit, Bandyopadhyay, & Saha, 1999).
- **Efectos en el desarrollo.** El arsénico inorgánico atraviesa fácilmente la barrera placentaria y afecta el desarrollo fetal. (Léonard & Lauwerys, 1980). Existe una extensa documentación de la inducción experimental de malformaciones en una variedad de especies con un aumento en la mortalidad fetal, neonatal, posnatal y elevaciones en bajos pesos al nacer, abortos espontáneos, preeclampsia y malformaciones congénitas (Ahmad, y otros, 2001). Una serie de estudios ecológicos relacionados con los trabajadores y sus familias que viven en las cercanías de la fundición de cobre, informaron un aumento en la prevalencia de bebés con bajo peso al nacer, la incidencia de aborto espontáneo de las mujeres que viven cerca de una fundición tiende a disminuir en función de la distancia, las tasas más altas de abortos

espontáneos, elevaciones de malformaciones congénitas de los bebés nacidos de las empleadas y las mujeres que viven cerca de la fundición en relación con las mujeres que viven lejos en el campo (Nordström, Beckman, & Nordenson, 1978, 1979), y mayor frecuencia de complicaciones en el embarazo y tasas de mortalidad al nacer (Tabacova, Baird, Balabaeva, Lolova, & Petrov, 1994; LaDou, 1983)

- **Efectos genotóxicos.** El arsénico promueve daño genético mediante la inhibición de reparación del ADN (Andrew, y otros, 2006; Sparks, 2003), y a su vez esta inhibición puede ser un mecanismo básico para la comutagenicidad y presumiblemente la cocarcinogenicidad del arsénico (Okui & Fujiwara, 1986; Léonard & Lauwers, 1980). Las enzimas como la superóxido dismutasa y catalasa que captan radicales libres de oxígeno parecen proporcionar protección contra el daño del ADN inducido por arsénico (Nordenson & Beckman, 1991).
- **Efectos carcinogénicos.** Hay informes de riesgos elevados de cáncer en múltiples sitios (sobre todo de pulmón, piel, vejiga, riñón e hígado) donde grupos de la población están expuestos a agua potable contaminada con arsénico en países como: Japón, Bangladesh, Bengala Occidental, Chile y Argentina (World Health Organization, 2001; National Research Council, 2001; Hopenhayn-Rich C. , y otros, 1996). Con base en estudios recientes parece ser que el arsénico es un promotor del cáncer en lugar de un iniciador; el riesgo de cáncer es dependiente de la dosis, y el riesgo se espera que disminuya cuando la exposición del arsénico cese y la sustancia sea eliminada del organismo (Mandal & Suzuki, 2002).

1.7 Sorción

La sorción es la acumulación de una sustancia o material en una interface entre la superficie sólida y la solución que lo envuelve. La sorción puede incluir la eliminación de soluto, moléculas de la solución y la unión de la molécula de soluto a la superficie (Stumm W. , 1992). La sorción no incluye precipitación superficial o

polimerización (formación de pequeñas especies inorgánicas multinucleares como dímeros o trímeros). Hay varios mecanismos de sorción que involucran tanto los procesos físicos como los químicos que podrían ocurrir en superficies minerales del suelo (Sparks, 2003).

Se puede definir una serie de términos relativos a la retención (sorción) de los iones y moléculas en los suelos. El sorbato es el material que se acumula en una interfaz, la superficie sólida sobre la que se acumula el sorbato se conoce como el sorbente, y la molécula o ion en solución que tiene el potencial de ser sorbido es el sorbtivo (Stumm W. , 1992).

La sorción es uno de los procesos químicos más importantes en los suelos, determina la cantidad de nutrientes vegetales, metales, plaguicidas y otros productos químicos orgánicos retenidos en la superficie del suelo y por lo tanto es uno de los procesos principales que afectan el transporte de nutrientes y contaminantes en los suelos. La sorción también afecta a las propiedades electrostáticas, por ejemplo, coagulación y sedimentación de partículas suspendidas y coloides (Stumm W. , 1992).

Las fuerzas físicas y químicas involucradas en la sorción de los solutos de la solución incluyen a las fuerzas de van der Waals y electrostáticas complejas de esfera externa (por ejemplo, intercambio iónico). Fuerzas químicas resultantes de interacciones de corto alcance incluyen complejación de esfera interna que implica un mecanismo de intercambio de ligando, enlace covalente y enlace de hidrógeno (Stumm & Morgan, 1996).

1.7.1 Sorción de cationes metálicos

La sorción de cationes metálicos es dependiente del pH y se caracteriza por un intervalo de pH estrecho donde la sorción aumenta a casi el 100%, tradicionalmente se conoce como un borde de sorción. La posición del borde de pH de sorción para un catión metálico en particular se relaciona con su hidrólisis o

características ácido-base. Además del pH, la sorción de los metales es dependiente de la concentración del adsorativo, la cobertura de la superficie, y el tipo del adsorbente. Uno puede medir la afinidad relativa de un catión de un adsorbente o la selectividad. Las propiedades del catión, sorbente, y el disolvente afectan la selectividad (Sparks, 2003).

1.7.2 Sorción de arsénico sobre oxihidróxidos de hierro

El drenaje ácido de mina (DAM) que se genera debido a la disolución oxidativa de sulfuros, es la mayor causa de contaminación de agua en el mundo. El arsénico es uno de los principales contaminantes de DAM cuya concentración puede alcanzar hasta cientos de mg/L como resultado de la oxidación de sulfuros ricos en arsénico como arsenopirita y pirita (Nordstrom & Alpers, 1999). El As (III) liberado de la disolución de estos minerales es oxidado a As(V), que es absorbido más fuertemente que el As (III) sobre óxidos e hidróxidos de Fe (III) (Bowell, 1994; McKibben, Tallant, & Angel, 2008)

Las concentraciones de arsénico en áreas contaminadas por DAM son atenuados naturalmente por formación de nuevos precipitados como: schwertmannita ($\text{Fe}_8\text{O}_8(\text{OH})_{5.5}(\text{SO}_4)_{1.25}$), K-jarosita ($\text{KFe}_3(\text{SO}_4)_2(\text{OH})_6$) y goetita (FeO-OH). Por lo tanto, éstos minerales juegan un papel importante en la remoción de elementos traza de la solución por sorción y coprecipitación (Acero, Ayora, Torrentó, & Nieto, 2006; Asta, y otros, 2010). Éstos precipitados de óxidos de hierro se forman en aguas ácidas y son inicialmente minerales pobremente ordenados como la schwertmannita, que se pueden transformar con el tiempo en goetita y jarosita (Acero, Ayora, Torrentó, & Nieto, 2006). Esta transformación se ha observado bajo condiciones de laboratorio y de campo (Gagliano, Brill, Bigham, Jones, & Traina, 2004).

El hierro o sus compuestos (óxidos de hierro, oxihidróxidos de hierro e hidróxidos, incluyendo óxido férrico amorfo hidratado (FeO-OH), goetita (FeO-OH) y hematita (Fe_2O_3), etc...) son los adsorbentes más ampliamente utilizados, teniendo alta

eficiencia de remoción a un menor costo. Adicionalmente, éstos oxidan arsenitos a arseniatos y representan la mayoría de los sistemas comerciales; sin embargo, su eficiencia de sorción es la mayor solamente a bajos pH y no son regenerables (Mohan & Pittman, 2007).

Estudios previos de espectroscopia y mediciones de titulación mostraron que el arseniato se adsorbe a hidróxidos de hierro formando complejos de superficie de esfera interna a través de intercambio de ligantes con grupos hidroxilo en la superficie del mineral (Guan, Wang, & Chusuei, 2008).

En el caso de la goetita, los efectos del pH, concentración inicial de arsénico o la presencia de otros elementos (ácido silícico, carbono orgánico disuelto (COD) o sulfato) sobre la capacidad de sorción de arsénico han sido reportados en la literatura (Asta, Cama, Martínez, & Giménez, 2009). En lo que respecta para la jarosita, hay pocos estudios sobre su capacidad de sorción. El arsénico puede permanecer inmovilizado en jarosita mediante la sustitución de azufre en sulfato tetraédrico (Gräffe, Beattie, Smith, Skinner, & Singh, 2008).

La jarosita es más efectiva en la retención de As (V) que la goetita debido a la presencia de grupos estructurales sulfato que pueden ser reemplazados por As (V) (Gräffe, Beattie, Smith, Skinner, & Singh, 2008; Asta, Cama, Martínez, & Giménez, 2009).

1.7.3 Efecto del pH y fuerza iónica en la remoción del As (V)

La sorción de As (V) sobre oxihidróxidos de hierro depende del pH dado que las especies acuosas de arseniato y la carga superficial de los oxihidróxidos son dependientes del pH. En condiciones ácidas, los protones sorbidos en los grupos funcionales de la superficie causan una carga positiva superficial total con el resultado de que los aniones pueden ser absorbidos. La jarosita no mostró diferencias significativas en la capacidad de remoción de As (V) en el corto intervalo de pH de 1.5 a 2.5 (Asta, Cama, Martínez, & Giménez, 2009). El

mecanismo de sorción a través del intercambio arseniato-sulfato sugerido por Gräfe (Gräffe, Beattie, Smith, Skinner, & Singh, 2008) podría explicar el efecto insignificante del efecto del pH. El efecto de la fuerza iónica es independiente para la sorción de As (V) (Asta, Cama, Martínez, & Giménez, 2009).

1.8 Isotermas de sorción

La transferencia de una sustancia desde una fase móvil (líquida o gaseosa) a una fase sólida es fenómeno universal, esta es la razón de porque la isoterma, una curva que describe la retención de una sustancia sobre un sólido a diferentes concentraciones, es la mayor herramienta para describir y predecir la movilidad de esta sustancia en el ambiente (Limousin, y otros, 2007).

Cuando se investiga la retención de un soluto sobre partículas sólidas, la concentración del soluto remanente del compuesto C (mol/L o kg/L) se puede comparar con la concentración de este compuesto retenido sobre las partículas sólidas Q (mol/kg o kg/kg). La relación $Q = f(C)$ es llamada isoterma de sorción. Esta relación requiere una serie de condiciones que deben de cumplirse:

- a. Debe haberse alcanzado el equilibrio de las reacciones de retención/liberación.
- b. Todos los demás parámetros fisicoquímicos son constantes.

1.8.1 Clasificación de las isotermas

Giles y Smith propusieron un modelado general de isotermas de sorción, del cual se derivan las 4 formas de isotermas comúnmente observados (Giles & Smith, 1974), en la Figura 2 se observa la forma que tiene cada isoterma.

- **Isoterma C.** La curva es una línea con origen cero. Esto significa que la relación entre la concentración del compuesto que permanece en solución y el adsorbido sobre el sólido es la misma en cualquier concentración. Esta relación se denomina usualmente coeficiente de distribución o coeficiente

de reparto: K_d o K_p (L/kg). El isoterma C se utiliza a menudo como una aproximación fácil de usar.

- **Isoterma L.** La relación entre la concentración del compuesto que permanece en solución y el adsorbido sobre el sólido disminuye cuando aumenta la concentración del soluto, proporcionando una curva cóncava. Se sugiere una saturación progresiva del sólido.
- **Isoterma H.** Es solamente un caso particular del isoterma L, donde la pendiente inicial es muy alta. Este caso se distingue de los otros porque los compuestos exhiben a veces una alta afinidad por el sólido que la pendiente inicial no se puede distinguir desde el infinito.
- **Isoterma S.** La curva es sigmoide y por lo tanto tiene un punto de inflexión. Este tipo de isoterma es siempre el resultado de al menos dos mecanismos opuestos. La presencia de un ligando soluble también puede proporcionar una isoterma sigmoide para las especies metálicas. A concentraciones bajas de metal, la sorción está limitada por la presencia del ligando. El ligando debe estar saturado y luego la sorción se produce normalmente. El punto de inflexión ilustra la concentración para la cual la sorción supera la complejación (Limousin, y otros, 2007).

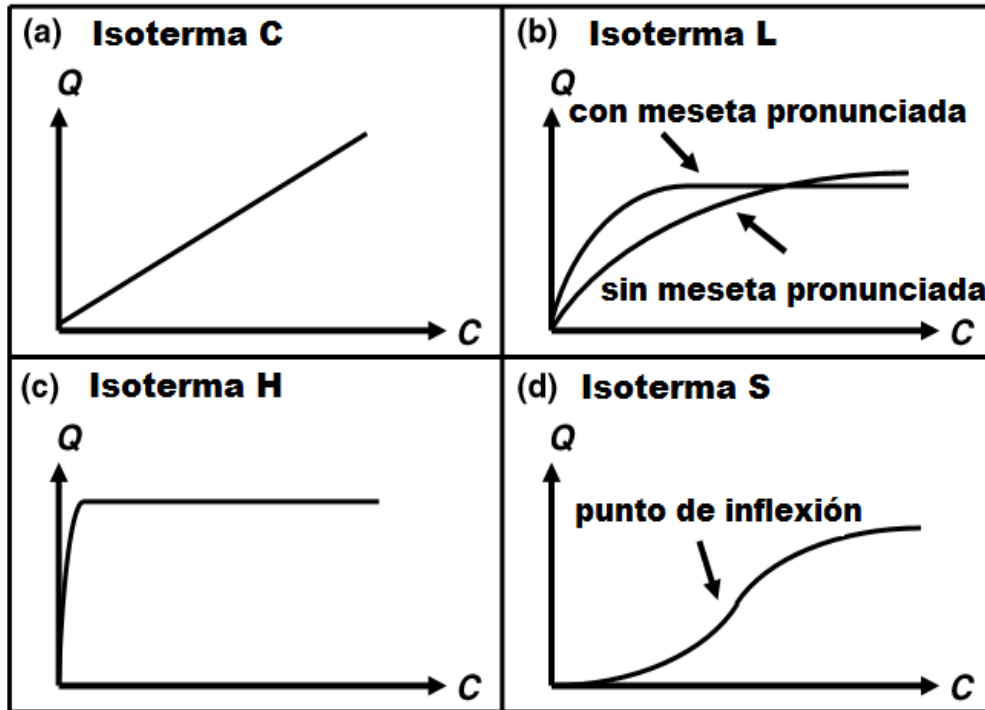


Figura 2. Los cuatro tipos principales de isothermas
(Giles & Smith, 1974)

1.8.2 Modelo de Freundlich

El modelo de isoterma de Freundlich considera que el proceso de sorción ocurre sobre superficies heterogéneas y se relaciona la concentración de los iones del analito al equilibrio de la capacidad de sorción. Este modelo es aplicable a quimisorción en monocapa así como procesos de fisorción de múltiples capas. Se define por la siguiente relación entre la cantidad sorbida Q y la concentración del soluto remanente C.

Ecuación 1

$$Q = K_F C^{\frac{1}{n}}$$

Con K_F (L/kg) y n (adimensional) son dos constantes ($n < 1$), relacionadas a la capacidad de sorción e intensidad de sorción, respectivamente. Esta ecuación es fácilmente linealizable.

Ecuación 2

$$\log Q = \log K_F + (1/n) (\log C)$$

Un gráfico con $\log C$ como eje x contra $\log Q$ como eje y, proporciona una línea con pendiente $1/n$ e intercepta el eje y como $\log K_F$.

1.8.3 Modelo de Langmuir

Este modelo asume la formación de una capa monomolecular, sobre una superficie homogénea sin interacciones entre las moléculas sorbidas. La energía de sorción permanece constante a través de todo el proceso. Todos los sitios de sorción se supone que son idénticos, cada sitio retiene una molécula del compuesto; todos los sitios son energéticamente y estéricamente independientes de la cantidad sorbida.

Se propone la Ecuación 3, donde Q es la concentración del sólido sobre el compuesto retenido y Q_{max} es la capacidad máxima de sorción del adsorbente para una monocapa completa y K_L es la constante de sorción de Langmuir, la cual está en función de la energía libre de sorción (L/mg).

Ecuación 3

$$Q = (Q_{max}K_L C)/(1 + K_L C)$$

La ecuación linearizada para el modelo de Langmuir es:

Ecuación 4

$$\frac{C}{Q} = (1/Q_{max}K_L) + (C/Q_{max})$$

Los valores de Q_{max} y K_L son calculados a partir de la pendiente y de la ordenada de origen obtenidos mediante la gráfica de C/Q contra C .

1.9 Técnicas analíticas más utilizadas para la determinación de arsénico

Hay una variedad de técnicas instrumentales para la determinación de arsénico, las técnicas utilizadas en este trabajo fueron: espectroscopía de absorción atómica (AAS), espectroscopía de emisión atómica por plasma acoplado inductivamente (ICP-OES) y voltametría (World Health Organization, 2004). A continuación, se describen éstas técnicas.

a. Espectroscopía de absorción atómica

Históricamente, los métodos colorimétricos y gravimétricos se han utilizado para la determinación de arsénico, sin embargo, estos métodos son semicuantitativos y carecen de sensibilidad. En años recientes la espectroscopía de absorción atómica (AAS) es comúnmente usada para la determinación de arsénico total en muestras. Se utilizan principalmente tres métodos de AAS: flama (FAAS), horno de grafito (GFAAS), y generación de hidruros (HGAAS) (World Health Organization, 2004).

- **Espectroscopía de absorción atómica por flama (FAAS).** En espectroscopía de absorción atómica la muestra es aspirada y nebulizada mediante un flujo de oxidante gaseoso mezclado con un combustible también gaseoso, se lleva hacia una llama donde ocurre la atomización. Para medir la absorbancia de luz producida por átomos de As en la llama, en la fuente de radiación se utiliza una lámpara de cátodo hueco, cuyo cátodo está hecho de As. El análisis de arsénico puede sufrir dispersión de la luz causada por componentes de la matriz durante la atomización, es particularmente susceptible a estos problemas debido a su baja longitud de onda analítica (193.7 nm). Se debe emplear corrección de fondo para evitar resultados erróneos. El límite de detección utilizando este método es 0.5 mg/L (Valenzuela, 2000; United States Environmental Protection Agency, 1994).
- **Espectroscopía de absorción atómica por generador de hidruros (HGAAS).** HGAAS es probablemente el método más ampliamente utilizado para la determinación de arsénico en varias matrices. El arsénico es reducido a su forma trivalente con cloruro de estaño (SnCl_2), y después el As (III) es convertido a un hidruro volátil. También se pueden utilizar instrumentos con generador de hidruros de flujo continuo y utilizar como reductor borohidruro de sodio (NaBH_4) en el proceso de formación del hidruro. La mayoría de los errores reportados en la determinación de

arsénico por HGAAS con NaBH_4 puede ser atribuido a la variación en la producción del hidruro y su transporte hacia el atomizador. Este método presenta interferencias con altas concentraciones de cromo, cobalto, cobre, mercurio, molibdeno, níquel y plata. El límite de detección de este método es del orden de ppb. (World Health Organization, 2004; United States Environmental Protection Agency, 1992).

b. Espectroscopía de emisión atómica por plasma acoplado inductivamente (ICP-OES)

Los límites típicos de detección para ICP-OES están típicamente en el rango de submicrogramos a subnanogramos. El método mide la luz emitida del elemento por espectroscopía óptica. La muestra es nebulizada y el aerosol resultante es transportado al plasma de la antorcha, el espectro es dispersado a una rejilla del espectrómetro y las intensidades de las líneas son monitoreadas por tubos foto multiplicadores. La corrección de fondo se requiere para la determinación de elementos traza (Valenzuela, 2000; United States Environmental Protection Agency, 1992). Este método permite una determinación simultánea o secuencia rápida de muchos elementos en un período corto de tiempo. La desventaja es la radiación de fondo de otros elementos. Aunque todos los instrumentos del ICP utilizan óptica de alta resolución y corrección de fondo para minimizar estas interferencias (Valenzuela, 2000).

c. Voltametría

El proceso básico implica deposición electroquímica sobre un electrodo adecuado por pocos minutos y después la oxidación del metal de nuevo en la solución por una exploración inversa del potencial (lineal o pulsos). La corriente de oxidación se registra como una función del potencial de exploración. La señal analítica resultante es el voltamperograma con forma de pico. La mayoría de las mediciones se llevan a cabo en un sistema de tres electrodos; consta de un electrodo de trabajo (electrodos de oro y mercurio son los más utilizados para la

determinación de arsénico) sobre el que se deposita el arsénico como As (0), un electrodo de referencia (Ag / AgCl(s) en KCl saturado conocido como electrodo de calomel saturado (ECS)), y un electrodo auxiliar (Platino) (World Health Organization, 2004; Mays & Hussam, 2009).

Una de las ventajas de la voltametría de redisolución aniónica es su selectividad para la especiación de As (III) y As (V) a través del control del potencial de deposición. Sin embargo, debido a la baja sobretensión del hidrógeno, solamente el As (III) es susceptible para el análisis cuantitativo (Mays & Hussam, 2009).

II. Metodología

2.1 Equipos y reactivos

2.1.1 Equipos

Absorción atómica (AA) Varian SpectrAA-110

ICP-OES Agilent Technologies 5100

Horno de secado J. M. Ortiz

Lixiviador Axial Fisher Scientific

Agitador orbital Heidolph Unimax 2010

Nanopure Barnstead, modelo D4741

pHmeter Beckman Φ 720

Conductímetro Corning 441

Balanza Sartorius Research, modelo 1416-MP8

Equipo de Fluorescencia de rayos X Thermoscientific, Niton FXL 959

Equipo para difracción de Rayos X Olympus, Terra 476

Equipo carga de punto cero, Zetameter 3.0 tipo GT2

Polarografo Metrohm, 797 VA Computrace

2.1.2 Reactivos

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

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

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

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

Trióxido de arsénico, (As_2O_3), Baker Analyzed, 99.6%

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

Dióxido de Manganeso, (MnO_2), Reasol, Técnico

Nitrógeno UAP Praxair, 99.99%

Acetileno Praxair, 99.6 %

Óxido Nitroso Praxair, > 99%

2.1.3 Materiales utilizados

Micropipetas (100 a 1000 μL , 100 a 5000 μL)

Matraces aforados 25, 50, 100, 500 y 1000 mL

Vasos de precipitados 50, 100, 250, 500 y 1000 mL

Frascos de plástico de 120 mL con tapa

Espátula

Parrilla de agitación

Agitador magnético

Columnas de vidrio

Celda polarográfica

Tamices de acero inoxidable

Mortero de óxido de aluminio

2.2 Caracterización del jal oxidado

Para el desarrollo de este trabajo se utilizó una muestra de jal oxidado proveniente de la mina *La Caridad* en la región de Nacozari, localizada en el estado de Sonora. El jal oxidado se secó en un horno a 50°C por 24 horas, después se homogenizó y cuarteo para tener una muestra representativa. Antes de realizar los experimentos de retención se caracterizó el jal oxidado determinando su granulometría, la conductividad eléctrica (CE) y el pH, también se determinó el punto de carga cero, la composición elemental y mineralógica mediante Fluorescencia y Difracción de Rayos X.

2.2.1 Granulometría

Se pesaron 50 g de jal oxidado y se colocaron sobre tamices acomodados en forma descendente empezando con una apertura de malla de 500 μm hasta 32 μm ; se agitó la torre de tamices durante 1 hora. Transcurrido el tiempo se pesó cada una de las fracciones retenidas en cada tamiz y se obtuvo el porcentaje de cada tamaño respecto al peso inicial.

2.2.2 Conductividad eléctrica y pH

Se pesaron por duplicado 20 g de jal oxidado, se colocaron en envases de vidrio de 120 mL y se le agregaron 60 mL de agua desionizada para utilizar una relación 1:3 jal:agua. Enseguida de la adición se agitaron por 5 minutos a 240 rpm en un agitador orbital, después de este tiempo se dejaron reposando una hora. Posteriormente se midieron el pH y conductividad.

2.2.3 Fluorescencia de Rayos X

El equipo utilizado fue Niton FXL 959 de la marca Thermo Scientific, ubicado en el Laboratorio de Geoquímica Ambiental del Instituto de Geología. Como controles se utilizaron: un blanco (SiO_2), dos materiales de referencia que fueron el suelo Montana 2711 y GBW07411 (Laboratorio de Geoquímica Ambiental). Para el análisis del jal se molieron 25 g en un mortero de óxido de aluminio y se pasó por un tamiz de malla 60 ($250 \mu\text{m}$), el material tamizado se colocó dentro de una bolsa de polietileno. Se determinó la composición elemental en seis puntos del jal mediante el modo suelo, el cual determina los metales en mg/kg, la medición en cada punto se realizó por triplicado.

2.2.4 Difracción de Rayos X

La caracterización mineralógica se realizó en un equipo Terra 476 de la marca Olympus, ubicado en el Laboratorio de Geoquímica Ambiental del Instituto de Geología. Se molieron 10 g del jal en un mortero de óxido de aluminio y se pasó por un tamiz de malla 100 ($150 \mu\text{m}$). Se realizaron 40 exposiciones para obtener un difractograma claro.

2.2.5 Punto de carga cero

Se prepararon seis disoluciones con 0.5 g de jal y 50 mL de agua desionizada cada una, para cada disolución el pH se ajustó a un diferente valor entre 2 y 7, con ácido sulfúrico o hidróxido de sodio concentrado. Se dejaron en agitación por 18 horas. Transcurrido el tiempo de agitación se determinó el punto de carga cero con

el equipo Zetameter 3.0 tipo GT2, ubicado en el laboratorio 104 del Posgrado de Química.

2.3 Caracterización del ácido débil

2.3.1 Determinación de elementos por espectroscopía de emisión atómica por plasma acoplado inductivamente

Se determinó la concentración de Ag, Al, As, Ba, Be, Cd, Cr, Cu, Mg, Mn, Ni, Tl, V y Zn en el ácido débil mediante espectroscopía de emisión atómica por plasma acoplado inductivamente (ICP-OES), se utilizó el método interno *Determinación de metales en suelos y matrices ambientales por ICP* con clave LABQA-PIII-ICP-01.

2.3.2 Especiación de As (III) y As (V)

a. Determinación de As (III) por polarografía

Se utilizó como electrolito soporte H_2SO_4 con una concentración de 0.36 N, la celda era de 11.1 mL, por lo que se agregó 1.1 mL del electrolito para tener una concentración final de 0.036 N. Se agregaron 5 mL de H_2O desionizada y 5 mL de ácido débil diluido (factor de dilución 1000/7). La determinación se llevó a cabo en el equipo Metrohm 797 VA Computrace. Se preparó un estándar de As (III) con una concentración de 1000 mg/L, se pesaron 132 mg de As_2O_3 , se agregó hidróxido de sodio y agua desionizada hasta $\text{pH} > 8$ para disolver el trióxido. Después se aciduló a $\text{pH} = 2$ con ácido sulfúrico y se llevó al aforo en un matraz volumétrico de 100 mL. Se transfirió a un frasco de plástico y se burbujeó nitrógeno durante 2 minutos. Se utilizaron los parámetros polarográficos mostrados en la Tabla 3 para la determinación de As (III).

La determinación se realizó por el método de adiciones estándar, a partir del estándar de As (III) de 1000 mg/L. Los volúmenes que se adicionaron se muestran en la Tabla 4. Se midió la intensidad de corriente por duplicado después de cada adición.

Tabla 3. Valores de los parámetros polarográficos utilizados

Parámetro	Valor
Amplitud de pulso (V)	0.025
Tiempo de pulso (s)	0.04
Cambio de potencial (V)	0.006
Tiempo de cambio de potencial (s)	0.6
Burbujeo inicial de N ₂ (s)	180
Burbujeo de N ₂ entre mediciones (s)	30
Velocidad de barrido (mV/s)	10

Tabla 4. Concentración de las adiciones estándar

Concentración adición (mg/L)	Alícuota (mL)	Volumen final (mL)
8.93	0.10	11.20
13.22	0.15	11.35
17.32	0.20	11.55
21.19	0.25	11.80
24.79	0.30	12.10
28.11	0.35	12.45

b. Cálculo del As (V)

Al determinar la concentración de As (III) por polarografía y la concentración de As total mediante ICP-OES, se puede determinar la concentración de As (V), la resta de la concentración de As total menos la concentración de As (III), esa diferencia corresponde a la concentración de As (V) presente en el ácido débil.

2.4 Experimentos de retención con estándar de As (V)**2.4.1 Determinación de As y Cu por absorción atómica**

Se cuantificó el As soluble por absorción atómica en un equipo Espectra Varian a una longitud de onda de 193.7 nm, con un ancho de banda de 0.5 nm, la corriente de la lámpara fue de 10 mA. Se utilizó como oxidante una combinación de aire y

óxido nitroso, como combustible se utilizó acetileno. La curva de calibración del método se preparó a partir de la sal de $\text{Na}_2\text{HAsO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$. Se prepararon 6 disoluciones de concentraciones 5, 10, 20, 30, 40, y 60 mg/L.

Para medir el cobre en disolución se utilizó la longitud de onda de 327.4 nm con un ancho de banda de 0.2 nm, la corriente de la lámpara fue de 4 mA. Se utilizó como oxidante aire y como combustible acetileno. Las disoluciones de Cu, así como la curva de calibración se prepararon a partir de $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$. Se prepararon 7 disoluciones de concentraciones 1, 3, 5, 10, 15, 20 y 25 mg/L.

2.4.2 Determinación del tiempo de equilibrio

Para determinar el tiempo de equilibrio se utilizó una relación 1:20 (peso de jal: volumen de disolución), se pesaron 5 g del jal y se adicionaron 100 mL de disolución de As ajustando el pH a 2 con ácido sulfúrico e hidróxido de sodio concentrado. Se prepararon 6 diferentes concentraciones desde 100 hasta 2000 mg/L de As, para cada disolución se preparó un duplicado. Los experimentos se colocaron en el agitador axial y se tomaron alícuotas a diferentes tiempos de agitación: 0, 1, 8, 13 y 47 h. Para tomar las alícuotas se filtraron 5 mL de cada disolución con una membrana de nitrocelulosa de 0.45 μm , los experimentos se llevaron a cabo a 20 °C. Después de tomar cada alícuota se ajustó el pH a 2. Se cuantificó el As soluble por absorción atómica (AA) como se describió en la sección 2.4.1.

2.4.3 Experimento de retención en lote (agitación axial)

Se prepararon experimentos con diferente relación jal:disolución (peso del jal: alícuota de disolución de As). Se utilizaron diferentes concentraciones iniciales de As para cada relación, las disoluciones se prepararon con la sal $\text{Na}_2\text{HAsO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$. Esta experimentación se realizó por duplicado. En la Tabla 5 se muestra un resumen de los experimentos.

Se ajustó el pH de cada disolución a 2 con H₂SO₄ concentrado y se dejaron en agitación durante 18 horas en el lixiviador a 29 rpm. Al terminar el tiempo de agitación se tomó una alícuota de la disolución y se filtró mediante una membrana de nitrocelulosa de 0.45 µm. La disolución filtrada se utilizó para determinar arsénico soluble (no retenido), por AA.

Tabla 5. Resumen de experimentos de retención en lote

Relación jal:disolución	As inicial (mg)
1:2 (10g:20 mL)	10, 20, 30 y 40
1:5 (5g:25 mL)	12.50, 25, 37.50 y 50
1:10 (5g:50 mL)	25, 50, 75 y 100
1:20 (5g:100 mL)	50, 100, 150 y 200

2.4.4 Experimento de retención en lote en equilibrio con Cu y As

El ácido débil tiene gran cantidad de cobre, por lo tanto, es de suma importancia para la minera recuperar dicho metal. Se diseñaron dos experimentos para comprobar que el jal no retuviera al Cu y fuera selectivo al As en presencia de Cu. Una prueba contenía la misma concentración de Cu y de As; el otro ensayo solamente Cu en la misma concentración.

Para cada experimento se prepararon dos relaciones de jal: disolución (peso de jal: volumen de la disolución), se elaboraron cuatro diferentes concentraciones, estos experimentos se realizaron por duplicado con agitación axial durante 18 horas. En la Tabla 6 se muestra el resumen de experimentos. Tanto el As como el Cu no retenidos se determinaron por absorción atómica.

Tabla 6. Resumen de experimentos en lote en equilibrio con Cu y As

Relación jal:disolución	As y Cu iniciales (mg)	Cu inicial (mg)
1:2 (5g:10 mL)	5, 10, 15 y 20	5,10, 15 y 20
1:20 (5g:100 mL)	50, 100, 150 y 200	50, 100, 150 y 200

2.4.5 Experimento de retención de As en columnas

Se colocaron 50 g de jal oxidado en una columna de vidrio (altura de 25 cm y diámetro interno de 2 cm). Posteriormente se adicionaron 100 mL de una disolución con una concentración de 1000 mg de As/L (100 mg de As), con un flujo de 1 gota cada 30 segundos y un pH = 2, ajustado con ácido sulfúrico concentrado; se realizó un duplicado para esta columna, así como también se preparó una columna testigo con 50 g de jal, y se hizo pasar 100 mL de agua desionizada con el mismo flujo y pH que las columnas anteriores. Se recolectó el lixiviado de las columnas y se determinó el contenido de As por AA.

2.4.6 Experimentos de retención del As presente en el ácido débil

Como se había mencionó en los antecedentes, se necesita oxidar el As (III) a As (V) para que se pueda retener sobre oxihidróxidos de hierro, ya que el As (V) presenta carga a pH mayores que 2. Para llevar a cabo esta oxidación, se tomaron 1.5 L de ácido débil y se le agregaron 31.02 mg de MnO₂, después se dejó en agitación por 15 minutos. Posterior a la oxidación se realizó el experimento de retención de As (V) presente en el ácido débil. Se subió el pH a 2 con hidróxido de sodio sólido para no cambiar el volumen; a pH1 se formó un precipitado, el cual se filtró para que no interfiriera con la retención. Se utilizó una relación de 1:20 (5g de jal:100 mL del ácido) con su duplicado, se verificó que el pH estuviera en 2 y en seguida se dejó en agitación por 18 hrs en el lixiviador axial a 29 rpm. Se determinó la concentración de Cu y de As en el ácido débil por ICP-OES antes y después de que estuviera en contacto con el jal para conocer la concentración inicial y final de Cu y As.

III. Resultados y discusión

3.1 Caracterización del jal oxidado

Para el desarrollo de este trabajo se utilizó una muestra de jal oxidado proveniente de la mina *La Caridad* ubicada en la región de Nacozari, Sonora. En esta zona el clima es cálido seco con temperatura media anual de 18.3 °C. Los registros históricos indican un promedio anual de 400 mm de precipitación pluvial y 2,800 mm de evaporación potencial. La precipitación máxima ocurre en el mes de julio con valores de 150 mm y la precipitación mínima sucede en el mes de abril con valores menores a 10 mm (Romero F. M., Armienta, Gutiérrez, & Villaseñor, 2008).

a. Descripción física

Los jales no oxidados presentan un color grisáceo que cambia en los oxidados a tonalidades que varían de café, a amarilla y rojo, dependiendo del grado de oxidación de los sulfuros metálicos, especialmente de la pirita, calcopirita y arsenopirita. El jal utilizado proviene de la mina *La Caridad* y presenta color amarillo, lo cual aporta evidencia de que hay óxidos y oxihidróxidos de hierro. En la Figura 3 se encuentra una fotografía del jal.



Figura 3 Fotografía del jal oxidado

b. Granulometría y parámetros fisicoquímicos

El análisis granulométrico permite efectuar una clasificación de acuerdo al tamaño de partícula mayoritario. En la Tabla 7 se observa que solamente el 4.46% del material presenta tamaño mayor a 500 micras, mientras que el 20.07% presenta tamaño mayor a 250 micras, pero menor a 500 micras, la fracción mayoritaria (39.01%) es mayor a 125 micras y menor a 250, y el resto son menores. El tamaño es importante porque la sorción depende de la superficie de reacción y del número de posiciones con carga, por lo que las partículas del tamaño de las arcillas son las más reactivas. En este caso la cantidad es menor a 0.23% del total.

Tabla 7. Granulometría del jal oxidado

Apertura (micras)	Fracción por tamiz (g)	%
500	2.21	4.46
250	9.92	20.07
125	19.28	39.01
53	10.6	21.45
50	7.3	14.77
32	0.12	0.23

El Departamento de Agricultura de los Estados Unidos de América (USDA), utiliza la clasificación para el tamaño de partícula que se muestra en la Tabla 8 (United States Department of Agriculture, 1993).

El jal tiene textura gruesa porque tiene 85 % de arenas; en esta clasificación se encuentran: arenas (arenas gruesas, arenas, arenas finas y arenas muy finas) y franco arenosas -franco arenosas gruesas, franco arenosas y franco arenosas finas- (United States Department of Agriculture, 1993).

Tabla 8. Clasificación para el tamaño de partícula de la USDA

Nombre	Tamaño (micras)
Arena muy gruesa	2000-1000
Arena gruesa	1000-500
Arena media	500-250
Arena fina	250-100
Arena muy fina	100-50
Limo	50-2
Arcilla	< 2

El jal tiene 85 % de arenas, de las cuales menos del 50 % son arenas muy finas y menos del 25% son arenas muy gruesas, gruesas y medias, por lo que tiene textura franco arenosa fina.

c. Conductividad eléctrica y pH

El pH medido fue de 2.52 lo cual indica la formación de drenaje ácido producto de la intensa oxidación de sulfuros metálicos. La conductividad eléctrica que se midió fue de 4900 $\mu\text{S}/\text{cm}$, lo que se explica por los sulfatos que tiene el jal, los cuales son producto de la oxidación de los sulfuros.

d. Análisis del jal oxidado por Fluorescencia de Rayos X (FRX)

En la caracterización por FRX se encontró que el jal oxidado tiene alto contenido de hierro, posiblemente en forma de oxihidróxidos, las coloraciones amarillentas y anaranjadas sugieren la presencia de óxidos e hidroxisulfatos de hierro. Adicionalmente se detectó que contiene azufre y otros metales. Los resultados se muestran en la Tabla 9 (Ramos-Arroyo & Siebe-Grabach, 2006).

Tabla 9. Concentraciones de los principales metales determinados por FRX

FRX (mg/kg)	
K	22,368.70
Fe	17,841.30
S	5,259.70
Ca	1,271.0
Cu	266.90
Mn	50.40
Pb	44.50
As	10.50

e. Análisis del jal oxidado por Difracción de Rayos X (DRX)

Se analizó el jal oxidado por Difracción de Rayos X. Se realizó este análisis para identificar las principales fases mineralógicas que componen al material, sin embargo, mediante esta técnica sólo es posible observar fases cristalinas. En el difractograma mostrado en la Figura 4 se puede apreciar que se encontró jarosita, que corresponde a la línea naranja. Recordemos que se realizaron 40 exposiciones, por lo que se eliminó mucho ruido. La formación de la jarosita es típica en ambientes ácidos, su fórmula general es $KFe_3^{3+}(SO_4)_2(OH)_6$, puede contener diversos cationes y aniones abundantes en los jales como Na^+ , Pb^{2+} y AsO_4^{3-} que sustituyen al K^+ , Fe^{3+} y SO_4^{2-} . Es importante que se haya encontrado jarosita en el jal, porque es un oxihidróxido de hierro que puede retener arsénico. Además de la jarosita se encontró hematita que es un óxido de hierro, cuarzo, muscovita e ilvaita.

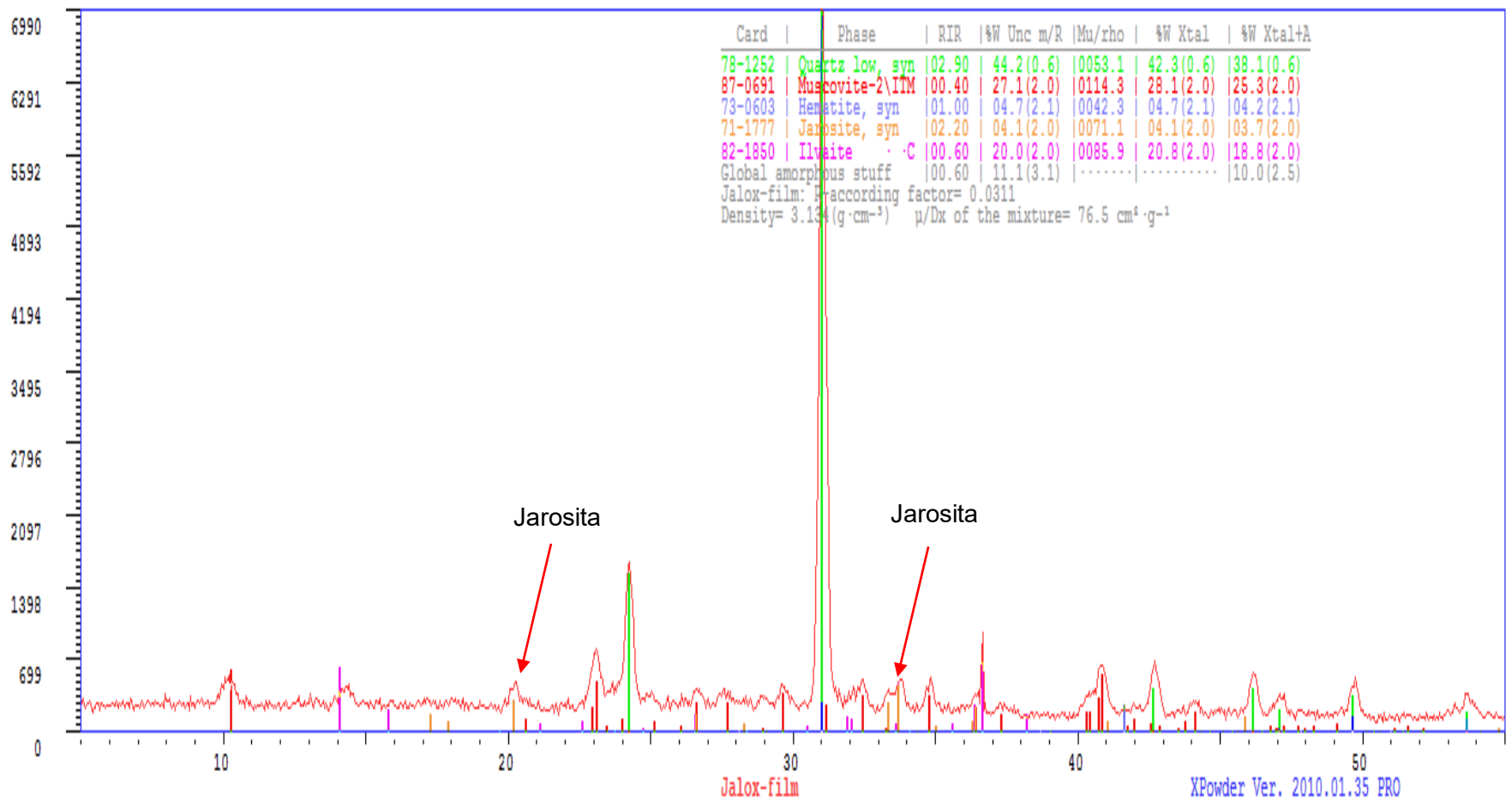


Figura 4. Difractograma del jal oxidado

f. Punto de carga cero

El punto de carga cero se define como el valor del pH en el cual la carga neta total (externa e interna) de las partículas sobre la superficie del material adsorbente es neutra, es decir, el número de sitios positivos y negativos es igual y señala el intervalo de pH más adecuado para alcanzar la remoción eficiente de un determinado contaminante de naturaleza aniónica o catiónica (Villa & Anaguano, 2013). A partir de la Figura 5 se puede obtener el valor de pH donde el material tiene carga cero, que es cuando $\eta = 0$. En la gráfica se observa que es en el valor de pH de 4.74, debajo de este valor de pH el material tiene carga positiva por lo que va a atraer a los arseniatos que tienen carga negativa y va a repeler partículas con cargas positivas como el cobre, estas observaciones se comprueban en experimentos posteriores.

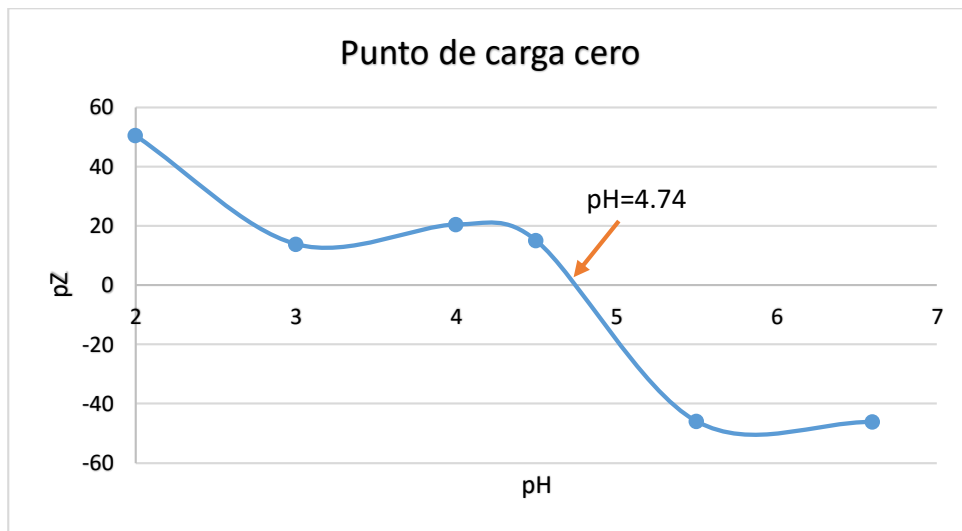


Figura 5. Gráfica del punto de carga cero del jal oxidado

Resumen caracterización del jal

El análisis granulométrico indica que el jal tiene textura arenosa franco fina. Los parámetros fisicoquímicos medidos son pH y conductividad, los cuales fueron de 2.52 y 4900 $\mu\text{S}/\text{cm}$, lo que se explica por los sulfatos que tiene el jal. Al tener el jal

color amarillo, indica la presencia de óxidos y oxihidróxidos de hierro; se confirmaron su presencia con DRX, donde se encontró jarosita y hematita, que son los minerales más comunes que caracterizan a los jales oxidados (Romero & Gutiérrez Ruiz, 2010). A pH ácido y hasta 4.7 el jal tiene carga positiva, por lo que debajo de este valor puede retener aniones, como es el caso de los arseniatos.

3.2 Caracterización del ácido débil

a. Determinación de acidez

Se determinó la concentración de ácido sulfúrico en el ácido débil, mediante una titulación con hidróxido de sodio. La acidez encontrada fue de 1.86 mol/L.

b. Determinación de elementos por ICP-OES

Es importante conocer tanto la concentración de As (III y V) como de otros elementos presentes en el ácido débil, como la concentración de Cu (II) ya que es un ión metálico que se puede recuperar del ácido débil. Los resultados de la concentración total de elementos presentes en el ácido débil por ICP-OES se muestran en la Tabla 10.

Tabla 10. Concentraciones de metales en el ácido débil por ICP-OES (mg/L)

Material	Al	As	Ca	Cd	Cu	Fe	Ni	Zn
Ácido débil	96	5,266	134	780	24,800	200	406	4,400

La concentración de As total en el ácido débil es de 5,266 mg/L; la concentración de Cu es de 24,800 mg/L. Se analizó también el contenido de otros elementos, pero las cantidades fueron menores a los límites de detección (Ag < 0.01 mg/L, Ba < 0.01 mg/L, Be < 0.01 mg/L, Cr < 0.02 mg/L, Mg < 0.22 mg/L, Mn < 0.01 mg/L, Tl < 0.27 mg/L)

c. Especiación de As

Es importante determinar la concentración de As (III) en el ácido débil porque forma ácido arsenioso el cual hasta pH 9 pierde un protón y adquiere carga, mientras que el As (V) forma ácido arsénico que se desprotona a partir de pH 2 de acuerdo a la Figura 1 presentada anteriormente.

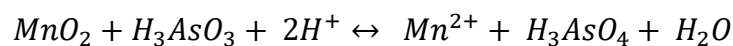
Para eliminar el efecto de la matriz se realizó la determinación de As (III) por el método de adiciones estándar. La concentración determinada de As (III) fue de 7.95 mg/L, en la Tabla 11 se muestra el balance de As (III) y As (V) encontrado en el ácido débil.

Tabla 11. Balance de As (III) y As (V) en el ácido débil

Concentración As (III) mg/L	% As (III)	Concentración As (V) mg/L	% As (V)	Concentración total As (V) mg/L
7.95	0.15	5258	99.85	5,266.67

Aunque la concentración de As (III) determinada en el ácido débil es relativamente baja, es necesario oxidar para tener todo este elemento como As (V) que presenta carga en medio ácido. Para lograrlo se adicionaron 30 mg de MnO₂ a 1.5 L de ácido débil y se agitó durante 15 minutos, lográndose la oxidación total.

La reacción que se lleva a cabo es:



Como se puede observar, la oxidación de As (III) con dióxido de manganeso presenta una estequiometría de 1:1. Se agregó el doble del manganeso necesario para oxidar el As (III), ya que se necesitaban 13.84 mg de MnO₂.

3.3 Experimentos de retención con estándar de As (V)

3.3.1 Determinación del tiempo de equilibrio

Se determinó el tiempo de equilibrio de la sorción de As (V) (sorbato) en el jal oxidado (sorbente). Se denomina tiempo de equilibrio cuando ya no hay variación en la concentración de lo adsorbido, es decir, el tiempo en que la velocidad de la sorción es igual a la velocidad de desorción. La concentración de As no sorbida se determinó por absorción atómica-flama. La gráfica se presenta en la Figura 6, en donde la concentración de As no sorbida se presenta en el eje de las ordenadas y el tiempo de la reacción en el eje de las abscisas.

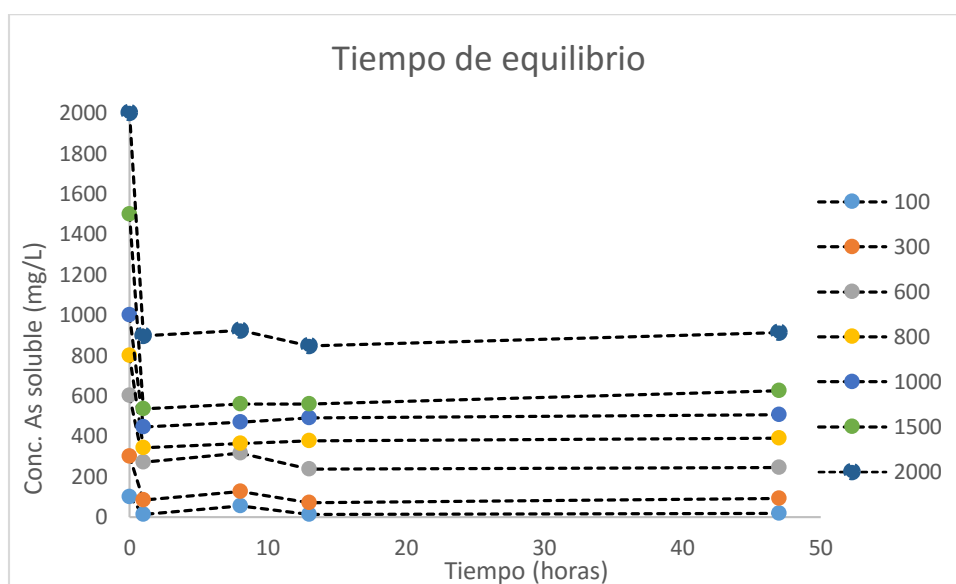


Figura 6. Determinación del tiempo de equilibrio

En la Figura 6 se puede observar que después de 8 horas todavía no se ha alcanzado el equilibrio, pero los cambios son mínimos a partir de las 13 horas y hasta las 47 horas que se siguió la retención. Se determinó el punto de equilibrio a las 18 horas y este valor fue el mismo que se encontró en estudios realizados en etapas anteriores de este proyecto (Grupo de Biogeoquímica Ambiental, 2012).

3.3.2 Isotermas de sorción

A partir de los experimentos realizados se modelaron las isotermas de sorción. Como se describió en los antecedentes, C es la concentración remanente (mg/L) y puede ser comparada con la concentración del soluto retenida en las partículas del sólido Q (mg/kg). A la relación $C = f(Q)$ a temperatura constante, se le conoce como isoterma de sorción.

Al valor de arsénico en solución se le resta la concentración de arsénico inicial y se divide entre 0.005 que es el peso del jal en kg para obtener Q en las unidades de mg/kg.

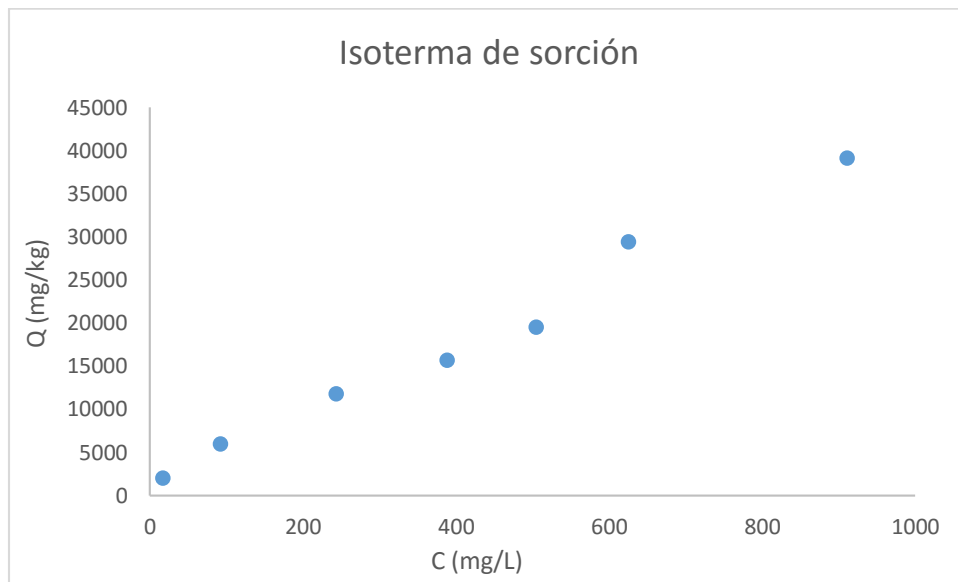


Figura 7. Isoterma de sorción de As (V) sobre el jal oxidado

La Figura 7 muestra la isoterma de sorción de As (V) sobre el jal, que es del tipo S. Cuando se presenta este tipo de curva se supone una sorción en multicapas (Giles & Smith, 1974). Como se había revisado en los antecedentes, este tipo de isotermas se pueden modelar con las ecuaciones de Freundlich y de Langmuir. En la Figura 8 se muestra la gráfica obtenida con el modelo de Freundlich (Ecuación 2). Los datos experimentales se ajustan bien a este modelo, obteniendo una r^2 de 0.9854. El modelo de Freundlich no supone la sorción en monocapa, por lo que la

sorción de arsénico sobre el jal oxidado puede llevarse a cabo formando una multicapa.

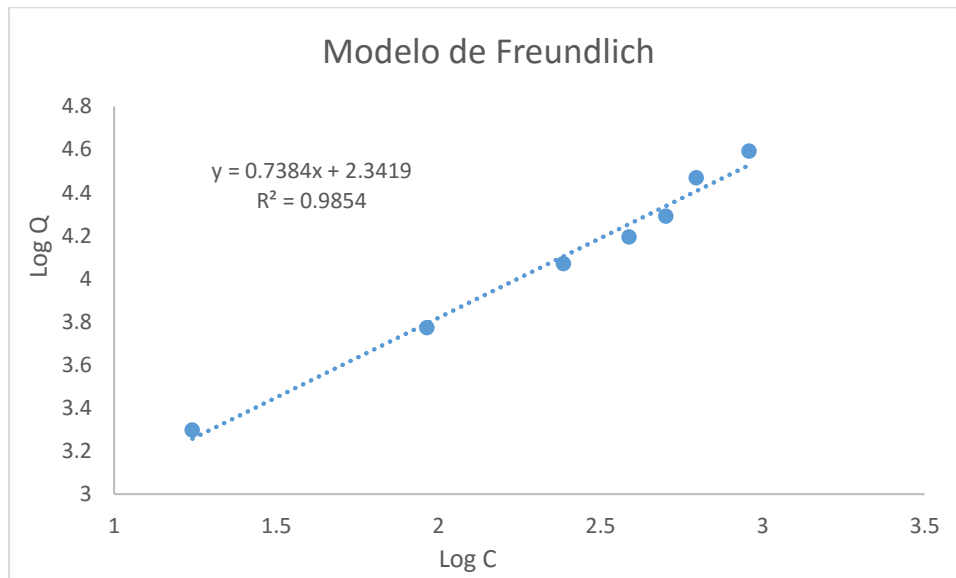


Figura 8 Isoterma de Freundlich para la sorción de As (V)

La K_F obtenida es de 219.73 (mg/kg) y n de 1.35. El valor de $n > 1$ indica una sorción adecuada y una interacción química favorable entre el jal y el arsénico. La K_F se relaciona a la capacidad de sorción (Sharma, Balasubramanian, & Arora, 2016).

En la Figura 9 se observa la gráfica para el modelo de Langmuir; los últimos dos datos no se ajustan al modelo y por eso se eliminaron, la r^2 que se obtiene es de 0.9131. El modelo de Langmuir se limita a la formación de una monocapa, cuando la mayoría de las superficies son heterogéneas, por lo tanto, existen múltiples sitios para la sorción. Esta consideración, así como las revisadas en los antecedentes, puede ser la razón de porque no se haya ajustado la sorción de As (V) sobre el jal oxidado para el modelo de Langmuir (Adamson & Gast, 1997).

Los parámetros determinados para el modelo de Langmuir fue una Q_{max} de 29, 846 mg/kg y K_L de 3.63×10^{-7} (L/mg). La Q_{max} es capacidad máxima de sorción del sorbente para una completa monocapa y K_L es la constante de sorción de

Langmuir la cual está en función de la energía libre de sorción (Sharma, Balasubramanian, & Arora, 2016).

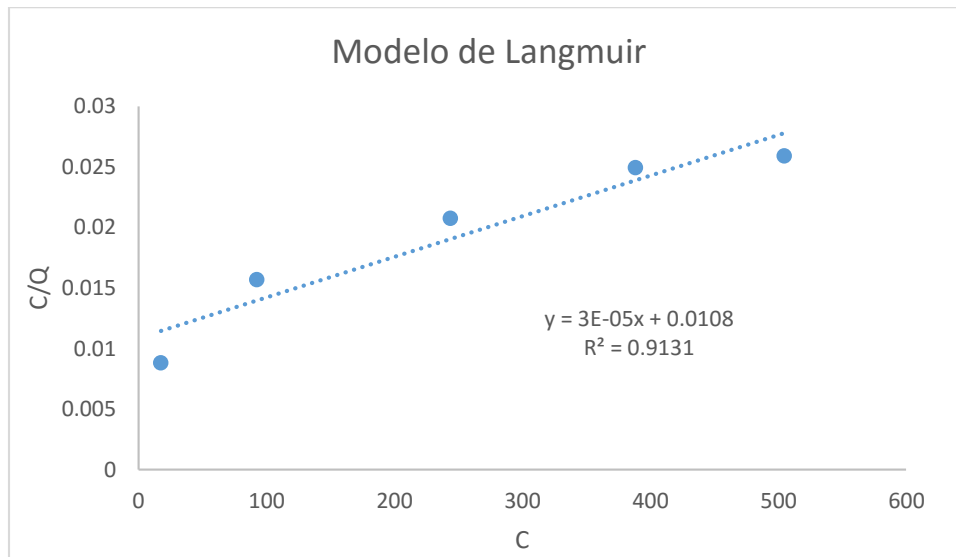


Figura 9. Isoterma de Langmuir para la sorción de As (V)

Con la K_L se puede calcular la energía libre de Gibbs para conocer la espontaneidad del proceso de sorción. La sorción de As (V) sobre el jal oxidado se estudió a una temperatura de 21 °C (274.25 K). La energía libre de sorción se puede calcular con la Ecuación 5.

Ecuación 5

$$\Delta G = -R T \ln K_L$$

Donde K_L es la constante de Langmuir, R es la constante universal de los gases (8.314 J/ mol K) y T es la temperatura absoluta. El valor calculado de la energía libre de sorción (ΔG) es de -38.73 KJ/ mol. El valor negativo establece que el proceso de sorción es espontáneo (Sharma, Balasubramanian, & Arora, 2016).

A partir de las isotermas presentadas se puede concluir que en el proceso de sorción de As (V) sobre el jal oxidado se forma una multicapa ya que los datos se ajustan mejor al modelo de Freundlich. Con la energía libre de Gibbs se determinó que la sorción es favorable y espontánea para el proceso de sorción. La capacidad

máxima de sorción determinada por el modelo de Langmuir para la formación completa de una monocapa es de 29,846.81 mg de As (V)/ kg del jal.

3.3.3 Experimentos de retención en lote (agitación axial)

Primero se realizaron los experimentos de retención con As (V) sobre el jal oxidado, para observar que se llevara a cabo la retención. En las Tabla 12 y Tabla 13 se observan los resultados de los experimentos de retención.

Tabla 12. Experimentos de retención en lote relación 1:2 y 1:5

Relación	1:2 (10g:20 mL)	% As retenido	1:5 (5g: 25 mL)		% As retenido
	mg As retenidos		mg de As iniciales	mg As retenidos	
10	7.12	71.2	12.5	10.16	81.28
20	17.61	88.05	25	19.69	78.76
30	24.58	81.93	37.5	25.79	68.77
40	32.06	80.15	50	30.46	60.92

Tabla 13. Experimentos de retención en lote relaciones 1:10 y 1:20

Relación	1:10 (5:50 mL)	% As retenido	1:20 (5: 100 mL)		% As retenido
	mg As retenidos		mg de As iniciales	mg As retenidos	
25.00	19.16	76.64	50.00	30.24	60.48
50.00	25.39	50.78	100.00	63.56	65.36
75.00	29.49	39.32	150.00	94.23	62.82
100.00	34.18	34.18	200.00	116.98	58.49

Como se puede observar en las tablas anteriores no se alcanzó el máximo en la capacidad de sorción predicho por el modelo de Langmuir. Asta *et al.* (2009) reportaron que la capacidad de retención de la jarosita es de 21 mg de As/g. Se puede observar que el jal retuvo 23.4 mg de As/g, valor similar al anterior.

Así mismo de los resultados anteriores se desprende que el porcentaje mayor de retención del As, se obtuvo con la relación 1:2 (masa/volumen) que fue del 88%, seguido por la relación 1:20 (masa/volumen) con un 65% de retención.

3.3.4 Experimentos de retención en equilibrio con Cu y As en lote

Se realizaron experimentos de retención adicionando Cu a la solución estándar, para determinar si había pérdidas de este metal, durante la remoción del As con los jales oxidados. Se utilizó la relación 1:2 y 1:20 (peso del jal: volumen de disolución), que como se comentó en el párrafo anterior fueron las que dieron mayores porcentajes de remoción del As.

En la Tabla 14 se presentan los resultados de los experimentos de retención en equilibrio con As y Cu. En la

Tabla 15 se muestra el porcentaje de cobre no retenido respecto al Cu adicionado.

Tabla 14. Experimentos de retención en lote en equilibrio con Cu y As

Relación	1:2	% As retenido	1:20		% As retenido
	mg de As retenidos		mg de As iniciales	mg de As retenidos	
5.00	4.20	84.00	50.00	47.04	94.08
10.00	9.01	90.10	100.00	89.64	89.64
15.00	13.86	92.40	150.00	128.51	85.67
20.00	19.10	95.50	200.00	168.37	84.19

Tabla 15. Porcentaje de cobre no retenido respecto a la concentración inicial

Relación	% Cu no retenido
1:2	88.56
1:20	98.93

Se observó que el cobre no presenta sorción sobre el jal; en la relación 1:20 el 98.93% de cobre no se retiene y el jal sigue reteniendo al arsénico, inclusive se mejora la retención dejando en disolución menos de 1 mg/L de As (V) cuando se agregaron 10 y 20 mg de As iniciales, teniendo un máximo del 95% de As retenido. Era importante realizar estos experimentos, porque el cobre es un metal importante y a la minera le interesa recuperar del ácido débil.

3.3.4 Experimentos de retención en columnas

Los experimentos en columnas representan la forma en que se realizarían las pruebas a nivel industrial. Éstos son muy difíciles de realizar, ya que necesitas controlar el flujo y las columnas se pueden llegar a tapar, dependiendo de las características del material. En los experimentos de retención de la Tabla 14 se obtuvo la mejor retención al utilizar la relación 1:2 y concentración de 10 mg de As, por lo que se decidió trabajar bajo condiciones similares en los experimentos de retención en columnas.

Se colocaron 50 g de jal en la columna y se hicieron pasar 100 mL de una concentración de As (V) con 100 mg a un flujo de 1 gota cada 30 segundos. En la Figura 10 se presentan las columnas realizadas.

En los resultados que se presentan en la Tabla 16 se puede observar que se retiene poco más de la mitad del arsénico inicial. Para determinar la precisión de la medición se calculó el DPR (diferencia porcentual relativa). El valor obtenido fue 0.0080%, indica que la diferencia entre los duplicados es muy pequeña, por lo tanto, la precisión es alta.



Figura 10. Imagen de las columnas realizadas

Tabla 16. Experimentos de retención en columna

Columna (relación 1:2)	mg de As iniciales	mg de As retenido	% As retenido
50g jal /100 mL	100.00	53.21	53.21
Duplicado	100.00	52.37	52.37

Comparando estos resultados con los que se obtuvieron en experimentos anteriores podemos concluir que se retiene más arsénico en el proceso por lote, ya que la agitación favorece la difusión y el contacto entre las superficies. Sin embargo, fue importante realizar este experimento porque a nivel industrial es el proceso más viable por las cantidades a utilizarse.

En los lixiviados de las columnas se observó un sólido (columna de la derecha, Figura 11) que no estuvo presente en la columna testigo (Figura 11 frasco de la izquierda). Por lo que es posible considerar que es un precipitado de hierro con As sorbido, como se comprobó por FRX. Los resultados se muestran en la

Tabla 17.



Figura 11. Sólido recuperado del lixiviado de la columna

Tabla 17. Análisis de los sólidos de las columnas

Metal	Promedio concentración (mg/kg)	milimoles
As	336330	4.5
Fe	198060	3.6
S	5890	0.2
Cu	4770	0.1

La relación molar determinada por FRX es de 4.5:3.5 (As:Fe) y son los metales principales que tiene el precipitado. Se analizó por DRX pero no se obtuvieron resultados, posiblemente porque la muestra era amorfa.

Se modeló termodinámicamente el comportamiento del As y Fe utilizando la concentración de Fe del jal oxidado y la de As que se añadió. El resultado de esta modelación es que se puede obtener la precipitación de As (V) como arseniato de hierro (escorodita). Se utilizó el programa MINQEL+ versión 4.5 con una base de datos actualizada de compuestos de As. La modelación termodinámica indica que

el As (V) empieza a precipitar desde pH 0 y continua hasta 4 y la hematita está presente desde pH 0.5. En la se pueden observar los resultados de la modelación termodinámica.

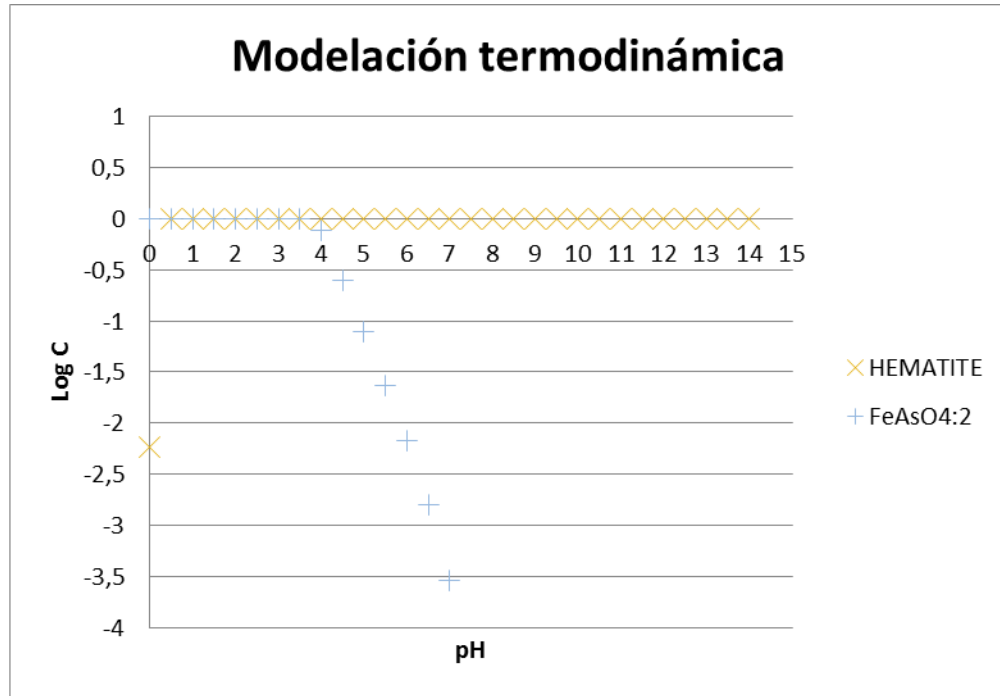


Figura 12. Modelación termodinámica del comportamiento de As y Fe en función del pH

Este resultado es de suma importancia porque a parte del proceso de sorción se puede llevar a cabo la precipitación del arsénico en las condiciones estudiadas, este precipitado podría ser más estable que la sorción del As sobre el jal oxidado. Al formarse la escorodita se podría favorecer la remoción del As presente en el ácido débil, debido a que se podrían tener dos procesos, la sorción de As sobre el jal oxidado y la formación del precipitado. Si se tienen los dos procesos se puede explicar el exceso de As que se encontró en el precipitado, una fracción correspondería al precipitado (escorodita FeAsO_4) y la otra fracción del As se encontraría sorbido en la hematita (Fe_2O_3), el cuál es otro oxihidróxido de hierro capaz de retener As (Mohan & Pittman, 2007).

3.4 Experimentos de retención de As presente en el ácido débil

Se realizaron los experimentos de retención del As presente en el ácido débil sobre el jal oxidado. Los resultados se muestran en la Tabla 18.

Se comprobó que durante la remoción del As no se pierde Cu soluble, lo cual es importante, pues como ya se comentó es un metal con valor que se encuentra en el ácido débil (AD) y puede ser recuperado en el proceso ESDE.

Tabla 18. Resultados de la retención de As del ácido débil sobre el jal oxidado (mg)

Elemento	Al	As	Ca	Cd	Cu	Fe	Ni	Zn
AD ini	9.60	526.67	13.40	78.00	2,480.00	20.00	40.60	440.00
Promedio AD	19.58	471.25	18.65	78.75	2,452.50	15.40	35.93	456.25
Retención	+9.98	55.42	+5.25	+0.75	27.5	4.6	4.67	+16.25

Para calcular la cantidad en mg de As retenido, se tiene que restar a 526.67 (concentración original en el ácido débil) la cantidad de As soluble (471.25). Se concluye que la cantidad retenida es de 10.52 % (55.42 mg de As), cantidad muy baja especialmente si se compara con resultados obtenidos al utilizar los estándares de As.

En la Tabla 18 podemos ver que la concentración de cobre disminuye muy poco, así como la de níquel, sin embargo, el aluminio aumenta su concentración al doble y se libera también calcio, zinc y cadmio. Los metales que requieren un control especial son As y Sb (antimonio), ya que producen interferencias en el proceso de refinación electrolítica del cobre (Montenegro, Sano, & Fujisawa, 2010).

Los factores que pueden influir en la disminución de la retención de As es la cantidad de partículas coloidales en el material del jal, pues debido a que estuvo almacenado mucho tiempo, presenta una textura gruesa. Aunque también hay que

considerar que la gran cantidad de sulfatos del ácido débil están compitiendo con los arseniatos por las posiciones de sorción (carga positiva). Asta *et al.* (2009) reportan una disminución drástica en la retención de arsénico sobre jarosita debido a la presencia de sulfatos.

El problema de los sulfatos puede ser resuelto en la práctica, ya que la oxidación de As (III) se llevaría a cabo con un material de desecho rico en Pb y MnO_2 , formándose el precipitado de plomo $PbSO_4$, que se puede recuperar para su venta.

IV. Conclusiones

Se demostró que los jales oxidados retienen As (V) a pH ácidos, debido a la presencia de oxihidróxidos de hierro como la jarosita, mineral que se forma en ambientes ácidos y cuya presencia se confirmó por DRX.

La sorción de arsénico (V) sobre la jarosita se ajusta al modelo de Freundlich, lo cual sugiere una sorción en multicapas.

Aplicando el modelo de Langmuir se determinó una constante de capacidad máxima de retención de Q_{max} de 29, 846.81 mg de As/kg de jal oxidado. Bajo las condiciones de trabajo se retuvo un máximo de 168.37 mg de As en 5 g de jal (33,674 mg/kg), esta diferencia puede deberse a que el modelo de Langmuir sólo considera la formación de una monocapa y que el ajuste de los datos, fue menor que aplicando el modelo de Freundlich.

En los experimentos realizados del jal con el ácido débil se observa que se retiene 55.42 mg de As (10.52%), cantidad menor si se compara con la sorbida utilizando soluciones de As estándar. Se puede deber a que la concentración de tamaños de partículas menores a 2 micrómetros, es muy baja, por lo que se recomienda repetir los experimentos moliendo finalmente los jales, para disminuir el tamaño de partícula y aumentar la superficie de contacto. Asimismo, es importante llevar a cabo experimentos utilizando el residuo rico en Pb y MnO₂, para comprobar la formación de sulfato de plomo y la remoción de los sulfatos de la solución ácida.

Recomendaciones

Para poder optimizar la remoción de As se tiene que estudiar mejor el precipitado que se obtuvo en las columnas, concluir si se forma la scorodita y estudiar la retención de As presente en el ácido débil utilizando columnas para observar las posibles interferencias con los otros metales.

Se recomienda repetir los experimentos moliendo finamente los jales, para disminuir el tamaño de partícula y aumentar la superficie de contacto. Asimismo, es importante llevar a cabo experimentos utilizando el residuo rico en Pb y MnO_2 , para comprobar la formación de sulfato de plomo y la remoción de los sulfatos de la solución ácida.

V. Bibliografía

- Abernathy, C. O., Liu, Y. P., Longfellow, D., Aposhian, H. V., Beck, B., Fowler, B., . . . Waalkes, M. (1999). Arsenic: health effects, mechanisms of actions, and research issues. *Environmental Health Perspectives*, 107(7), 593-597.
- Acero, P., Ayora, C., Torrentó, C., & Nieto, J. (2006). The behavior of trace elements during schwertmannite precipitation and subsequent transformation into goethite and jarosite. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 70(16), 4130-4139.
- Adamson, A. W., & Gast, A. P. (1997). *Physical Chemistry of Surfaces*. England: Wiley.
- Ahmad, S. A., Sayed, M. H., Barua, S., Khan, M. H., Faruquee, M. H., Jalil, A., . . . Talukder, H. K. (2001). Arsenic in drinking water and pregnancy outcomes. *Environmental Health Perspectives*, 109(6), 629-631.
- Andrew, A. S., Burgess, J. L., Meza, M. M., Demidenko, E., Waugh, M. G., Hamilton, J. W., & Karagas, M. R. (2006). Arsenic Exposure Is Associated with Decreased DNA Repair In Vitro and in Individuals Exposed to Drinking Water Arsenic. *Environmental Health Perspectives*, 114(8), 1193-1198.
- Armienta, M. A., Villaseñor, G., Rodríguez, R., Ongley, L. K., & Mango, H. (2001). The role of arsenic-bearing rocks in groundwater pollution at Zimapán Valley, México. *Environmental Geology*, 40(4), 571-581.
- Asta, M. P., Ayora, C., Román-Ross, G., Cama, J., Acero, P., Gault, A. G., . . . Bardelli, F. (2010). Natural attenuation of arsenic in the Tinto Santa Rosa acid stream (Iberian Pyritic Belt, SW Spain): The role of iron precipitates. *Chemical Geology*, 271(1-2), 1-12.

- Asta, M. P., Cama, J., Martínez, M., & Giménez, J. (2009). Arsenic removal by goethite and jarosite in acidic conditions and its environmental implications. *Journal of Hazardous Materials*, 171, 965-972.
- B'Hymer, C., & Caruso, J. (2004). Arsenic and its speciation analysis using high-performance liquid chromatography and inductively coupled plasma mass spectrometry. *Journal of Chromatography A*, 1045(1-2), 1-13.
- Bain, J., Blowes, D. W., Robertson, W., & Frind, E. O. (2000). Modelling of sulfide oxidation with reactive transport at a mine drainage site. *Journal of Contaminant Hydrology*, 41(1-2), 23-47.
- Bansal, S. K., Haldar, N., Dhand, U. K., & Chopra, J. S. (1991). Phrenic neuropathy in arsenic poisoning. *Chest*, 100(3), 878-880.
- Bowell, R. J. (1994). Sorption of arsenic by iron oxides and oxyhydroxides in soils. *Applied Geochemistry*, 9(3), 279-286.
- Bowen, H. J. (1979). Environmental chemistry of the elements. In H. J. Bowen, *Environmental chemistry of the elements* (p. 60). Academic Press.
- Brooks, W. E. (2011). Arsenic. In W. E. Brooks, *2010 Minerals Yearbook* (pp. 7.1-7.5). USGS.
- Buchet, J. P., Lauwerys, R., & Roels, H. (1981). Comparison of the Urinary Excretion of Arsenic Metabolites After a Single Oral Dose of Sodium Arsenite, Monomethylarsonate, or Dimethylarsinate in Man. *International Archives of Occupational and Environmental Health*, 48, 71-79.
- Chen, C. J., Hsueh, Y. M., Lai, M. S., Shyu, M. P., Chen, S. Y., Wu, M. M., . . . Tai, T. Y. (1995). Increased Prevalence of Hypertension and Long-term Arsenic Exposure. *Hypertension*, 25, 53-60.

- Cullen, W. R., & Reimer, K. J. (1989). Arsenic Speciation in the Environment. *Chemical Reviews*, 89(4), 713-764.
- Davidson, C. I., Wiersma, G. B., W., K. W., Goold, W. D., Mathison, T. P., & Reilly, M. T. (1985). Airborne trace elements in Great Smoky Mountains, Olympic, and Glacier National Parks. *Environmental science & technology*, 19(1), 27-35.
- Dold, B. (1999). *Mineralogical and geochemical changes of copper flotation tailings in relation to their original composition and climatic setting: Implications for acid mine drainage and element mobility*. Genève: Faculté des Sciences, Université de Genève.
- Escobar González, V., & Monhemius, J. (1988). Arsenic Metallurgy: Fundamentals and Applications. In E. G. L., & J. Monhemius, *Arsenic Metallurgy: Fundamentals and Applications* (pp. 405-453). Phoenix: AIME-TMS.
- Fordyce, F. M., Williams, T. M., Pajitprapapon, A., & Charoenchaisri, P. (1995). *Hydrogeochemistry of arsenic in an area of chronic mining-related arsenism, Ron Phibun District, Nakhon si Thammarat Province, Thailand: preliminary results*. Nottingham: BGS Technical Report WC/94/79.
- Gagliano, W. B., Brill, M. R., Bigham, J. M., Jones, F. S., & Traina, S. J. (2004). Chemistry and mineralogy of ochreous sediments in a constructed mine drainage wetland. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 68(9), 2119-2128.
- Gerhardsson, L., Dahlgren, E., Eriksson, A., Lagerkvist, B., Lundström, J., & Nordberg, G. (1988). Fatal arsenic poisoning- A case report. *Scandinavian Journal of Work, Environment & Health*, 14, 130-133.
- Gerhardt, R. E., Hudson, J. B., Rao, R. N., & Sobel, R. E. (1978). Chronic Renal Insufficiency From Cortical Necrosis Induced by Arsenic Poisoning. *Archives of Internal Medicine*, 138(8), 1267-1269.

- Giles, C. H., & Smith, D. (1974). A General Treatment and Classification of the Solute Adsorption Isotherm. *Journal of Colloid and Interface Science*, 47(3), 755-765.
- Glazener, F. S., Ellis, J. G., & Johnson, P. K. (1968). Electrocardiographic Findings With Arsenic Poisoning. *California Medicine*, 109(2), 158-162.
- Gräffe, M., Beattie, D. A., Smith, E., Skinner, W. M., & Singh, B. (2008). Copper and arsenate co-sorption at the mineral-water interfaces of goethite and jarosite. *Journal of Colloid and Interface Science*, Vol. 322, Issue 2, pp. 399-413.
- Grupo de Biogeoquímica Ambiental. (2012). *Desarrollo de un método para el manejo del ácido de lixiviación de la planta de polvos de fundición*. México, D. F.
- Guan, L. X. (1982). Chemical forms and content of arsenic in some soils of China. *Turang Xuebao*, 19(4), 360-366.
- Guan, X.-H., Wang, J., & Chusuei, C. C. (2008). Removal of arsenic from water using granular ferric hydroxide: Macroscopic and microscopic studies. *Journal of Hazardous Materials*, 156, 178-185.
- Hopenhayn-Rich, C., Biggs, M. L., & Smith, A. H. (1998). Lung and kidney cancer mortality associated with arsenic in drinking water in Córdoba, Argentina. *International Journal of Epidemiology*, 27(4), 561-569.
- Hopenhayn-Rich, C., Biggs, M. L., Fuchs, A., Bergoglio, R., Tello, E. E., Nicolli, H., & Smith, A. H. (1996). Bladder Cancer Mortality Associated with Arsenic in Drinking Water in Argentina. *Epidemiology*, 7(2), 117-123.
- Instituto Fraser. (2016, junio 05). *Realidad minera*. Retrieved from ¿Qué papel juega el arsénico en la industria minera?:

<http://www.miningfacts.org/Ambiente/Que-papel-juega-el-arsenico-en-la-industria-minera/>

- Järup, L. (2003). Hazards of heavy metal contamination. *British Medical Bulletin*, 68(1), 167-182.
- Johnson, R. H., Blowes, D. W., Robertson, W., & Jambor, J. L. (2000). The hydrogeochemistry of the Nickel Rim mine tailings impoundment, Sudbury, Ontario. *Journal of Contaminant Hydrology*, 41, 49-80.
- Jung, M. C. (2001). Heavy metal contamination of soils and waters in and around the Imcheon Au–Ag mine, Korea. *Applied Geochemistry*, 16(11-12), 1369–1375.
- Kabata-Pendias, A., & Pendias, H. (1984). Trace elements in soils and plants. In A. Kabata-Pendias, & P. H., *Trace elements in soils and plants* (p. 315). Boca Raton, FL: CRC Press.
- Laboratorio de Geoquímica Ambiental. (n.d.). *Manual de procedimientos fluorescencia de rayos X*. México City: Universidad Nacional Autónoma de México, Instituto de Geología, Departamento de Geoquímica.
- LaDou, J. (1983). Potential occupational health hazards in the microelectronics industry. *Scandinavian Journal of Work, Environment & Health*, 9(1), 42-46.
- Lagerkvist, B. E., Linderhoiml, H., & Nordberg, G. F. (1988). Arsenic and Raynaud's phenomenon. *International Archives of Occupational and Environmental Health*, 60, 361-364.
- Léonard, A., & Lauwerys, R. (1980). Carcinogenicity, teratogenicity and mutagenicity of arsenic. *Mutation Research/Reviews in Genetic Toxicology*, 75(1), 49-62.

- Limousin, G., Gaudet, J.-P., Charlet, L., Szenknect, S., Barthès, V., & Krimissa, M. (2007). Sorption isotherms: A review on physical bases, modeling and measurement. *Applied Geochemistry*, 22, 249-275.
- Lin, Z. (1997). Mobilization and retention of heavy metals in mill-tailings from Garpenberg sulfide mines, Sweden. *Science of The Total Environment*, 198(1), 13–31.
- Mandal, B. K., & Suzuki, K. T. (2002). Arsenic round the world: a review. *Talanta*, 58(1), 201-235.
- Mass, M. J., Tennant, A., Roop, B. C., Cullen, W. R., Styblo, M., Thomas, D. J., & Kligerman, A. D. (2001). Methylated Trivalent Arsenic Species are Genotoxic. *Chemical Research in Toxicology*, 14(4), 355-361.
- Mays, D. E., & Hussam, A. (2009). Voltammetric methods for determination and speciation of inorganic arsenic in the environment—A review. *Analytica Chimica Acta*, 646(1-2), 6-16.
- Mazumder, D. (2001). Arsenic and liver disease. *Journal of the Indian Medical Association*, 99(6), 311, 314-5, 318-20.
- Mazumder, D. (2008). Chronic arsenic toxicity & human health. *Indian Journal Medical Research*, 128, 436-447.
- Mazumder, D. N., Chakraborty, A. K., Ghose, A., Gupta, J. D., Chakraborty, D. P., Dey, S. B., & Chattopadhyay, N. (1988). Chronic arsenic toxicity from drinking tubewell water in rural West Bengal. *Bulletin of the World Health Organization*, 66(4), 499-506.
- McKibben, M., Tallant, B. A., & Angel, J. K. (2008). Kinetics of inorganic arsenopyrite oxidation in acidic aqueous solutions. *Applied Geochemistry*, 23(2), 121-135.

- Milton, A. H., Hasan, Z., Rahman, A., & Rahman, M. (2001). Chronic Arsenic Poisoning and Respiratory Effects in Bangladesh. *Journal of Occupational Health*, 136-140.
- Mohan, D., & Pittman, J. C. (2007). Arsenic removal from water/wastewater using adsorbents- A critical review. *Journal of Hazardous Materials*, 142, 1-53.
- Moncur, M., Ptacek, C. J., Blowes, D. W., & Jambor, J. L. (2005). Release, transport and attenuation of metals from an old tailings impoundment. *Applied Geochemistry*, 20(3), 639–659.
- Montenegro, V., Sano, H., & Fujisawa, T. (2010). Efecto de la recirculación de polvo de fundición de cobre de Chile con altos contenidos de impurezas en la distribución de impurezas durante el proceso de fusión. *Revista metalurgia*, 46(1), 69-77.
- Moreno Tovar, R., Barbanson, L., & Oscar, C.-A. (2009). Neoformación mineralógica en residuos mineros (jales) del distrito minero Zimapán, estado de Hidalgo, México. *Minería y Geología*, 25(2), 1-31.
- Morton, W. E., & Caron, G. A. (1989). Encephalopathy: An Uncommon Manifestation of Workplace Arsenic Poisoning? *American Journal of Industrial Medicine*, 15, 1-5.
- National Research Council. (2001). *Arsenic in Drinking Water*. Washington, D.C : National Academy Press.
- Nordenson, I., & Beckman, L. (1991). Is the Genotoxic Effect of Arsenic Mediated by Oxygen Free Radicals? *Human Heredity*, 41(1), 71-73.
- Nordstrom, D. K., & Alpers, C. N. (1999). Geochemistry of acid mine waters. *Reviews in economic geology*, 6, 133-160.

- Okui, T., & Fujiwara, Y. (1986). Inhibition of human excision DNA repair by inorganic arsenic and the co-mutagenic effect in V79 Chinese hamster cells. *Mutation Research/Genetic Toxicology*, 172(1), 69-76.
- Peters, R. A. (1949). The study of enzymes in relation to selective toxicity in animal tissues. *Symposia of the Society for Experimental Biology*, 3, 36-59.
- Rahman, M., Tondel, M., Ahmad, S. A., Chowdhury, I. A., Faruquee, M. H., & Axelson, O. (1999). Hypertension and Arsenic Exposure in Bangladesh. *Hypertension*, 33, 74-78.
- Ramos-Arroyo, Y. R., & Siebe-Grabach, C. D. (2006). Estrategia para identificar jales con potencial de riesgo ambiental en un distrito minero: estudio de caso en el Distrito de Guanajuato, México. *Revista mexicana de ciencias geológicas*, 23(1), 54-74.
- Ratnaike, R. (2003). Acute and chronic arsenic toxicity. *Postgraduated Medical Journal*, 79, 391-396.
- Reese Jr., R. G. (1999). *U.S. Geological Survey*. Retrieved from Arsenic, Minerals Yearbook: <http://www.usgs.gov/default.asp>
- Reichert, F., & Trelles, R. A. (1921). Presence of arsenic as a normal element in vegetable soils. *Anales de Asociación Química Argentina*, 9(42), 89-95.
- Romero, F. M., Armienta, M. A., Gutiérrez, M. E., & Villaseñor, G. (2008). Factores geológicos y climáticos que determinan la peligrosidad y el impacto ambiental de Jales Mineros. *Revista internacional de contaminación ambiental*, 24(2), 43-54.
- Romero, F., & Gutiérrez-Ruiz, M. (2010). Estudio comparativo de la peligrosidad de jales en dos zonas mineras localizadas en el sur y centro de México. *Boletín de la Sociedad Geológica Mexicana*, 62(1), 43-53.

- Romero, F., Armienta, M., & González-Hernández, G. (2007). Solid-phase control on the mobility of potentially toxic elements in an abandoned lead/zinc mine tailings impoundment, Taxco, Mexico. *Applied Geochemistry*, 22(1), 109–127.
- Saha, J. C., Dikshit, A. K., Bandyopadhyay, M., & Saha, K. C. (1999). A Review of Arsenic Poisoning and its Effects on Human Health. *Critical Reviews in Environmental Science and Technology*, 29(3), 281-313.
- Saha, K. C., & Chakraborti, D. (2001). Seventeen Years Experience of Arsenicosis in West Bengal, India. In W. Chappell, C. Abernathy, & R. Calderon, *Arsenic Exposure and Health Effects IV* (pp. 387-396). Amsterdam: Elsevier.
- Santra, A., Maiti, A., Das, S., Lahiri, S., Charkaborty, S. K., Mazumder, D. N., & Mazumder, D. G. (2000). Hepatic Damage Caused by Chronic Arsenic Toxicity in Experimental Animals. *Journal of Toxicology: Clinical Toxicology*, 38(4), 395-405.
- Secretaría de Economía. (2016, Mayo 23). *Secretaría de Economía*. Retrieved from <http://www.gob.mx/se/acciones-y-programas/mineria>
- SEMARNAT. (2004, septiembre 13). NOM-141-SEMARNAT-2003, Que establece el procedimiento para caracterizar los jales, así como las especificaciones y criterios para la caracterización y preparación del sitio, proyecto, construcción, operación y postoperación de presas de jales.
- Shannon, R., & Strayer, D. (1989). Arsenic-induced Skin Toxicity. *Human & Experimental Toxicology*, 8(2), 99-104.
- Sharma, S., Balasubramanian, K., & Arora, R. (2016). Adsorption of arsenic (V) ions onto cellulosic-ferric oxide system: kinetics and isotherm studies. *Desalination and Water Treatment*, 57, 9420-9436.

- Smedley, P. L., & Kinniburgh, D. G. (2001). *United Nations Synthesis Report on Arsenic in Drinking-Water*. Wallingford: British Geological Survey.
- Smedley, P., Edmunds, W., & Pelig-Ba, K. (1996). Mobility of arsenic in groundwater in the Obuasi gold-mining area of Ghana: some implications for human health. In J. Appleton, R. Fuge, & G. McCall, *Environmental Geochemistry and Health* (Vol. 113, p. 153). London: Geological Society Special Publication.
- Sparks, D. L. (2003). Environmental Soil Chemistry . In D. L. Sparks, *Environmental Soil Chemistry* (pp. 172-173). San Diego: Academic Press .
- Stumm, W. (1992). *Chemistry of the Solid-Water Interface: Processes at the Mineral-Water and Particle-Water Interface in Natural Systems*. New York: Wiley, John & Sons.
- Stumm, W., & Morgan, J. (1996). *Aquatic Chemistry, Chemical Equilibria and Rates in Natural Waters*. New York: John Wiley & Sons.
- Styblo, M., Razo, L. M., Vega, L., Germolec, D. R., LeCluyse, E. L., Hamilton, G. A., . . . Thomas, D. J. (2000). Comparative toxicity of trivalent and pentavalent inorganic and methylated arsenicals in rat and human cells. *Archives of Toxicology*, 74, 289-299.
- Swash, P. M., & Monhemius, A. J. (1996). Calcium Arsenate Compounds and their Significance in Metallurgical Processing. *Metals and the Environment II, IMM, Prague, Czech Republic*, 353-361.
- Tabacova, S., Baird, D., Balabaeva, L., Lolova, D., & Petrov, I. (1994). Placental arsenic and cadmium in relation to lipid peroxides and glutathione levels in maternal-infant pairs from a copper smelter area. *Placenta*, 15(8), 873-881.

- Tondel, M., Magnuson, M. R., Chowdhury, I. A., Faruquee, M. H., & Ahmad, S. A. (1999). The Relationship of Arsenic Levels in Drinking Water and the Prevalence Rate of Skin Lesions in Bangladesh. *Environmental Health Perspectives*, 107(9), 727-729.
- United States Department of Agriculture. (1993). *Soil Survey Manual* . Lincoln : United States Department of Agriculture.
- United States Environmental Protection Agency. (1988). *Special Report on Ingested Inorganic Arsenic, Skin Cancer; Nutritional Essentiality*. Washington: United States Environmental Protection Agency.
- United States Environmental Protection Agency. (1992). *Method 6010A, Inductively Coupled Plasma-Atomic Emission Spectroscopy*. United States Environmental Protection Agency.
- United States Environmental Protection Agency. (1992). *Method 7061A, Arsenic (Atomic Absorption, Gaseous Hydride)*. United States Environmental Protection Agency.
- United States Environmental Protection Agency. (1994). *Method 7060A, Arsenic (Atomic Absorption, Furnace Technique)*. United States Environmental Protection Agency.
- United States Environmental Protection Agency. (1998, Junio). *Locating and estimating air emissions from sources of arsenic and arsenic compounds* . Retrieved from USEPA: <http://www3.epa.gov/ttn/chiefl/le/arsenic.pdf>
- United States Environmental Protection Agency. (2001). *Drinking Water Standard for Arsenic*.
- Valenzuela, A. (2000). *Arsenic management in the metallurgical industry*. Libreria Nacional de Canada.

- Vega, L., Styblo, M., Patterson, R., Cullen, W., Wang, C., & Germolec, D. (2001). Differential Effects of Trivalent and Pentavalent Arsenicals on Cell Proliferation and Cytokine Secretion in Normal Human Epidermal Keratinocytes. *Toxicology and Applied Pharmacology*, Volume 172, Issue 3, Pages 225–232.
- Villa, F. A., & Anaguano, A. H. (2013). Determinación del punto de carga cero y punto isoeléctrico de dos residuos agrícolas y su aplicación en la remoción de colorantes. *Revista de Investigación Agraria y Ambiental* , Vol. 4, Núm. 2, pag. 27-36.
- Walsh, L., & Keeney, D. (1975). Behavior and phytotoxicity of inorganic arsenicals in soils. *ACS Symp. Ser.*, 7. Atlantic City.
- Wikipedia. (2015, Octubre 1). *Wikipedia la enciclopedia libre* . Retrieved from Wikipedia la enciclopedia libre : <https://es.wikipedia.org/wiki/Ars%C3%A9nico>
- Woolson, E. A. (1983). Emissions, cycling and effects of arsenic in soil ecosystems. *Topics in environmental health*, 6.
- World Health Organization. (2001). *Arsenic and arsenic compounds*. Geneva: World Health Organization.
- World Health Organization. (2004). *Environmental Health Criteria for Arsenic and Arsenic Compounds*. Geneva: World Health Organization.
- World Health Organization. (2011). *Guidelines for Drinking-water Quality*. Malta: WHO Press.