

UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO

PROGRAMA DE MAESTRÍA Y DOCTORADO EN CIENCIAS QUÍMICAS

APROVECHAMIENTO DE RESIDUOS METALÚRGICOS PARA LA ELIMINACIÓN DE CONTAMINANTES

DE LA INDUSTRIA TEXTIL (As(III), As(V) Y COLORANTES).

TESIS

PARA OPTAR POR EL GRADO DE

DOCTOR EN CIENCIAS

PRESENTA

M. en C. ANAÍ CHIKEN SORIANO

DR. JOSÉ LUZ GONZÁLEZ CHÁVEZ FACULTAD DE QUÍMICA

FACULTAD DE QUÍMICA, SEPTIEMBRE 2022





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.



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO

PROGRAMA DE MAESTRÍA Y DOCTORADO EN CIENCIAS QUÍMICAS

APROVECHAMIENTO DE RESIDUOS METALÚRGICOS PARA LA ELIMINACIÓN DE CONTAMINANTES

DE LA INDUSTRIA TEXTIL (As(III), As(V) Y COLORANTES).

TESIS

PARA OPTAR POR EL GRADO DE

DOCTOR EN CIENCIAS

PRESENTA

M. en C. ANAÍ CHIKEN SORIANO

DR. JOSÉ LUZ GONZÁLEZ CHÁVEZ FACULTAD DE QUÍMICA



Ciudad de México,

2022

Dedico este trabajo a la persona más importante en mi vida, mi mamá.

Gracias por todo, por tu apoyo incondicional, por ser mi compañera,
recuerda que somos amigas fieles.

No tengo palabras para agradecer que seas mi mamá.

Agradecimientos

Al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (CONACyT) por la beca otorgada a lo largo de mis estudios de Doctorado. N° de becario 577223.

Al Dr. José Luz González Chávez por ser la excelente persona que es, por su apoyo incondicional en todos estos años y por haberme permitido trabajar con él. Ha sido un privilegio enorme conocerlo, lo quiero profe y siempre tendrá un lugar especial en mi vida, más que un asesor se convirtió en parte de mi pequeña familia.

A mi papá, a quien recuerdo cada día de mi vida. Lo logramos pa'.

A la Dra. Águeda Ceniceros, al Dr. Francisco Martín Romero, al Dr. Gerardo Martínez, por su ayuda incondicional, su asesoría y experiencia, sin ustedes esto no habría sido posible. A las Q. Anaid Cano y Alicia Santana por todo su apoyo brindado.

A mis sinodales por su tiempo y comentarios para hacer de éste un mejor trabajo, muchas gracias.

A mis amigas siempre incondicionales: Abril Escartín, Lorena Yáñez, Ileana Aguillón, Montserrat Olmedo y Mary del Moral. Les agradezco enormemente haber estado conmigo en momentos tan complicados. Mi vida es mejor porque las tengo como amigas.

A mis fieles compañeros de aventuras: Alejandro Fajardo e Isabel Peña. Simplemente son lo mejor del mundo ustedes dos, los amo.

A Tamara por su fiel compañía.

Este trabajo se realizó en la Facultad de Química de la UNAM, Unidad de Estudios de Posgrado, Lab. 104.

González-Chávez, J., Chiken, A., Martín, F. y Ceniceros-Gómez, Agueda-Elena. 2022. Elucidación del mecanismo de remoción de arsénico en disolución acuosa con residuos metalúrgicos: Una novedosa opción para la remediación de aguas contaminadas en zonas mineras. Revista Internacional de Contaminación Ambiental.

Abreviaciones

ADN: Ácido Desoxirribonucléico.

AM: Anaranjado de metilo.

ASTM: American Society for Testing and Materials.

CANACERO: Cámara Nacional de la Industria del Hierro y el Acero.

CL₅₀: Concentración letal para el 50 % de la población.

DBO: Demanda Bioquímica de Oxígeno.

DOF: Diario Oficial de la Federación.

DQO: Demanda Química de Oxígeno.

DRX: Difracción de Rayos X.

EPA: Environmental Protection Agency.

FRX: Fluorescencia de Rayos X.

FT-IR: Fourier Transformer Infrared.

ICP-OES: Inductively Coupled Plasma by Optical Emission Spectrometry.

MEB: Microscopía Electrónica de Barrido.

NET: Negro de eriocromo T.

OMS: Organización Mundial de la Salud.

PDP: Polarografía Diferencial de Pulsos.

RM: Rojo de metilo.

SEMARNAT: Secretaría de Medio Ambiente y Recursos Naturales.

UNAM: Universidad Nacional Autónoma de México.

Contenido

Introducció	n	9
Objetivos		12
General		12
Específic	cos	13
Justificació	n	13
Hipótesis		14
1 Antecede	entes y Marco teórico	14
1.1 Inc	lustria textil y colorantes	21
1.1.1	Clasificación	23
1.1.2	Efectos ambientales	27
1.1.3	Toxicidad	28
1.1.4	Normativa	28
1.1.5	Fuentes de descarga	29
1.1.6	Tratamientos para eliminación de colorantes en agua	29
1.2 As	(III) y As(V)	32
1.2.1	Normativa	33
1.2.2	Toxicidad	37
1.2.3	Contaminación por arsénico	38
1.2.4	Fuentes de descarga	39
1.2.5	Tratamientos para eliminación de arsénico en agua	39
1.3 Es	corias metalúrgicas	43
1.3.1	Definición	43
1.3.4	Fuentes de generación	44
1.3.3	Normativa	46
1.3.4	Caracterización	47
1.3.5	Usos actuales	48
1.4 Es	tudios cinéticos	49
1.4.1	Modelo de Lagergren o pseudo primer orden	49
1.4.2	Modelo de Ho o pseudo segundo orden	50
1.4.3	Modelo de difusión intrapartícula	51
1.4.4	Modelo de Freundlich	53
2 Metod	ología	53
2.1 Ca	racterización física de las escorias metalúrgicas	53

	2.1.1	Determinación de área superficial	53
	2.1.2	Determinación de potencial Z	54
	2.2 Ca	racterización química de las escorias metalúrgicas	54
	2.2.1	Fluorescencia de Rayos X	54
	2.2.2	Determinación de metales lixiviables por ICP-OES	54
	2.3 Ca	racterización mineralógica de las escorias metalúrgicas	55
	2.3.1	Difracción de Rayos X	55
	2.3.2	Espectroscopía FT-IR	55
	2.4 Mé	todos de análisis de los contaminantes	56
	2.4.1	Determinación electroquímica de As(III) por PDP	56
	2.4.2	Reducción de As(V) a As(III)	56
	2.4.3	Cinética de reducción de As(V)	58
	2.4.4	Determinación electroquímica de As(V) por PDP	58
	2.4.5	Determinación electroquímica de NET, RM y AM	59
	2.5 Es	tudios de sorción de los contaminantes	59
	2.5.1	Cinética de adsorción de NET, RM y AM con escoria	60
	2.5.2	Optimización del proceso de remoción de contaminantes	60
	2.5.3	Estudios cinéticos	61
	2.5.4	Isotermas de adsorción	61
		racterización de la escoria después de la fijación de As(III), ET y AM	62
	2.6.1	Difracción de Rayos X	62
	2.6.2	Espectroscopía FT-IR	62
3	Result	ados	63
	3.1 Ca	racterización física de las escorias metalúrgicas	63
	3.1.1	Determinación de área superficial	63
	3.1.2	Determinación de potencial Z	64
	3.2 Ca	racterización química de las escorias metalúrgicas	65
	3.2.1	Fluorescencia de Rayos X	65
	3.2.2	Determinación de metales lixiviables por ICP-OES	66
	3.3 Ca	racterización mineralógica de las escorias metalúrgicas	67
	3.3.1	Difracción de Rayos X	67
	3.3.2	Espectroscopía FT-IR	70
	3.4 Mé	todos de análisis de los contaminantes	72
	3.4.1	Determinación electroquímica de As(III) por PDP	72

	3.4	.2	Determinación electroquímica de As(V) por PDP	76
	3.4	.3	Determinación electroquímica de colorantes (NET, RM y AM)	80
	3.5	Est	udios de sorción de los contaminantes	86
	3.5	.1	Cinética de adsorción de NET, RM y AM con escoria	86
	3.5	.2	Optimización del proceso de remoción de contaminantes	94
	3.5	.3	Estudios cinéticos	104
			racterización de la escoria después de la fijación de As(III), ET y AM	120
	3.6	.1	Difracción de Rayos X	120
	3.6	.2	Espectroscopía FT-IR	127
4	Co	nclu	siones	129
5	Re	fere	ncias	131
6	And	exos	5	145
	6.1	Rea	activos	145
	6.2	Mat	teriales	146
	6.3	Equ	uipos	146
	6.4	Pre	paración de disoluciones	147
7 D			DACIÓN DEL MECANISMO DE REMOCIÓN DE ARSÉNICO E ÓN ACUOSA CON RESIDUOS METALÚRGICOS	

Introducción

El crecimiento de las industrias en general ha contribuido a la contaminación del ambiente, entre las industrias más contaminantes están la azucarera, la de papel, bebidas y textil (Tabla 1), éstas en conjunto consumen el 80 % del agua que se usa industrialmente. En la actividad industrial el agua es usada como medio de reacción, disolvente o regulador térmico, por ejemplo, en la industria textil el agua se usa principalmente en los procesos de tinción, y lamentablemente, es también el vehículo que lleva los contaminantes al ambiente. El uso del agua en la industria representa aproximadamente el 5 % del agua extraída a nivel nacional. Del total del consumo industrial, el 50 % se utiliza en enfriamiento, el 35 % en el proceso, el 5 % en calderas y el 10 % restante en servicios (Moeller y Garzón, 2003). Entre los principales contaminantes que libera la industria textil a través de los efluentes acuosos están los colorantes y sales inorgánicas, de las cuales, algunas son de arsénico; uno de los metaloides más tóxicos que se conocen.

Industria	Cantidad de agua residual generada (m³/Ton)	Color (unidades Hazen)
Azucarera	0.4 caña triturada	150-200
Cervecería	0.25 cerveza producida	200-300
Destilería	12 de alcohol producido	200-300
Curtido	28 de piel	400-500
Pulpa y papel 175 de papel		100-600
Textil 120 de fibra		1 100-1 300

Tabla 1. Concentraciones de color y cantidad de agua generada por algunas industrias https://www.uaeh.edu.mx/scige/boletin/prepa4/n3/e1.html 24 de julio de 2017

Actualmente, científicos y agencias gubernamentales tienen un creciente interés en encontrar una solución al problema de la contaminación del agua. Grandes cuerpos de agua alrededor del mundo se han convertido en un riesgo para la salud de

quienes habitan cerca de ellos. Para el año 2050, se prevé una población mundial de cerca de 9.3 billones de personas, y probablemente, la demanda del vital líquido superará su disponibilidad (Alí *et al.*, 2012). Esta creciente demanda de agua ha creado la necesidad de tratarla para disminuir la concentración de contaminantes presentes en ella.

El color es un contaminante muy común, difícil de degradar y cantidades mínimas de colorante impactan negativamente en los cuerpos de agua. La presencia de estos contaminantes afecta la vida acuática, ya que reduce la penetración de la radiación solar afectando a los organismos fotosintéticos y alterando la cadena trófica del medio (Moreno *et al.*, 2012). También se sabe que los colorantes pueden dar origen a aminas aromáticas a partir del rompimiento del grupo azo, estas aminas han sido catalogadas como carcinogénicas. Entre los colorantes más utilizados en la industria textil se encuentran:

- Negro de eriocromo T (NET): Es un colorante azoico que también se utiliza como indicador metalocrómico. En disolución acuosa es color rojo a pH menores a su primer valor de pKa (6.2), y por encima del 2do valor de pKa (11.6), en pH intermedios es color azul. Es altamente soluble en agua y debido a esa característica es ampliamente utilizado en la industria textil.
- Rojo de metilo (RM): Polvo rojo-violeta estable químicamente y muy soluble en agua. Es utilizado en la industria textil y como indicador de pH, en donde vira de rojo a amarillo en un intervalo de pH de 4.4 a 6.2.
- Anaranjado de metilo (AM): Colorante azoderivado y debido a sus propiedades ácido básicas también es ampliamente utilizado como indicador, siendo rojo a pH inferior a 3 y amarillo a pH superior a 4.

Actualmente, uno de los métodos más utilizados para la eliminación de los colorantes es la fotocatálisis, empleando TiO₂, el cual degrada gran cantidad de colorantes químicos, presenta una eficiente separación y permite la reutilización del mismo (Garcés y Rodríguez, 2004). Asimismo, existen otros métodos de eliminación

de colorantes como coagulación química, tratamiento biológico, ozonización, adsorción con carbón activado, ultrafiltración y electrocoagulación, sin embargo, resultan costosos, implican una eliminación incompleta del contaminante y generan lodos o especies que resultan aún más contaminantes que los mismos colorantes.

Otros contaminantes generados en la industria textil son las sales inorgánicas, algunas de ellas pueden contener arsénico. Este elemento es vertido a ríos y mares proveniente de industrias como la fotográfica, pigmentos, plásticos, baterías, textil y metalúrgica (sin un debido control ambiental en la mayoría de los casos). En la industria textil se utiliza el arsénico en forma de arseniato de potasio (K₃AsO₄) y arsenito de sodio (NaAsO₂) como agentes de secado (Palmieri, 2010). El arsénico es un elemento clasificado como metaloide, es tóxico, además de ser capaz de bioacumularse (Herrera *et al.*, 2013), es difícil de degradar y aún en concentraciones pequeñas (0.001 mg/mL) representa un riesgo para la salud.

Se han reportado concentraciones elevadas de arsénico en diversos países del mundo, entre ellos México. Uno de los países con más alta concentración de arsénico en aguas subterráneas es India, en donde se pueden encontrar concentraciones de hasta 3.2 mg/L, cuando la OMS ha establecido 0.01 mg/L como la concentración máxima de arsénico permitida en agua para consumo humano (Briones y Razo, 2008). Debido a su elevada toxicidad se han estudiado distintas maneras de eliminar a los metales y metaloides, entre las principales técnicas están: precipitación, electrocoagulación, ósmosis, adsorción, filtración, intercambio iónico, resultan costosas e ineficientes, etc., sin embargo, especialmente a concentraciones muy bajas (Cañizares, 2000). De todas las técnicas empleadas en la eliminación de colorantes y de arsénico, la adsorción es la más utilizada por ser simple y de fácil operación. Este fenómeno depende de la naturaleza del sólido y de las moléculas que actúan como adsorbato, así como de la concentración de ambas especies y la temperatura. El carbón activado es sin duda el material más utilizado como adsorbente, ya que reporta porcentajes de retención muy altos, sin embargo, es también uno de los materiales más costosos, es por esta razón que se han

buscado materiales que resulten como desechos de otras industrias con rendimientos similares e incluso mejores que los que presenta el carbón activado.

Para que un material pueda ser considerado como adsorbente, debe cumplir con algunos requisitos como estar disponible en grandes cantidades, no riesgoso, tener altos contenidos de carbono y oxígeno, alta resistencia a la abrasión, estabilidad térmica, diámetro de poro pequeño y elevada área superficial (Alí et al., 2012). En la obtención y recuperación de metales por medio de procesos metalúrgicos se producen inevitablemente residuos o escorias, estas escorias son fases que contienen sustancias inútiles de un mineral. La formación de las escorias comienza con la obtención del metal por reducción de su mineral. Su composición química cambia dependiendo del mineral del que se extrajo, los fundentes utilizados y las temperaturas del horno principalmente (Ros-Latienda y Fernández, 2013). Las escorias están compuestas principalmente por silicatos, metales y óxidos de calcio, hierro, manganeso y magnesio (Gener et al., 2005) y se generan en toneladas, alrededor de 250 o 300 millones de toneladas al año a nivel mundial (Shahbazi et al., 2017). Al no tener grandes usos se depositan en el lecho marino o en superficies enormes de terreno. Se estima que 20 millones de toneladas ocupan 2.5 millones de metros cuadrados. Entre los principales usos de estas escorias están como relleno en construcción, fertilizantes ricos en fosfatos y se han comenzado a usar en tratamiento de agua. Para este último uso cabe aclarar que existen otros estudios previos que deben realizarse para asegurar que no se liberen contaminantes metálicos al agua tratada, por lixiviación. Al ser las escorias abundantes y no costosas, son materiales ideales en el tratamiento de aguas.

Objetivos

General

Determinar el mecanismo de remoción de As(III), As(V) y colorantes, contaminantes generados en la industria textil con escorias metalúrgicas.

Específicos

- Caracterizar física, química y mineralógicamente las escorias metalúrgicas para relacionar sus propiedades con la capacidad de remover ciertos contaminantes.
- Optimizar un método electroquímico para analizar y cuantificar a los distintos contaminantes generados por la industria textil como: As(III), As(V), NET, AM y RM.
- Extender el conocimiento relativo a los procesos de remoción de contaminantes específicos (As(III), As(V), NET, AM y RM) usando escorias metalúrgicas.
- Elucidar el mecanismo de remoción de los distintos colorantes y el arsénico con las escorias metalúrgicas.

Justificación

Este proyecto busca eliminar As(III), As(V) y colorantes en disolución acuosa. Tales sustancias son contaminantes sumamente tóxicos y abundantes en los cuerpos. Los colorantes son materiales que han sido fabricados con la intención de ser resistentes a las condiciones ambientales. Más de diez mil diferentes tipos de pigmentos y colorantes sintéticos se usan en diferentes industrias como la textil, papelera, cosmética y farmacéutica, entre otras. Estos contaminantes alteran la estética del medio, impiden el libre paso de la luz solar y pueden descomponerse en aminas carcinogénicas. El arsénico por su parte es un metaloide que en concentraciones relativamente bajas causa graves daños a la salud.

Además de eliminar los contaminantes mencionados, en el agua; este proyecto tiene la visión de utilizar en el proceso de remoción, escorias metalúrgicas, las cuales se caracterizan por ser un producto de la industria metalúrgica, que hasta ahora ha sido considerado un residuo. Las escorias metalúrgicas se generan en alrededor de 220 kg por tonelada de material procesado (Rondón *et al.*, 2018).

El tratamiento del agua por adsorción usando materiales que son considerados desecho es un área del conocimiento con mucho potencial y muy demandante, ya que otorga dos principales beneficios, el tratamiento del vital líquido y ayuda a resolver un problema de disposición de residuos. Queda mucho por hacer y estudiar alrededor de estos materiales, encontrar un adsorbente que funcione en un amplio intervalo de pH y temperatura y que en un corto tiempo de contacto sea capaz de remover a los contaminantes podría ofrecer soluciones concretas al problema de disponibilidad de agua.

Hipótesis

Las escorias metalúrgicas serán capaces de remover contaminantes como colorantes debido a su estructura amorfa y porosidad. Al estar las escorias formadas principalmente por óxidos de hierro, calcio y magnesio, también podrán remover As(III) y As(V) a causa de la afinidad de este metaloide por el hierro.

1 Antecedentes y Marco teórico

Entre las técnicas de eliminación de contaminantes en agua con mejores resultados se encuentran aquellas que promueven la adsorción, éste es un proceso sencillo en su operación y con porcentajes de remoción de alrededor del 99 %, dependiendo del material que se utilice. Por todos estos beneficios que ofrece la adsorción, encontrar adsorbentes eficientes es una labor que ha cobrado importancia desde hace ya varios años. De acuerdo con el tipo de precursores de los adsorbentes, estos se pueden clasificar en: precursores orgánicos (plantas, animales y otros materiales con alto contenido de carbono) y precursores inorgánicos (suelo, arcillas, zeolitas, óxidos e hidróxidos metálicos). Entre los contaminantes más persistentes están los colorantes, que debido a su estructura son resistentes a las condiciones ambientales y, por lo tanto, difíciles de degradar. A continuación, se presentan algunos trabajos reportados en el tratamiento de aguas contaminadas con colorantes utilizando distintos adsorbentes:

Ramakrishna y Viraraghavan desde 1997 estudiaron la remoción de azul básico con bentonita y obtuvieron rendimientos cercanos al 100 % a pH de 2. Tunc y colaboradores en 2009 estudiaron la remoción de colorantes reactivos con residuos de plantas de algodón, obtuvieron capacidades de adsorción de 50 mg/g, el equilibrio se alcanzó en aproximadamente 20 minutos y los mejores porcentajes de remoción se alcanzaron en valores de pH entre 1 y 2. En ese mismo año Vimonses, Jin, Chow y Saint estudiaron arcillas como adsorbentes de colorantes con capacidades de adsorción de hasta 20 mg/g. El porcentaje de remoción tiende a disminuir cuando la concentración inicial de colorante aumenta y la eliminación en los primeros 5 minutos resulta ser del 85 % aproximadamente. Adicionan Ca(OH)₂ a las arcillas y con el aumento en la concentración de calcio el rendimiento de adsorción también aumenta. Los investigadores llegan a la conclusión de que la adsorción de colorantes se debe principalmente al SiO₂, Al₂O₃ y CaO, este último promueve la precipitación de colorantes aniónicos. Estos compuestos responsables de la eliminación de colorantes son los principales componentes de las escorias metalúrgicas. Berber-Villamar y colaboradores en el año 2018 utilizaron tusa de maíz en la eliminación del colorante azoico amarillo directo, encontraron que el porcentaje de remoción del contaminante aumenta con el tiempo de contacto y con la concentración inicial del colorante. El modelo cinético que mejor describe al fenómeno es el de pseudo segundo orden, demostrando así que es un proceso exotérmico, espontáneo y de fisisorción. En el año 2021 Sirajudheen y colaboradores utilizaron quitosano, ellos encontraron que los grupos amino del quitosano son los responsables de la quimisorción de los colorantes. En este año, 2022, Malarvizhi y colaboradores trabajaron con cáscara de trigo como adsorbente de azul de metileno, obtuvieron porcentajes de remoción de hasta 96 % y capacidades de adsorción de 39 mg/g y el proceso se puede explicar con el modelo cinético de pseudo primer orden.

Las escorias metalúrgicas han funcionado muy bien como adsorbentes de distintos contaminantes como se describe a continuación: Xiong y colaboradores en 2008 estudiaron la eliminación de fosfatos con escorias de acero, determinaron el área

superficial de estos materiales (2 m²/g) y una capacidad de adsorción de 5.3 mg/g. La capacidad de algunas resinas de intercambio iónico se encuentra entre 2 y 4 meq/g (García, 2008), es decir, las escorias parecen tener potencial como adsorbentes. En 2011 Liu y colaboradores emplearon la escoria metalúrgica natural como adsorbente de fenol en disolución acuosa, obteniendo los mejores resultados a pH=4. En 2016 Han y colaboradores y un año después en 2017 Sinha, también con su grupo de trabajo, estudiaron la remoción de Cr(VI), una especie altamente tóxica utilizando escorias metalúrgicas. Han determinó capacidades de adsorción de 19 mg/g y que en 10 minutos se alcanza la máxima adsorción. Sinha, por su parte, obtuvo rendimientos de eliminación de hasta 99 % en 60 minutos de reacción. Finalmente, los dos grupos de trabajo concluyen que el Fe(II) que se libera al poner la escoria en agua es capaz de reducir el Cr(VI) a Cr(III), esta segunda especie es menos tóxica y más fácil de remover por precipitación. Chouchane y colaboradores en el año 2021 estudiaron el uso de escorias en la eliminación de níquel en disolución acuosa. La escoria usada se caracterizó, demostrando tener principalmente sílice, cal y alúmina. El área superficial del material fue de 275 m²/g y las mejores condiciones para la adsorción fueron: 200 rpm como velocidad de agitación, pH=4.5, temperatura 20 °C y tiempo de agitación 90 minutos, con estas condiciones se logró remover el 92.7 % de níquel. En el año 2018 Sarkar y colaboradores estudiaron la remoción de Ni²⁺ en disolución acuosa utilizando escorias metalúrgicas activadas con NaOH, obteniendo capacidades de adsorción de hasta 85 mg/g. La composición de la escoria fue principalmente óxidos de calcio, hierro y magnesio, sílice y alúmina. Determinaron por DRX (difracción de rayos X) que la escoria que había sido activada presentaba mayor cristalinidad que la que no fue activada. Finalmente determinaron que a bajos valores de pH los protones en el medio competían con los cationes metálicos y esto generaba bajos rendimientos de sorción. También en el año 2017 Liyun y colaboradores estudiaron la remoción de nitratos usando escorias metalúrgicas como adsorbentes de bajo costo. Determinaron el mecanismo de remoción como una quimisorción que ocurre en monocapa y atribuyen la capacidad de sorción de la escoria a los grupos OHpresentes en el material, los cuales se intercambian por los nitratos. El tiempo que

requieren para adsorber cerca del 50 % de los nitratos es de 24 horas. Un detalle sumamente interesante en el tratamiento de aguas residuales con escorias es determinar por ICP-OES la concentración de metales pesados lixiviables, Liyun y colaboradores obtuvieron los resultados que se muestran en la Tabla 1.1:

Metal	Límite máximo permitido	Concentración determinada
	(mg/L)	(mg/L)
Cu	1.0	≤0.002
Zn	1.0	≤0.002
Pb	0.05	≤0.03
Cd	0.005	≤0.002
Cr	0.05	≤0.003
V	0.05	≤0.003
As	0.05	≤0.030

Tabla 1.1. Concentración de metales pesados y metaloides lixiviados comparados con los límites máximos que marca la Korean Standard Leaching Test (Liyun *et al.*, 2017).

Con estos resultados se observa que las cantidades de metales pesados es mucho menor que las que marca la normatividad. De esta manera el uso de escorias resulta seguro y no genera nueva contaminación. Cabe señalar que este estudio es válido para las escorias utilizadas en ese trabajo, por lo que es un estudio que debe repetirse cuando se trabaja con un material distinto.

Las escorias suelen ser analizadas en un primer acercamiento determinando la tasa de humedad, homogeneidad, densidad y dureza (Kicinska, 2021), para después analizarlas por técnicas más específicas como microscopía electrónica de barrido para identificar elementos con número atómico superior a 6 que estén en más de 1 % en el material, DRX para identificar las fases presentes en el material, microsonda electrónica para determinar la pseudo estructura de los sólidos, análisis termogravimétrico, en donde las variaciones de masa nos hablan de la

deshidratación de especies hidratadas, presencia de compuestos volátiles, etc. y FRX (Fluorescencia de rayos X) (Gabasiane *et al.*, 2021). Por medio de ICP-OES se ha determinado la composición de las escorias metalúrgicas (Xue *et al.*, 2009 y Singh *et al.*, 2021), su composición es principalmente óxidos de calcio, magnesio, aluminio y hierro, aunque es variable dependiendo del lugar de donde se extrajeron (Wang *et al.*, 2016). Esta heterogeneidad en la composición química y en la forma física de las escorias es precisamente lo que les confiere las propiedades tan únicas como adsorbentes.

Las escorias se han utilizado como adsorbentes de distintos contaminantes, entre ellos, colorantes. Kondurú y colaboradores desde 1997 tuvieron la visión de remover colorantes con escorias metalúrgicas, obteniendo rendimientos de cerca del 50 %. Obtuvieron una capacidad de adsorción de 1.3 mg/g, que, si bien resulta baja en comparación con otros adsorbentes, al final, en un balance costo beneficio, podría desplazar al carbón activado como principal adsorbente. Gupta y colaboradores en 2003 publicaron su investigación en donde proponen eliminar el colorante rojo básico con escorias metalúrgicas activadas en una mufla, a 600 °C, por una hora. La escoria activada resultó ser estable en disolución acuosa, disoluciones salinas, ácidos, bases y disolventes orgánicos. Por DRX observó que la escoria tiene estructura amorfa y lograron remover hasta el 50 % del colorante. Determinaron también que la adsorción del colorante en la escoria es un fenómeno espontáneo e hicieron un estudio comparativo de las propiedades de las escorias metalúrgicas activadas con HCl a altas temperaturas y carbón activado y obtuvieron los resultados que se muestran en la Tabla 2.1:

Característica o	Porcentaje en masa		
composición	Carbón activado	Escoria activada	
С	90 – 92		
Al	0.4 - 0.6	23.3	
Fe	0.6 - 0.8	0.54	
Sílice		30.77	
CaO		30.47	
MgO		9.95	
Porosidad	78 nm	67.5 nm	
Área Superficial	629 m²/g	107 m²/g	

Tabla 2.1. Comparación de las características del carbón activado y la escoria metalúrgica (Gupta *et al.*, 2003).

En el año 2009 Xue y su grupo de trabajo estudiaron la remoción de colorantes reactivos de aguas residuales empleado escorias metalúrgicas tal como se obtienen directamente del proceso metalúrgico y activadas con HCI. Los resultados obtenidos fueron muy interesantes y prometedores. Ellos encontraron una composición química muy similar a la reportada por Gao, al menos en los componentes principales, aunque en los porcentajes hay variaciones de hasta 10 % (Tabla 3.1). La escoria que activan con HCI muestra propiedades interesantes ya que presenta una mayor área superficial, mayor porosidad y menor densidad:

Propiedad	Material	
	Original	Tratada con ácido
Densidad (mg/cm ³)	3.11	2.98
Área superficial (m²/g)	0.50	0.90
Porosidad %	5.76	9.22

Tabla 3.1. Comparación de las propiedades de la escoria natural y escoria activada con ácido (Xue *et al.*, 2009).

Si la porosidad aumenta, se reduce la resistencia del material a la transferencia de masa, lo que facilita la difusión de las moléculas del colorante en la escoria. Dentro de la caracterización de la escoria se realizó FT-IR (Espectroscopía infrarroja por transformada de Fourier), y asignaron bandas correspondientes a vibraciones de los OH⁻ que están presentes en la superficie del material, bandas entre 1200 y 1400 cm⁻¹ fueron atribuidas a los enlaces Si-O de la sílice presente y bandas en 1900 cm⁻ ¹ aproximadamente, demostraron la presencia de calcita en la escoria. El tiempo necesario para alcanzar el equilibrio fue de una hora, el cual se sigue considerando elevado para el uso del material de manera industrial. El proceso de adsorción fue calificado como espontáneo al determinar sus parámetros termodinámicos. En el año 2014 Abdul y su equipo de trabajo estudiaron la remoción de colorantes reactivos con escorias metalúrgicas activadas con KOH, comparadas con las escorias sin activar, mostraron porcentajes de remoción más altos, llegando a alcanzar hasta el 90 % en una hora de contacto. Las capacidades que determinaron fueron de 80 mg/g para la escoria activada y de 21 mg/g para la escoria natural. En este mismo año, Lei y colaboradores emplearon escorias dopadas con carbón activado para remover anaranjado de metilo en disolución acuosa, determinaron el porcentaje de remoción para la escoria natural y dopada en 11 y 93 %, respectivamente. En el año 2017 Gao y colaboradores estudiaron la remoción de anaranjado de metilo con escorias metalúrgicas tratadas en condiciones ácidas y obtuvieron rendimientos de más de 99 % de remoción en 25 minutos de contacto, con una capacidad de adsorción máxima de 167 mg/g. Determinaron la composición de la escoria, la cual se muestra en la Tabla 4.1:

Compuesto	% masa
Al ₂ O ₃	18.30
Fe ₂ O ₃	0.34
MgO	24.93
CaO	11.92
Na ₂ O	14.19
K ₂ O	0.37
MnO	0.51
TiO ₂	1.10
CO ₂	15.42
H ₂ O	12.91

Tabla 4.1. Composición porcentual de la escoria (Gao et al., 2017).

En el año 2021 Saood y colaboradores removieron NET en disolución acuosa utilizando un adsorbente sintetizado a base de escorias de acero. Obtuvieron capacidades de adsorción de 34.8 mg/g de material, el modelo cinético de pseudo segundo orden fue el que mejor describe los datos, evidenciando así una quimisorción del contaminante. A pesar del amplio uso de las escorias como adsorbentes de distintos contaminantes, poco se ha estudiado sobre el mecanismo mediante el cual ocurre la fijación. Esto es importante para poder predecir si una escoria con base en su composición servirá o no para remover cierto contaminante.

1.1 Industria textil y colorantes

En el siglo XX la industria textil dejó de ser un proceso artesanal para convertirse en la industria tecnificada que conocemos hoy en día. Es una de las industrias que más contribuye a la economía del país, ya que es una de las principales fuentes de empleo (https://www.logycom.mx/blog/estado-industria-textil-mexico). En el año 2010 la industria textil y del vestido generó más de 6 mil millones de dólares, aproximadamente el 2.6 % de las exportaciones manufactureras. La producción de una prenda es un proceso que incluye el diseño, confección, armado y terminado.

Cada proceso implicado es una fuente de empleo importante representando hasta el 10 % de la industria manufacturera (Moeller y Garzón, 2003).

Esta industria tiene un gran consumo de agua potable y subterránea en el proceso de teñido. De todos los sectores industriales, es una de las que descargan efluentes más tóxicos y concentrados al ambiente, ya que contienen colorantes, sales inorgánicas (algunas de ellas son sales de arsénico), altas temperaturas y pH que va desde 5 hasta 10. El arsénico es uno de los metaloides más tóxicos que se conocen y algunos colorantes son carcinogénicos o mutagénicos (Brown y De Vito, 1993; Gavril y Hodson, 2007).

Debido al propósito que deben cumplir los productos que consumimos, cada vez se desarrollan colorantes más resistentes, lo que provoca que también las aquas de desecho sean cada vez más concentradas y difíciles de tratar. Los colorantes son compuestos que tienen distintos grupos funcionales insaturados en su estructura (Bhatnagar y Jain, 2005), principalmente un doble enlace N=N (Ríos et al., 2013). Son materiales que han sido fabricados con la intención de ser altamente resistentes a condiciones ambientales, son resistentes a la luz solar, al ataque químico y a la acción microbiana. En el mundo existen más de 10 000 tipos de colorantes sintéticos y de cada uno se llega a producir hasta 700 mil toneladas al año. El aumento en la producción de colorantes está directamente relacionado con el crecimiento de la industria textil. En un centro de teñido alrededor del 15 % de los colorantes que se encuentran en la disolución inicial para colorear la tela es desechado después del proceso de tinción (Arroyo, 2011). Se calcula que en este proceso se generan de 1 a 2 millones de galones al día de agua residual, si se considera la tinción y los procesos de enjuague posteriores. Estas aguas residuales pueden ser descargadas a plantas de tratamiento, o en el peor de los casos, directo al ambiente.

En la Figura 1.1 se muestra parte del proceso que se lleva a cabo en la industria textil y los contaminantes que se generan. El uso de una amplia variedad de colorantes químicos da origen, en periodos cortos de tiempo, a efluentes

extremadamente variados en su composición, que requieren de un tratamiento de aguas muy complejo.

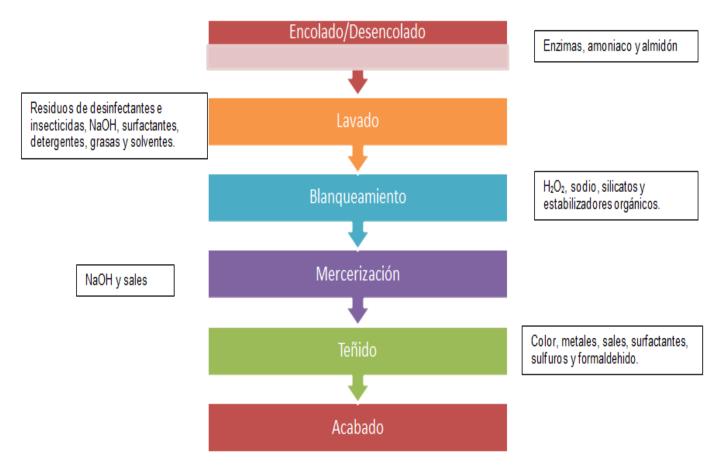


Figura 1.1. Principales contaminantes involucrados en algunos procesos de la industria textil del algodón (Dos-Santos *et al.*, 2007).

1.1.1 Clasificación

Los colorantes se clasifican de acuerdo con varios parámetros o condiciones, la más elemental de las clasificaciones es entre naturales y artificiales. Los colorantes naturales más empleados a lo largo del desarrollo de la humanidad son la púrpura, la cochinilla, el índigo y el palo de Campeche, sin embargo, las características de los colorantes artificiales superan en calidad a los colorantes naturales, por ejemplo, en el lavado, los detergentes ya no atacan al color artificial, también son altamente solubles en agua y poco biodegradables, es por ello que actualmente la mayoría de

los colorantes que se usan en la industria textil son de origen sintético (Arroyo, 2011). Otra forma de clasificarlos es por su forma de aplicación, como se muestra en la Figura 2.1:

Clase	Solubilidad	Producto químico principal	Aplicaciones	% de fijación	Probables contaminantes
Ácidos	Solubles en agua	Tipo azo, antraquinona, trihalometano	Nylon, lana, seda, acrílicos modificados, y también en cierta medida para el papel, cuero, impresión de chorro de tinta, los alimentos y cosméticos	80-93	Ácidos orgánicos, aminas aromáticas
Básicos	Solubles en agua	Tipo azo, antraquinona, oxazina, triarilmetano	Papel, nylon, poliéster modificado, seda, lana y el algodón tanino mordentado	97-98	Ácidos orgánicos, aminas aromáticas
Dispersos	No iónicos insolubles en agua	Contienen azoicos, antraquinona, nitro y grupo benzodifuranona	Poliéster, en cierta medida nylon, celulosa, acetato de celulosa y fibras de acrílico	80-92	Sales, surfactantes, fosfatos, lubricantes, dispersantes
Directos	Solubles en agua, aniónicos	Contienen poliazo, ftalocianinas y oxazinas	Algodón, rayón, cuero y en cierta medida en nylon	70-95	Aminas aromáticas, sales, surfactantes
Reactivos	Solubles en agua	Contienen grupos cromóforos, como azo, antraquinona, triarilmetano, ftalocianina	Generalmente se utilizan para el algodón y otros materiales celulósicos, pero también se utiliza en menor medida en lana y nylon	60-90	Aminas aromáticas, sales, surfactantes
Sulfurados	Solubles en agua	No poseen una estructura determinada	Algodón, rayón, tienen un uso limitado con fibras de poliamida, seda, cuero, papel y madera	60-70	Aminas aromáticas, álcalis, agentes oxidantes y reductores
Mordentes	Solubles en agua	Azo y antraquinona	Lana y seda	85-98	Aminas aromáticas, sales orgánicas, halogenados, metales pesados, color no fijado

Figura 2.1. Clasificación de colorantes de acuerdo con su forma de aplicación (Moeller y Garzón, 2003).

Los colorantes ácidos son los que se usan para teñir fibras proteicas en medio ácido. Tienen un grupo cromóforo aniónico; los colorantes ácidos azoicos presentan colores amarillos anaranjados, marrones, rojos y algunos verdes oscuros, los colorantes ácidos antraquinónicos dan un color azul intenso muy resistente y los ácidos trifenilmetánicos son los que generan colores violetas, azules y verdes muy brillantes.

Los colorantes básicos tiñen las fibras animales de forma directa y suelen usarse agentes catiónicos-aniónicos adicionales. Estos agentes fuerzan al grupo cromóforo a unirse al catión. Esta reacción genera tres tipos de colorantes básicos nuevos:

• Colorantes con carga positiva deslocalizada, derivados del di y trifenilmetano.

- Colorantes con carga catiónica localizada, de tipo antraquinónico o azoico, que poseen elevada solidez a la luz y buena estabilidad al pH.
- Colorantes con estructura heterocíclica, conteniendo nitrógeno cuaternario, éstos son solubles en alcohol etílico y menos solubles en agua.

Los colorantes dispersos son compuestos orgánicos no iónicos, reciben este nombre porque necesitan un dispersante para ser aplicados, ya que son insolubles en agua. Suelen ocuparse en acetatos y poliésteres.

Los colorantes directos reciben este nombre ya que no necesitan un producto adicional que actúe como mordente en el teñido. Existen dos tipos de colorantes directos: los azoicos y los tiazoicos. Los primeros son derivados de las aminas del difenilo y los segundos tienen en su molécula un anillo tiazólico y sólo presentan colores amarillos y anaranjados. Estos colorantes directos son altamente solubles en agua, su solubilidad aumenta si aumentan los grupos sulfónicos presentes y disminuye si aumenta la masa molar. Son resistentes a los ácidos, pero se descomponen fácilmente con agentes reductores.

Los colorantes reactivos son los que, además de ser adsorbidos por la fibra, son capaces de unirse covalentemente a la misma en un pH alcalino y temperaturas entre 20 y 100 °C. Son colores muy brillantes y sumamente estables.

Los colorantes sulfurosos, como su nombre lo indica, tienen azufre en su estructura, el cual, a diferencia del que está en los otros colorantes, puede ser fácilmente oxidado. Estos colorantes tiñen las fibras directamente en estado reducido y suelen combinarse con colorantes básicos para aumentar su estabilidad, ya que son insolubles en agua, pero solubles en medio básico.

Mordentes: Son colorantes cuyas moléculas forman complejos con Al³⁺, Cr³⁺ o Cu²⁺. En algunos casos el colorante ya se adiciona complejado y en otros el catión se adiciona después del colorante. Se obtienen colores no brillantes.

Finalmente, existe una clasificación de colorantes según el grupo cromóforo que poseen, esta clasificación se resume en la Tabla 5.1:

Familia	Grupo cromóforo	Descripción
Azoicos	Grupo azo	Estos colorantes se caracterizan por tener un grupo funcional azo, consistente en un enlace doble – N=N-, unido a átomos de carbono. En cuanto a sus propiedades de color, aportan un intervalo de matices prácticamente completo y alta intensidad de color. Presentan solidez a la luz, al calor, al agua y a otros disolventes.
Antraquinónicos	Antraquinona	Se incluyen los colorantes mordentes, dispersos y ácidos con solidez a la luz.

Tabla 5.1. Clasificación de colorantes de acuerdo con su grupo cromóforo (Moeller y Garzón, 2003).

En la Figura 3.1 se muestran las estructuras de algunos colorantes azoicos:

Figura 3.1. Ejemplo de algunos colorantes azoicos utilizados en la industria textil.

1.1.2 Efectos ambientales

Los colorantes tienen una pobre fijación sobre las telas y por lo tanto en los efluentes se pueden encontrar concentraciones de colorante arriba del 15 % (Arroyo, 2011). Estos efluentes son considerados tóxicos para el medio acuático, ya que la presencia de color impide el paso de la luz, afectando la actividad fotosintética de la flora marina. Para observar estos daños no se necesitan grandes concentraciones de colorantes, ya que 1 mg/L de colorante genera coloración obvia en el agua (Gupta et al., 2003). Se ha demostrado que al menos 3 000 colorantes azo comerciales son carcinogénicos (Moeller y Garzón, 2003) y otros más pueden ser mutagénicos, además de que sus productos de degradación pueden resultar también en productos tóxicos (Brown y De Vito, 1993; Gavril y Hodson, 2007), por ejemplo, las aminas aromáticas que se generan de la ruptura del enlace azo son comúnmente conocidas por su potencial carcinógeno (Chung et al., 1992). El trabajo de Kwon et al., en el 2008, mostró la actividad mutagénica del agua de un río cercana a una zona industrial textil. También, se ha reportado el efecto tóxico de efluentes textiles en hígado y testículos de ratas albinas, encontrando cambios en el contenido total de lípidos y colesterol; lo que revela una disminución en la función testicular, además de alteraciones sobre la síntesis de proteínas en las células espermatogénicas. Asimismo, se encontró la disminución de las proteínas en el hígado como resultado de la acción necrótica del efluente con colorantes. Dichos resultados fueron sustentados analizando los daños morfológicos observados en las células del hígado (Mathur et al., 2003).

Algunas sustancias causantes de la toxicidad de las aguas residuales provenientes de la industria textil son las sales como NaCl y Na₂SO₄ (provenientes del teñido), agentes surfactantes como fenoles, metales pesados que están presentes en los colorantes, compuestos orgánicos como disolventes clorados (provenientes del lavado y la limpieza de máquinas), biocidas como el pentaclorofenol (proveniente de fibra de lana contaminada) y aniones tóxicos como el sulfuro (presente en algunos colorantes), entre otros (Bae *et al.*, 2006).

1.1.3 Toxicidad

Agudelo y colaboradores, reportan varios estudios toxicológicos que se han realizado usando *Daphnia magna*, y en todos ellos se han encontrado CL₅₀ entre 4 y 6 mg/L. Estos resultados se consideran suficientes para sugerir que los colorantes son un riesgo en cualquier ecosistema, y evidencian la necesidad de estudios toxicológicos en las industrias que sintetizan o desechan colorantes, así como métodos para su eliminación en el tratamiento de aguas. Una de las razones por la cual los colorantes son tóxicos frente a la *Daphnia magna*, es que, debido al tamaño de los pigmentos suspendidos, estos pueden obstruir el tracto respiratorio de los crustáceos, lo que sería catalogado como una toxicidad física y no algo relacionado a la composición del colorante.

El principal problema que se relaciona con los efluentes coloridos es que el color intenso limita el paso de la luz natural al ecosistema acuático, por lo que se podría pensar que aquellos colorantes que se degradan rápidamente (tiempos de vida media entre 5 a 10 horas) no causarían problemas, pero no es así; algunos colorantes como el azul de metileno se descomponen en tiempos relativamente cortos (20 min) y si bien, el color ya no es un problema, los productos intermedios son altamente tóxicos y permanecen en disolución. Tezcanli en el 2003 realizó un estudio de toxicidades usando pruebas de bioluminiscencia con *Vibrio fischeri* para este tipo de colorantes y determinó que los colorantes básicos son los que más toxicidad por descomposición generan.

1.1.4 Normativa

La industria textil es considerada una de las principales fuentes de contaminación de cuerpos de agua debido a la cantidad de sustancias químicas que se utilizan en los procesos de teñido. Se emplean elevadas cantidades de pigmentos y colorantes que no son biodegradables, además de grasas, aceites, metales pesados, sales y materia orgánica. En México, la Secretaría de Medio Ambiente y Recursos Naturales (SEMARNAT) es quien se encarga de establecer los límites máximos

permisibles de descargas en cuerpos de agua, sin embargo, la normativa mexicana se queda ahí.

Si bien existe la norma NOM-CCA-014-ECOL/1993 que establece los límites máximos permisibles de contaminantes en las descargas de aguas residuales a cuerpos receptores provenientes de la industria textil, ésta sólo contempla pH, DQO, DBO, sólidos, grasas, cromo, sulfuros y fenoles. No tiene indicaciones sobre intensidad de color o naturaleza del colorante.

1.1.5 Fuentes de descarga

Más de 10 000 diferentes tipos de pigmentos y colorantes sintéticos son usados en diferentes industrias como la textil, papelera, cosmética y farmacéutica, entre otras (Anjaneyulu *et al.*, 2005 y Dias *et al.*, 2007). La principal fuente emisora de colorantes es la industria textil, ya que genera más del 15 % de la producción mundial de colorantes (Nashua *et al.*, 2017). Además de ser la industria que consume más cantidad de agua en los procesos de fabricación, sus efluentes contienen entre el 8 y 20 % de los colorantes usados (Moreno *et al.*, 2012). Se estima que mundialmente se descargan 280 000 toneladas de colorantes en los efluentes textiles.

1.1.6 Tratamientos para eliminación de colorantes en agua

El color es uno de los contaminantes más difíciles de eliminar por métodos convencionales de tratamiento, ya que las estructuras químicas de las moléculas de colorantes resisten la exposición solar o el ataque químico, por lo que, en la mayoría de los casos, resultan también resistentes a la degradación microbiana.

Los colorantes se consideran contaminantes persistentes, ya que no pueden removerse con los métodos convencionales de tratamiento de aguas, debido a su origen y las estructuras complejas que presentan (Kuhad *et al.*, 2004; Dias *et al.*, 2007 y Dos-Santos *et al.*, 2007). Existen métodos que se utilizan en el tratamiento

de aguas residuales con colorantes que pueden aplicarse de manera eficiente y se encuentran disponibles comercialmente. Algunas tecnologías son altamente específicas y con costos elevados, por lo que no se aplican para una amplia variedad de colorantes y no resuelven totalmente el problema de la coloración (Kuhad *et al.*, 2004 y Anjaneyulu *et al.*, 2005). Algunos de los métodos efectivos que se han usado para remover colorantes son:

• Fotocatálisis: Son procesos de oxidación avanzada en donde se combina la energía radiante, con un agente oxidante, en presencia de semiconductores estables como TiO₂ o el reactivo de Fenton. El reactivo de Fenton es uno de los más utilizados en este tipo de procesos, ya que por ser el agente oxidante más potente a pH ácido (3 - 5), es el método clásico de producción de radicales hidroxilo, en este método suelen adicionarse sales de hierro como catalizador en presencia de H₂O₂ (Derbalah *et al.*, 2004).

Reacción 1
$$Fe^{2+} + H_2O_2 \rightarrow Fe^{3+} + OH^{\circ} + OH^{-}$$

Reacción 2 $Fe^{2+} + OH^{\circ} \rightarrow Fe^{3+} + OH^{-}$
Reacción 3 $OH^{\circ} + H_2O_2 \rightarrow HO_2^{\circ} + H_2O$

Estos radicales OH° inician una cadena de reacciones para oxidar a toda la materia orgánica presente, sin embargo, existen especies resistentes a dicha oxidación como alcanos clorados, parafinas, ácidos carboxílicos de cadena corta, etc. Es por lo que, aunque los procesos de oxidación avanzada constituyen uno de los recursos tecnológicos más importantes en el tratamiento de aguas contaminadas, no es un método que funcione con el 100 % de los colorantes presentes (Garcés y Rodríguez, 2004). Aunque se obtienen elevadas velocidades de decoloración y no se generan compuestos clorados como en otras técnicas oxidantes, éste resulta ser un proceso costoso por los reactivos necesarios y por el tratamiento de los lodos generados.

- Adsorción: Es un proceso que depende de la naturaleza del adsorbato y del adsorbente, entre mayor afinidad exista entre ellos el porcentaje de remoción será mayor. Otros factores que son igualmente importantes son la temperatura y el área específica del adsorbente. Actualmente el adsorbente más utilizado en la remoción de colorantes es el carbón activado, con este material se han obtenido excelentes resultados, pero es un proceso de costo elevado (Ríos et al., 2013). Se estima que el costo de tratamiento del agua por este método está entre 5 y 200 US\$ por cada metro cúbico de agua tratada (Alí et al., 2012). Para disminuir los costos de este tratamiento se han estudiado adsorbentes que suelen ser considerados desechos como cáscara de coco, de arroz, arena, barro, cenizas volantes, escorias metalúrgicas, etc (Dias et al., 2007).
- Coagulación: Se basa en la adición de floculantes inorgánicos (sales de Fe y
 Al) que favorecen la separación de los contaminantes por decantación. La
 eficiencia de este método es alta, pero se generan lodos muy tóxicos que
 deben ser tratados o confinados (Beltrán-Heredia et al., 2011).
- Ozonización: Se usa el ozono como un oxidante fuerte para descomponer a los colorantes. Esta reacción es rápida, se pueden tratar cantidades grandes de agua y no se generan lodos en el proceso, sin embargo, debe estudiarse la toxicidad del efluente de salida, ya que algunas aminas que se generan de la descomposición de los colorantes son tóxicas. Otra desventaja es el corto tiempo de vida del ozono (20 min) que repercute directamente en el costo (Hassan y Hawkyard, 2002).
- Tecnología de membranas: Se hace pasar el efluente a través de una membrana que retiene todos los contaminantes cuyos tamaños de partícula sean mayores que los poros de ésta. Es un tratamiento útil para volúmenes grandes de agua y tiene un alto porcentaje de eficiencia, la desventaja es la

generación de lodos con altas concentraciones de colorantes y el elevado costo de la sustitución o remplazo de la membrana (Salehi y Elahi, 2011).

- Técnicas electroquímicas: Se basan en la hidrólisis del colorante a través de agentes secundarios generados electrolíticamente mediante la aplicación de un potencial. Suelen ser procesos limpios que funcionan a bajas temperaturas y no requieren la adición de distintos productos químicos al agua, tienen la desventaja de tener elevados consumos energéticos (Nashua et al., 2017).
- Bioadsorción: La biomasa microbiana puede atrapar colorantes en disolución acuosa e incluso biodegradarlos, sin embargo, es una metodología que aún se encuentra en desarrollo y no se han logrado obtener porcentajes de remoción altos (Senthil y Senthil, 2022).
- Enzimático: Se ha demostrado que las lacasas y peroxidasas pueden decolorar aguas contaminadas en tiempos de contacto muy cortos, pero se generan subproductos que aún no han sido ampliamente estudiados, además de que el aislamiento y la purificación de las enzimas resulta difícil y costoso (González y Herrera, 2011., Diorio et al., 2021., Sulakkana et al., 2021).

1.2 As(III) y As(V)

El arsénico es un elemento químico que se presenta más comúnmente en estados de oxidación (0), As(V) (arseniato) y As(III) (arsenito) (Jain *et al.*, 2003). Algunos de los compuestos de arsénico más utilizados en la industria son:

Anhídrido arsenioso (As₂O₃), ácido arsenioso (HAsO₂), arsenitos de cobre (verde sueco), arsenito sódico (NaAsO₂), acetoarsenito de cobre (verde Parrot) (Domínguez, 2009).

Si bien el arsénico puede resultar como desecho industrial, también puede originarse de fuentes naturales como minerales. En la Figura 4.1. se muestran los lugares en donde el origen del arsénico es natural o antropogénico (industria minera).

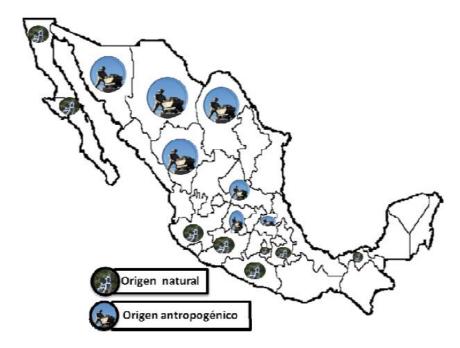


Figura 4.1. Estados de la República Mexicana con presencia de arsénico.

En la República Mexicana hay 15 estados que tienen concentraciones de As elevadas y se estima que aproximadamente un millón de habitantes de la zona Centro-Norte del país consumen agua con elevadas concentraciones de arsénico (Mercado, 2013). Una vez en el ambiente, la especiación del arsénico depende del pH, las condiciones redox y de la actividad biológica. Está demostrado que el As(III) es más tóxico que el As(V) (Qi and Pichler, 2014).

1.2.1 Normativa

El desarrollo de actividades económicas de manera no sustentable ha contribuido a la emisión de compuestos potencialmente tóxicos, que bajo ciertas condiciones y concentraciones, pueden tener efectos nocivos a la salud y al ambiente. La falta de normativas, aunada a las formas antiguas de producción, ha contribuido a que existan sitios contaminados. En México, por ejemplo, se han detectado 61 sitios cuyo suelo está contaminado con metales pesados y metaloides (NOM-147-SEMARNAT/SSA1-2004).

Los límites máximos permisibles que marcan las normas son valores que se han calculado basándose en la literatura internacional y tomando en cuenta distintos factores como rutas de exposición, impactos que pueden generar, toxicidad del contaminante, su estabilidad y solubilidad en el suelo (contaminantes que son solubles y pueden ser lixiviados o que por su tamaño menor a 0.45 micrómetros pueden moverse a través del suelo y subsuelo).

Se considera un riesgo si en una zona se sobrepasa al menos uno de los contaminantes que marca la Tabla 6.1 y debe realizarse la remediación de ese suelo hasta los límites marcados.

Contaminante en el	Uso agrícola, residencial o	Uso industrial
suelo	comercial (mg/kg)	(mg/kg)
Arsénico	22	260
Bario	5 400	67 000
Berilio	150	1 900
Cadmio	37	450
Cromo(VI)	280	510
Mercurio	23	310
Níquel	1 600	20 000
Plata	390	5 100
Plomo	400	800
Selenio	390	5 100
Talio	5.2	67
Vanadio	78	1 000

Tabla 6.1. Límite máximo permisible de contaminantes en suelos (mg/kg) según la norma NOM-147-SEMARNAT/SSA1-2004.

La misma norma (NOM-147-SEMARNAT/SSA1-2004) marca los límites máximos permisibles para concentraciones solubles de los metales y se muestran estos valores en la Tabla 7.1:

Contaminante	Concentración (mg/L)
Arsénico	0.500
Bario	10 000
Berilio	0.122
Cadmio	0.100
Mercurio	0.020
Níquel	1.100
Plata	0.500
Plomo	0.500
Selenio	0.100
Talio	0.020
Vanadio	0.160

Tabla 7.1. Límites máximos permisibles en concentraciones solubles de metales (mg/L) según la norma NOM-147-SEMARNAT/SSA1-2004.

A nivel mundial, la Organización Mundial de la Salud (OMS) y la Agencia de Protección Ambiental (EPA) de USA establecieron una concentración máxima admisible de 10 µg de arsénico por litro de agua como concentración que no genera un efecto negativo inmediato a la salud, pero en periodos constantes de ingesta, superiores a los 70 años, puede ser nociva (Domínguez, 2009).

En México, la Norma Oficial Mexicana NOM-002-ECOL-1996 que establece los límites máximos permisibles de contaminantes en las descargas de aguas residuales a los sistemas de alcantarillado urbano o municipal, marca para la eliminación de aguas residuales contaminadas con arsénico, límites máximos permisibles de 0.5 mg/L como promedio mensual (Tabla 8.1).

Parámetro	Promedio	Promedio	Instantáneo
	mensual (mg/L)	diario (mg/L)	(mg/L)
Grasas y aceites	50	75	100
Sólidos sedimentables	5	7.50	10
Arsénico	0.50	0.75	1
Cadmio	0.50	0.75	1
Cianuro	1	1.50	2
Cobre	10	15	20
Cromo hexavalente	0.50	0.75	1
Mercurio	0.01	0.015	0.02
Níquel	4	6	8
Plomo	1	1.50	2
Zinc	6	9	12

Tabla 8.1. Límites máximos permisibles para distintos contaminantes en aguas de descarga al alcantarillado urbano (mg/L) según la Norma Oficial Mexicana NOM-002-ECOL-1996.

Finalmente, se presenta en la Tabla 9.1 lo establecido en la NOM-127-SSA1-1994 sobre los límites máximos permisibles de metales y metaloides totales (suspendidos y disueltos) en agua para consumo humano:

Parámetro	Límite máximo permisible
Aluminio	0.200 mg/L
Arsénico	0.050 mg/L
Cadmio	0.005 mg/L
Cobre	2.0 mg/L
Cromo	0.050 mg/L
Mercurio	0.001 mg/L

Tabla 9.1. Límite máximo permisible de metales y metaloides en agua para consumo humano (mg/L) según la Norma Oficial Mexicana NOM-127-SSA1-1994.

1.2.2 Toxicidad

La intoxicación aguda por arsénico se caracteriza por un sabor acre en la boca, constricción faríngea, ardor y dolores en el esófago y estómago, simultáneamente, taquicardia y arritmias que pueden llevar al colapso. Estos síntomas son derivados de la acción irritante del arsénico en las mucosas, ocasionando incluso aparición de úlceras. Si la intoxicación fue con una alta dosis de arsénico, los efectos negativos e incluso la muerte pueden ocurrir en los primeros 10 días, sin embargo, la intoxicación por arsénico puede también darse al consumir alimentos de origen animal o vegetal que están contaminados con pequeñas dosis. En estos casos los efectos negativos se ven a lo largo del tiempo y pueden derivar desde enfermedades de la piel, gastrointestinales, hasta cáncer de vejiga, pulmón, próstata, riñón, etc. (Domínguez, 2009).

Las principales vías por las que el arsénico puede entrar al organismo son:

- a) Vía respiratoria: Es la más importante en exposición laboral, suelen entrar al organismo vapores, gases, humos y polvos de arseniales.
- b) Cutánea: A través de la piel de las manos, cuerpo o pisar con los pies desnudos suelos o aguas contaminadas.
- c) Digestiva: Ingesta de medicamentos, alimentos o agua contaminados, manos manchadas al comer o fumar. Es la vía de exposición más común en personas que no trabajan con este material, por lo que la OMS estableció para los alimentos el límite de 2 mg/kg de peso fresco.

Actualmente, la OMS ha clasificado a los compuestos inorgánicos de arsénico como cancerígenos, y la EPA da el factor dependiente de cáncer para el arsénico de 1.5 mg/kg/día. Se piensa que la cancerogénesis se podría deber a una lesión oxidativa en el ADN, ya que el arsénico podría remplazar al fósforo en el ADN formando una unión menos fuerte que pudiera causar cromosomopatías. Además, el arsénico produce malformaciones oculares y renales a los fetos, así como complicaciones en el embarazo.

El hidroarsenicismo crónico regional endémico o enfermedad de los pies negros es el arsenicismo ocasionado por beber habitualmente agua con más de 5 μg/L de arsénico. Los síntomas se presentan después de una exposición prolongada, por lo que no se presenta en niños ni adolescentes. Se presentan malestares gastrointestinales, enfermedades cardiovasculares y neurológicas, fallas respiratorias y vasculares periféricas, diabetes, hipertensión, pies negros y aumento de riesgo en cáncer de vejiga, pulmón, hígado, riñón, útero y próstata. Los lugares en donde se ha tenido un mayor número de casos de esta enfermedad son EUA, Reino Unido, Alemania, México (Torreón, Coahuila), Argentina, Chile, Perú, China, Taiwán y Bangladesh (Domínguez, 2009).

1.2.3 Contaminación por arsénico

El arsénico es un elemento que puede esparcirse por el viento y el agua, recorriendo la superficie de la tierra sin depositarse en grandes concentraciones. Las tormentas de aire y aguas de escorrentía transportan los arsenicales de un sitio a otro (Zhang et al., 2014). El agua es actualmente el vehículo más importante del arsénico ambiental, ya que a través de éste es como se han encontrado las mayores afectaciones a la salud pública. Actualmente, 10 millones de personas beben agua contaminada con arsénico en distintos países. El arsénico se moviliza en el agua como trióxido de arsénico As₂O₃ y es frecuente que forme precipitados insolubles con calcio, azufre, bario, aluminio y hierro. Los arseniatos son fácilmente absorbidos por los hidróxidos de hierro o de aluminio, disminuyendo así las concentraciones solubles en el agua, por ejemplo, el As(V) soluble se retiene entre un 40 y 90 % en los acuíferos ricos de carbonatos entre pH 7 y 9.

El aire también suele ser un acarreador de arsénico como contaminante cuando está en forma de vapor o partícula. El arsénico en estas condiciones suele proceder de erupciones volcánicas y de fuentes antropogénicas (quema de grandes cantidades de carbón). Parte de los vapores de arsénico reaccionan con los componentes cálcicos de las cenizas volantes para formar arseniato cálcico,

compuesto insoluble en agua y por lo tanto menos peligroso para la salud (Domínguez, 2009).

1.2.4 Fuentes de descarga

El arsénico es el elemento número 20 en abundancia en la corteza terrestre en una concentración de 5x10⁻⁴ %. Su hallazgo en meteoritos hace pensar que está en muchos planetas (Domínguez, 2009). El arsénico suele encontrarse de forma natural en la superficie de las rocas combinado con azufre o metales como el manganeso, hierro, cobalto, níquel, plata o estaño. La asociación más común en la que se encuentra el arsénico es arsenopirita (FeAsS), aunque también están presentes la enarguita (Cu₃AsS₄), rejalgar (AsS) y oropimente (As₂S₃) (Briones y Razo, 2008). Es por lo que la contaminación de agua por arsénico puede tener un origen natural por la geografía del lugar. El arsénico también puede estar presente en el agua debido a efluentes y escorrentías procedentes de la industria minera (principalmente las minas abandonadas en las que no hay responsables de mantener las instalaciones adecuadamente) y drenajes agrícolas que contienen agentes germicidas, insecticidas, fertilizantes, aditivos de alimentos para animales, etc., (Mendoza y Gómez, sin año). El arsénico como partícula ligera es emitido al ambiente principalmente por las metalúrgicas productoras de cobre, plomo y zinc y por erupciones volcánicas.

1.2.5 Tratamientos para eliminación de arsénico en agua

En el agua, el arsénico se encuentra presente principalmente como arseniato y arsenito. El arseniato (As(V)) prevalece en ambientes oxidantes y el arsenito (As(III)) en ambientes reductores (Masscheleyn *et al.*, 1991). El proceso de descontaminación de agua es mucho más complicado que para el suelo (Ortiz *et al.*, 2007) y se han desarrollado distintos métodos para esto, entre los principales se pueden encontrar:

- Coagulación seguida de la filtración: Este método reduce además los microorganismos en un 99.8 %. El As(V) se coagula, adsorbe y coprecipita con los hidróxidos de aluminio y hierro que se forman al hidrolizarse sales de estos cationes (Wickramasinghe et al., 2004). Es un método muy eficiente para remover arsénico del agua y es aplicable a aguas superficiales de elevada turbiedad. La planta de tratamiento consta de un estanque de ingreso, coaguladores y filtros en los que se retiene el arsénico coagulado. En general la eficiencia del procedimiento disminuye con la turbiedad del agua, por lo que se debe eliminar antes de iniciar el tratamiento.
- Electrocoagulación: funciona mediante una pila de electrólisis con un electrodo de hierro en donde se deposita el arsénico. La eliminación del arsénico aumenta si aumenta la densidad de corriente, sin verse afectado el proceso por el pH, mientras se mantenga entre 6 y 8. Con este método se llega a eliminar más del 90 % del arsénico presente en un intervalo entre 5 y 10 μg/L (Mohora *et al.*, 2012). La mayor ventaja es que no se necesita agregar agentes químicos al agua que generen lodos tóxicos.
- Sedimentación: Es un proceso poco usado, que, aunque resulta ser medianamente eficiente, el tiempo de retención debe ser de más de 10 días, plazo que no resulta práctico.
- Intercambio iónico: Proceso fisicoquímico en donde los iones de una especie son desplazados de un material insoluble (resina) por otros iones que se encuentran en disolución. Se obtienen buenos resultados (95 % de remoción) en valores de pH comprendidos entre 8 y 9, pero es un proceso caro, de difícil operación y existen iones como sulfatos, nitratos y elementos como selenio y flúor que compiten con el arsénico, lo que disminuye la eficiencia del proceso (An *et al.*, 2011). Además de que este método suele funcionar solamente para aguas subterráneas cuya calidad es mucho mejor, aguas con concentraciones de sulfatos menores a 120 mg/L y aguas con concentraciones de sólidos totales disueltos menores a 500 mg/L. Finalmente se instala una unidad intercambiadora para remover el arsénico

junto con las especies que compiten con el arsénico y la resina de intercambio se regenera generalmente con NaCl. Durante la regeneración se produce una disolución residual con elevados contenidos de arsénico y otros contaminantes, el tratamiento de esta agua residual suele ser muy costoso (Genc-Fuhrman *et al.*, 2004, Rahman *et al.*, 2014, Chakraborty *et al.*, 2014, Boddu *et al.*, 2008).

- Ósmosis inversa: Se basa en el paso de un flujo de agua empujado por la acción de una presión hidrostática mayor que la osmótica a través de una membrana semipermeable. En la aplicación de esta técnica es necesario aplicar una presión de 14 a 65 atmósferas. Se emplea actualmente para desalar agua con un rendimiento de 75 % y en la eliminación de arsénico se han obtenido porcentajes de remoción de 95 %. El rendimiento disminuye con la turbidez del agua, por lo que está sugerido para el tratamiento de aguas relativamente limpias, la presencia de cloruro de sodio, hierro, magnesio y sílice, disminuyen la eficiencia del proceso (Akin *et al.*, 2011). La ósmosis inversa genera aguas residuales con salinidad muy elevada y desperdicia mucha agua, por lo que no es una buena opción en los lugares donde el agua escasea. El costo aproximado de este tratamiento, tomando en cuenta instalación y tratamiento, es de alrededor de 0.25 euros por m³ de agua tratada.
- Adsorción: Suele realizarse compuestos que interactúan con electrostáticamente con las especies hidrolizadas del arsénico (Genc-Fuhrman et al., 2004). La separación de un contaminante con un adsorbente se basa en las interacciones intermoleculares formadas por los dos compuestos en la superficie del adsorbente. Los arseniatos se adsorben fácilmente sobre los hidróxidos de hierro y aluminio en valores de pH comprendidos entre 4 y 7 (Fu-Shen y Hideaki, 2005, Lakshmipathiraj et al., 2006). En una planta de tratamiento se regula el pH del agua de acuerdo con el hidróxido utilizado como adsorbente, se oxida el As(III) a As(V) y se hace pasar el flujo de agua contaminada por 2 o más filtros hechos del material adsorbente. Con esta técnica se logra eliminar el 75 % del arsénico contenido

(Raven et al., 1998). Cuando se ha saturado el adsorbente se lavan y regeneran los filtros, separando los metales por un proceso de desorción inducido por un pH adecuado. El agua residual se lleva a un sedimentador para eliminar los sólidos suspendidos y el sobrenadante suele tener todavía arsénico. Altas concentraciones de fosfatos suelen disminuir mucho la capacidad de los filtros de adsorbentes y por lo tanto la eficiencia de esta técnica. El costo del tratamiento es de aproximadamente 0.35 euros por m³ de agua tratada. Ya que la adsorción es el proceso más común, existen muchos adsorbentes reportados, estudios previos han encontrado que el carbón de hueso resulta altamente eficiente en un primer ciclo, pero resulta casi imposible la desorción del metaloide ya que el contaminante cambia la estructura química básica del carbón (Mendoza y Gómez, sin año). Otros adsorbentes que han sido probados son el barro rojo neutralizado con agua de mar (Genc-Fuhrman et al., 2004), arcillas (Frost y Griffin, 1977) y escorias metalúrgicas (Alí et al., 2012). Encontrar un adsorbente eficiente y de bajo costo presentaría interesantes oportunidades en el tratamiento de aguas contaminadas por adsorción.

La mayoría de estas técnicas, aunque pueden disminuir mucho las concentraciones de arsénico en el agua, también producen una abundante carga de desechos tóxicos o son de alto costo. La EPA considera residuos peligrosos los lodos que contienen más de 5 mg de arsénico por kg, en caso de rebasar el límite, el arsénico debe ser inmovilizado y los lodos deben ser encapsulados para su posterior confinamiento. Al seleccionar un método hay que tener en consideración varias cosas, como el volumen de agua que se quiere tratar, la concentración inicial de arsénico presente y la concentración que se quiere alcanzar al final del tratamiento, el pH del agua, y concentraciones de otras especies que puedan interferir en el tratamiento, etc. (Domínguez, 2009).

1.3 Escorias metalúrgicas

1.3.1 Definición

La escoria es una fase que contiene sustancias inútiles de un mineral (Lovera *et al.*, 2004). Esta se forma por la incineración de materiales sólidos en la industria metalúrgica a temperaturas mayores a los 1 400 °C. Ya fría la escoria es un material sólido y amorfo (Kanari *et al.*, 1999) con composición variable dependiendo del mineral, de los fundentes y las temperaturas a las que se obtuvo. Las especies que generalmente están presentes en las escorias son: silicatos, metales y óxidos de calcio, magnesio, hierro y aluminio (Tabla 10.1). La presencia de grandes cantidades de metal en las escorias es una evidencia de un proceso deficiente de extracción de los metales (Ros-Latienda y Fernández, 2013).

Las escorias tienen un papel importante durante la pirorefinación, asegurando una máxima eficiencia en el proceso, para asegurar bondades en la purificación del efluente metálico las escorias deben cumplir las siguientes características:

- Deben estar completamente líquidas a la temperatura de fusión del metal
- Deben ser de fácil manejo durante el proceso
- Deben contener cantidades despreciables del metal
- Deben asegurar una buena eliminación de elementos menores no deseados

Los principales tipos de escorias que se generan en la industria siderúrgica se clasifican como:

- a) Escoria de alto horno (escoria de fabricación de hierro)
- b) Escoria de horno de acero
- c) Escoria de horno básico al oxígeno
- d) Escoria de horno de arco eléctrico
- e) Escoria de horno de cuchara

Las escorias generadas por arco eléctrico y por horno básico al oxígeno presentan una composición química similar. Básicamente están compuestas de CaO, FeO, SiO₂ y por supuesto Fe oxidado hasta en un 38 % como se muestra en la Tabla 10.1.

	Composición % en masa						
Fuente de generación	CaO	SiO ₂	FeO + Fe ₂ O ₃	MnO	MgO	Al ₂ O ₃	P ₂ O ₅
Escoria de acero	40-52	10-19	10-40	5-8	5-10	1-3	0.5- 1
Horno de arco eléctrico	30-40	10-20	15-35	10	~10	<10	<2
Alto horno	32-42	33-39	~0	0.1- 0.5	6-9	9.13	~0
Horno básico al oxígeno	42-52	9.13	15-35	3.1	1-8	0.5-3	1.5- 4
Horno de refinación	48-52	8-10	2.4	<4	8-10	15- 25	-

Tabla 10.1. Composición química de las escorias según el horno en el que se obtienen (Agapito, 2018).

Las escorias están compuestas principalmente por CaO y SiO₂, si la concentración de CaO es mayor, se dice que la escoria es básica, mientras que, si el SiO₂ está en mayor proporción, la escoria se clasifica como ácida (Agapito, 2018).

1.3.4 Fuentes de generación

La formación de la escoria inicia desde el momento de la obtención del metal por reducción del mineral, provienen de la metalurgia del hierro, acero, níquel, cobre, entre otras. Dependiendo de la industria en la que se generan se pueden dividir en dos grupos: el de la producción primaria de minerales ferrosos (fabricación de hierro y acero) y el de la producción de minerales no ferrosos (metales básicos y preciosos). La escoria ferrosa se genera durante la recuperación de hierro de minerales o de materiales reciclados y en el proceso se generan escorias que varían según los hornos utilizados y la manera en que se enfrían.

La escoria de hierro puede solidificarse por enfriamiento lento en condiciones atmosféricas, enfriado moderado con el uso de cantidades controladas de agua, enfriamiento rápido en el aire, enfriamiento con gran volumen de alta presión o pulverizaciones de agua. La velocidad con la que se enfrían las escorias afecta directamente la morfología del material generando escorias vítreas, cristalinas, porosas o granulares (Agapito, 2018).

Se generan anualmente cerca de 200 millones de toneladas a nivel mundial (Shi *et al.*, 2017). El país con la mayor producción de acero es China con aproximadamente 800 mil toneladas, seguido de Japón con poco más de 100 mil e India con 90 mil (Agapito, 2018). México ocupa el décimo tercer lugar con 18 mil toneladas.

La Cámara Nacional de la Industria del Hierro y el Acero (CANACERO), emitió un informe de la producción de acero, la cual se desarrolla en los estados de Coahuila (29.1 %), Michoacán (18.4 %), Nuevo León (15.8 %), Guanajuato (11.1 %), Veracruz (7.1 %), San Luis Potosí (5.7 %), Puebla (4.0 %), Estado de México (3.2 %), Tlaxcala (2.3 %), Jalisco (2.0 %) y Baja California (1.4 %). Este sector contribuyó con un 1.9 % del producto interno bruto nacional con una aportación de 345 mil 494 millones de pesos, en el año 2015 (Agapito, 2018). Hay que tener presente que si estos materiales son liberados al ambiente pueden causar problemas de contaminación, por lo que generalmente son acumuladas en grandes áreas de terreno o incluso en el lecho marino, siempre que se cumplan ciertos requisitos que las autoridades solicitan. Actualmente, se busca valorizar las escorias encontrando un mercado que pueda darles uso como materia prima.

En la fabricación del acero, por ejemplo, suele usarse el convertidor con oxígeno o el de arco eléctrico, el primero se usa cuando la materia prima es arrabio y el

segundo cuando es chatarra. A nivel mundial, en el año 1995, el 95 % de las industrias usaban el convertidor con oxígeno y el 33 % el de arco eléctrico (https://upcommons.upc.edu/bitstream/handle/2099.1/3319/55868-7.pdf?seguence=7&isAllowed=y).

El horno eléctrico está compuesto por un gran contenedor cilíndrico de 30 mm de espesor forrado de material refractario que contiene el baño de acero líquido y escoria, paneles refrigerados por agua y una bóveda con orificios por donde se introducen los electrodos (generalmente son 3 electrodos de grafito de hasta 70 cm de diámetro) que están conectados a un transformador que proporciona el voltaje adecuado para fundir la chatarra. Después de que se introduce la chatarra se agregan los reactivos y escorificantes (CaO), se funde la chatarra y se analiza la composición del baño para eliminar impurezas como silicio, magnesio, fósforo, etc., y agregar compuestos que sí son necesarios como cromo, níquel, molibdeno, vanadio o titanio. El acero obtenido se vacía en una cuchara de colada revestida de material refractario, en donde termina de ajustarse la composición del acero. El acero, ya con una composición óptima, se vierte en un molde generalmente hecho de cobre que tiene paredes huecas por donde circula agua como refrigerante, este molde suele moverse hacia arriba y hacia abajo para despegar el material sólido que se va formando. Finalmente se enfría el producto con agua o aire.

1.3.3 Normativa

En el año 2006, se publicó en el Diario Oficial de la Federación la segunda sección de la SEMARNAT, titulada "AVISO por el que se señalan las opciones de reciclabilidad de las escorias generadas en los procesos de producción del hierro y del acero, así como de ferroaleaciones con manganeso y silicio", que las escorias metalúrgicas de acero provenientes del convertidor básico al oxígeno no están clasificadas como residuo peligroso, sino que están clasificadas como subproducto para su posible reutilización en otros procesos.

La Legislación Ambiental Nacional 016-92-EM-1993 plantea que las escorias deben ser dispuestas en tierra con una previa garantía de que son materiales estables y que no liberarán contaminantes al medio. Estos depósitos deberán ubicarse en sitios que no generen problemas o daños a la flora o fauna endémica del lugar (Lovera *et al.*, 2004).

Finalmente, en México los criterios para el reúso de las escorias de hierro y acero se encuentran en la norma NMX-B-085-CANACERO-2005, que señala que las escorias pueden ser utilizadas en la industria de la construcción, caminos, como filtrante de aguas residuales y como material neutralizante para la remediación de suelos ácidos. Estas aplicaciones se asocian con los altos contenidos de óxidos de calcio, hierro, magnesio y silicio, los cuales también podrían presentar propiedades de adsorción (Mercado, 2013).

1.3.4 Caracterización

La identificación de la composición de estos materiales permite evaluar y optimizar los procesos mediante los cuales se obtienen para mejorar por ejemplo el funcionamiento de los hornos, facilitar la obtención del metal o descontaminar las escorias. Las principales técnicas para la caracterización de las escorias son:

- Análisis termogravimétrico: Se analizan las variaciones de masa de la muestra en función de la temperatura, generalmente las variaciones de masa se deben a la deshidratación de los compuestos hidratados, volatilización de otros compuestos, oxidación de sulfuros o metales y combustión de carbono presente en materia orgánica.
- Microscopía electrónica de barrido (MEB): Es útil para hacer un análisis cualitativo, ya que permite la identificación de los elementos con número atómico mayor a 6 que estén en más del 1 % de la muestra.
- Difracción de rayos X (DRX): Sirve para determinar las fases cristalinas presentes. Aunque las escorias son predominantemente amorfas, contienen algunas fases mineralógicas (Kanari et al., 1999).

- Área superficial: Superficie total del sólido que está expuesta para interaccionar con el medio de reacción. El área superficial reportada para algunas escorias de hierro va desde 0.5 hasta 6.6 m²/g (Mercado, 2013).
- Carga superficial: Es la densidad de carga eléctrica en la superficie de la escoria, esta carga depende del valor de pH del medio. Existe un valor de pH en el que la carga superficial de las partículas es cero, se conoce como pH_{PzC} (pH en el punto de carga cero) y es un valor que actualmente no se encuentra reportado, ni se ha estudiado mucho al respecto, pero da información de las características químicas del material.

1.3.5 Usos actuales

Dependiendo de las características morfológicas del material, a las escorias se les han dado distintos usos. La escoria enfriada por aire es dura y densa y suele ser utilizada como material de relleno. La escoria granulada es un agregado del hormigón y aumenta la resistencia del material de construcción a largo plazo y la escoria porosa se usa también en construcción como un agregado ligero (Agapito, 2018).

La SEMARNAT propone que las escorias metalúrgicas sean aprovechadas en la fabricación de cemento, construcción de vialidades y acondicionamiento de suelos y relleno. Las características de las escorias de acero dan como resultado la dureza, resistencia y adhesividad necesarias en el ramo de la construcción (Kanari *et al.*, 1999). Actualmente, se han comenzado a utilizar como adsorbentes en el tratamiento de aguas residuales, aunque es un área que se comienza a explorar, parece tener resultados prometedores (Cham-Teut *et al.*, 2010., Gil *et al*, 2018., Grace *et al*, 2006., Gupta, 1998).

1.4 Estudios cinéticos

Para poder evaluar la capacidad de un material como adsorbente deben realizarse estudios cinéticos, los cuales describen la velocidad de adsorción del adsorbato en el adsorbente y determinan el tiempo en que se alcanza el equilibrio. Existen gran variedad de modelos, sin embargo, entre los más utilizados para describir procesos de adsorción en fase líquida se encuentran: los modelos de Lagergren de pseudo primer orden, Ho de pseudo segundo orden, Elovich y difusión intrapartícula (Murillo et al., 2011).

Usando el coeficiente de correlación arrojado de la gráfica correspondiente al modelo se puede concluir si el modelo ayuda o no a la comprensión del fenómeno que se está llevando a cabo, así como determinar parámetros que califican al material como adsorbente.

1.4.1 Modelo de Lagergren o pseudo primer orden

Fue el primer modelo basado en la capacidad de adsorción del sólido y supone que a cada ion se le asigna un sitio de adsorción en la matriz del adsorbente. En este modelo se asume que la diferencia de concentraciones de adsorbato presente en la disolución y en la superficie, es la fuerza responsable de que ocurra un proceso de adsorción. Además, se considera la transferencia de masa como la etapa determinante en el proceso, lo que quiere decir que la variación de la velocidad de adsorción en función del tiempo es directamente proporcional a la diferencia entre la concentración de equilibrio del adsorbato en la disolución y la concentración del mismo sobre la superficie del adsorbente (Arroyo y Ruiz, 2018). El modelo dado por Lagergren es definido como se observa en la ecuación 1:

$$\frac{dq}{dt} = k_1 * (q_e - q_t)$$
.....Ecuación 1

Integrando la ecuación 1 con respecto a las condiciones límite q = 0 a t = 0 y $q = q_e$ a t = t, se obtiene la ecuación 2:

$$\log(q_e - q_t) = \log(q_e) - \frac{k_1}{2.302}t$$
Ecuación 2

Donde k₁ es la constante de velocidad de adsorción de Lagergren (min⁻¹); y al considerarse disoluciones diluidas del contaminante, se supone que el volumen de disolución permanece constante durante el proceso; por tanto, se expresa q_t como la masa adsorbida de contaminante por masa de adsorbente (mg/g) en un instante dado. Si la duración del proceso es lo suficientemente prolongada para alcanzar el equilibrio, q_t será constante (variaciones menores al 0.2 %) y se denomina q_e a la cantidad de contaminante adsorbida en el equilibrio (Murillo *et al.*, 2011).

De la gráfica de log (q_e - q_t) en función del tiempo se obtiene información como que la ordenada al origen representa al log (q_e) y la pendiente es $\frac{k_1}{2.302}$. El valor de R² es lo que indica si los datos experimentales se ajustan correctamente al modelo, entre más cercano sea a 1 mejor concordancia del método. Sin embargo, es necesario también comparar los valores de q_e experimentales contra los teóricos, para lo que se deben deducir los valores de k_1 a partir de la pendiente y la ordenada al origen. Si se encuentra gran diferencia entre estos valores, la cinética de pseudo primer orden no describirá este sistema.

1.4.2 Modelo de Ho o pseudo segundo orden

Representa la quimisorción debida a la formación de enlaces químicos entre adsorbente y adsorbato, en una monocapa en la superficie. Se utiliza para describir fenómenos de sorción entre el suelo y metales y se asocia a un mecanismo en donde la adsorción ocurre en más de un sitio activo del adsorbente. La ecuación de pseudo segundo orden se expresa con la ecuación 3:

$$\frac{dq_t}{dt} = k_2 * (q_e - q_t)^2.$$
 Ecuación 3

Donde: k_2 es la constante de velocidad de pseudo segundo orden (g /mg min); q_t y q_e son las cantidades de contaminante adsorbido a un tiempo t y en el equilibrio, respectivamente.

La ecuación anterior señala que la velocidad de adsorción es directamente proporcional al cuadrado de sitios disponibles. Al integrar la ecuación 3, se obtiene la ecuación 4:

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 * q_e^2} + \frac{1}{q_e}t$$
 Ecuación 4

La gráfica lineal de t/q_t en función del tiempo, tiene $1/q_e$ como la pendiente y $1/k_2q_e^2$ como la ordenada al origen. De nuevo se debe evaluar si los datos se ajustan a una línea recta con un valor de R^2 muy cercano a 1, además de obtener valores de q_e del modelo matemático muy similares a los obtenidos experimentalmente para poder asegurar la aplicabilidad del modelo de quimisorción para describir la cinética de adsorción.

Las constantes de velocidad del modelo de pseudo segundo orden se emplean para calcular la velocidad de adsorción inicial, h (mg/ g min) con la ecuación 5:

$$h = k_2 q_e^2$$
......Ecuación 5

Donde k₂ (mg g⁻¹min⁻¹) es determinado experimentalmente de la ordenada al origen de la gráfica t/q_t versus t (Murillo *et al.*, 2011).

1.4.3 Modelo de difusión intrapartícula

Los modelos cinéticos descritos anteriormente no son suficientes para identificar el mecanismo por el cual se lleva a cabo la adsorción, para tener más información al

respecto es útil el modelo de difusión intrapartícula basado en la teoría propuesta por Weber y Morris. Tal como su nombre lo indica, este modelo propone que ocurre una difusión del adsorbato hasta llegar al interior del adsorbente a través de la estructura interna de los poros del material, lo que demostraría que el adsorbente posee una estructura porosa homogénea, donde la velocidad inicial es directamente proporcional a la concentración del soluto. El modelo de difusión intrapartícula se caracteriza por la dependencia entre la adsorción específica y la raíz cuadrada del tiempo, siendo la pendiente la velocidad de difusión intrapartícula.

La ecuación 6 representa al modelo:

$$q_t = k_i t^{1/2} + C_i$$
.....Ecuación 6

Donde k_i (mg/g min^{1/2}) es la constante de velocidad de difusión intrapartícula para cada etapa y se obtiene de la pendiente de la recta q_t en función de \sqrt{t} , y Ci corresponde a la ordenada al origen, que permite dar una idea del grosor de la capa que se forma durante la adsorción (Vasco y Betancur, 2014).

Si la relación entre qt vs t^{1/2} es lineal, se puede concluir que la difusión intrapartícula está sucediendo, si la gráfica pasa por el origen, entonces el proceso que limita la velocidad sólo se debe a la difusión intrapartícula. De lo contrario, está involucrado otro mecanismo junto con la difusión intrapartícula. Las gráficas que se obtienen experimentalmente se pueden analizar por etapas, la primera etapa se atribuye a una adsorción instantánea o en la superficie externa del material, mientras que la segunda etapa ocurre con una adsorción gradual donde la difusión intrapartícula es la limitante de la velocidad, es decir, el adsorbato viaja dentro de los poros del adsorbente. La tercera etapa no siempre se puede apreciar, pero representa el momento en que la difusión intrapartícula comienza a disminuir debido a la baja concentración de adsorbato.

1.4.4 Modelo de Freundlich

Se usa para describir la adsorción sobre superficies heterogéneas y está descrito por la ecuación 7:

$$\log q = log K_f + 1/n log C$$
.....Ecuación 7

Donde K_f es una constante relacionada con la capacidad de adsorción del adsorbente, q es la cantidad adsorbida de contaminante por masa del adsorbente expresada en mg/g, C es la cantidad de contaminante en el equilibrio expresada en mg/L y n es una constante relacionada con la capacidad de adsorción del material, estos valores son siempre mayores a 1 y cuando se encuentran entre 2 y 10 representan una buena adsorción (Rivas *et al.*, 2014).

2 Metodología

En la sección 6 de este trabajo se presentan los anexos correspondientes a los reactivos, materiales y equipos utilizados.

El objetivo principal de este trabajo, como ya se mencionó, es determinar y cuantificar el porcentaje de remoción de diversos contaminantes usando escorias metalúrgicas en el proceso e identificar el mecanismo mediante el cual ocurre esta fijación. Para determinar el mecanismo resulta de suma importancia relacionar las propiedades físicas, químicas y mineralógicas de las escorias con la capacidad que presentan de remover a los distintos contaminantes, como se detalla a continuación.

2.1 Caracterización física de las escorias metalúrgicas

2.1.1 Determinación de área superficial

El área superficial y el diámetro de poro fueron determinados en un equipo de fisisorción de nitrógeno (BET) (Venegas et al. 2007) en el Laboratorio de

Fisicoquímica y Reactividad en Superficies, en el Instituto de Investigaciones en Materiales de la UNAM. Las escorias fueron activadas con un flujo de N_2 a 200 °C y 10⁻² kPa por 24 horas (Somlai *et al.* 2008, Tang *et al.* 2015, Shi *et al.* 2016). Después del tratamiento de activación se determinó el área superficial por adsorción de N_2 a 77 K para las 5 escorias (las muestras fueron tamizadas y se analizó el material que quedó comprendido entre las mallas 270 y 325).

2.1.2 Determinación de potencial Z

Este estudio se hizo con el objetivo de conocer la carga superficial que tienen las partículas de escoria, dependiendo del valor de pH del medio. Se pesaron 100 mg de cada una de las cinco escorias en vasos de precipitado por separado. A cada vaso se le agregaron 500 mL de agua destilada, de esta mezcla se tomaron alícuotas de 50 a 60 mL a las que se les impuso pH desde 3 hasta 11, con NaOH o HCl 0.1 o 1 M, según fuera necesario. Las muestras con el valor de pH impuesto se dejaron agitando en un agitador orbital por periodos de 2 horas, después de los cuales se verificó el pH y se reajustó. Cuando el pH ya no cambió en ±0.1 unidad, la carga superficial de la muestra se midió en un equipo Z-meter.

2.2 Caracterización química de las escorias metalúrgicas

2.2.1 Fluorescencia de Rayos X

La composición de las escorias fue determinada por triplicado por Fluorescencia de Rayos X (FRX) con un equipo portátil marca Nitton, modelo XL3t Ultran en el Instituto de Geología de la Universidad Nacional Autónoma de México (UNAM).

2.2.2 Determinación de metales lixiviables por ICP-OES

Para determinar si las escorias liberan algún contaminante al ambiente, se realizaron pruebas de lixiviación con agua al pH natural que imponen las escorias

(aproximadamente 9), a pH neutro (7) y al pH mínimo que por norma pueden tener los efluentes industriales (pH = 5; SEMARNAT 1996). Estas lixiviaciones se realizaron con base en el método ASTM D3987 – 12 (2020), posteriormente, se llevó a cabo la determinación de elementos por espectrometría de emisión atómica (ICPOES), usando el método EPA 6010D (EPA 2018) en un equipo marca Agilent Technologies, modelo 5100 en la Facultad de Química de la Universidad Nacional Autónoma de México (UNAM).

2.3 Caracterización mineralógica de las escorias metalúrgicas

2.3.1 Difracción de Rayos X

Las fases cristalinas presentes en las escorias fueron evaluadas por duplicado por DRX en un equipo marca Siemens, modelo D5000 con tubo de cobre y aplicando una carga de 40 kV y 20 mA en el Instituto de Geología de la UNAM.

2.3.2 Espectroscopía FT-IR

Los análisis por FT-IR se realizaron por triplicado con un equipo marca Perkin Elmer, modelo Spectrum 2000 Explorer, en la Facultad de Química de la UNAM. Se utilizó la técnica de pastilla de KBr y las lecturas se hicieron en un intervalo desde 400 hasta 4000 cm⁻¹.

Una vez que se han estudiado las características de las escorias, se harán pruebas de sorción para cada contaminante. Para cuantificar la concentración de contaminantes que fue removida por las escorias metalúrgicas es necesario optimizar una técnica de análisis para cada uno de los contaminantes. El As(III) es ampliamente cuantificado por técnicas electroquímicas como la PDP, ya que se pueden obtener dos señales de reducción muy claras, por su parte, el As(V) no es electroactivo, razón por la que si se quiere determinar por esta misma técnica electroquímica debe hacerse primero una reducción para llevarlo a As(III). Los

colorantes suelen ser cuantificados por técnicas colorimétricas, sin embargo, estas técnicas son sensibles a la presencia de material sólido suspendido en las muestras. Las escorias son materiales sólidos con distinto tamaño de partícula, parte del material más fino queda suspendido y afectará la medición colorimétrica. Debido a esto se buscó una alternativa para medir la concentración de colorante remanente en la disolución, la opción que se propone es cuantificar los colorantes por PDP basándonos en las propiedades electroquímicas de los colorantes. A continuación, se presenta el desarrollo y optimización de las técnicas de análisis.

2.4 Métodos de análisis de los contaminantes

A continuación se describe la optimización de los métodos de cuantificación de los distintos contaminantes (As(III), As(V), NET, AM y RM).

2.4.1 Determinación electroquímica de As(III) por PDP

De acuerdo con la revisión bibliográfica se decidió trabajar con un electrolito soporte de HCl 1 M. Se midieron 25 mL de éste, se burbujeó N₂ por 15 minutos y se realizó el análisis. Las condiciones fueron: potencial inicial: -0.2 V, velocidad de barrido: 10 mV/s, intervalo: 1.5 V, amplitud de pulso: 50 mV y velocidad de goteo: 1 s. Con estas condiciones de trabajo la corriente residual aparece limpia y el muro de reducción se observa en -1.2 V. Al electrolito soporte (25 mL) se agregaron alícuotas de un patrón primario de As₂O₃ de 1 000 mg/L para obtener concentraciones desde 0 hasta 10 mg/L. Los polarogramas se trazaron por triplicado y se determinaron las áreas bajo la curva para obtener una regresión lineal que relacione el área bajo la curva de la señal con la concentración de As(III).

2.4.2 Reducción de As(V) a As(III)

Debido a que el arsénico pentavalente no es activo electroquímicamente, pero el arsénico trivalente sí, se probaron distintos agentes reductores para determinar con cuál de ellos se obtenía una reducción completa de As(V) a As(III) para poder realizar la cuantificación por PDP. Se probaron los siguientes reductores en distintas condiciones como temperatura y tiempo de reacción, como se describe más adelante:

- Sulfito de sodio (Na₂SO₃)
- Ácido ascórbico (C₆H₈O₆)
- Sulfato de hidracina (N₂H₆SO₄)
- Ditionito de sodio (Na₂S₂O₄)
- Metabisulfito de sodio (Na₂S₂O₅)

Los cinco reductores anteriores se probaron a temperatura ambiente y a 50 °C en baño María. En presencia y ausencia de catalizador KI, en presencia y ausencia de medio ácido y a dos distintos tiempos, 1 hora y 24 horas. A continuación, se presentan las reacciones de óxido-reducción que ocurren:

$$2H^{+} + H_{3}AsO_{4} + 2SO_{3}^{2-} \leftrightarrow H_{3}AsO_{3} + S_{2}O_{6}^{2-} + H_{2}O$$

$$H_{3}AsO_{4} + C_{6}H_{8}O_{6} \leftrightarrow H_{3}AsO_{3} + C_{6}H_{6}O_{6}$$

$$2H_{3}AsO_{4} + N_{2}H_{4} \leftrightarrow 2H_{3}AsO_{3} + N_{2}$$

$$H_{2}O + S_{2}O_{4}^{2-} + H_{3}AsO_{4} \leftrightarrow H_{3}AsO_{3} + 2SO_{3}^{2-} + 2H^{+}$$

$$S_{2}O_{5}^{2-} + 2H_{3}AsO_{4} \leftrightarrow 2SO_{4}^{2-} + 2H^{+} + 2H_{3}AsO_{3}$$

Cada muestra tratada con los distintos reductores se analizó posteriormente por PDP de la siguiente manera: Se tomaron 25 mL de HCl 1 M en un vaso de precipitados de 50 mL y se burbujeó la disolución por 15 minutos con N₂ para eliminar el O₂ disuelto y se adicionaron 250 microlitros de la disolución de As(V) tratada con el reductor. Las muestras cuya reducción se hacía en presencia de HCl tenían la cantidad suficiente de ácido que actuaría como electrolito soporte, mientras que a las muestras cuya reducción se hacía en ausencia de HCl se les agregaban 5 mL de HCl 5 M y se tomó en cuenta la dilución en la señal obtenida.

Las distintas mezclas de reacción se compararon con 250 microlitros de As(III) de concentración similar en los mismos 25 mililitros de HCl 1 M.

2.4.3 Cinética de reducción de As(V)

Después de haber estudiado distintos reductores, con base en el porcentaje de reducción, se decidió utilizar metabisulfito de sodio como reductor, en presencia de KI como catalizador, y medio ácido (impuesto por HCI). Se estudió la evolución de la reducción en función del tiempo transcurrido a distintas temperaturas. Se midieron 20 mL de agua destilada y se pusieron en un matraz Erlenmeyer de 50 mL, se agregaron 250 microlitros de la disolución patrón de As(V), se agregaron 5 mL de HCI 5 M, 0.25 g de metabisulfito de sodio y 0.025 g de KI, todo al mismo matraz. El matraz se sumergió en un baño de agua con temperatura controlada (50 y 70 °C) por distintos tiempos, se enfrió el matraz a temperatura ambiente y se determinó por polarografía diferencial de pulsos el As(III) producido.

2.4.4 Determinación electroquímica de As(V) por PDP

Una vez seleccionado el mejor agente reductor (MBS) en presencia de catalizador y medio ácido, la mejor temperatura (70 °C) y el tiempo necesario para realizar la reducción completa (4 horas), se trazó una curva de calibración para As(V) midiendo el área bajo la curva de las señales obtenidas para distintas concentraciones de As(III) que fueron previamente reducidas.

Las condiciones fueron: potencial inicial: -0.2 V, velocidad de barrido: 10 mV/s, intervalo: 1.5 V, amplitud de pulso: 50 mV y tiempo de goteo: 1 s. Con estas condiciones de trabajo, la corriente residual aparece limpia y el muro de reducción se observa en -1.1 V. Al electrolito soporte (25 mL de HCl 1 M) se agregaron alícuotas de un patrón primario de As(V) de 1 000 mg/L para obtener concentraciones desde 0 hasta 10 mg/L, después se añadieron los reactivos

necesarios para que ocurriera la reducción, y finalmente, los polarogramas se trazaron por triplicado y se determinaron las áreas bajo la curva para obtener una regresión lineal que relacione el área bajo la curva de la señal con la concentración de As(III).

2.4.5 Determinación electroquímica de NET, RM y AM

Se probaron distintos electrolitos soporte para cuantificar cada colorante por PDP y se encontró que funciona adecuadamente el KNO₃ 0.1 M en todos los casos. Se midieron 25 mL del electrolito soporte, se burbujeó N₂ por 15 minutos y se realizó la lectura de la corriente residual. Una vez obtenida una línea limpia para la corriente residual, se agregaron alícuotas del colorante para obtener 100 mg/L en la celda, para ubicar la señal correspondiente a cada colorante, y se establecieron las mejores condiciones de trabajo. Estos colorantes (NET, RM y AM) tienen estructuras dependientes del pH del medio. Se investigó si también las propiedades electroquímicas cambian con este factor. Para este análisis se tomaron muestras de estos 3 colorantes en concentraciones iguales, a las que se les ajustó el pH en un intervalo de 2 a 12 y se trazó el polarograma.

Después de conocer las condiciones óptimas para identificar la señal y el intervalo de pH en que los colorantes son electroactivos, se trazaron las respectivas curvas de calibración relacionando el área bajo la curva de la señal con la concentración de cada colorante. Para esto, a 25 mL del electrolito soporte se le agregaron alícuotas de los colorantes para obtener distintas concentraciones, se burbujeó la muestra por 15 minutos aproximadamente con N₂ y posteriormente se analizó.

2.5 Estudios de sorción de los contaminantes

Con el objetivo de conocer las mejores condiciones en las que se lleva a cabo la remoción de los contaminantes se planteó un diseño de experimentos 2^k, este

diseño de experimentos se basa en estudiar la influencia de al menos 3 variables a dos niveles cada una, un nivel alto y uno bajo. Para poder obtener información significativa, es necesario elegir correctamente los valores altos y bajos de cada variable, para ello, se realizaron estudios cinéticos solamente con la escoria M1 por ser el material que se tenía en mayor cantidad y la metodología detallada se muestra en la sección 7.22.

2.5.1 Cinética de adsorción de NET, RM y AM con escoria

Se pesó 1 g de escoria en un vaso de precipitados de 50 mL, se agregaron 20 mL de agua destilada y se agregó una alícuota de cada colorante para que en los vasos quedaran 100, 300 y 500 mg/L respectivamente. El procedimiento anterior se realizó 7 veces para cada concentración mencionada para poder trabajar 7 tiempos diferentes de agitación (0, 0.25, 0.5, 1, 2, 3 y 17 h). Después de transcurrido el tiempo de agitación, se dejó sedimentar por 2 horas y se decantó la mezcla. Al líquido obtenido se le agregaron 5 mL de KNO₃ 0.5 M y se burbujeó la muestra por 15 minutos con N₂. Después de esto se leyó la muestra por PDP y se determinó el área bajo la curva para cuantificar el remanente de colorante usando la ecuación de la recta de la curva de calibración correspondiente.

2.5.2 Optimización del proceso de remoción de contaminantes

Se pesó la escoria en un vaso de precipitado de 50 mL, se agregaron 20 mL de agua destilada y una alícuota de la disolución del contaminante y se puso a agitar la mezcla por el tiempo correspondiente. Después del tiempo transcurrido, la mezcla se filtró por gravedad (para las muestras de As(III) y As(V)) o se decantó (para las muestras de NET y AM), se adicionaron 5 mL del electrolito soporte, se burbujeó la muestra por 15 minutos con N₂ y se analizó por PDP en las condiciones de trabajo antes descritas. Después del trazo del polarograma se determinó el área bajo la

curva para relacionarla con la concentración de arsénico remanente después de la sorción.

*Sólo en el caso de las muestras de As(V), se realizó previo a la cuantificación una reducción de As(V) a As(III), como se describió anteriormente.

2.5.3 Estudios cinéticos

Los estudios cinéticos son importantes para determinar el tiempo necesario para alcanzar el equilibrio, así como para determinar el paso limitante de la velocidad y el mecanismo de adsorción mediante el cual se fijan los distintos contaminantes (Zubair *et al.*, 2022).

2.5.4 Isotermas de adsorción

Los estudios cinéticos se realizaron pesando la escoria que mejor porcentaje de remoción mostró (C1) en un vaso de precipitados de 50 mL, se agregaron 20 mL de agua destilada y se agregó la alícuota de contaminante necesaria para obtener las concentraciones que se muestran en la Tabla 1.2:

Contaminante	Concentraciones en mg/L			
As(III)	3	5	10	15
As(V)	3	5	10	15
NET	25	50	75	100
AM	100	300	500	

Tabla 1.2. Distintas concentraciones empleadas para cada contaminante en las isotermas de adsorción.

Para cada concentración se manejaron distintos tiempos de agitación. Después de agitar las muestras, éstas se filtraron o decantaron, al líquido obtenido se le agregaron 5 mL del electrolito soporte HCl 5 M y se burbujeó N₂ a la muestra por 5 minutos. Después de esto se leyó la muestra por polarografía diferencial de pulsos y se determinó el área bajo la curva para cuantificar el arsénico remanente usando la ecuación de la recta de la curva de calibración.

* A las muestras de As(V) se les realizó, previo a la cuantificación, una reducción de As(V) a As(III) como se describió anteriormente.

2.6 Caracterización de la escoria después de la fijación de As(III), As(V), NET y AM

2.6.1 Difracción de Rayos X

Con la finalidad de saber si las fases cristalinas se habían modificado incorporando el contaminante a alguna de ellas o desapareciendo alguna fase cristalina, se hicieron difractogramas de la escoria que mostró una mejor eliminación de cada uno de los contaminantes (C1 para todos los casos) y de la escoria que mostró el menor porcentaje de remoción.

Para preparar las muestras que se analizarían por DRX se hicieron pruebas para fijar el contaminante en el material. Para esto, se pesó la escoria, se agregaron 20 mL de agua destilada y un volumen del contaminante, se agitó la muestra el tiempo que en el diseño de experimentos resultó ser el mejor para que ocurra la sorción, la muestra se filtró o decantó y se agregaron 5 mL de electrolito soporte HCl 5 M. La muestra se leyó por polarografía diferencial de pulsos en las condiciones antes descritas. Si la muestra líquida analizada ya no tenía contaminante se desechó y la escoria retenida en el papel filtro o por decantación se regresó al vaso con 20 mL de agua destilada y se agregó otro volumen conocido de contaminante. El proceso anterior se repitió hasta tener contaminante en la fase líquida. Las escorias con cada contaminante se secaron y se analizaron por DRX.

2.6.2 Espectroscopía FT-IR

En un mortero de ágata se trituraron aproximadamente 20 mg de KBr con una punta de espátula de las escorias C1, y C1 saturada con cada uno de los contaminantes. Cuando se obtuvo un polvo muy fino se preparó una pastilla con ayuda de una

compresora y se analizaron las muestras en un Espectrofotómetro FT-IR marca Perkin Elmer, modelo Spectrum 2000 Explorer.

3 Resultados

3.1 Caracterización física de las escorias metalúrgicas

3.1.1 Determinación de área superficial

En la Tabla 1.3 se presentan los resultados obtenidos por BET de área superficial y diámetro de poro para las 5 escorias después del tamizado. El material analizado fue aquel que quedó comprendido entre las mallas 270 y 325.

Escoria	Área Superficial (m²/g)	Diámetro de poro (nm)
A1	9.40	8.93
C1	5.53	7.57
M1	10.08	6.56
M2	1.60	16.86
N1	2.57	16.09

Tabla 1.3. Resultados de área superficial en m²/g y diámetro de poro en nm determinados por BET para las cinco escorias metalúrgicas.

Está reportado que entre mayor sea el área superficial, mayor será la capacidad de adsorción de un adsorbente (Cho *et al.*, 1979). Las escorias muestran áreas superficiales comprendidas entre 1.6 y 10 m²/g que, aunque comparadas con el carbón activado (800 - 1 200 m²/g) (Cho *et al.*, 1979), zeolitas (100 – 900 m²/g) (Yates, 1968) o sílica gel (300 – 750 m²/g) (Christy, 2008), estas áreas superficiales son pequeñas, también influyen otros factores en la capacidad de un material como adsorbente, por ejemplo, la composición química y afinidad por los adsorbatos (Li *et al.*, 2010). Los valores de diámetro de poro están comprendidos entre 6.5 y 17 nm, por lo que se puede clasificar al material como mesoporoso (2 - 50 nm). Los radios termoquímicos de algunas especies de arsénico son: H₃AsO₄ ~0.416 nm, H₂AsO₃ ~0.480 nm, H₃AsO₃ ~0.480 nm, HAsO₄²⁻ ~0.397 nm, H₂AsO₄ ~0.426 nm

(Mercado, 2013), y ya que los radios de estas especies son mucho menores que los tamaños de poro, existe la posibilidad de que los contaminantes queden atrapados en los poros del material (Xu *et al.*, 2013).

3.1.2 Determinación de potencial Z

En la Figura 1.3 se presentan los resultados de carga superficial de las 5 escorias en función de pH en un intervalo de 3 a 11:

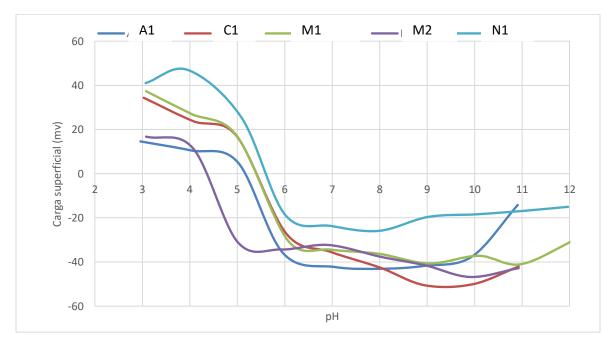


Figura 1.3. Carga superficial de las cinco escorias en función de pH.

El punto de carga cero es el valor de pH en el cual el material no tiene carga superficial, en la Figura 1.3 se observa que las 5 escorias tienen un punto de carga cero muy cercano a 5.5, excepto M2 (línea morada), cuyo punto de carga cero se encuentra en 4.5. Esto quiere decir que a pH menores al punto de carga cero las escorias tienen una carga superficial positiva y por arriba del mismo tienen carga superficial negativa. Cuando las escorias se suspenden en agua sin ningún ajuste de pH, el pH resultante es cercano a 9, en estas condiciones la carga superficial de todas las escorias es negativa, esta información resulta importante para saber si la

interacción con los contaminantes puede ocurrir por atracción electrostática, ya que al ser negativo el material podrá ejercer fuerzas de atracción sobre especies cargadas positivamente.

3.2 Caracterización química de las escorias metalúrgicas

3.2.1 Fluorescencia de Rayos X

En la Tabla 2.3 se muestran los resultados obtenidos por FRX para las 5 escorias para conocer su composición porcentual. Cada determinación se hizo por triplicado y se muestran los valores promedio:

Compuesto	A 1	C1	M1	M2	N1
MgO	7.664 %	3.563 %	0 %	8.167 %	4.448 %
Al ₂ O ₃	11.410 %	13.001 %	5.509 %	8.465 %	4.507 %
SiO ₂	<mark>34.836</mark> %	50.126 %	36.786 %	15.779 %	13.976 %
SO ₃	2.584 %	1.699 %	0.808 %	0 %	0.536 %
K ₂ O	1.027 %	2.975 %	1.415 %	0 %	0 %
CaO	40.19 <mark>7</mark> %	3.772 %	22.703 %	<mark>22.875</mark> %	44.361 %
MnO	0.789 %	0.656 %	0.911 %	1.484 %	6.055 %
Fe ₂ O ₃	1.376 %	<mark>24.181</mark> %	<mark>27.498</mark> %	<mark>42.76</mark> 1 %	<mark>24.701</mark> %
ZnO	0 %	0 %	3.272 %	0 %	0 %
PbO	0 %	0 %	0.659 %	0 %	0 %
Cr ₂ O ₃	0 %	0 %	0 %	0 %	1.0171 %

Tabla 2.3. Composiciones porcentuales de las cinco escorias determinadas por FRX.

En la Tabla 2.3 se marca para cada escoria en color rojo el componente que se encuentra en mayor porcentaje y en color amarillo al segundo componente mayoritario. A1 tiene principalmente calcio y silicio, C1 y M1 tienen principalmente silicio y hierro, M2 tiene hierro y calcio y N1 tiene calcio y hierro en ese respectivo orden. Esta técnica sólo indica la proporción de los elementos encontrados, y aunque se reportan como óxidos no se especifica la especie química en la que realmente se encuentran, y esto es de particular importancia para saber si estos elementos presentes están disponibles para reaccionar o no, por lo que más

adelante se presentan los estudios mineralógicos. En los resultados obtenidos en la misma Tabla 2.3 se detectaron, en algunas escorias, metales pesados como: Pb, Cr y Cu. Si se desean utilizar estos materiales en tratamiento de aguas es necesario asegurar que no se lixivien estos metales, de lo contrario, el uso de escorias resultaría perjudicial. Por esta razón es que se hicieron análisis para conocer los elementos lixiviables por la técnica de ICP-OES.

3.2.2 Determinación de metales lixiviables por ICP-OES

Con la finalidad de conocer cuáles de los elementos que conforman la escoria pudieran ser liberados al ambiente por lixiviación, se realizaron pruebas de lixiviación basadas en el método ASTM D3987 − 12 (2020) a tres valores distintos de pH; a pH natural que impone la escoria (≈9), a pH neutro (7) y al pH mínimo que por norma se permite en los efluentes industriales (5). En la Figura 2.3 se reportan las concentraciones lixiviadas más altas obtenidas para cada metal:

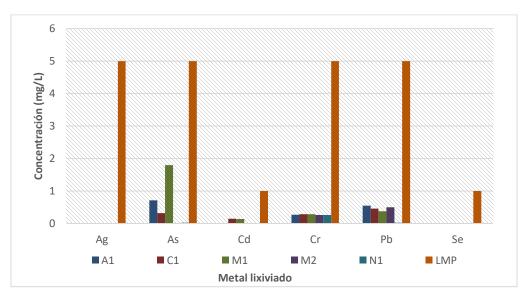


Figura 2.3. Concentración (mg/L) más elevada obtenida de los principales contaminantes presentes en la lixiviación de las escorias.

LD: As 0.04 mg/L, Cd 0.06 mg/L; Ag: 0.06 mg/L, Pb: 0.05 mg/L, Se: 0.06 mg/L

y Cr: 0.05 mg/L

LMP: Límite máximo permisible

Los resultados obtenidos por ICP-OES para los elementos controlados por la NOM-157-SEMARNAT-2009 se expresan en mg/L, la barra naranja indica el límite máximo permisible marcado en la norma. Se puede observar que ningún elemento rebasa el límite marcado por la legislación, por lo que se considera a las escorias como materiales seguros en el tratamiento de aguas.

3.3 Caracterización mineralógica de las escorias metalúrgicas

3.3.1 Difracción de Rayos X

Para conocer las fases cristalinas presentes en las escorias se realizaron análisis por DRX a las cinco escorias. La identificación de las principales fases cristalinas se realizó con el software Match 2 de Crystal Impact licenciado al LANGEM- Instituto de Geología de la UNAM. Los resultados se muestran en las Figuras 3.3 a 7.3:

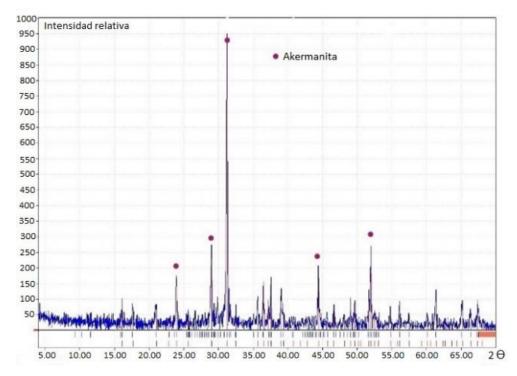


Figura 3.3. Difractograma de la escoria A1 (tubo de Cu, carga: 40 kV y 20 mA).

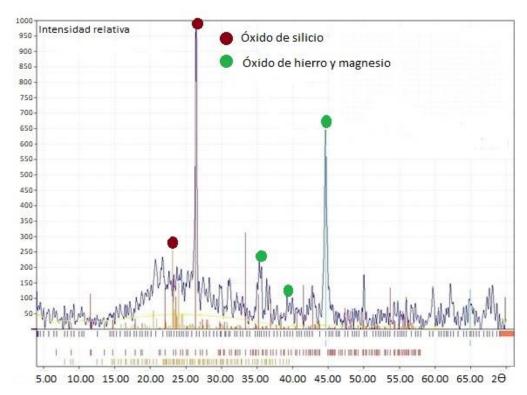


Figura 4.3. Difractograma de la escoria C1 (tubo de Cu, carga: 40 kV y 20 mA).

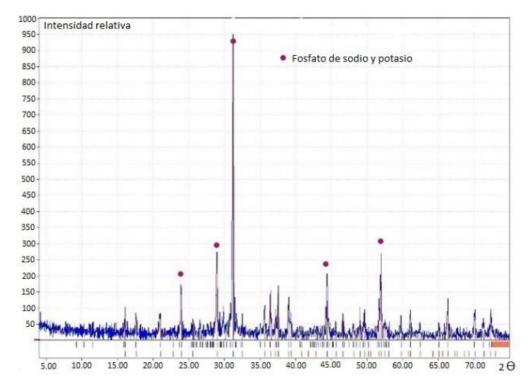


Figura 5.3. Difractograma de la escoria M1 (tubo de Cu, carga: 40 kV y 20 mA).

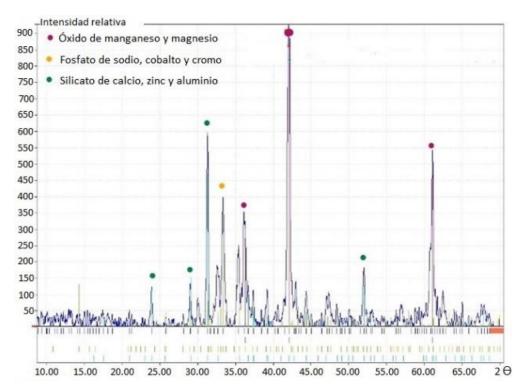


Figura 6.3. Difractograma de la escoria M2 (tubo de Cu, carga: 40 kV y 20 mA).

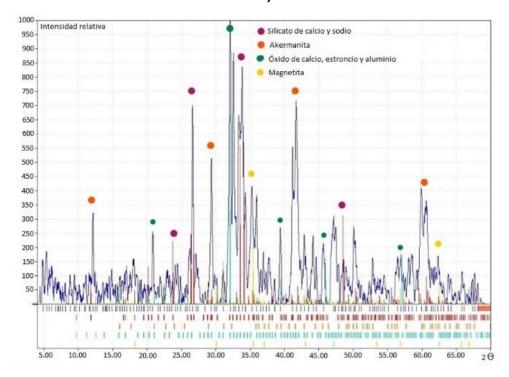


Figura 7.3. Difractograma de la escoria N1 (tubo de Cu, carga: 40 kV y 20 mA).

En las Figuras de la 3.3 a la 7.3 se observa que C1, M1 y N1 tienen patrones de difracción con más ruido, lo que indica que son las escorias más amorfas. De manera general, los materiales amorfos son los que mejor capacidad de adsorción presentan (Gupta *et al.*, 2003). En la Tabla 3.3 se muestran las fases cristalinas y los minerales identificados en las cinco escorias con base en los difractogramas anteriores.

Escoria	Fase mineralógica
A1	Akermanita (Ca ₂ MgSi ₂ O ₇)
C1	SiO ₂
	Fe _{0.4} Mg _{0.6} O
M1	Na _{2.67} K _{1.33} Zn ₄ (PO ₄) ₄
M2	(MgO) _{0.725} (MnO) _{0.275}
	Na ₂ Co ₂ Cr(PO ₄) ₃
	$(Ca_{0.97}Zn_{0.03})_2Al_{0.63}Zn_{0.37})(Si_{0.69}Al_{0.31})_2O_7$
N1	Na ₄ Ca ₄ (Si ₆ O ₁₈)
	Ca ₂ MgSi ₂ O ₇
	Ca _{0.34} Sr _{2.66} (Al ₂ O ₆)
	Fe ₃ O ₄

Tabla 3.3. Fases mineralógicas determinadas por DRX presentes en las escorias.

La escoria M2 presenta fases mineralógicas compuestas por óxidos de magnesio y manganeso y tiene en común con M1 que ambas presentan fases compuestas por fosfatos. A1, C1 y N1 tienen fases cristalinas formadas por silicatos, con la diferencia de que A1 y N1 tienen calcio también, mientras que C1 no lo tiene y presenta además una fase mineralógica que se atribuye a un óxido de Fe y Mg. Por FRX sólo se obtiene información sobre la composición porcentual de los elementos mayoritarios, por DRX se puede saber en qué forma se encuentran esos elementos.

3.3.2 Espectroscopía FT-IR

En la Figura 8.3 se muestran los espectros de FT-IR obtenidos de las cinco escorias, así como la identificación de las bandas principales (Manrique *et al.*, 2015).

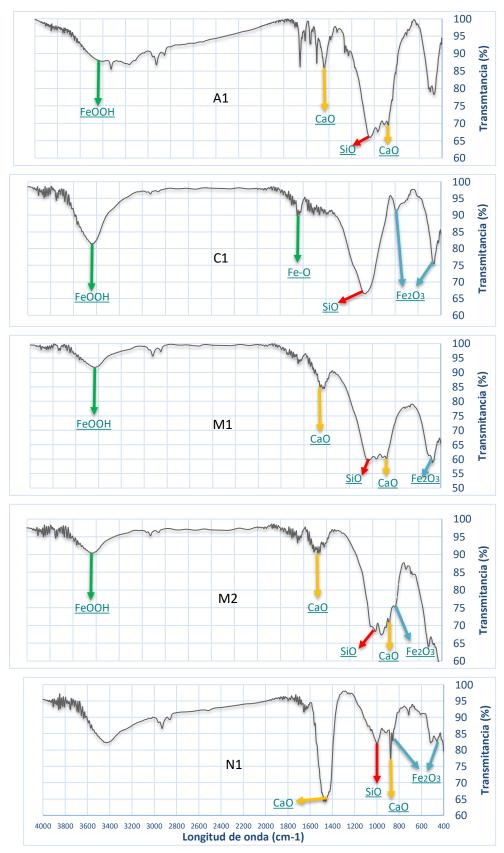


Figura 8.3. Espectro FT-IR de las escorias A1, C1, M1, M2 y N1.

Las bandas que en la Figura 8.3 se marcan con una flecha verde están presentes en todas las escorias en aproximadamente 3400 cm⁻¹, esta banda se puede atribuir a los enlaces OH de los oxihidróxidos unidos al hierro (Vibración: M-OH) (Lee *et al.*, 2018, Ghanbariasad *et al.* 2019). En la escoria C1, la principal banda es la que se observa en 1060 cm⁻¹, que al igual que la de 790 cm⁻¹, se atribuyen a las vibraciones de elongación del enlace Si-O de los óxidos de silicio, son bandas muy intensas y esto coincide con el alto contenido de SiO₂ reportado por FRX; finalmente, las bandas de intensidad media de 780 y 1650 cm⁻¹ se atribuyen a las vibraciones entre los enlaces Fe-O y la banda en 480 cm⁻¹ se atribuye a la vibración de elongación del Fe-OH de los oxihidróxidos de hierro (Manrique *et al.*, 2015). También la escoria C1 es la que presenta la banda en aproximadamente 3400 cm⁻¹ (enlaces OH de los oxihidróxidos de hierro) con mayor intensidad, lo que podría suponer una mayor concentración de grupos OH en el material.

Las escorias A1, M1, M2 y C1 presentan una banda intensa cerca de 1 060 cm⁻¹ característica del SiO₂, N1 también presenta esta banda, pero con intensidad media. A1, M1, M2 y N1 tienen dos bandas de intensidad media a fuerte en 1450 y 2900 cm⁻¹ atribuidas a la vibración del enlace Ca-O del CaO. Las intensidades de las bandas detectadas en los espectros de FT-IR concuerdan con los contenidos relativos de calcio, hierro y silicio determinado por FRX y DRX.

3.4 Métodos de análisis de los contaminantes

3.4.1 Determinación electroquímica de As(III) por PDP

Se realizó una búsqueda bibliográfica para conocer las condiciones en que se han registrado lecturas y cuantificaciones de As(III), Myers y Osteryoung en 1973 reportaron que con HCl 1 F como electrolito soporte se pueden observar dos señales de reducción, una en aproximadamente -0.48 V vs Ag/AgCl, que

corresponde a la reducción de As³+ a As⁰ y la segunda en aproximadamente -0.88 V vs Ag/AgCl, que corresponde a la reducción de As⁰ a As³-, también reportan una señal aguda en -0.6 V vs Ag/AgCl (Figura 9.3), éste es un máximo polarográfico que desaparece a concentraciones de arsénico menores a 0.3 mg/L. Dado que la curva de calibración se trazó desde 1 hasta 10 mg/L, se observan las 2 señales y el pico correspondiente al máximo polarográfico.

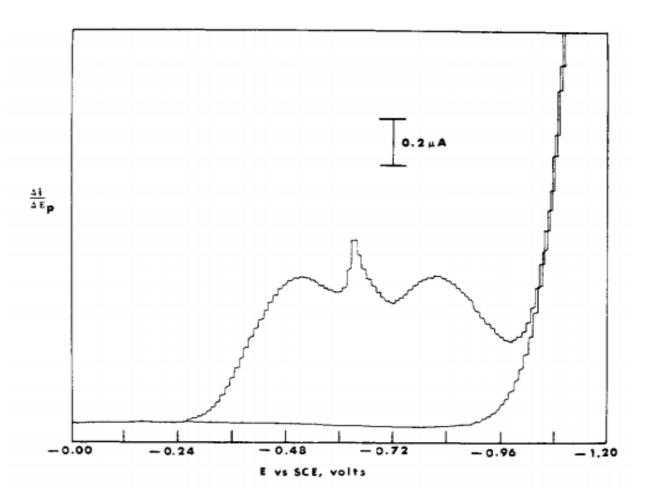


Figura 9.3. Polarograma de As(III) reportado por Myers y Osteryoung en 1973.

Los polarogramas que se obtuvieron con las condiciones descritas en la metodología se muestran en la Figura 10.3, y en la Figura 11.3 se presenta la curva de calibración obtenida.

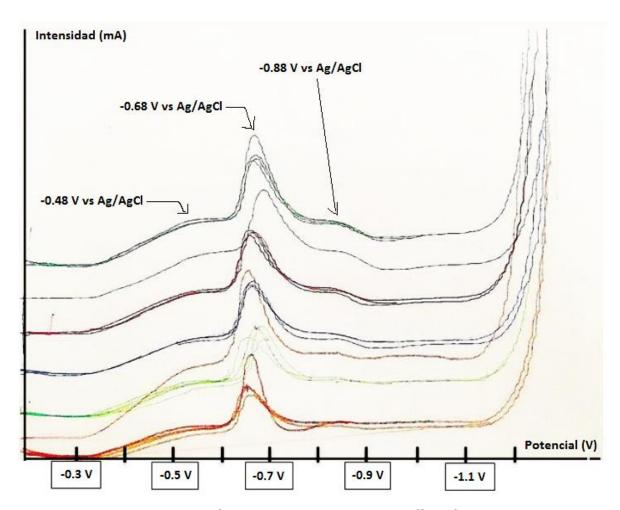


Figura 10.3. Determinación de As(III) por polarografía diferencial de pulsos en las siguientes condiciones: potencial inicial: -0.2 V, velocidad de barrido: 10 mV/s, intervalo: 1.5 V, amplitud de pulso: 50 mV y velocidad de goteo: 1 s.

Al comparar las Figuras 9.3 y 10.3 se observa que la señal obtenida es muy similar a la reportada por Myers y Osteryoung en forma y en los valores de potencial en los que se encuentran las señales. Una vez identificada la señal y establecidas las condiciones de trabajo, se trazó la curva de calibración de 0.5 a 10 mg/L que se muestra en la Figura 11.3.

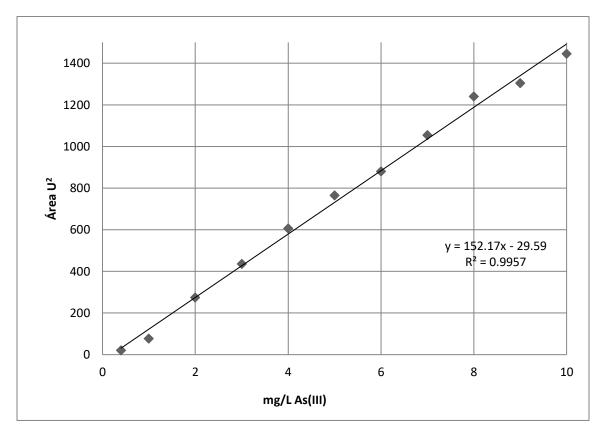


Figura 11.3. Curva de calibración para determinación de As(III) por PDP utilizando los datos de área bajo la curva. Condiciones de trabajo: potencial inicial: -0.2 V, velocidad de barrido: 10 mV/s, intervalo: 1.5 V, amplitud de pulso: 50 mV y velocidad de goteo: 1 s.

En la Figura 11.3 se presenta la curva de calibración obtenida para cuantificar As(III) por PDP. Se muestra la ecuación de la recta con el coeficiente de regresión lineal: R²=0.995 7. En el intervalo de 0.5 a 10 mg/L el área bajo la curva de la señal es proporcional a la concentración del As(III).

Finalmente, es importante conocer la especie química en la que se puede encontrar al As(III) en disolución en función del pH del medio. En la Figura 12.3 se muestra el diagrama de distribución de especies de este metaloide. Por debajo de pH≈9.2 el arsénico se encuentra principalmente como H₃AsO_{3.} Esta es la especie que se encuentra en el medio de reacción ya que el electrolito utilizado fue HCl 1 M.

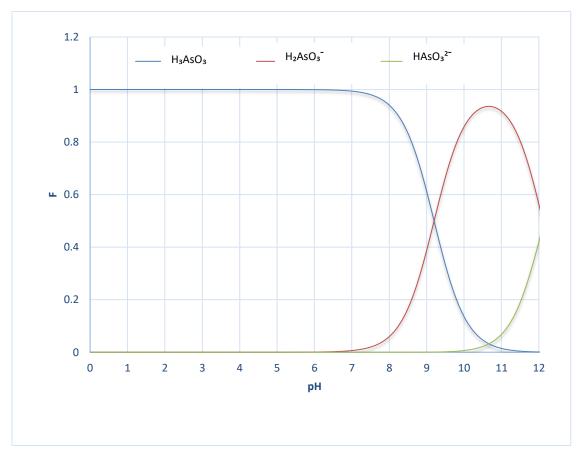


Figura 12.3. Diagrama de distribución de especies de As(III) en función del pH.

3.4.2 Determinación electroquímica de As(V) por PDP

El As(V) es una especie no electroactiva, por lo que no puede ser cuantificada por PDP sin una previa reducción a As(III).La reducción se realizó con distintos agentes reductores en distintas condiciones como medio ácido, presencia o ausencia de KI como catalizador, tiempo de reacción y temperatura. Se comparó la lectura post-reducción con un estándar de As(III) de similar concentración. En la Tabla 4.3 se presenta un resumen de los reductores y condiciones usadas y el resultado obtenido:

Reductor	Temperat	ura (°C)	-	Tiempo (ho	ras)	% de reducción
	Ambiente	70	1	5	24	
Sulfito de	X		X			0
sodio	X				X	0
		Х	Χ			0
		Χ		X		0
Sulfato de	X		X			0
hidracina	X				X	0
		X	X			0
		X		X		0
Ácido	X		Х			0
ascórbico	X				X	<mark>≈100</mark>
		X	X			<mark>21</mark>
		X		X		<mark>≈100</mark>
Metabisulfito	X		Χ			0
de sodio	X				X	<mark>≈100</mark>
		X	X			<mark>35</mark>
		X		X		<mark>≈100</mark>

Tabla 4.3. Porcentaje de reducción de As(V) a As(III) en función de los reactivos y condiciones utilizados

De los 4 reductores utilizados el sulfito de sodio y el sulfato de hidracina no lograron reducir al As(V) a As(III), incluso con KI como catalizador. Aunque ambas son reacciones espontáneas, la diferencia de potencial entre sulfito y As(V) es muy poca, ya que tienen valores de E° muy cercanos y puede ser el motivo por el que la reacción no sea tan cuantitativa.

El ácido ascórbico y el metabisulfito de sodio sí funcionaron siempre y cuando hubiera KI presente catalizando la reacción. A temperatura ambiente ambos reactivos requieren 24 horas para reducir completamente el As(V), o se puede

acelerar la reacción a 5 horas, siempre y cuando se caliente a 50 °C el medio de reacción. Usando el metabisulfito de sodio se obtuvieron porcentajes mayores de reducción cuando se trabajó a 50 °C por 1 hora que trabajando a temperatura ambiente, razón por la cual se decidió usar este reductor en presencia de KI como catalizador y en medio ácido impuesto por HCI por 5 horas para asegurar la reducción completa.

Con el fin de conocer el tiempo en el que la reducción de As(V) se llevó a cabo, se determinó la cantidad de As(III) presente en el medio de reacción a distintos tiempos y distintas temperaturas (temperatura ambiente, 50 y 70 °C), usando metabisulfito de sodio (MBS) en presencia de KI como catalizador y medio ácido. Los resultados se muestran en la Figura 13.3:

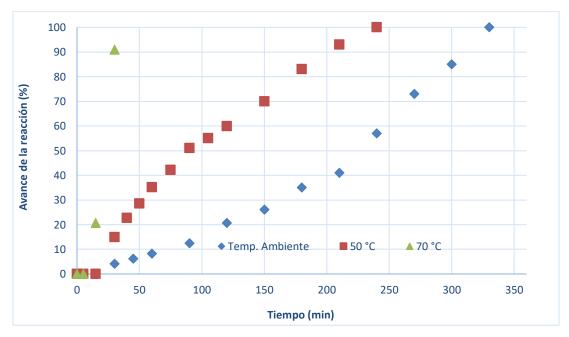


Figura 13.3. Cinética de reducción de As(V) a As(III) en función de la temperatura (temperatura ambiente, 50 y 70 °C) usando MBS, KI y medio ácido.

En la Figura 13.3 se observa que, si la temperatura pasa de temperatura ambiente a 70 °C, el tiempo necesario para que ocurra la reducción de manera completa disminuye de 330 minutos (5.5 horas) a 30 minutos. Por esta razón se decidió

trabajar a 70 °C durante 5 horas en las reducciones posteriores a los experimentos de sorción de As(V).

Después de optimizar la reducción de As(V) a As(III), se redujo una alícuota de 10 mL de As(V) y de ésta se tomaron cantidades necesarias para trazar una curva de calibración de 0 a 10 mg/L para verificar que exista linealidad entre la concentración de As(III) generado y el área bajo la curva de las señales obtenidas. La curva de calibración obtenida se muestra en la Figura 14.3:

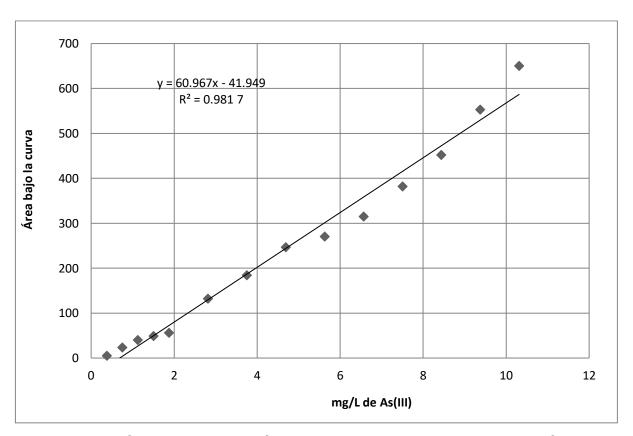


Figura 14.3. Curva de calibración para As(III) generado en la reducción de As(V) con MBS, KI, medio ácido a 70 °C por 4 h.

En la Figura 14.3 se observa que el valor del coeficiente de regresión lineal es R²=0.981 7, es decir, que en el intervalo de 0 a 10 mg/L el área bajo la curva de la señal es proporcional a la concentración del As(V).

Al igual que con el As(III), es importante conocer la especie química en la que podemos encontrar al As(V) en disolución en función del pH del medio. En la Figura 15.3 se muestra el diagrama de distribución de especies de este metaloide. Por debajo de pH≈2.1 el arsénico se encuentra principalmente como H₃AsO₄. Esta es la especie que se encuentra en el medio de reacción ya que el electrolito utilizado fue HCl 1 M.

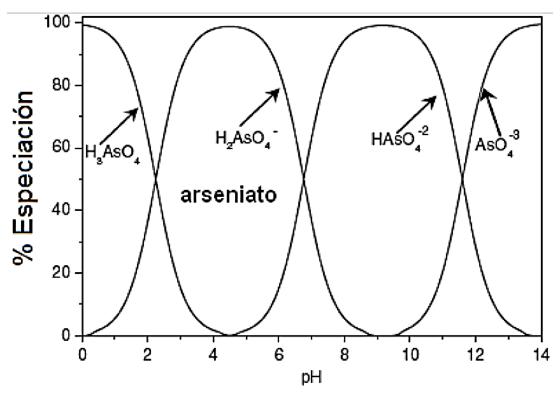


Figura 15.3. Diagrama de distribución de especies de As(V) en función del pH.

3.4.3 Determinación electroquímica de colorantes (NET, RM y AM)

Se estudió la respuesta electroquímica por PDP de los tres colorantes en distintos electrolitos y se obtuvieron excelentes resultados en KNO₃ 0.1 M para todos ellos. Se determinaron las condiciones de trabajo que se muestran en la Tabla 5.3 como las mejores para obtener la señal de cada colorante limpia y clara:

Colorante	Potencial inicial (V) vs Ag/AgCl	Velocidad de barrido (mV/s)	Intervalo (V)	Amplitud de pulso (mV)	Tiempo de goteo (s)
NET	-0.20	10	1.5	50	1
RM	-0.15	10	1.5	50	1
AM	-0.15	10	1.5	50	1

Tabla 5.3. Condiciones de trabajo de la PDP en la identificación de NET, RM y AM.

Estos tres colorantes presentan propiedades ácido-base, la estructura y el color que presentan está relacionado con el pH del medio, por ello se evaluó si las propiedades electroquímicas también cambian con el pH y en las Figuras 16.3, 18.3 y 20.3 se muestran los resultados.

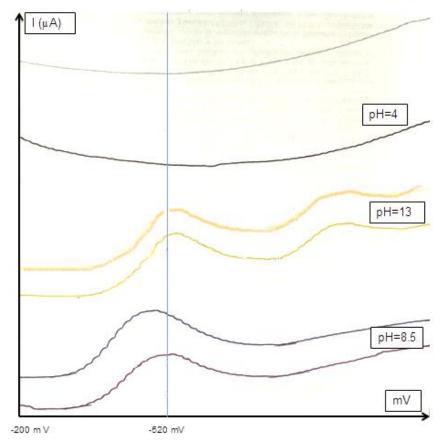


Figura 16.3. PDP1 del NET en función del pH. Potencial inicial -0.2V vs Ag/AgCl, velocidad de barrido 10 mV/s, intervalo 1.5 V, amplitud de pulso 50 mV, tiempo de goteo 1 s.

En la Figura 16.3 se muestran los polarogramas obtenidos para 3 muestras de NET de la misma concentración. Cada muestra se analizó por duplicado y se muestran los duplicados. El primer valor de pKa del NET es 6.2, en pH menores a este valor el color de la disolución es rojo-naranja y no se detecta actividad electroquímica del NET (líneas negra y gris), entre el primer (6.2) y el segundo valor de pKa (11.6) el color es azul-morado y se observa una señal en pH=8.5 (líneas moradas), en valores de pH superiores a 11.6 (segundo valor de pKa) el color es rojo intenso y se pueden ver 2 señales (líneas amarillas). El valor de pH en el que se decidió trabajar es 8.5, debido a que la mayoría de las escorias impone valores cercanos a este pH cuando se mezcla con el NET. Una vez que se han establecido las condiciones de trabajo (incluido el pH), se trazó una curva de calibración para asegurar linealidad en un cierto intervalo de concentraciones, los resultados se muestran en la Figura 17.3:

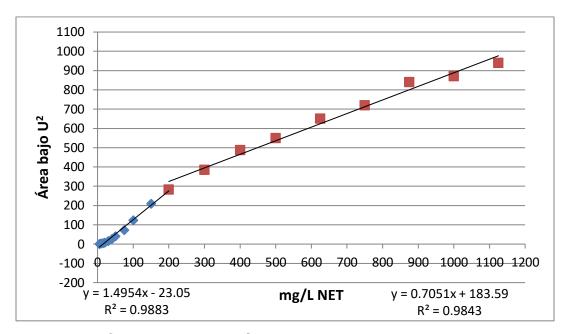


Figura 17.3. Curva de calibración obtenida para NET a pH=8.5. Potencial inicial -0.2 V vs Ag/AgCl, velocidad de barrido 10 mV/s, intervalo 1.5 V, amplitud de pulso 50 mV, tiempo de goteo 1 s.

Existen dos pendientes distintas, sin embargo, se demuestra la linealidad de la señal respecto a la concentración de NET, siempre y cuando se utilice la pendiente correspondiente a la concentración que se quiere determinar.

El análisis electroquímico del colorante RM en función de pH arrojó los resultados que se muestran en la Figura 18.3:

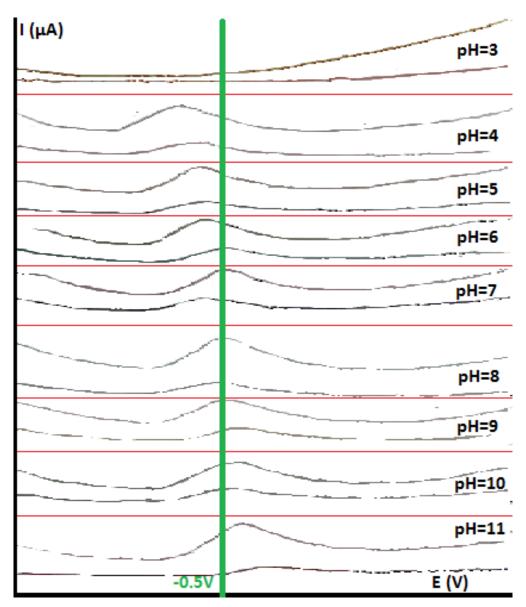


Figura 18.3. PDP2 del RM en función del pH. Potencial inicial -0.15V vs Ag/AgCl, velocidad de barrido 10 mV/s, intervalo 1.5 V, amplitud de pulso 50 mV, tiempo de goteo 1 s.

En la Figura 18.3 se presentan los polarogramas obtenidos a dos distintas sensibilidades de una misma concentración del colorante RM en función del pH en valores desde 3 hasta 11. La señal obtenida para cada valor de pH permanece constante en tamaño en un intervalo de 4 a 11, sin embargo, a pH = 3 la señal desaparece. La señal se observa en aproximadamente -0.5 V, la posición de la señal es constante, el desfase que se observa es debido al desplazamiento del graficador. Una vez que se ha demostrado que la señal del RM por polarografía es independiente del pH entre 4 y 11, se hizo una curva de calibración para corroborar que la señal es proporcional a la concentración del colorante y se muestra en la Figura 19.3:

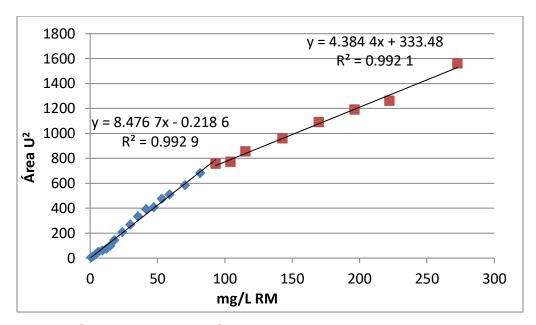


Figura 19.3. Curva de calibración obtenida para RM. Potencial inicial -0.15 V vs Ag/AgCl, velocidad de barrido 10 mV/s, intervalo 1.5 V, amplitud de pulso 50 mV, tiempo de goteo 1 s.

La señal observada en aproximadamente -500 mV es proporcional a la concentración del colorante, sin embargo, se nota un cambio de pendiente en aproximadamente 100 mg/L. Debido a esto se realizó la cuantificación de la concentración de RM con la curva de calibración que corresponde. Para concentraciones mayores a 300 mg/L la señal se deforma y se pierde linealidad

(razón por la que ya no se presentan esos resultados en la Figura 19.3), esto es debido a las propiedades surfactantes del colorante.

Finalmente, el anaranjado de metilo tiene un intervalo de vire de 3.1 a 4.4 con un vire de naranja a amarillo, sus propiedades electroquímicas en función de pH se muestran en la Figura 20.3:

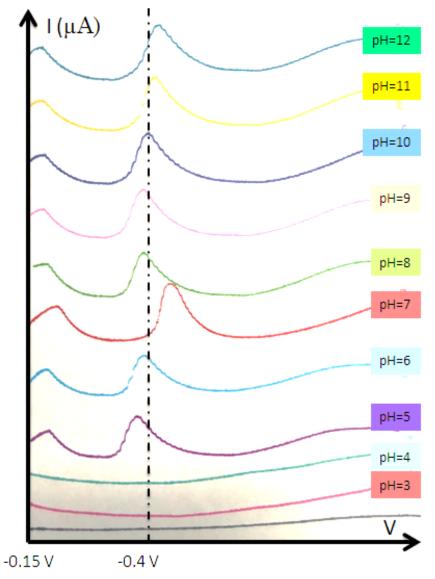


Figura 20.3. PDP3 del AM en función del pH. Potencial inicial -0.15 V vs Ag/AgCl, velocidad de barrido 10 mV/s, intervalo 1.5 V, amplitud de pulso 50 mV, tiempo de goteo 1 s.

La señal en aproximadamente -0.4 V vs Ag/AgCl, es constante desde pH = 5 hasta 12, sin embargo, a pH < 4 la señal desaparece. Una vez que se ha demostrado que la señal del AM por polarografía es independiente del pH de 5 a 12, se hizo la curva de calibración que se muestra en la Figura 21.3:

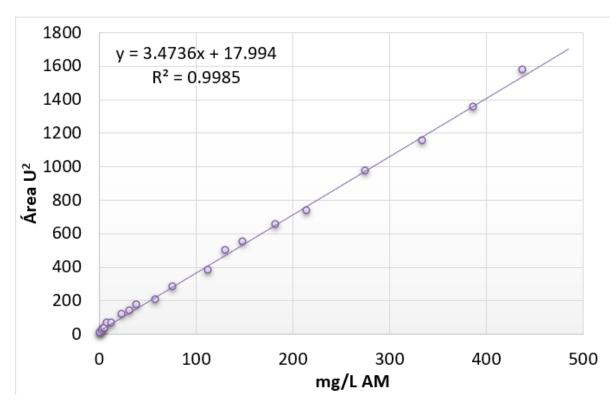


Figura 21.3. Curva de calibración obtenida para AM. Potencial inicial -0.15 V vs Ag/AgCl, velocidad de barrido 10 mV/s, intervalo 1.5 V, amplitud de pulso 50 mV, tiempo de goteo 1 s.

Se puede observar que la señal observada en aproximadamente -0.4 V vs Ag/AgCl es proporcional a la concentración del colorante, por lo tanto, es correcto cuantificar la concentración de anaranjado de metilo con la curva de calibración.

3.5.1 Cinética de adsorción de NET, RM y AM con escoria

Con la finalidad de escalar correctamente el diseño de experimentos, se realizaron las isotermas para conocer el tiempo necesario para alcanzar el equilibrio clon distintas concentraciones de colorante si se mantiene constante la cantidad de escoria (1 g). Se trabajó únicamente con la escoria M1 a distintas concentraciones y tiempos, como se muestra en la Tabla 6.3:

Colorante	Concentraciones (mg/L)	Tiempos de agitación (h)
NET	100, 300, 500 y 750	0.25, 0.5, 1, 2, 3 y 17
RM	100, 300 y 500	0.25, 0.5, 1, 2, 3 y 17
AM	100, 300 y 500	0.25, 0.5, 1, 2, 3 y 17

Tabla 6.3. Condiciones de concentración y tiempos de agitación de los estudios cinéticos.

En la Tabla 7.3 se resumen los resultados obtenidos en el estudio de la sorción de cuatro distintas concentraciones de NET con la escoria M1 durante siete tiempos distintos de agitación y en la Figura 22.3 se muestra la tendencia de los resultados.

NET	% Remoción			
Tiempo (h)	750 mg/L	500 mg/L	300 mg/L	100 mg/L
0	0	0	0	0
0.25	0	0	18	51.5
0.5	0	0	26	43
1	0	0	34	52
2	0	0	40.25	33
3	0	0	42.64	38
17	0	51	33	45

Tabla 7.3. Determinación del % de remoción vs concentración inicial de NET y tiempo de agitación.

En la Figura 22.3 se observa en azul el % de remoción a distintos tiempos cuando la concentración inicial del NET es 750 mg/L. A esta concentración no se observa sorción alguna, incluso después de 17 horas agitando. La razón puede ser que al estar tan concentrado el colorante, forma algún tipo de agregado que impide unirse

a la escoria. Para las concentraciones iniciales de 100 y 300 mg/L (morado y verde respectivamente), los % de remoción más elevados que se determinaron fueron 52 y 42 %, respectivamente, y en ambos casos se observan desorciones si el tiempo de agitación aumenta. Para 500 mg/L (columnas rojas) hay un importante % de remoción del colorante del 51 %. Estos resultados se consideraron para elegir las condiciones a utilizar en el diseño de experimentos.

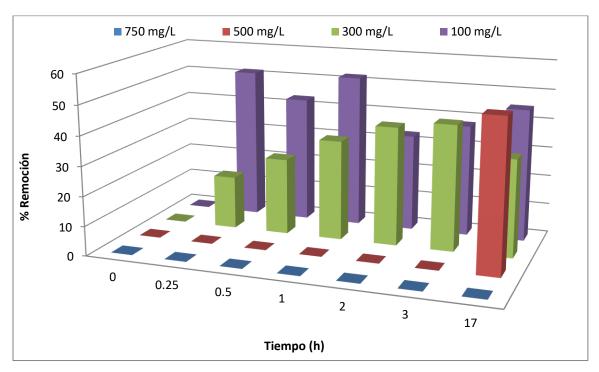


Figura 22.3. Tendencia del % de remoción vs concentración inicial de NET y tiempo de agitación.

Finalmente, en la Figura 23.3 se muestra el antes y después de la muestra con mayor % de remoción (100 mg/L de NET en agitación por 1 h con 1 g de la escoria M1).



Figura 23.3. Resultados de la muestra cuya concentración inicial de NET fue 100 mg/L antes y después de ser tratada con 1 g de escoria M1 por 1 hora (Remoción 52 %).

En la Tabla 8.3 se resumen los resultados obtenidos en el estudio de la sorción de tres distintas concentraciones de RM por la escoria M1 durante siete tiempos distintos de agitación y en la Figura 24.3 se muestra la tendencia de los resultados.

RM	% Remoción			
Tiempo (h)	500 mg/L	300 mg/L	100 mg/L	
0	0	0	0	
0.25	0	0	0	
0.5	0	0	0	
1	0	0	0	
2	0	0	0	
3	0	0	0	
17	11	8.5	20	

Tabla 8.3. Determinación del % de remoción vs concentración inicial de RM y tiempo de agitación.

En la Figura 24.3 se observa que el % de remoción a cualquier concentración es cero básicamente a cualquier tiempo de agitación, excepto después de 17 horas. Este tiempo es poco práctico en una aplicación real de aguas contaminadas. En la Figura 25.3 se muestra el antes y después de la muestra con mejor % de remoción (20 %, 100 mg/L iniciales de colorante RM después de agitar por 17 h) y visualmente tampoco se aprecia que disminuya la coloración: Por estas razones se concluyó que

el colorante RM no es afín a las escorias metalúrgicas y no se continuó trabajando con este colorante.

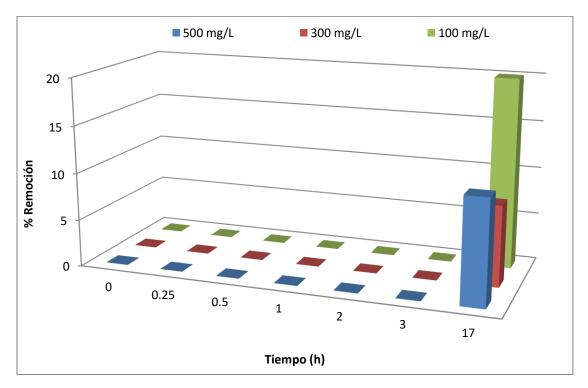


Figura 24.3. Tendencia del % de remoción vs concentración inicial de RM y tiempo de agitación.



Figura 25.3. Resultados de la muestra cuya concentración inicial de RM fue 100 mg/L antes y después de ser tratada con 1 g de escoria M1 por 17 horas (Remoción 20 %).

En la Tabla 9.3 se resumen los resultados obtenidos en el estudio de la sorción de tres distintas concentraciones de AM por la escoria M1 durante siete tiempos distintos de agitación y en la Figura 30 se muestra la tendencia de los resultados.

AM	% Remoción		
Tiempo (h)	500 mg/L	300 mg/L	100 mg/L
0	0	0	0
0.25	0	0	0
0.5	0	0	0
1	0	0	0
2	12.5	13	10
3	57	58	36
17	66.5	54	42

Tabla 9.3. Determinación del % de remoción vs concentración inicial de AM y tiempo de agitación.

En la Figura 26.3 se observa que el % de remoción comienza a ser significativo después de 2 horas y de manera general aumenta si aumenta la concentración inicial de colorante. Obteniendo entonces el % de remoción más alto en la muestra cuya concentración inicial fue de 500 mg/L que se trató con 1 g de la escoria M1 durante 17 horas con 66.5 %, sin embargo, después de 3 horas de agitación el % de remoción es de 60 %, que si bien es menor, no es una diferencia significativa que justifique aumentar 14 horas el tiempo de contacto. Por lo que el tiempo óptimo para alcanzar un porcentaje de remoción importante parece ser de 3 horas. Finalmente, en la Figura 27.3 se muestra el antes y después de la muestra con mayor remoción de colorante.

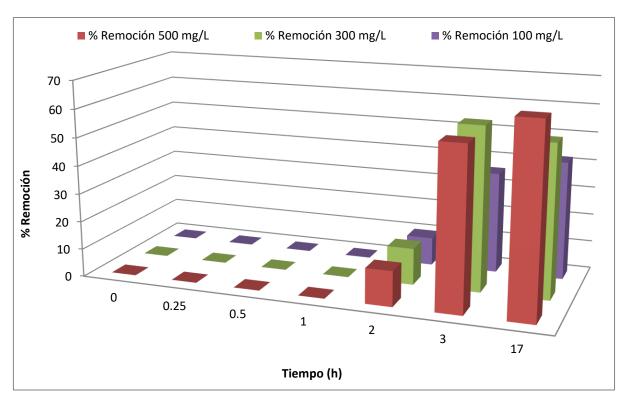


Figura 26.3. Tendencia del % de remoción vs concentración inicial de AM y tiempo de agitación.



Figura 27.3. Resultados de la muestra cuya concentración inicial de AM fue 500 mg/L antes y después de ser tratada con 1 g de escoria M1 por 17 horas (Remoción 66.5 %).

Con base en los resultados obtenidos se determinó trabajar únicamente con dos colorantes: AM y NET, el RM presenta bajos porcentajes de remoción aún después de 17 horas de contacto con las escorias. Los principales mecanismos de fijación de colorantes con diversos adsorbentes son interacción electrostática, intercambio iónico adsorción física y complejación química como se muestra en la Figura 28.3.

Para los colorantes que se usan en este trabajo se puede descartar en su mayoría la atracción electrostática, ya que la carga superficial de la escoria es negativa a los pH's que impone el mismo material (pH>9) y los colorantes RM, Am y NET son colorantes aniónicos. Si bien la carga superficial determinada experimentalmente no es la carga de absolutamente todas las partículas, si lo es de la mayor parte del material, por lo tanto, no se descarta atracción electrostática pero no puede ser el mecanismo principal.

El intercambio iónico ocurrirá con grupos funcionales presentes en las escorias con cargas positivas como NO_3^- , $CO_3^{2^-}$, etc, estos grupos funcionales podrían ser intercambiados por los SO_3^- de los colorantes, lo que explicaría por que el colorante RM que no tiene grupos SO_3^- no se retiene en la escoria.

La complejación química ocurre derivada de la afinidad del Fe2+ con los grupos SO3-, esto hace plantear la hipótesis de que las escorias con elevados contenidos de hierro sean materiales ideales para remover colorantes con grupos SO3- y de nuevo sostiene la teoría de que la ausencia de este grupo SO3- es la principal razón por la que no se remueve el RM.

A pesar de la poca afinidad del RM con la escoria metalúrgica se logra remover un poco de colorante y eso se puede atribuir a la adsorción física, la interacción entre el colorante y el material por el simple hecho de ser un material poroso, sin embargo, no es este el mecanismo principal de remoción.

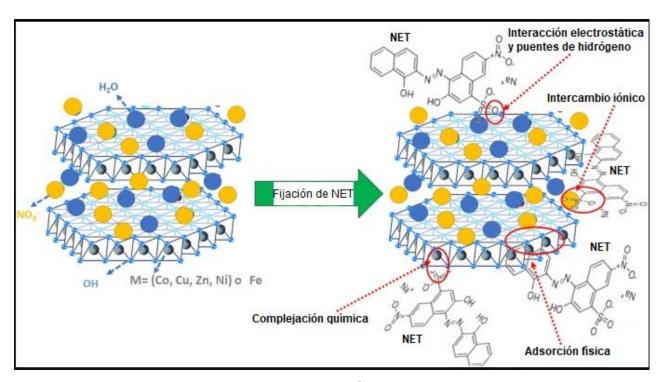


Figura 28.3. Distintos mecanismo de sorción entre NET y materiales que contienen cationes metálicos divalentes (Zubair *et al.*, 2021)

3.5.2 Optimización del proceso de remoción de contaminantes

Se trabajó con las 5 escorias y cuatro contaminantes; As(III), As(V), NET y AM, el RM no se utilizó debido a los bajos porcentajes de remoción observados en la sección anterior. Se planteó un diseño de experimentos 2^k para cada escoria. Este diseño contempla distintas variables únicamente a 2 niveles, uno alto y uno bajo. Las variables con las que se trabajaron fueron cantidad de escoria, concentración inicial de contaminante y tiempo de agitación (Tabla 10.3) y los valores de cada nivel se eligieron con base en los experimentos descritos en la sección anterior:

Contaminante	Variable	Valor bajo	Valor alto
As(III)	Cantidad de escoria	50 mg	250 mg
	Concentración de As(III)	3 mg/L	10 mg/L
	Tiempo de agitación	15 min	60 min
As(V)	Cantidad de escoria	50 mg	250 mg
	Concentración de As(V)	3 mg/L	10 mg/L
	Tiempo de agitación	15 min	60 min
NET	Cantidad de escoria	500 mg	2 g
	Concentración de NET	100 mg/L	500 mg/L
	Tiempo de agitación	1 h	10 h
AM	Cantidad de escoria	100 mg	500 g
	Concentración de AM	100 mg/L	500 mg/L
	Tiempo de agitación	1 h	5 h

Tabla 10.3. Valores alto y bajo en el diseño de experimentos 2^k para cada escoria y contaminante.

Para minimizar errores sistemáticos se trabajaron las muestras de manera aleatoria y los resultados se trataron estadísticamente. En las Figuras de la 29.3.3 a la 32.3 se puede observar cómo influyen los factores en el proceso de sorción de As(III), As(V), NET y AM; respectivamente.

En la Figura 29.3 se presenta el gráfico de la tendencia del % de remoción en función de la cantidad de escoria y de la concentración inicial de As(III) a 60 minutos con la escoria C1. La deseabilidad representa las condiciones óptimas para alcanzar el mayor porcentaje de remoción de contaminante y este porcentaje de remoción aumenta si aumenta la cantidad de escoria y la concentración inicial de As(III).

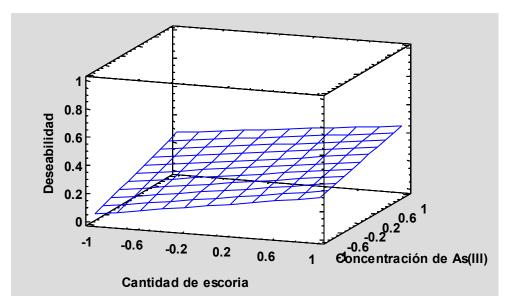


Figura 29.3. Gráfico de deseabilidad vs cantidad de escoria y Concentración de As(III), producto del diseño de experimentos 2^k.

En la Figura 30.3 se presenta un resumen de como afectan las cuatro distintas variables a la eliminación del As(III). A mayor tiempo de agitación mayor porcentaje de remoción y la escoria que mejor remueve As(III) es C1.

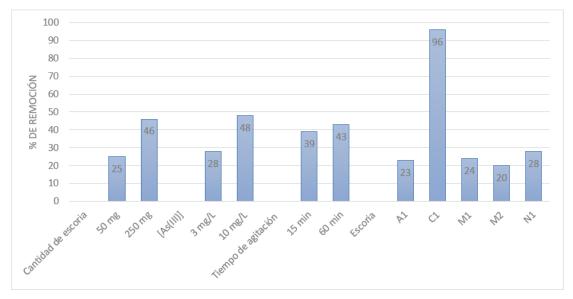


Figura 30.3. Influencia de la cantidad de escoria, concentración inicial de contaminante, tiempo de agitación y escoria sobre el % de remoción de As(III).

La variable más importante es el tipo de escoria, es decir, la escoria C1 elimina el 96 % de As(III), mientras que las otras cuatro sólo remueven entre 20 y 28 %. El tiempo de agitación influye, pero la diferencia entre los porcentajes de remoción es solamente del 39 al 43 % entre 15 y 60 minutos. En conclusión, el porcentaje de remoción aumenta si la cantidad de escoria, concentración inicial de arsénico y el tiempo de agitación aumentan. Del análisis estadístico se obtienen las mejores condiciones de sorción de As (III) y se muestran en la Tabla 11.3:

Factor	Valor óptimo
Cantidad de escoria	250 mg
Concentración de As(III)	10 mg/L
Tiempo de agitación	60 min
Escoria	C1
% de remoción	96

Tabla 11.3. Mejores condiciones para maximizar el porcentaje de remoción de As(III).

La escoria C1 es el material con el % de remoción de As(III) más alto, por DRX se determinó que esta escoria tiene óxidos de hierro y magnesio en su estructura, existen trabajos reportados que demuestran que los contaminantes que están en forma aniónica son afines a los óxidos de hierro y magnesio (Mercado-Borrayo *et al*, 2008). También se ha demostrado que el As(III) se puede fijar fácilmente a los oxihidróxidos de hierro, los cuales se forman cuando los óxidos de hierro están en disolución acuosa (Manning y Goldberg, 1997, Guo *et al.*, 2007, Rahman y Yanful, 2010, Zhang *et al.*, 2014, Qi y Pichler, 2014, Fu-Shen y Hideaki, 2005). Estos materiales que contienen oxihidróxidos imponen un pH cercano a 9 y presentan carga superficial negativa (Farrell y Chaudhary, 2013), al igual que las escorias utilizadas en este trabajo. La reacción que se propone para la fijación de As(III) al Fe es la siguiente (Haque *et al.*, 2008):

$$R - Fe - OH + H_3AsO_3 \leftrightarrow FeH_2AsO_3 + H_2O$$

De acuerdo con los resultados de DRX, la escoria N1 también tiene una fase correspondiente a un óxido de hierro, sin embargo, esta escoria, al igual que la escoria A1, tienen principalmente calcio. En la literatura está descrito que cuando la remoción de As(III) ocurre vía formación de complejos con oxihidróxidos de hierro, los fosfatos y el calcio afectan el porcentaje de fijación del arsénico, ya que compiten con éste por los sitios activos del material (Xu *et al.*, 2013). Esto podría justificar los bajos rendimientos del resto de las escorias ya que, por su parte, las escorias M1 y M2 tienen altos contenidos de fosfato y de calcio.

En la Figura 31.3 se presenta el gráfico de la deseabilidad en función de la cantidad de escoria y de la concentración inicial de As(V) a 60 minutos con la escoria C1. El porcentaje de remoción aumenta si aumenta la cantidad de escoria y la concentración inicial de As(V).

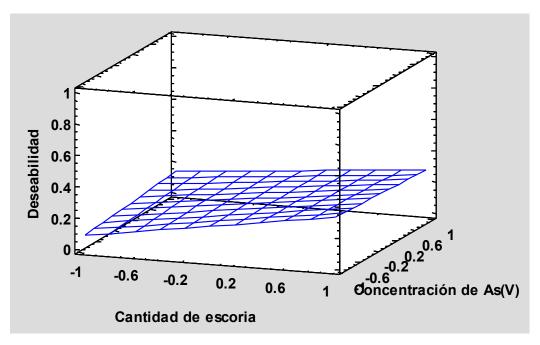


Figura 31.3. Gráfico de deseabilidad vs cantidad de escoria y Concentración de As(V), producto del diseño de experimentos 2^k.

En la Figura 32.3 se presenta un resumen de cómo afectan las cuatro distintas variables a la eliminación del As(V). A mayor tiempo de agitación mayor porcentaje de remoción y la escoria que mejor remueve As(V) es C1.

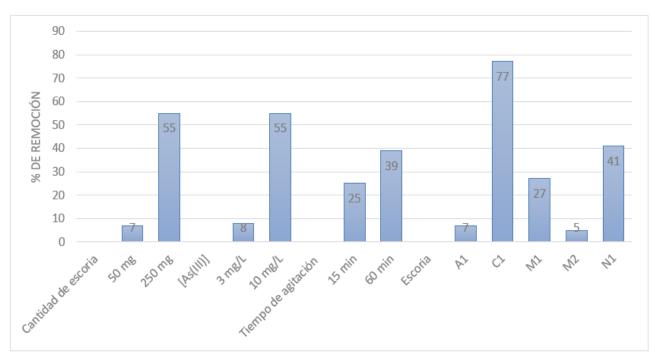


Figura 32.3.4 Influencia de la cantidad de escoria, concentración inicial de contaminante, tiempo de agitación y escoria sobre el % de remoción de As(V).

En la Figura 32.3 se observa que la escoria C1 es la escoria con mayor % de remoción de As(V) con 77 %, seguida de la N1 con 41 %, ambas escorias son los materiales que por DRX mostraron cantidades importantes de Fe. La afinidad del As(V) hacia ambas escorias se justifica justamente por el contenido de hierro con la siguiente reacción propuesta de complejación (Haque *et al.*, 2008):

$$R - Fe - OH + H_2AsO_4^- \leftrightarrow FeHAsO_4^- + H_2O$$

Cuando se aumenta la cantidad de escoria de 50 a 250 mg, el % de remoción aumenta de manera considerable de 7 a 55 %, al igual que cuando se aumenta la concentración inicial de contaminante de 3 a 10 mg/L. El tiempo de agitación

también afecta positivamente al porcentaje de remoción, aunque en menor proporción. Del análisis estadístico se obtienen las mejores condiciones de sorción de As(V) y se muestran en la Tabla 12.3:

Factor	Valor óptimo
Cantidad de escoria	250 mg
Concentración de As (III)	10 mg/L
Tiempo de agitación	60 min
Escoria	C1
% de remoción	77

Tabla 12.3. Mejores condiciones para maximizar el porcentaje de remoción de As(V).

En las Figuras 33.3 y 34.3 se presenta el gráfico de la deseabilidad en función de la cantidad de escoria y de la concentración inicial de NET y AM respectivamente, a 60 minutos con la escoria C1. El porcentaje de remoción aumenta si aumenta la cantidad de escoria con ambos colorantes, sin embargo, para el NET, se remueve más colorante cuando hay menos cantidad inicial del mismo. Esto se explica ya que en cantidades muy elevadas de NET se forman agregados que hacen difícil la interacción con la superficie de la escoria. Por su parte, el AM presenta mayores porcentajes de remoción cuando las concentraciones iniciales de colorante son mayores, este comportamiento es frecuentemente observado cuando se trabaja con este colorante (Shanmugam *et al.*, 2019).

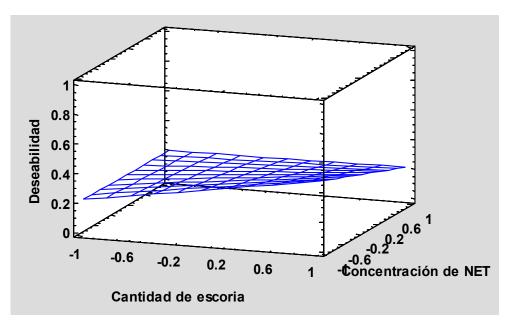


Figura 33.3. Gráfico de deseabilidad vs cantidad de escoria y Concentración de NET, producto del diseño de experimentos 2^k.

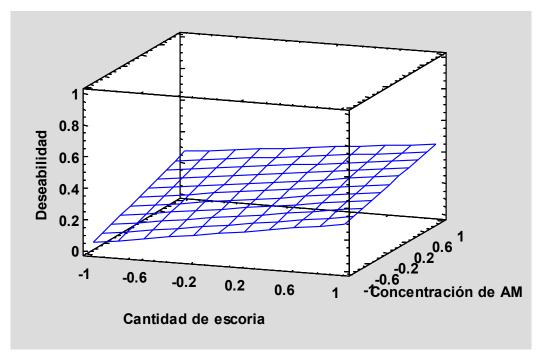


Figura 34.3. Gráfico de deseabilidad vs cantidad de escoria y Concentración de As(V), producto del diseño de experimentos 2^k.

En las Figuras 35.3 y 36.3 se presenta un resumen de cómo afectan las cuatro distintas variables a la eliminación de NET y AM respectivamente.

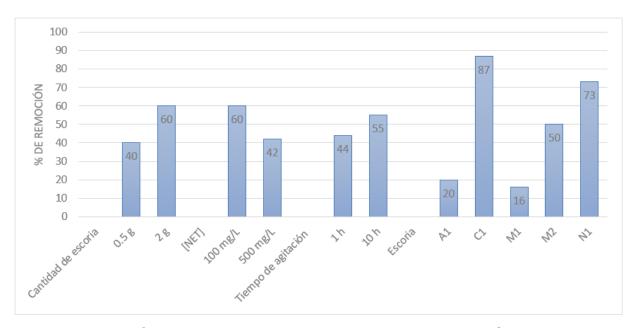


Figura 35.3. Influencia de la cantidad de escoria, concentración inicial de contaminante, tiempo de agitación y escoria sobre el % de remoción de NET.

El tiempo de agitación afectan positivamente al porcentaje de remoción cuando sus respectivos valores aumentan. Finalmente, se pueden ver las eficiencias de remoción de las 5 escorias, la escoria C1 es la que tiene mejor porcentaje de remoción con 87 %, seguida por N1 con el 72 %, es importante notar que la diferencia entre estos dos materiales ya no es tanta, y siguen siendo las escorias con mayor contenido de hierro.

Del análisis estadístico se obtienen las mejores condiciones de sorción de NET y se muestran en la Tabla 13.3:

Factor	Valor óptimo
Cantidad de escoria	2 g
Concentración de NET	100 mg/L
Tiempo de agitación	10 h
Escoria	C1
% remoción	87

Tabla 13.3. Mejores condiciones para maximizar el porcentaje de remoción de NET.

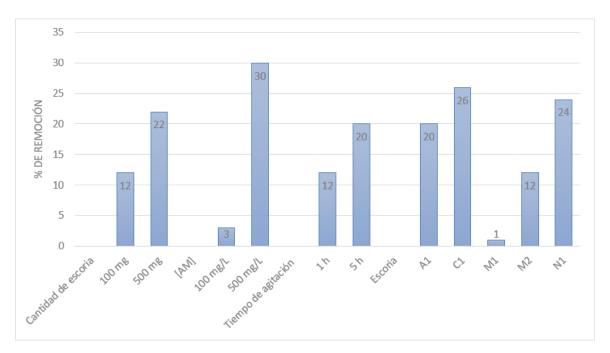


Figura 36.3. Influencia de la cantidad de escoria, concentración inicial de contaminante, tiempo de agitación y escoria sobre el % de remoción de AM.

El tiempo de agitación afectan positivamente al porcentaje de remoción cuando sus respectivos valores aumentan. Las dos escorias con mayores porcentajes de remoción son las que tienen mayor cantidad de hierro. Las sales de hierro son ampliamente usadas como mordente debido a la afinidad del Fe por los grupos - SO₃ (Zubair *et al.*, 2022, Nadeem *et al.*, 2017, y Jothi, 2008), lo que explica que estas sean las escorias con mayor porcentaje de fijación y también explica que colorantes como el RM, que carecen del grupo sulfato, no sean afines a las escorias.

En la Tabla 14.3 se muestran las mejores condiciones de sorción de AM obtenidas del análisis estadístico:

Factor	Valor óptimo
Cantidad de escoria	500 mg
Concentración de NET	500 mg/L
Tiempo de agitación	5 h
Escoria	C1
% de remoción	30

Tabla 14.3. Mejores condiciones para maximizar el porcentaje de remoción de AM.

Una vez conocidas las mejores condiciones para realizar las remociones de cada contaminante se hicieron estudios cinéticos para elucidar el mecanismo de remoción y así poder predecir y optimizar los resultados con distintos contaminantes.

3.5.3 Estudios cinéticos

En las Figuras de la 37.3 a la 40.3, se presenta la capacidad de adsorción (qt) en función del tiempo para diferentes concentraciones iniciales de As(III) y As(V), de 3 a 15 mg/L; NET de 25 a 100 mg/L y AM de 100 a 500 mg/L, respectivamente. La masa empleada de escoria fue la que se obtuvo en la sección anterior como condiciones óptimas. Para cada concentración se manejaron distintos tiempos de agitación, dependiendo también de los resultados obtenidos en la sección anterior. Una vez listas las muestras se analizaron por PDP con HCl 1 M como electrolito soporte. Se observa que la capacidad de adsorción expresada en mg de As(III), As(V), NET o AM / g de escoria, aumenta cuando aumenta la concentración inicial. Los tiempos necesarios para alcanzar el equilibrio son aproximadamente 10 min para As(III), 20 min para As(V) y NET y aproximadamente 50 min para el AM.

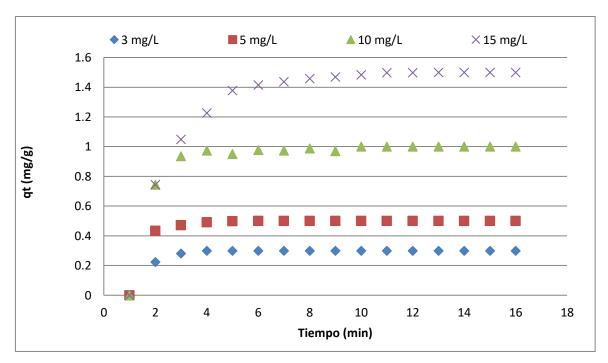


Figura 37.3. q_t (mg As(III)/g C1) vs t (min).

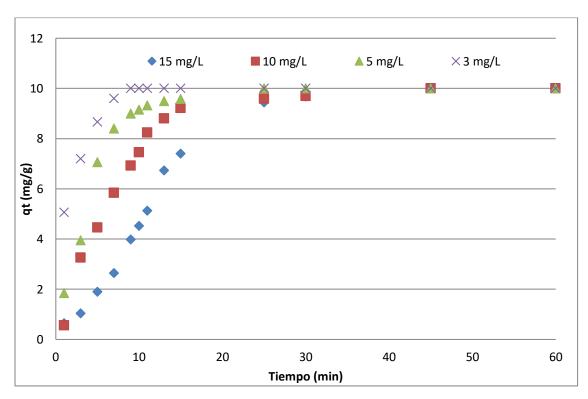


Figura 38.3. qt (mg As(V)/g C1) vs t (min).

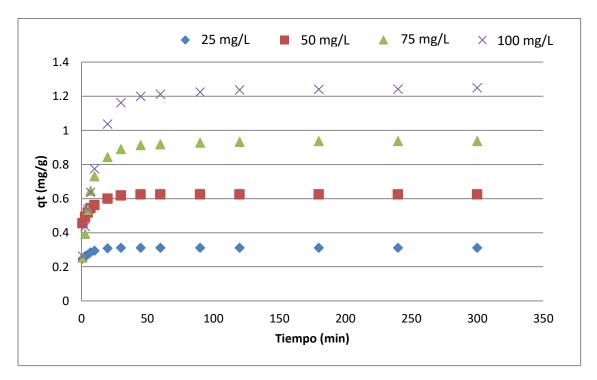


Figura 39.3. q_t (mg NET/g C1) vs t (min).

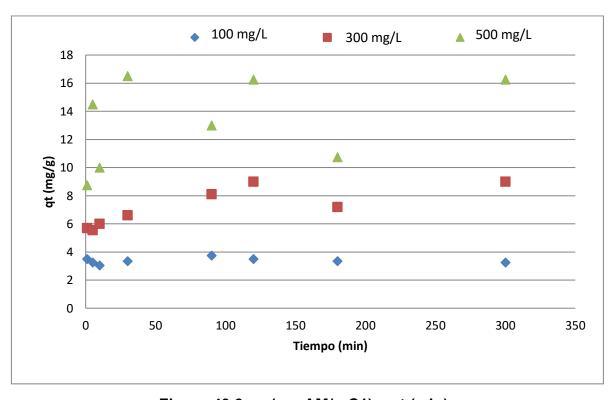


Figura 40.3. qt (mg AM/g C1) vs t (min).

Los resultados de estos experimentos fueron analizados para obtener información sobre la interacción adsorbato-adsorbente y la capacidad del material utilizado, para esto, se utilizaron los siguientes modelos:

Pseudo primer orden

En las Figuras de la 41.3 a la 44.3 se muestra el ajuste de los datos al modelo de pseudoprimer orden o Lagergren para As(III), As(V), NET y AM, respectivamente:

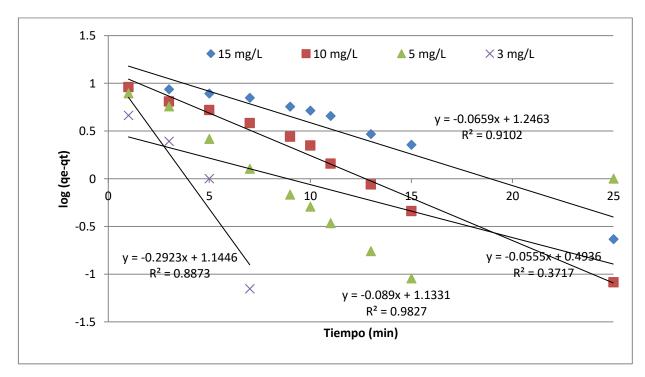


Figura 41.3. Pseudo primer orden. Remoción de As(III).

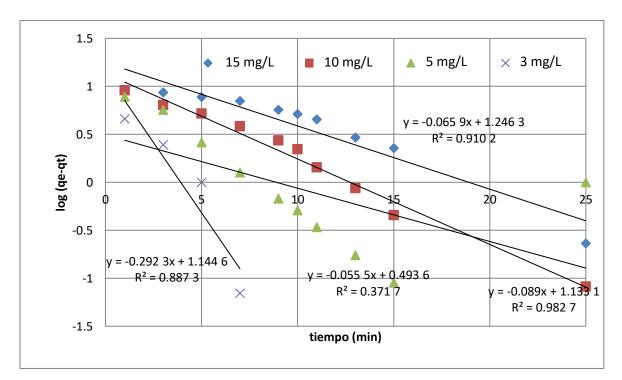


Figura 42.3. Pseudo primer orden. Remoción de As(V).

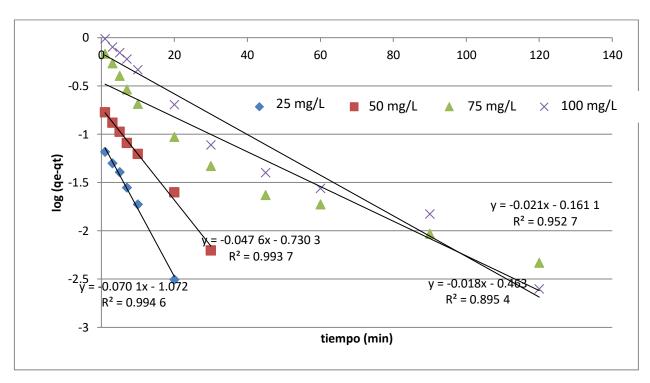


Figura 43.3. Pseudo primer orden. Remoción de NET.

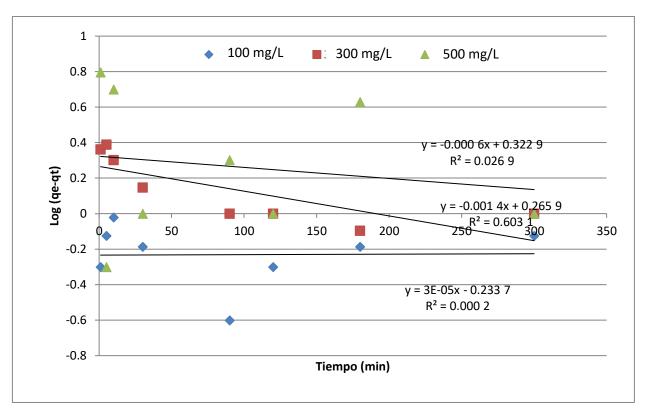


Figura 44.3 Pseudo primer orden. Remoción de AM.

En la Tabla 15.3 se presentan los valores de q_e para cada concentración, si q_e experimental se obtiene de las Figuras 37.3 a la 40.3 y q_e teórico es 10^b de cada una de las rectas de las Figuras de la 41.3 a la 44.3, entonces se puede observar que, aunque algunos de los coeficientes de regresión lineal son muy cercanos a 1, el modelo no predice el valor obtenido experimentalmente de q_e. Por lo que se concluye que el modelo de pseudo primer orden no describe a ninguno de los 4 procesos de remoción estudiados.

Contaminante	mg/L	q _e exp.	q _e teor.	R ²
As(III)	3	0.3	0.149	1
	5	0.5	0.129	0.984
	10	0.98	0.099	0.510
	15	1.48	1.229	0.991
As(V)	3	10	13.8	0.887
	5	9.5	3.09	0.372
	10	9.2	13.49	0.983
	15	9.6	13.37	0.910
NET	25	0.3	0.085	0.995
	50	0.62	0.186	0.994
	75	0.92	0.344	0.895
	100	1.24	0.690	0.953
АМ	100	4	0.584	0.995
	300	8	1.845	0.994
	500	15	2.103	0.895

Tabla 15.3.2 q_e exp. Vs q_e teórico (Pseudo primer orden).

Al no obtener buenos resultados con el modelo de pseudo primer orden, se ajustan los datos al modelo de pseudo segundo orden como, se muestra en la siguiente sección.

Pseudo segundo orden

En las Figuras de la 45.3 a la 48.3 se presenta el ajuste al pseudo segundo orden para la remoción de As(III), As(V), NET y AM, respectivamente:

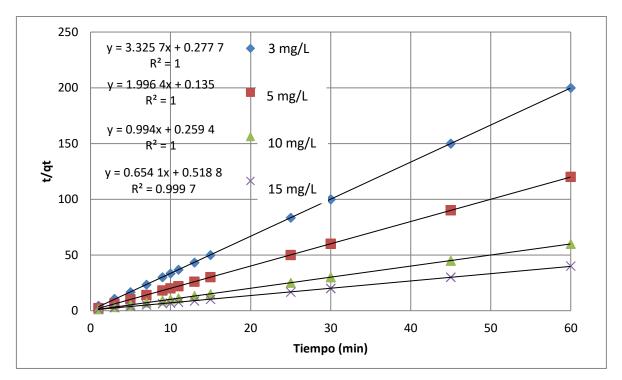


Figura 45.3. Modelo Ho o pseudo segundo orden (remoción de As(III)).

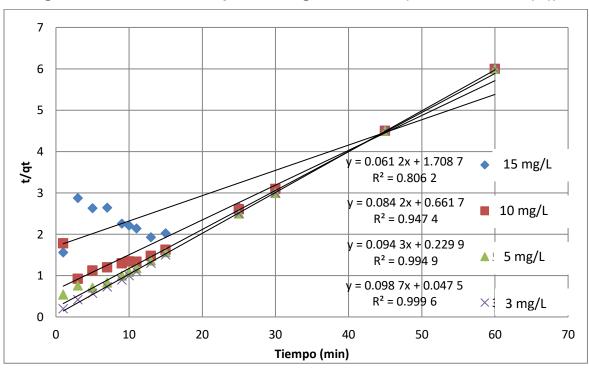


Figura 46.3. Modelo Ho o pseudo segundo orden (remoción de As(V)).

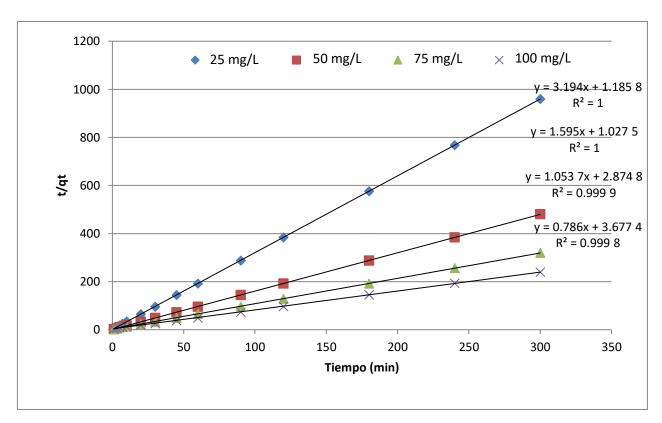


Figura 47.3. Modelo Ho o pseudo segundo orden (remoción de NET).

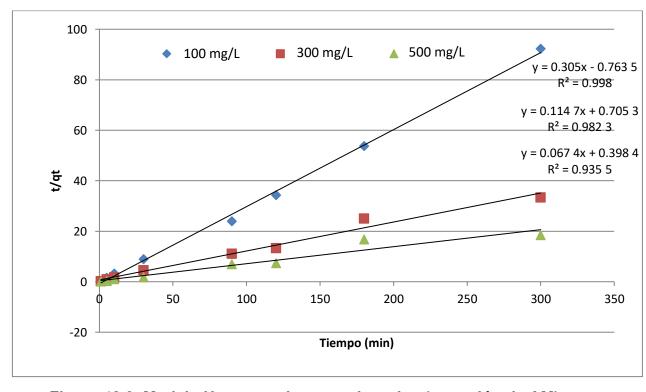


Figura 48.3. Modelo Ho o pseudo segundo orden (remoción de AM).

En la Tabla 16.3 se muestra que todas las líneas tienen un coeficiente de regresión muy cercano a 1, pero aún más importante, los valores de q_e que el modelo predice son muy semejantes a los obtenidos experimentalmente. Por lo tanto, el modelo de pseudo segundo orden ajusta con los datos experimentales.

Contaminante	mg/L As	qe exp.	qe teor.	R ²
As(III)	3	0.3	0.3	1
	5	0.5	0.5	1
	10	0.98	1	1
	15	1.48	1.5	0.999
As(V)	3	10	16.6	0.806
	5	9.5	12.5	0.947
	10	9.2	11.1	0.995
	15	9.6	10.1	0.999
NET	25	0.3	0.31	1
	50	0.62	0.63	1
	75	0.92	0.95	0.999
	100	1.24	1.27	0.999
AM	100	4	3.28	0.998
	300	8	8.72	0.982
	500	15	14.84	0.936

Tabla 16.3. q_e exp. Vs q_e teórico (Pseudo segundo orden).

Esto significa que la remoción de los cuatro contaminantes se lleva a cabo por medio de una quimisorción, formando una monocapa en la superficie de la escoria. Este modelo suele usarse para describir reacciones químicas de sorción entre el suelo y cationes metálicos (situación muy semejante a la reacción entre escoria y arsénico). Mientras que la pendiente proporciona información sobre q_e, la ordenada al origen representa:

$$b = \frac{1}{k_2 q_e^2}$$
.....Ecuación 8

Sabiendo el valor de q_e para cada recta, se puede determinar el valor de k₂, que representa la constante de velocidad de pseudo segundo orden expresada en g/(mg*min). En la Tabla 17.3 se muestran los valores de k₂ para cada concentración en todos los procesos de remoción:

Contaminante	mg/L As	b	q _e	k ₂
As(III)	3	0.282	0.3	39.390
	5	0.137	0.5	29.220
	10	0.258	1	3.880
	15	0.524	1.53	0.816
As(V)	3	0.050	9.6	0.217
	5	0.230	9.2	0.051
	10	0.660	9.5	0.016
	15	1.710	10	0.006
NET	25	1.186	0.31	8.775
	50	1.028	0.63	2.452
	75	2.875	0.95	0.385
	100	3.677	1.27	0.169
AM	100	-0.764	3.28	-0.122
	300	0.705	8.72	0.019
	500	0.398	14.84	0.011

Tabla 17.3. k₂ (g/(mg*min)) para cada concentración de contaminante.

De acuerdo con los resultados obtenidos, la constante de velocidad es mayor a menores concentraciones, es decir, la remoción ocurre en menor tiempo cuando hay menos contaminante, esto puede ser debido a que al aumentar la concentración de arsénico aumenta la competencia por los sitios activos del adsorbato.

Difusión intrapartícula

En las Figuras de la 49.3 a la 52.3 se muestra el ajuste de los datos al modelo de difusión intrapartícula para el proceso de remoción de As(III), As(V), NET y AM, respectivamente:

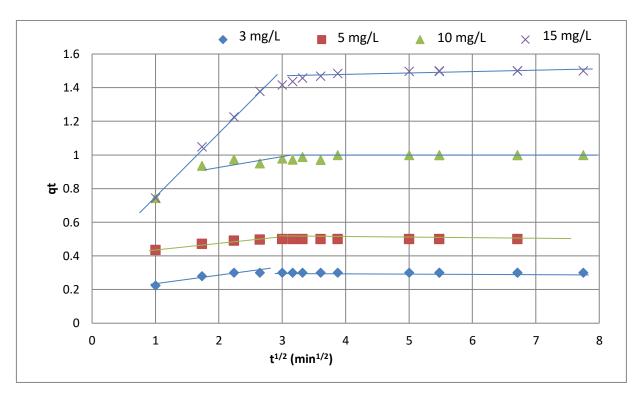


Figura 49.3. Modelo de Difusión intrapartícula para la remoción de As(III).

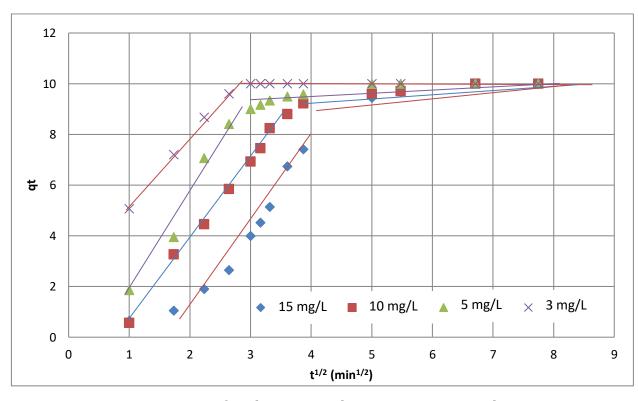


Figura 50.3. Modelo de Difusión intrapartícula para la remoción de As(V).

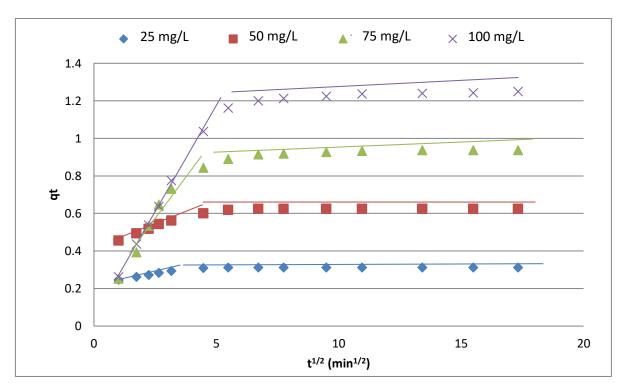


Figura 51.3. Modelo de Difusión intrapartícula para la remoción de NET.

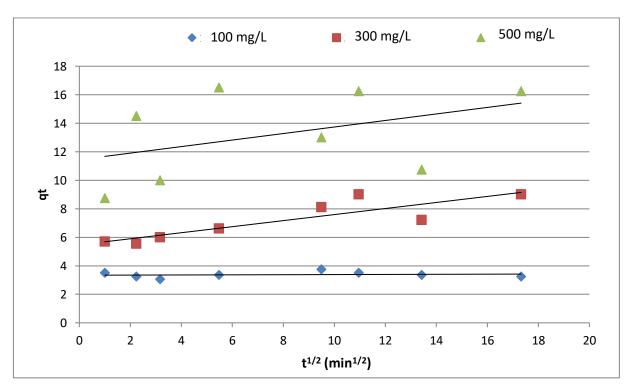


Figura 52.3. Modelo de Difusión intrapartícula para la remoción de AM.

La difusión intrapartícula ocurre en la remoción de As(III), As(V) y NET (Figuras 49.3, 50.3 y 51.3), ya que para estos contaminantes existen dos pendientes en cada una de las concentraciones, la primera etapa demuestra una adsorción instantánea o en la capa más externa de la escoria y la segunda etapa nos indica que el arsénico penetra gradualmente al interior del material. Mientras que el AM (Figura 52.3) únicamente muestra una adsorción instantánea, esto puede explicar los porcentajes de remoción relativamente bajos de este colorante.

Isotermas

En las Figuras de la 53.3 a la 56.3 se muestra el ajuste de los datos al modelo de Freundlich:

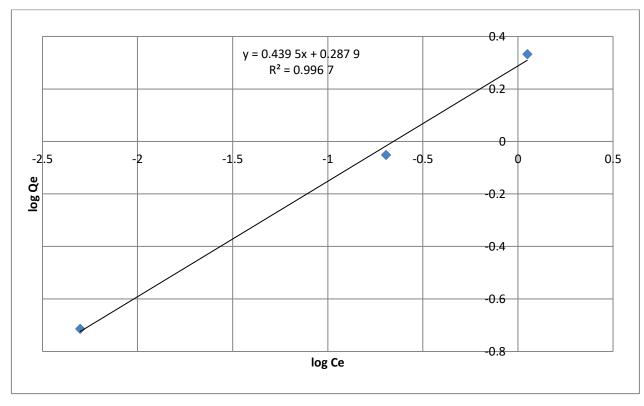


Figura 53.3. Modelo de Freundlich (remoción de As(III)).

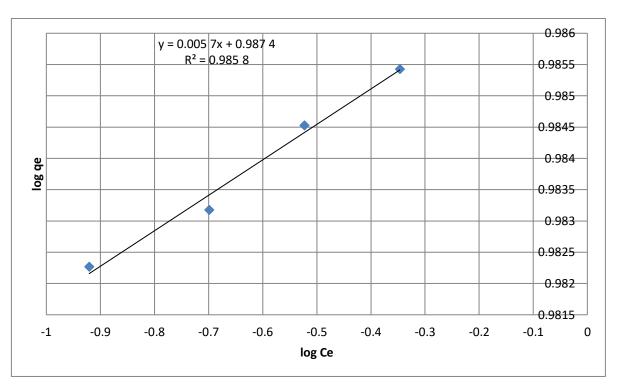


Figura 54.3. Modelo de Freundlich (remoción de As(V)).

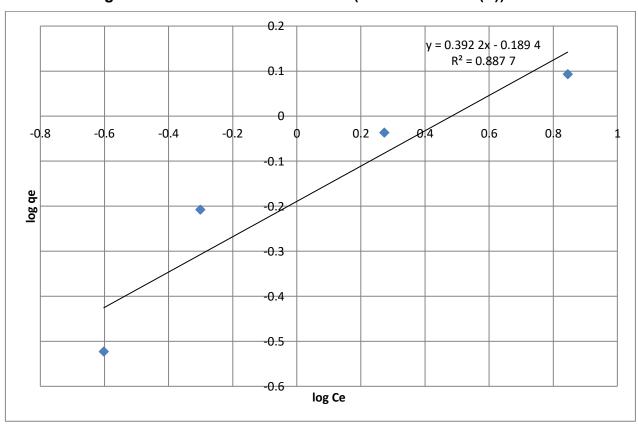


Figura 55.3. Modelo de Freundlich (remoción de NET).

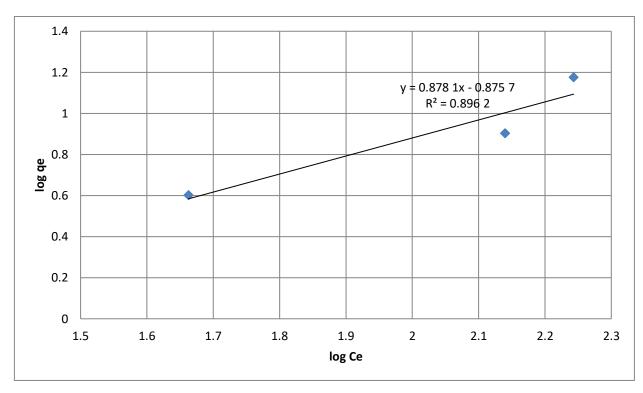


Figura 56.3. Modelo de Freundlich (remoción de AM).

En las Figuras de la 53.3 a la 56.3, se muestra el coeficiente de regresión lineal para los datos ajustados al modelo de Freundlich. En la Tabla 18.3 se muestra un resumen de los coeficientes de regresión, así como del valor n (capacidad del adsorbente expresado en mg/g):

Contaminante	R ²	Pendiente (m)	Capacidad del adsorbente
			(n (mg/g))
As (III)	0.997	0.439	2.275
As (V)	0.986	0.006	175.439
NET	0.888	0.392	2.550
AM	0.896	0.878	1.139

Tabla 18.3. Ajuste al modelo de Freundlich y capacidad determinada (n).

Todos los contaminantes presentan un buen ajuste al modelo de Freundlich, esto demuestra que la escoria C1 tiene sitios heterogéneos en los cuales ocurre la adsorción. Con el inverso de la pendiente es posible determinar el valor del

parámetro n (capacidad de adsorción de la escoria C1 expresado en mg/g). El valor de n obtenido es de 2.275, 2.55 y 1.139 para As(III), Net y AM, respectivamente, que pueden ser comparados con la capacidad del quitosano en la remoción de As(III) (n=2.32 mg/g) (Gupta *et al.*, 2009), cáscara de almendra en la remoción de azul de metileno con n=1.33 mg/g (De Gisi *et al.*, 2016), escoria modificada con hierro en la remoción de As(V) con n=3.1 mg/g (Fu-Shen y Hideaki, 2005), nanopartículas de hierro en la adsorción de As(III) con n=3.5 mg/g (Lakshmipathiraj *et al.*, 2006), entre otros adsorbentes emergentes. La capacidad de adsorción de la escoria CI frente al As(V) tiene un valor de n=175.44 mg/g, sin embargo, este valor puede ser explicado debido al calcio que libera la escoria en disolución acuosa, este calcio puede precipitar al As(V) como arseniato de calcio, falseando la determinación de la capacidad.

3.6 Caracterización de la escoria después de la fijación de As(III), As(V), NET y AM

Se ha determinado hasta este punto que el responsable de la fijación del As(III), As(V) y ambos colorantes es el hierro presente en el material. Para confirmarlo se realizaron pruebas de caracterización a la escoria C1 posterior al proceso de remoción. La escoria se saturó con los distintos contaminantes y se analizó por DRX y FT-IR, como se muestra en las siguientes secciones.

3.6.1 Difracción de Rayos X

En las Figuras de la 57.3 a la 61.3 se presentan los difractogramas de la escoria C1 sola, ya que fue la escoria con mayor porcentaje de sorción para los cuatro contaminantes: As(III), As(V), NET y AM y saturada con 250 mg/L de As(III), 250 mg/As(V), 500 mg/L de NET y 500 mg/L de AM, respectivamente.

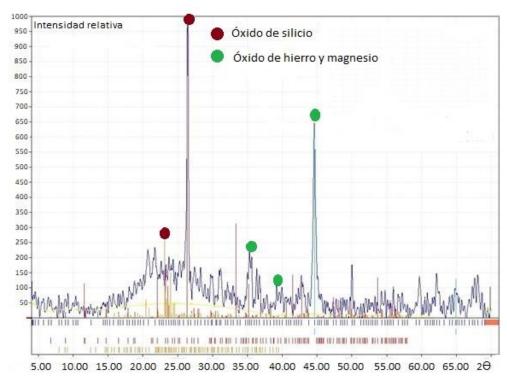


Figura 57.3. Difractograma de la escoria C1 (tubo de Cu, carga: 40 kV y 20 mA).

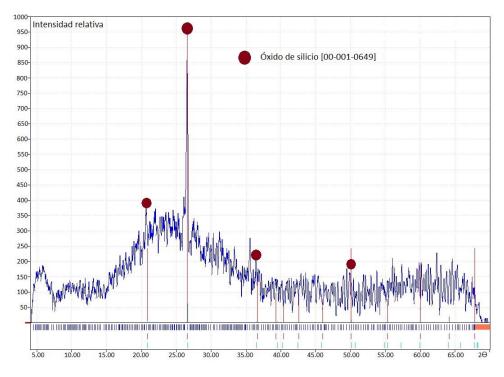


Figura 58.3. Difractograma de la escoria C1 después de estar en contacto con 250 mg/L de As(III), (tubo de Cu, carga: 40 kV y 20 mA).

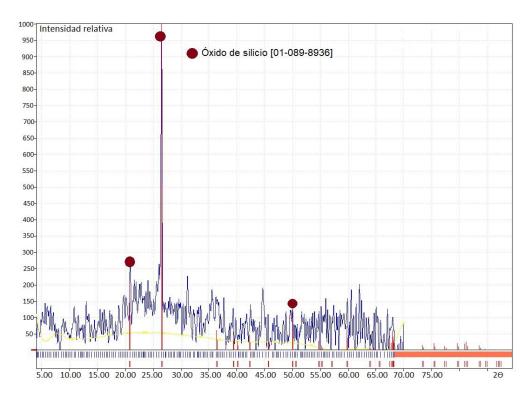


Figura 59.3. Difractograma de la escoria C1 después de estar en contacto con 250 mg/L de As(V), (tubo de Cu, carga: 40 kV y 20 mA).

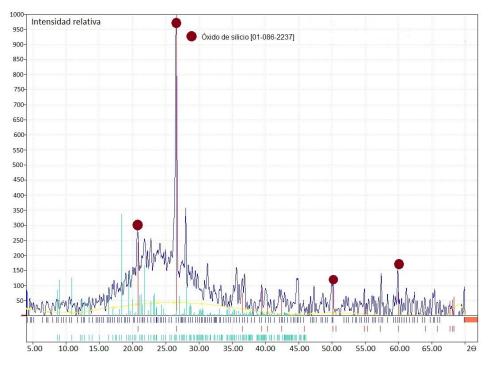


Figura 60.3. Difractograma de la escoria C1 después de estar en contacto con 500 mg/L de NET, (tubo de Cu, carga: 40 kV y 20 mA).

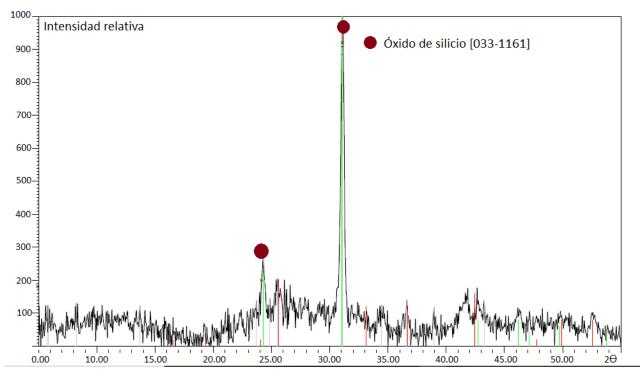


Figura 61.3. Difractograma de la escoria C1 después de estar en contacto con 500 mg/L de AM, (tubo de Cu, carga: 40 kV y 20 mA).

La principal diferencia entre el difractograma de la escoria C1 sola (Figura 57.3) y el de la escoria mezclada con el respectivo contaminante, en todos los casos es que el pico característico de la fase de óxido de hierro presente en el ángulo 20=45, desaparece después de la interacción con los contaminantes. Un pico desaparece cuando la fase ha sido modificada, sin embargo, la cantidad de As(III) y As(V) principalmente, es muy baja para ocasionar un cambio tan grande en la estructura de la fase de Fe. Se realizó la DRX de la escoria en contacto únicamente con agua y el resultado se muestra en la Figura 62.3:

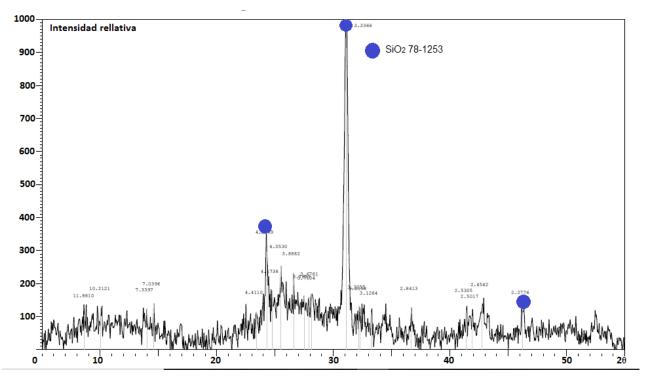


Figura 62.3. Difractograma de la escoria C1 después de estar en contacto con 500 mg/L de AM, (tubo de Cu, carga: 40 kV y 20 mA).

Como se puede ver en la Figura 62.3, el pico que se asigna a la fase de óxido de hierro y magnesio desaparece, esto significa que la mayoría de este óxido es soluble en agua o se queda en la barra de agitación magnética durante el proceso de remoción del contaminante. Al agua en la que se agitó la escoria para hacer la DRX que se mostró en la Figura 62.3 se le hicieron pruebas cualitativas de identificación de Fe³⁺ y Fe²⁺ con tiocianato y 1-10-o-fenantrolina, respectivamente, ambas pruebas dieron positivas como se muestra en las Figuras 63.3 y 64.3:



Figura 63.3. Prueba cualitativa de identificación de Fe³+, positiva a tiocianato.

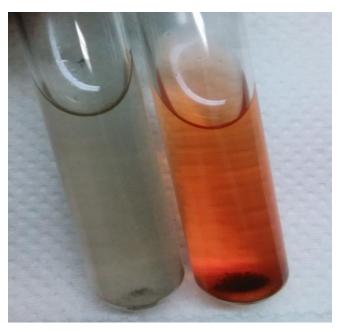


Figura 64.3. Prueba cualitativa de identificación de Fe²⁺, positiva a 1-10-o- fenantrolina.

En la Tabla 19.3 se muestran los análisis realizados por FRX para verificar que efectivamente se perdió hierro del material.

Analito	No identificado	Fe	Mn	Ca	K
LD (%)	NA	0.01	0.0085	0.05	0.05
Clave de la muestra	%				
C1+H ₂ O	91.11	3.34	0.43	2.17	2.75

Tabla 19.3. Composición porcentual determinada por FRX de la escoria C1 después de agitar en agua destilada.

Previo a la interacción de la escoria con cualquier contaminante, el contenido de hierro en el material era del 24 % (Tabla 2.3), posterior a su interacción con el agua la Tabla 19.3 muestra que la escoria tiene 3.3 % de Fe, es decir, se perdió aproximadamente 20 % de Fe. En la Figura 65.3 se muestra que el residuo que queda en la barra de agitación también contiene hierro.

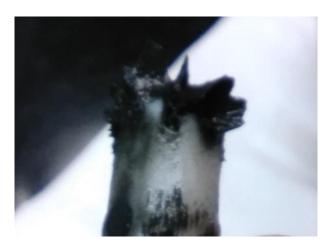


Figura 65.3. Residuos de la escoria fijados en la barra de agitación magnética.

Por lo tanto, la desaparición del pico en aproximadamente $2\theta = 45$ se debe a la disolución del óxido de hierro y a su fijación debido a sus propiedades magnéticas sobre la barra de agitación. A pesar de las pérdidas de hierro, sigue existiendo un 3 % en el material, lo que justifica la quimisorción de los contaminantes sobre la superficie del material, sin embargo, debido al bajo porcentaje de hierro, no puede ser éste el único mecanismo de remoción de As(III), As(V) y colorantes. Mercado-

Borrayo y colaboradores en el año 2019, determinaron con pruebas de MEB que existen coprecipitación de arseniatos de hierro.

3.6.2 Espectroscopía FT-IR

Se realizaron también estudios de espectroscopía IR de la escoria C1 después de remover 200 mg/L de As(III), 200 mg/L de As(V) y 500 mg/L de NET, los resultados se muestran en las Figuras 66.3, 67.3 y 68.3:

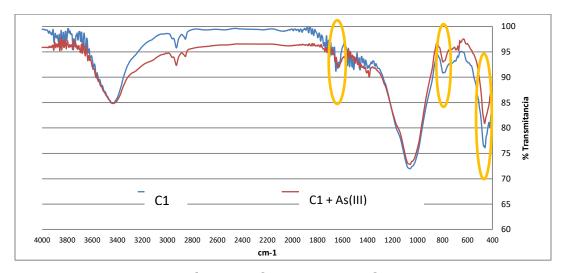


Figura 66.3. Espectroscopía FT-IR C1 sola (azul), C1 + 200 mgL As(III) (rojo).

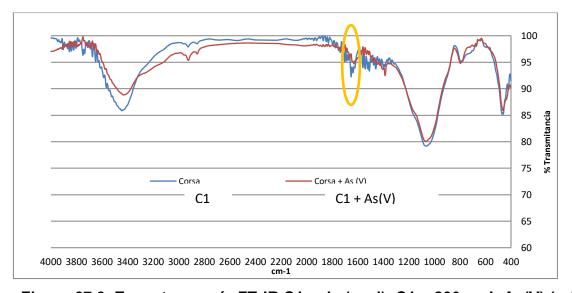


Figura 67.3. Espectroscopía FT-IR C1 sola (azul), C1 + 200 mgL As(V) (rojo).

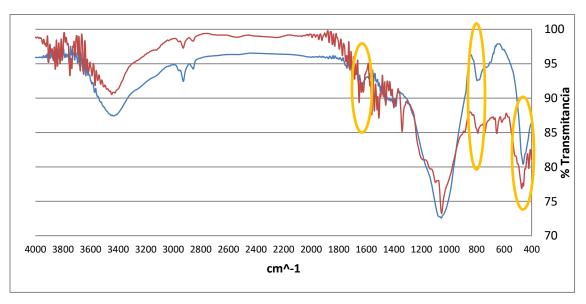


Figura 68.3. Espectroscopía FT-IR C1 sola (azul), C1 + 500 mg/L NET (rojo).

Los modos vibracionales característicos de grupos funcionales específicos pueden ser alterados cuando hay especies adsorbidas, y en este caso las bandas en aproximadamente 780, 480 y 1650 cm⁻¹, que corresponden a las vibraciones de elongación del enlace Fe-O del Fe₂O₃, disminuyen después de la fijación del arsénico, lo cual podría señalar que hubo interacción entre el As(III) o As(V) y el hierro presente en el material. Con todas las evidencias encontradas se concluye que es el hierro el responsable de la fijación de arsénico y colorantes en la escoria. En la literatura se encuentran reportados complejos entre arsénico y oxihidróxidos de hierro a través de enlaces covalentes (Otte *et al.*, 2013, Qi y Pichler, 2014, Grossl *et al.*, 1997), y al tener un correcto ajuste al modelo de pseudo segundo orden se confirma también la formación de enlaces covalentes.

Para la escoria saturada con NET, los grupos funcionales presentes en las escorias no muestran diferencias significativas entre el antes y el después de la remoción del colorante.

4 Conclusiones

Las escorias metalúrgicas presentan distintas áreas superficiales comprendidas entre 1.5 y 10 m²/g, que, si bien es un parámetro importante relacionado con la capacidad de un material como adsorbente, no es la única variable que influye en el proceso. Las 5 escorias estudiadas en este trabajo se clasificaron como materiales mesoporosos con tamaños de poro mucho mayores que los radios termoquímicos de las distintas especies del arsénico, por lo que estas especies podrían entrar en los poros del material.

La composición de las 5 escorias es muy similar, principalmente contienen alúmina entre 4 y 13 %, sílice entre 14 y 50 %, CaO entre 22 y 45 %, excepto en C1 que tiene 3 % y óxidos de Fe (III) entre 24 y 42 %, excepto para A1 que sólo tiene 1.3 %. A1 fue la escoria con menores porcentajes de remoción de los colorantes, señalando así una relación entre porcentaje de remoción y contenido de hierro en el material. También las escorias contienen cantidades importantes de algunos metales pesados y de As y éstos no son liberados al ambiente por lixiviación, al menos a pH 5, 7 y natural (impuesto por la escoria).

Los valores de potencial Z medidos indican que en general para las 5 escorias la carga superficial es positiva a valores de pH menores a 5 y negativa a valores de pH mayores a 5. Este comportamiento se ha observado también en adsorbentes a base de oxihidróxidos de hierro.

Las escorias metalúrgicas remueven As(III), As(V) y NET en disolución acuosa en porcentajes que van desde 10 hasta cerca del 100 % y desde 10 hasta 40 % para el AM, este porcentaje depende en mayor medida de la escoria utilizada. C1 es la escoria con mejores rendimientos de remoción y a mayor cantidad de escoria utilizada, es mayor el porcentaje de contaminante removido. La escoria C1 es mayormente amorfa y tiene Fe³+ y Fe²+ como óxidos, parte de estos óxidos son solubles en agua o presentan propiedades magnéticas y se quedan disueltos o en

la barra de agitación. El hierro soluble puede coprecipitar con el arsénico formando arseniatos de hierro según lo reportado en la bibliografía. Por otro lado, en los espectros de FT-IR se observa que la banda en 1650 cm⁻¹, que es característica de vibraciones Fe-O, disminuye después de la interacción con cada contaminante, sugiriendo así, que el hierro que queda fijo en la escoria es capaz de interaccionar y retener a más contaminante.

A través de los estudios cinéticos se determinó que el As(III), As(V), NET y AM que se retienen con el hierro que queda en la superficie de las escorias, se eliminan por quimisorción en sitios heterogéneos del material. Los datos cinéticos del As(III), As(V) y NET demuestran que los contaminantes penetran al interior del material por los poros y al calcular la capacidad de las escorias como adsorbentes, se obtienen valores entre 1 y 2.5 mg/g, los cuales son valores aceptables y se pueden comparar con adsorbentes emergentes.

Pese a tener un área superficial pequeña, C1 tiene otras características que la hacen un material prometedor en el tratamiento de aguas, ya que tiene bajos contenidos de fosfatos y calcio, los cuales suelen competir con el arsénico por los sitios activos del material.

Es importante señalar que ninguna de las 5 escorias utilizadas libera otros contaminantes al medio por lixiviación.

La remoción de As(III), As(V), NET y AM fue exitosa con porcentajes entre 40 y 100 %. El As(III), As(V) y los grupos funcionales -SO₃, presentes en el NET y AM, son afines a los compuestos de hierro presentes en las escorias. El colorante RM carece de este grupo -SO₃, razón por la que no se remueve exitosamente.

5 Referencias

- Abdul, Z., Hong, F., Rosmi, M., Ismail, N., Suriani, A., Dalila, A. and Rusop, M. 2014. Removal of Reactive Dyes from Aqueous Solution by Modified Electric Arc Furnace Slag. Advanced Materials Research, 832. 804-809. https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/AMR.832.804
- Agapito, C. 2018. Tesis de Maestría. Captura de CO₂ con escorias metalúrgicas de acero y sus derivados. UNAM. México.
- Agudelo, E., Gaviria, L., Barrios, L. y Cardona, S. 2018. Técnicas para determinar toxicidad en aguas residuales industriales contaminadas con colorantes y pigmentos. Revista de la Facultad de Minas. Universidad Nacional de Colombia, 85, 316 - 327.

https://doi.org/10.15446/dyna.v85n207.71915

- Akin, I., Arslan, G., Tor, A., Cengeloglu, Y. and Ersoz. M. 2011. Removal of arsenate [As (V)] and arsenite [As (III)] from water by SWHR and BW-30 reverse osmosis. Desalination. 281, 88 92 https://doi.org/10.1016/j.desal.2011.07.062
- Alí, I., Asim, M. and Khan, T., 2012. Low-cost adsorbents for the removal of organic contaminants from wastewater. J. Environ. Manage. 113, 170 183. https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2012.08.028
- An, B., Liang, Q. and Zhao, D., 2011. Removal of arsenic (V) from spent ion exchange brine using a new class of starch-bridged magnetite nanoparticles.
 Water Res. 45, 1 961 1 972. https://doi.org/10.1016/j.watres.2011.01.004
- Anjaneyulu Y, Sreedhara-Chary N, Suman-Raj S., 2005. Decolourization of industrial effluents - available methods and emerging technologies - a review.
 Rev. Environ. Sci. Technol. 4, 245 - 273.

https://doi.org/10.1007/s11157-005-1246-z

 Arroyo, G. 2011. Tesis doctoral. Caracterización fisicoquímica de una fibra de algodón teñida con grana carmín (Dactylopius coccus Costa) y tratabilidad biológica de las aguas residuales generadas en el proceso. Centro de Investigación en Materiales Avanzados. Chihuahua, México.

- Arroyo, L. y Ruiz, D. 2018. Tesis para optar por el Título de Ingeniero Químico.
 Determinación de la cinética de adsorción de cloruros en vertimentos del sector agrícola cultivos energéticos, sobre carbón activado comercial. Fundación Universidad de América, Facultad de Ingenierías, Bogotá Colombia.
- Bae, J., Freeman. S. and Kim, D. 2006. Influences of new azo dyes to the aquatic ecosystem. Fiber Polymer. 7, 30-35.
- Beltrán-Heredia, J., Sánchez-Martín, J. and Rodríguez-Sánchez. M. 2011. Textile wastewater purification through natural coagulants. Appl. Water. Sci. 1, 25 – 33. https://doi.org/10.1007/s13201-011-0005-2
- Bhatnagar, A. and Jain, A.K. 2005. A Comparative Adsorption Study with Different Industrial Wastes as Adsorbents for the Removal of Cationic Dyes from Water.
 Journal of Colloid and Interface Science. 281, 49-55.
 http://dx.doi.org/10.1016/j.jcis.2004.08.076
- Boddu, V., Abburi, K., Talbott, J., Smith, D. and Haasch, R. 2008. Removal of Arsenic (III) and Arsenic (V) from aqueous medium using chitosan-coated biosorbent. Water Res. 42, 633 – 642. DOI: 10.1016/j.watres.2007.08.014
- Briones, R. and Razo, I. 2008. Contaminación de aguas naturales por arsénico asociado a la actividad minero-metalúrgica: caso de estudio en San Luis Potosí, México. 181 - 188.
- Brown, M. and De Vito, S. 1993. Predicting azo dye toxicity. Crit Rev Environ Sci Technol. 23, 249–324 https://doi.org/10.1080/10643389309388453
- Cañizares, R. 2000. Biosorción de metales pesados mediante el uso de biomasa microbiana. Revista Latinoamericana de Microbiología. 42, 131-143.
- Chakraborty, A., Sengupta, A., Bhadu, M., Pandey, A. and Mondal, A. 2014.
 Efficient removal of arsenic (V) from water using steel-making slag. Water
 Environ. Res. 86, 524 531.

https://doi.org/10.2175/106143014X13975035524907

Cham-Teut, O., Sung-Su, R., Toshifumi, I., Ho-Jin, K., Won-Taek, L. and Jun-Boum, P. 2010. Sorption characteristics of arsenic on furnace slag by adsorption isotherm and kinetic sorption experiments. Journal of the Korean Geotechnical

- Society. 26, 37 45. https://www.koreascience.or.kr/article/JAKO201009654401121.page
- Cho, E., Dixon, S. and Pitt, C. 1979. The kinetics of gold cyanide adsorption on activated charcoal. Metall. Mater. Trans. B. 10, 185 189. https://doi.org/10.1007/BF02652462
- Christy, A. 2008. Quantitative determination of surface area of silica gel particles by near infrared Spectroscopy and chemometrics. Colloid. Surface. A. 322, 248 – 252. https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2008.03.021
- Chung, K.T.; Stevens, S.E; Cerniglia, C.E. 1992. The reduction of azo dyes by the intestinal microflora. Critical Reviews in Microbiology. 18, 175 – 190. https://doi.org/10.3109/10408419209114557
- De Gisi, S., Lofrano, G., Grassi, M. and Notarnicola, M. 2016. Characteristics and adsorption capacities of low cost sorbents for wastewater treatment: A review.
 Sustainable Materials and Technologies. 9, 10 40.
 https://doi.org/10.1016/j.susmat.2016.06.002
- Derbalah, A., Nakatani, N. and Sakugawa, H. 2004. Photocatalytic removal of fenitrothion in pure and natural waters by photo-Fenton reaction. Chemosphere.
 57, 635 - 644. https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2004.08.025
- Dias, A., Sampaio, A. y Bezerra, R. 2007. Environmental applications of fungal and plant systems: decolourisation of textile wastewater and related dyestuffs.
 Environmental Bioremediation Technologies. 445 – 463.
- Diorio, L., Salvatierra, D. and Levin, L. 2021. Removal of dyes by immobilization of Trametes versicolor in a soil-state micro-fermentation system. Revista Argentina de Microbiología. 53, 3 – 10. https://doi.org/10.1016/j.ram.2020.04.007
- Domínguez Carmona, M. 2009. Capítulo IX, El arsénico y la salud. Monografías de la Real Academia Nacional de Farmacia, Monografía XXII, Contaminación y Salud,
 153 243.
 https://www.analesranf.com/index.php/mono/article/viewFile/600/617 21 de noviembre de 2017. 5:55 pm.
- Dos-Santos A, Cervantes F and Van-Lier, J. 2007. Review paper on current technologies for decolourisation of textile wastewaters: Perspectives for

- anaerobic biotechnology. Bioresour. Technol. 98, 2 369 2 385 https://doi.org/10.1016/j.biortech.2006.11.013
- Farrell, J. and Chaudhary, B. 2013. Understanding arsenate reaction kinetics with ferric hydroxides. Environ. Sci. Technol. 47, 8 342 – 8 347. https://doi.org/10.1021/es4013382
- Frost, R. and Griffin, R. 1977. Effect of pH on adsorption of arsenic and Selenium From landfill leachate by clay minerals. Soil Sci. Soc. Am. J. 41, 53 – 57. https://doi.org/10.2136/sssaj1977.03615995004100010019x
- Fu-Shen, Z. and Hideaki, I. 2005. Iron oxide-loaded slag for arsenic removal from aqueous system. Chemosphere. 60, 319 325.
 https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2004.12.019
- Gao, H., Song, Z., Zhang, W., Yang, X., Wang, X. and Wang, D. 2017. Synthesis of highly effective absorbents with waste quenching blast furnace slag to remove Methyl Orange from aqueous solution. Journal of Environmental Sciences. 53, 68
 77. https://doi.org/10.1016/j.jes.2016.05.014
- Garcés, L. y Rodríguez, A. 2004. Evaluación de la fotodegradación sensibilizada con TiO₂ y Fe³⁺ para aguas coloreadas. Revista Lasallista de Investigación. 1, 54 - 60.
- García, A., 2008. Inmovilización de mediadores redox en matrices poliméricas y su aplicación en la biotransformación reductiva de un colorante azo. Tesis para obtener el grado de Maestro en Ciencias Aplicadas. Instituto Potosino de Investigación Científica y Tecnológica, A. C.
- Gavril, M. and Hodson, P.V. 2007. Investigation of the Toxicity of the Products of Decoloration of Amaranth by Trametes versicolor. J. Environ. Qual. 36, 1591– 1598. https://doi.org/10.2134/jeq2006.0433
- Genc-Fuhrman, H., Tjell, J. and McConchie, D. 2004. Adsorption of arsenic from water using activated neutralized red mud. Environ. Sci. Technol. 38, 2 428 – 2 434. https://doi.org/10.1021/es035207h
- Gener, M., Rovira, S., Montero, I., Renzi, M., Rafel, N. y Armada, X. 2005. Análisis de escorias de plomo del poblado de la edad del hierro del Calvari en El Molar (Priorat, Terragona). VI Congreso Ibérico de Arqueometría. 153 - 161.

- Georgiou, Y., Perman, J., Bourlinos, A. and Deligiannakis, Y. 2018. Highly efficient arsenite [As (III)] adsorption by an [MIL-100(Fe)] metal-organic framework: Structural and mechanistic insights. The J. Phys. Chem-Us. 122, 4 859 4 869. https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.7b11247
- Gil, A., Arrieta, E., Vicente, M. and Korili, S. 2018. Application of industrial wastes from chemically treated aluminium saline slags as adsorbents. ACS Omega. 3, 8 275 – 18 284.

https://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/acsomega.8b02397

- González, V. y Herrera, C. 2011. Tesis para obtener el grado de Microbióloga Industrial. Determinación de parámetros cinéticos y pruebas preliminares de tratabilidad para colorantes y metales empleando una cepa de Ganoderma lucidum. Pontificia Universidad Javerina. Bogotá, Colombia.
- Grace, M., Clifford, E. and Healy, M. 2006. The potential for the use of waste products from a variety of sectors in water treatment processes. J. Clean. Prod. 137, 788 802. https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2016.07.113
- Grossl, P., Eick, M., Sparks, D., Goldberg, S. and Ainsworth, C. 1997. Arsenate
 and chromate retention Mechanisms on goethite. 2. Kinetic evaluation using a
 pressure-jump relaxation technique. Environ. Sci. Technol. 31, 321 326.
 https://doi.org/10.1021/es9506541
- Guo, H., Stüben, D. and Berner, Z. 2007. Adsorption of arsenic (III) and arsenic (V) from groundwater using natural siderite as the adsorbent. J. Colloid Interf. Sci. 315, 47-53. https://doi.org/10.1016/j.jcis.2007.06.035
- Gupta, A., Chauhan, V. and Sankararamakrishnan, N. 2009. Preparation and evaluation of iron-chitosan composites for removal of As (III) and As (V) from arsenic contaminated real life groundwater. Water Res. 43, 3 862 3 870. https://doi.org/10.1016/j.watres.2009.05.040
- Gupta, V. 1998. Equilibrium uptake, sorption dynamics, process development, and column operations for the removal of copper and nickel from aqueous solutions and wastewater using activated slag, a low cost adsorbent. Ind. Eng. Chem. Res. 37, 192 – 201. https://doi.org/10.1021/ie9703898

- Gupta, V., Ali, I., Suhas. and Mohan, D. 2003. Equilibrium uptake and sorption dynamics for the removal of a basic dye (basic red) using low cost adsorbents. J. Colloid Interf. Sci. 265, 257 264. https://doi.org/10.1016/S0021-9797(03)00467-3
- Han, C., Jiao, Y., Wu, Q., Yang, W., Yang, H. and Xue, X. 2016. Kinetics and mechanism of hexavalent chromium removal by basic oxygen furnace slag.
 Journal of Environmental Science. 46, 63 71.
 https://doi.org/10.1016/j.jes.2015.09.024
- Haque, N., Morrison, G., Cano-Aguilera, I. and Gardea-Torresdey, J. 2008. Iron-modified light expanded clay aggregates for the removal of arsenic(V) from groundwater. Microchemical Journal. 88. 7 13. https://doi.org/10.1016/j.microc.2007.08.004
- Hassan, M. and Hawkyard, C. 2002. Decolourisation of aqueous dyes by sequential oxidation treatment with ozone and Fenton's reagent. Journal of Chemical Technology & Biotechnology. 77, 834 841. https://doi.org/10.1002/jctb.641
- Herrera, A., Pineda, J. y Antonio, M. 2013. Bioacumulación de arsénico en tejidos animales por consumo de aguas contaminadas experimentalmente. Boletín de la Real Sociedad Española de Historia Natural. 107, 39 – 46.
- https://www.uaeh.edu.mx/scige/boletin/prepa4/n3/e1.html consultado el 24 de julio de 2017
- https://upcommons.upc.edu/bitstream/handle/2099.1/3319/55868 7.pdf?sequence=7&isAllowed=y
 Consultado 3 agosto 2019
- https://www.logycom.mx/blog/estado-industria-textil-mexico Consultado 11 de enero 2018
- https://www.researchgate.net/publication/268577356 CONTAMINACION DE A
 GUAS NATURALES POR ARSENICO ASOCIADO A LA ACTIVIDAD MIN
 ERO-

METALURGICA CASO DE ESTUDIO EN SAN LUIS POTOSI MEXICO

- Jain, A., Gupta, V. and Bhatnagar, A. 2003. Utilization of industrial waste products as adsorbents for removal of dyes. Journal of Hazardous Materials. B101, 31 -42. https://doi.org/10.1016/S0304-3894(03)00146-8
- Jain, A., Raven, K and Loeppert, R. 1999. Arsenite and arsenate adsorption on ferrihydrite: Surface charge reduction and net OH- release stoichiometry. Environ.
 Sci. Technol. 33, 1 179 - 1 184. https://doi.org/10.1021/es980722e
- Jothi, D. 2008. Extraction of natural dyes from african marigold flower (*Tagetes ereectal L*) for textile coloration. AUTEX Research Journal. 2, 49 53.
- Kanari, N., Allain, E., Gaballah, I., Hernández, A. y García, F. 1999.
 Caracterización de elementos contaminantes en escorias procedentes de la incineración de residuos de la industria química y metalúrgica. Rev. Metal.
 Madrid. 35, 3 10. https://doi.org/10.3989/revmetalm.1999.v35.i1.599
- Kondurú, R. and Viraraghavan. 1997. Use of slag for dye removal. Waste
 Management. 17, 483 488. https://doi.org/10.1016/S0956-053X(97)10058-7
- Kuhad, R., Sood, N., Tripathi, K., Singh, A. and Ward, O. 2004. Developments in microbial methods for the treatment of dye effluents. Adv. Appl. Microbiol. 56, 185
 213 https://doi.org/10.1016/S0065-2164(04)56006-9
- Kwon, J., Lee, H., Kwon, J., Kim, K., Park, E., Kang, M. and Kim, Y. 2008.
 Mutagenic activity of river water from a river near textile industrial complex in Korea. Environ. Monit. Assess. 142, 289 296. https://doi.org/10.1007/s10661-007-9928-3
- Lakshmipathiraj, P., Narasimhan, B., Prabhakar, S. and Bhaskar, G. 2006.
 Adsorption studies of arsenic on Mn-Substituted iron oxyhydroxide. J. Colloid Interf. Sci. 304, 317 322. https://doi.org/10.1016/j.jcis.2006.09.024
- Lei, X., Chen, C., Li, X., Xue, X. and Yang, H. 2014. Study on ultrasonic degradation of methyl orange wastewater by modified steel slag. Applied Mechanics and Materials. 662, 125 128. https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/AMM.662.125
- Li, Z., Tang, Q., Katsumi, T., Tang, X., Inui, T. and Imaizumi, S. 2010. Leaf Char:
 An alternative adsorbent for Cr (III). Desalination. 264, 70 77.

 https://doi.org/10.1016/j.desal.2010.07.006

- Liu, S., Xu, Y., Gao, J., Lu, C. and Yang, Y. 2011. Preparation and characterization of steel slag adsorbent. Applied Mechanics and Materials. 48 49, 844 847. https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/AMM.48-49.844
- Liyun, Y., Ping, X., Maomao, Y. and Hao, B. 2017. The characteristics of steel slag and the effect of its application as a soil additive on the removal of nitrate from aqueous solution. Environmental Science Pollutant Research. 24, 4 882 4 893. https://doi.org/10.1007/s11356-016-8171-2
- Lovera, D., Arias, V. y Coronado, R. 2004. La valoración de las escorias metalúrgicas como recursos industriales. Revista del Instituto de Investigaciones FIGMM. 7, 26 30. https://doi.org/10.15381/iigeo.v7i13.513
- Manning, B. and Goldberg, S. 1997. Adsorption and Stability of Arsenic (III) at the Clay Mineral-Water Interface. Environ. Sci. Technol. 31, 2005 - 2011. https://doi.org/10.1021/es9608104
- Manrique, L., Bonilla, N., Chice, R., Otálora, J. and Salamanca, M. 2015. Estudio preliminar de la capacidad de remoción de iones inorgánicos de una zeolita sintética tipo Faujasita. Revista Facultad de Ciencias Básicas. 11, 114 123. https://doi.org/10.18359/rfcb.1300
- Masscheleyn, P., Delaune, R. and Patrick, W. 1991. Effect of Redox Potential and pH on arsenic speciation and solubility in a contaminated soil. Environ. Sci. Technol. 25, 1 414 – 1 419. https://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/es00020a008
- Mathur, N., Krishnatrey, R., Sharma, S. and Sharma, K. 2003. Toxic effects of textile printing industry effluents on liver and testes of albino rats. Bull. Environ.
 Contam. Toxicol. 71, 453 457. https://doi.org/10.1007/s00128-003-8781-5
- Mendoza, G. y Gómez, D. http://www.iingen.unam.mx/es-mx/difusion/CongresoSMBB/SMBB/Libros/373.pdf 21 de noviembre de 2017.
 6:03 pm.
- Mercado, B., 2013. Remoción de boro y arsénico presentes en altas concentraciones en agua mediante escorias metalúrgicas. Ph. D. Tesis. Universidad Nacional Autónoma de México.
- Mercado-Borrayo, B. M., González-Chávez, J. L., Ramírez-Zamora, R. M. and Schouwenaars, R. 2018. Valorization of metallurgical slag for the treatment of

- water contamination: An emerging technology for resource conservation and reutilization. J. Sustain. Metall. 4, 50 67. https://doi.org/10.1007/s40831-018-0158-4
- Mercado-Borrayo, B. M., Solís-López, M., Schouwenaars, R. and Ramírez-Zamora, R. M. 2019. Application of metallurgical slag to treat geothermal wastewater with high concentrations of arsenic and boron. J. Environ. Sci. Technol. 16, 2 373 2 384.
- Moeller, G. y Garzón, M. 2003. Desarrollo de tecnologías no convencionales para el tratamiento de efluentes de la fabricación de colorantes del tipo azo. Anuario IMTA. 23, 123 - 129.
- Mohora, E., Roncevic, S., Dalmacija, B., Agbaba, J., Watson, M., Karlovic, E. and Dalmacija, M. 2012. Removal of natural organic matter and arsenic from water by electrocoagulation/flotation continuous flow reactor. J. Hazard. Mater. 235 236, 257 264. https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2012.07.056
- Moreno, A., Contreras, F., Renzi, M., Llorens, S. y Cortés, H. 2010. Estudio preliminar de las escorias y escorificaciones del yacimiento metalúrgico de la Edad del Bronce de Peñalosa (Baños de la Encina, Jaén). Trabajos de Prehistoria. 67, 305 322. https://doi.org/10.3989/tp.2010.10041
- Moreno, A., Figueroa, D. y Hormaza, A. 2012. Diseño estadístico para la remoción eficiente del colorante rojo 40 sobre tuza de maíz. Producción + Limpia. 7, 9 - 19.
- Murillo, Y., Giraldo, L. and Moreno, J. 2011. Determinación de la cinética de adsorción de 2,4-Dinitrofenol en carbonizado de hueso bovino por espectrofotometría UV-Vis. Revista Colombiana de Química. 40, 91 - 104.
- Myers, D. and Osteryoung, J. 1973. Determination of Arsenic (III) at the Partsper-Billion level by differential pulse polarography. Anal. Chem. 45, 267 - 271. https://doi.org/10.1021/ac60324a033
- Nadeem, M., Shahid-ul-Islam., Shabbir, M., Jameel, L., Shahid, M., Singh, U., Ali,
 M. and Mohammad, F. 2017. Dyeing studies and fastness properties of brown naphtoquinone colorant extracted from *Juglans regia L* on a natural protein fiber

- using different metal salt mordants. Textiles and Clothing Sustainability. DOI 10.1186/s40689-016-0025-2
- Nashua, N., Ismail, S. and Hameed, B. 2017. Activated electric arc furnace slag as an effective and reusable Fenton-like catalyst for the photodegradation of methylene blue and acid red. Journal of Environmental Management. 196, 323 -329. https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2017.02.070
- Norma Oficial Mexicana. NOM-001-ECOL-1996, Que establece los límites máximos permisibles de contaminantes en las descargas de aguas residuales en aguas y bienes nacionales. México, D.F. 6 de enero de 1997.
- Norma Oficial Mexicana. NOM-002-ECOL-1996, Que establece los límites máximos permisibles de contaminantes en las descargas de aguas residuales a los sistemas de alcantarillado urbano o municipal. México, D.F. 3 de junio de 1998.
- Norma Oficial Mexicana. NOM-117-SSA1-1994, Bienes y Servicios. Método de prueba para la determinación de cadmio, arsénico, plomo, estaño, cobre, fierro, zinc y mercurio en alimentos, agua potable y agua purificada por espectrometría de absorción atómica. México, D. F. 29 de junio de 1995.
- Norma Oficial Mexicana. NOM-127-SSA1-1994, Salud ambiental. Agua para uso y consumo humano. Límites permisibles de calidad y tratamientos a que debe someterse el agua para su potabilización. México, D. F. 16 de diciembre de 1999.
- Norma Oficial Mexicana. NOM-147-SEMARNAT/SSA1-2004, Que establece criterios para determinar las concentraciones de remediación de suelos contaminados por arsénico, bario, berilio, cadmio, cromo hexavalente, mercurio, níquel, plata, plomo, selenio, talio y/o vanadio. México, D.F. 2 de marzo de 2007.
- Norma Oficial Mexicana. NOM-CCA-014-ECOL/1993, Que establece los límites máximos permisibles de contaminantes en las descargas de aguas residuales a cuerpos receptores provenientes de la industria textil. México, D.F. 18 de octubre de 1993.
- Oh, C., Rhee, S., Oh, M. and Park, J. 2012. Removal characteristics of As (III) and As (V) from acidic aqueous solution by steel making slag. J. Hazard. Mater.
 213 214, 147 155. https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2012.01.074

- Ortiz, I., Sanz, J., Dorado, M. y Villar, S. 2007. Técnicas de recuperación de suelos contaminados. Universidad de Alcalá. España.
- Otte, K., Schmahl, W. and Pentcheva, R. 2013. DFT + U Study of arsenate adsorption on FeOOH surfaces: Evidence for competing binding mechanisms. J. Phys. Chem-Us. 117, 15 571 15 582. https://doi.org/10.1021/jp400649m
- Palmieri, M. 2010. Tesis doctoral. Efecto del arsenito de sodio en un modelo de carcinogénesis experimental en piel de ratón. Universidad de Buenos Aires, Argentina.
- Qi, P. and Pichler, T. 2014. Closer look at As (III) and As (V) adsorption onto ferrihydrite under competitive conditions. Langmuir. 30, 11 110 – 11 116. https://doi.org/10.1021/la502740w
- Rahman, S. and Yanful, E. 2010. Arsenic and chromium removal by mixed magnetite-maghemite nanoparticles and the effect of phosphate on removal. J. Environ. Manage. 91, 2 238 2 247. https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2010.06.003
- Rahman, S., Yanful, E. and Pratt, A. 2014. Recycling of nickel smelter slag for arsenic remediation an experimental study. Environ. Sci. Pollut. R. 21, 10 096 10 107. https://doi.org/10.1007/s11356-014-2892-x
- Ramakrishna, K. and Viraraghavan, T. 1997. Dye removal using low cost adsorbents. Water Science and Technology. 36, 189 196. https://doi.org/10.1016/S0273-1223(97)00387-9
- Raven, K., Jain, A. and Loeppert, R. 1998. Arsenite and Arsenate adsorption on ferrihydrite: Kinetics, equilibrium and adsorption envelopes. Environ. Sci. Technol. 32, 344 349. https://pubs.acs.org/doi/full/10.1021/es970421p
- Ríos, D., Carranza, R., García, R., Blanco, A., García, B. y Mendizábal, E. 2013.
 Eliminación de colorantes de disoluciones acuosas utilizando sulfato de quitosano. Revista Iberoamericana de Polímeros. 14, 256 263.
- Rivas, C., Núñez, O., Longoria, F. and González, L. 2014. Isoterma de Langmuir y Freundlich como modelos para la adsorción de componentes de ácido nucleico sobre WO₃. Saber. 26, 43 49. https://www.redalyc.org/articulo.oa?id=427739465008

- Rondón, H., Muniz, M. and Reyes, F. 2018. Uso de escorias de alto horno y acero en mezclas asfálticas: Revisión. Revista Ingenierías Universidad de Medellín. 17, 71-97.
- Ros-Latienda, L. and Fernández-Carrasquilla, J. 2013. Caracterización de escorias metalúrgicas procedentes de yacimientos arqueológicos de Navarra (Siglos II A. C. IV d. C.). Rev. Metal. Madrid. 49, 438 448.
 DOI: 10.3989/revmetalm.1302
- Salehi, F. and Elahi, M. 2011. Purifying anion exchange resin regeneration effluent using polyamide nanofiltration membrane. Desalination. 278, 31 - 35. https://doi.org/10.1016/j.desal.2011.04.067
- Sarkar, C., Kumar, J. and Nath, A. 2018. Synthesis of mesoporous geopolymeric powder from LD slag as superior adsorbent for zinc (II) removal. Adv. Powder Technol. 29, 1 142 1 152. https://doi.org/10.1016/j.apt.2018.02.005
- Senthil, B. and Senthil, P. 2022. Sustainable approach on the biodegradation of azo dyes: A short review. Current Opinion in Green and Sustainable Chemistry.
 33. https://doi.org/10.1016/j.cogsc.2021.100578
- Shahbazi, M., Rowshanzamir, M., Mahdi, S. and Mahdi, H. 2017. Optimization of carpet waste fibers and steel slag particles to reinforce expansive soil using response surface methodology. Appl. Clay Sci. 142, 185 192. https://doi.org/10.1016/j.clay.2016.11.027
- Shanmugam, P., Wei, W., Qian, K., Jiang, Z., Lu, J. and Xie, J. 2019. Efficient removal of eriochrome black T with biomass-derived magnetic carbonaceous aerogel sponge. Material Science & Engineering B. 248, 114387. https://doi.org/10.1016/j.mseb.2019.114387
- Shi, W., Li, H., Liao, G., Pei, G. and Lin Y. 2017. Carbon steel slag and stainless-steel slag for removal of arsenic from stimulant and real groundwater. Int. J. Environ. Sci. Tec. 15, 2 337 2 348. https://doi.org/10.1007/s13762-017-1603-9
- Sinha, A., Shinde, O. and Sarkar, S. 2017. Reaction mechanism and kinetics for the treatment of hexavalent chromium laden mines wastewater by LD slag and simultaneous volume stabilization of LD slag. Journal of Environmental Chemical Engineering. 5, 4 388 - 4 396. https://doi.org/10.1016/j.jece.2017.08.021

- Sulakkana, M., Udayanga, D., Wijesekara, I. and Manage, P. 2021.
 Phytoremediation of synthetic textile dyes: biosorption and enzymatic degradation involved in efficient dye decolorization by *Eichhornia crassipes* (Mart.) Solms and *Pistia stratiotes* L. Environmentall Science and Pollution Researh. 28, 20 476 20486. https://doi.org/10.1007/s11356-020-11699-8
- Tezcanli, G. & Ince, N. 2003. Degradation and toxicity reduction of textile dyestuff by ultrasound. Ultrasonics Sonochemistry. 10, 235 - 240. https://doi.org/10.1016/S1350-4177(03)00089-0
- Tunc, O., Tanaci, H. and Aksu, Z. 2009. Potential use of cotton plant wastes for the removal of Remazol Black B reactive dye. Journal of Hazardous Materials. 163, 187 - 198. https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2008.06.078
- U.S. EPA. 2014. "Method 6010D (SW-846): Inductively Coupled Plasma-Atomic Emission Spectrometry," Revision 5. Washington, DC.
- Vasco, A. y Betancur, M. 2014. Estudio de la cinética de adsorción de índigo carmín en piezas abrasivas. Revista Investigaciones Aplicadas. 8, 131 – 139.
- Vimonses, V., Jin, B., Chow, C. and Saint, C. 2009. Enhancing removal efficiency of anionic dye by combination and calcination of clay materials and calcium hydroxide. Journal of Hazardous Materials. 171, 941 947. https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2009.06.094
- Wang, C., Chen, Y., Shang, X., Hou, X., Li, H. and Guo, Z. 2016. Facile synthesis
 of Ca/Mg/Al/Fe layered double hydroxides using steelmaking slag as raw
 material. Materials Letters. 173, 115-118.
- Wickramasinghe, S., Han, B., Zimbron, J., Shen, Z. and Karim, M. 2004. Arsenic removal by coagulation and filtration: comparison of groundwaters from the United States and Bangladesh. Desalination. 169, 231 244. https://doi.org/10.1016/j.desal.2004.03.013
- Xiong, J., He, Z., Mahmood, Q., Liu, D., Yang, X. and Islam, E. 2008. Phosphate removal from solution using Steel slag through magnetic separation. Journal of Hazardous Materials.
 https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2007.06.103

- Xu, W., Wang, J., Wang, L., Sheng, G., Liu, J., Yu, H. and Huang, X. 2013.
 Enhanced arsenic removal from water by hierarchically porous CeO₂-ZrO₂ nanospheres: Role of surface and structure dependent properties. J. Hazard.
 Mater. 260, 498 507. https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2013.06.010
- Xue, Y., Hou, H. and Zhu, S. 2009. Characteristics and mechanisms of phosphate adsorption onto basic oxygen furnace slag. J. Hazard. Mater. 162, 973 – 980. https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2008.05.131
- Yates, D. 1968. Studies on the surface area of zeolites, as determined by physical adsorption and X-ray crystallography. Can. J. Chem. 46, 1 695 1 701. https://doi.org/10.1139/v68-282
- Zhang, G., Liu, F., Liu, H., Qu, J. and Liu, R. 2014. Respective role of Fe and Mn oxide contents for arsenic sorption in iron and manganese binary oxide: An X-ray absorption Spectroscopy investigation. Environ. Sci. Technol. 48, 10 316 10 322. https://doi.org/10.1021/es501527c
- Zubair, M., Abdul, H., Azmier, M., Ihsanullah, I. and Al-Harthi, A. 2021. Adsorption and reusability performance of M-Fe (M = Co, Cu, Zn and Ni) layered double hydroxides for the removal of hazardous Eriochrome Black T dye from different water streams. Journal of Water Process Engineering. 42, 102060. https://doi.org/10.1016/j.jwpe.2021.102060
- Zubair, M., Abdul, H., Ihsanullah, I., Azmier, M. and Al-Harthi, A. 2022. Enhanced removal of Eriochrome Black T from water using biochar/layered double hydroxide/chitosan hybrid composite: Performance evaluation and optimization using BBD-RSM approach. Environmental Research. 112861. https://doi.org/10.1016/j.envres.2022.112861

6 Anexos

6.1 Reactivos

- Nitrógeno líquido sin información
- Agua desionizada ultrapura milliQ.
- HNO₃, marca Baker, 65.3 % pureza, lote 9621-05.
- Acetato de amonio, marca Merck, 98 % pureza, lote 311279.
- Ácido acético, marca Baker, 100 % pureza, lote 9508-05.
- Ácido ascórbico, marca Mallinckrodt, 99.9 % pureza, lote 4407 KEMR.
- As₂O₃, marca Mallinckrodt, 99.99 % pureza.
- HCl, marca Baker, 36.7 % pureza, lote 9535-05.
- NaOH, marca Meyer, 97 % pureza, lote L0610275.
- KMnO₄, marca Baker, grado reactivo, lote 343919.
- K₂C₂O₄, marca Técnica Química, 99.98 % pureza, lote 2131173.
- N₂ (gas), marca Praxair, 5.0 ultra alta pureza, lote: P0215.
- KI, Marca Aldrich, 99 % pureza, Lote 7681-11-0.
- As₂O₅*5H₂O, marca Merck, 99 % pureza, lote 4956517.
- AgNO₃, marca Merck, 99.99 % pureza, lote 53511.
- Fe₂(SO₄)₃, marca Carlo Erba, 99.97 % pureza, lote 451926.
- KSCN, Marca Baker, grado reactivo, lote 3326.
- Metabisulfito de sodio, sin información.
- KNO₃, marca Productos Químicos Monterrey, 99 % pureza, lote: 005383.
- Na₂SO₃, marca Técnica Química, grado reactivo, lote 2350.
- Sulfato de hidracina, sin información.
- Ditionito de sodio, sin información.

- KBr, marca Berkman, 99.7 % pureza, lote 1.
- Negro de eriocromo T. Sin información.
- Rojo de metilo. Sin información.
- Anaranjado de metilo. Sin información.

6.2 Materiales

- Escoria Ahmsa (A1); Industria del acero, Coahuila, México.
- Escoria Corsa (C1): Industria del acero, Ciudad de México.
- Escoria Matehuala (M1): Industria del plomo, San Luis Potosí, México.
- Escoria Mittal (M2): Industria del hierro, Michoacán, México.
- Escoria Nardo (N1): Industria del acero, Ciudad de México.

6.3 Equipos

- Potenciómetro (Metrohm, modelo 620).
- Polarógrafo (EG G Princeton Applied Research, modelo 174 A).
- Multiagitador (Lab-Line, modelo LR 19314).
- Balanza (OHAUS, modelo E11140 d=0.1 mg).
- BET (Marca BEL Japan, modelo MINI sorp II)
- ICP-OES (Marca Agilent Technologies Modelo: 5100)
- Agitador axial Marca Fisher.
- Pistola de Fluorescencia de Rayos X portátil, Pistola Nitton XL3t Ultra.
- Equipo convencional de DRX, marca Siemens, modelo D5000.
- Equipo para determinación de potencial Z (Zeta Meter, modelo 3.0+).
- Horno de microondas Marca Milestone Modelo Ethos Easy.
- Espectrofotómetro FT-IR marca Perkin Elmer, modelo Spectrum 2000
 Explorer.

6.4 Preparación de disoluciones

- En las pruebas de lixiviación se preparó un buffer de pH=5 con el sistema ácido acético/acetato midiendo 1.6 mL de ácido acético y 11.93 g de acetato de amonio en un volumen de 1.8 L.
- En la determinación electroquímica del As(III) se preparó un electrolito soporte de HCl 1 M midiendo 8.3 mL de HCl comercial y aforando a 100 mL con agua destilada.
- El HCl 5 M se preparó llevando aproximadamente 43 mL de HCl comercial a 100 mL con agua destilada (no es necesario valorarlo).
- La disolución patrón de As(III) se preparó pesando 1.32 g de As₂O₃ marca Baker al 99.6 % de pureza. El sólido se mezcló con 10 mL de HCl concentrado y la mezcla se calentó hasta disolución completa. Finalmente, la disolución se aforó a 1 L con HCl 1:1.
- Para preparar la disolución de KMnO₄ 0.1 N se pesaron 0.316 g de KMnO₄ y se disolvieron en 5 mL de agua destilada, la mezcla se calentó hasta ebullición por 5 minutos y se aforó a 100 mL. Cuando la disolución alcanzó la temperatura ambiente se filtró con fibra de vidrio.
- La disolución patrón de As(V) se preparó pesando 1.73 g de As₂O₅·5H₂O
 que se disolvieron en 20 mL de agua y finalmente se aforó la disolución a 1
 L.
- Para preparar la disolución de KSCN 0.1 M se pesaron 2.43 g de KSCN y se agregaron a un matraz aforado de 250 mL, que se llevó al volumen indicado con agua destilada.
- La disolución de KI 0.02 M se preparó disolviendo 0.33 g de KI en 100 mL de agua destilada.
- La disolución de KNO₃ 0.1 M usada como electrolito soporte se preparó pesando 10.1 g de KNO₃ y disolviéndolos en 1 L de agua destilada.
- Se preparó una disolución de rojo de metilo a 3 000 mg/L disolviendo 300 mg en 100 mL de agua, a la que se le agregaron 0.12 g de NaOH para poder solubilizar el rojo de metilo.

ELUCIDACIÓN DEL MECANISMO DE REMOCIÓN DE ARSÉNICO EN DISOLUCIÓN ACUOSA CON RESIDUOS METALÚRGICOS

MECANISMO DE REMOCIÓN DE As (III) CON RESIDUOS METALÚRGICOS

ELUCIDATION OF THE ARSENIC REMOVAL MECHANISM IN AQUEOUS

SOLUTION WITH METALLURGICAL WASTE

José Luz González-Chávez¹, Anaí Chiken Soriano¹, Francisco Martín Romero¹ y

Agueda-Elena Ceniceros-Gómez¹

¹Universidad Nacional Autónoma de México, Ciudad de México, C.P. 04510,

México.

Correo: joseluz@unam.mx

RESUMEN

En este trabajo se busca elucidar el mecanismo de remoción de arsenito con

escorias evaluando cinco materiales; A1, C1, N1 (industria del acero), M1 (industria

del plomo) y M2 (industria del hierro), todas ellas con diferente área superficial,

tamaño de poro, composición química y mineralógica. Las escorias se

caracterizaron físicamente, determinando área superficial (1.6 a 10 m²/g), tamaño

de poro (6.5 a 16.8 nm) y punto de carga cero (5.5); químicamente, por

Fluorescencia de rayos X (FRX) se identificó mayoritariamente Si, Ca y Fe; y se

descartó la liberación de elementos peligrosos por lixiviación a distintos pH (5, 7 y

148

9). La mineralogía determinada por Difracción de rayos X (DRX) muestra compuestos de hierro. La remoción de arsenito se evaluó utilizando un diseño experimental 2^k en muestras contaminadas sintéticamente en el laboratorio, se evaluó tiempo de agitación, cantidad de escoria y concentración inicial de arsenito. Las condiciones óptimas de remoción fueron: 250 mg de escoria, 10 mg/L de arsenito y 60 minutos de agitación. La escoria C1 removió más del 90 % del arsenito inicial y se propone que la fijación ocurre por quimisorción en sitios heterogéneos del material; así como a través de la difusión intrapartícula. Análisis de espectroscopía de DRX e Infrarroja (IR) de la escoria después de fijar arsénico, muestran que existe una interacción directa del arsenito con el hierro.

Palabras clave: Arsenito, Escorias, Adsorción, Quimisorción, Remoción

ABSTRACT

We present the mechanism elucidation of arsenite removal with slags through the evaluation of five materials: A1, C1, N1 (steel industry), M1 (lead industry), and M2 (iron industry), all of them with different surface area, pore diameter, chemical and mineralogical composition. The slags were physically characterized, determining surface area (1.6 to 10 m²/g) and zero charge point (5.5); chemically, by X Ray Fluorescence (XRF) mainly identifying Si, Ca and Fe; and the release of potentially toxic elements by leaching at different pH's (5, 7 and 9) was ruled out. The mineralogy determined by X ray Difraction (XRD) showed iron compounds. The removal of arsenite was evaluated at laboratory level by means of a 2^k experimental design in synthetically contaminated samples, the agitation time, amount of slag and

initial concentration of arsenite were evaluated. The optimal removal conditions were: 250 mg of slag, 10 mg/L of arsenite and agitation time of 60 minutes. The C1 slag removed more than 90 % of the initial arsenite and the proposed fixation mechanism could be a chemisorption at heterogeneous sites; as well as through intraparticle diffusion. XRD and Infrarred (IR) spectroscopy analyzes of the slag after arsenic fixation showed that there is a direct interaction of arsenite with iron.

Key words: Arsenite, slags, adsorption, chemisorption, remotion

INTRODUCCIÓN

En la industria minero-metalúrgica la producción de grandes cantidades de residuos genera un grave impacto ambiental (Reuter et al. 2004). Las escorias son uno de estos residuos, cuya composición depende del mineral del cual el metal es extraído y de las temperaturas utilizadas en el proceso (Ros-Latienda y Fernández-Carrasquilla 2013). Están compuestas principalmente por silicatos, metales y óxidos de calcio, manganeso, hierro y magnesio (Fu-Shen y Hideaki 2005, Oh et al. 2012). Actualmente estos residuos no tienen un uso o mercado, pero se han comenzado a utilizar como relleno en construcción de viviendas, edificios y carreteras, sin embargo, existen restricciones legales que limitan su uso en este sector (Guo et al. 2018). Debido a que estos residuos se generan en grandes cantidades (alrededor de 220 a 370 kg/ton de mineral procesado) (Mercado-Borrayo et al. 2018) y a que son estables en un amplio intervalo de temperatura, es que pueden ser materiales ideales en el tratamiento de agua (Ali et al. 2012), siempre que se demuestre que no liberan nuevos contaminantes al ambiente.

El tratamiento de aguas contaminadas con arsénico es uno de los retos más importantes (Briones y Razo 2008), este metaloide existe en distintas formas químicas, con diferentes propiedades fisicoquímicas y toxicidades (Ronkart et al. 2007). En el agua el arsénico se encuentra principalmente como As (V) (arsenato) y As (III) (arsenito) (Jain et al. 2007). El arsenato prevalece en ambientes oxidantes y el arsenito en condiciones reductoras, sin embargo, debido a la lenta cinética de transformación redox, ambas especies han sido encontradas simultáneamente en condiciones comprendidas entre 200 y 500 mV y pH alcalino (Masscheleyn et al. 1991). Las dos especies son consideradas carcinogénicas, pero el arsenito es más tóxico, soluble, móvil y difícil de remover o inmovilizar (Raven et al. 1998, Naidu et al. 2006, Zhang et al. 2014, Folens et al. 2016). El arsenito en disolución acuosa es estable como H₃AsO₃ en un intervalo de pH de 0 a 9, debido a su ausencia de carga, es poco probable que forme compuestos con calcio o con otros elementos (Fu-Shen y Hideaki 2005). Algunas de las técnicas más utilizadas en su remoción son: flotación (Matis et al. 1997), precipitación (Harper y Kingham 1992), electrocoagulación (Mohora et al. 2012), filtración (Wickramasinghe et al. 2004) e intercambio iónico (An et al. 2011), sin embargo, estas técnicas son usualmente caras y tienen mejores rendimientos para remover As (V), por lo que para remover As (III) se requiere una oxidación previa (Genc-Fuhrman et al. 2004, Boddu et al. 2008, Chakraborty et al. 2014, Rahman et al. 2014). La adsorción es una técnica mediante la cual se controla la movilidad del contaminante (Raven et al. 1998), debido a su elevada eficiencia y fácil operación, es una de las más utilizadas en la remoción de As (III) (Folens et al. 2016). Se han estudiado diferentes materiales para este fin como lodo rojo (Genc-Fuhrman et al. 2004), carbón activado (Lorenzen et al. 1995) y arcillas (Frost y Griffin 1977). Se ha demostrado la importancia de encontrar adsorbentes eficientes, de fácil acceso y de bajo costo. Recientemente se han utilizado óxidos de hierro (Pillai et al. 2021), nano compuestos magnéticos (Ramos et al. 2018) y oxihidróxidos amorfos de hierro (Zhang et al. 2019, Rawat y Maiti 2021). Estos materiales han demostrado tener capacidad de remover al arsenito sin liberar contaminantes por lixiviación en un intervalo de pH desde 2.5 hasta 12.5 (Fu-Shen y Hideaki 2005, Guo et al. 2007, Rahman y Yanful 2010, Qi y Pichler 2014). La eficiencia de los oxihidróxidos de hierro como adsorbentes de arsenito se basa en el contenido de hierro, ya que éste forma complejos con el metaloide (Atmatzidis et al. 2020). Se ha reportado que las escorias metalúrgicas con alto contenido en hierro tienen la capacidad de retener arsenito acuoso en su superficie (Fu-Shen y Hideaki 2005, Oh et al. 2012, Shi et al. 2017), sin embargo, poco se ha reportado sobre el mecanismo de retención.

En algunas zonas mineras como Matehuala (Ruiz-Huerta et al. 2017), Taxco, (Romero et al. 2011) y Zimapán en México (Armienta et al. 1997), se han encontrado concentraciones de hasta 1 mg/L de arsénico en el agua, lo cual puede causar daños en la salud (Abernathy et al. 1997, Mohammed et al. 2015, Carlín et al. 2016). La visión de este trabajo es proponer el uso de materiales generados como residuos en estas mismas zonas minero-metalúrgicas en la remoción de arsénico, solucionando así un problema de contaminación de agua y de gestión de residuos al mismo tiempo, además se planteó el objetivo de elucidar el mecanismo de retención de As (III) presente en aguas contaminadas artificialmente, evaluando

cinco escorias metalúrgicas con diferentes propiedades físicas (área superficial y diámetro de poro), composición mineralógica y química.

MATERIALES Y MÉTODOS

Residuos metalúrgicos

Se eligieron cinco escorias con posibilidades de retener As (III) por su estructura porosa y elevado contenido de hierro: A1 escoria de la industria del acero de Coahuila, México, C1 y N1 también escorias de la industria del acero de distintas plantas localizadas en la Ciudad de México, M1 escoria de la industria del plomo de San Luis Potosí, México y M2 escoria de la industria del hierro de Michoacán, México.

Análisis de laboratorio

Cuantificación de As (III)

El As (III) fue determinado por polarografía diferencial de pulsos (PDP) usando HCl 1 M como electrolito soporte (Myers y Osteryoung 1973). Se trazó una curva de calibración por triplicado para relacionar el área bajo los tres picos obtenidos con la concentración de As (III) desde 0 hasta 10 mg/L. Se realizaron pruebas en el laboratorio y se determinó que las mejores condiciones de trabajo son: Potencial de inicio -0.2 V vs Ag/AgCl, dirección de barrido (-), velocidad de barrido 10 mV/s, tiempo de goteo 1 s y amplitud de pulso 50 mV.

Caracterización física

El área superficial y el diámetro de poro fueron determinados por la metodología BET en un equipo de fisisorción de nitrógeno marca BEL Japan, modelo MINI sorp II (Venegas et al. 2007) en el Instituto de Investigaciones en Materiales de la UNAM. Las escorias fueron activadas con un flujo de N₂ a 200 °C y 10⁻² kPa por 24 horas (Somlai et al. 2008, Tang et al. 2015, Shi et al. 2016). Finalmente se determinó el área superficial de las escorias por adsorción de N₂ a 77 K.

La carga superficial de las escorias en suspensión acuosa se determinó con un equipo marca Zeta-meter, modelo 3.0+ suspendiendo 50 mg de la escoria en 40 mL de agua destilada. El pH se ajustó entre 3 y 11 con HCl o NaOH 0.1 M, cada medición se realizó por triplicado.

Caracterización química

La composición de las escorias fue determinada por triplicado por Fluorescencia de Rayos X (FRX) con un equipo portátil marca Nitton, modelo XL3t Ultran en el Instituto de Geología de la UNAM.

Para determinar si estas escorias liberan algún contaminante al ambiente, se realizaron pruebas de lixiviación con agua al pH natural que imponen las escorias (aproximadamente 9), a pH neutro (7) y al pH mínimo que por norma pueden tener los efluentes industriales (pH = 5; SEMARNAT 1996). Estas lixiviaciones se realizaron con base en el método ASTM D3987 – 12 (2020), posteriormente se llevó a cabo la determinación de elementos por espectrometría de emisión atómica (ICP-OES), usando el método EPA 6010D (USEPA 2018) en un equipo marca Agilent

Technologies, modelo 5100 en la Facultad de Química de la Universidad Nacional Autónoma de México (UNAM).

Caracterización mineralógica

Las fases cristalinas presentes en las escorias fueron evaluadas por duplicado por Difracción de Rayos X (DRX) en un equipo marca Siemens, modelo D5000 en el Instituto de Geología de la UNAM.

Los análisis por espectroscopía infrarroja (IR) se realizaron por triplicado con un equipo marca Perkin Elmer, modelo Spectrum 2000 Explorer en la Facultad de Química de la UNAM. Se utilizó la técnica de pastilla de KBr y las lecturas se hicieron en un intervalo desde 400 hasta 4 000 cm⁻¹.

Remoción de As (III)

Muestras de agua contaminadas sintéticamente fueron preparadas a partir de una disolución stock de As (III) de 1 000 mg/L preparada a partir de As₂O₃ (Sigma Aldrich), grado reactivo, que fue disuelto en 25 mL de NaOH al 20 %, seguido de una neutralización con HCl 1 M (Cordos et al. 2006). Las pruebas de remoción de As (III) se realizaron con las cinco escorias al pH natural que impone el material (aproximadamente 9) usando un diseño de experimentos 2^k, el cual es útil debido a que con pocos experimentos se puede conocer cómo afectan distintas variables al fenómeno en estudio (Kavak 2009, Bingol et al. 2010). Las variables estudiadas y sus respectivos niveles bajos y altos fueron: cantidad de escoria (50 – 250 mg), concentración inicial de As (III) (3 – 10 mg/L) y tiempo de agitación (15 - 60 min). La cantidad de escoria correspondiente se mezcló con 20 mL de agua destilada y la

cantidad de As (III) necesaria para la concentración deseada, la muestra se agitó por el tiempo indicado en el diseño de experimentos, posteriormente se filtró, a la fase líquida remanente se agregaron 5 mL de HCl 5 M y el As (III) se cuantificó por PDP. En el diseño de experimentos se realizaron réplicas genuinas, dando un total de 80 experimentos.

Para corroborar que el As (III) no se oxida a As (V) (especie no electroactiva), ni se pierde en el proceso, se prepararon blancos adicionados que se agitaron por una hora en condiciones de atmósfera abierta simulando así condiciones ambientales reales; y en ningún caso se observó que la concentración de As (III) disminuyera.

Análisis por DRX y espectroscopía IR de la escoria antes y después de fijar arsénico

Para estos estudios se agregó la alícuota correspondiente de una disolución stock de As (III) de 1 000 mg/L a una suspensión de 250 mg de la escoria que mayores porcentajes de remoción presentó (C1) en 20 mL de agua destilada, para tener así, 200 mg/L del contaminante. La mezcla se agitó durante una hora, se filtró y el sólido con el arsénico retenido se analizó por DRX y espectroscopía IR para identificar cambios en las fases cristalinas o en las vibraciones de los grupos funcionales.

Cinética de adsorción

Los estudios cinéticos, así como las isotermas de adsorción, se realizaron pesando 250 mg de la escoria C1 que se mezclaron con 20 mL de agua destilada y la alícuota necesaria para obtener concentraciones de arsénico de 3, 5, 10 y 15 mg/L, ya que se busca emular condiciones extremas similares a las que se podrían obtener en

situaciones reales donde se han reportado concentraciones de As (III) de hasta 20 mg/L (Ongley et al. 2001, Armienta et al. 1997, Carrillo y Drever 1998a). Las muestras se agitaron por distintos tiempos entre 1 y 60 minutos, se filtraron y a la disolución remanente posterior a la fijación de arsénico se le agregaron 5 mL de HCI 5 M (electrolito soporte) para poder analizarse por PDP. Para todas las muestras se prepararon réplicas genuinas incluyendo blancos.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Análisis de laboratorio

Cuantificación de arsénico

Los polarogramas obtenidos para el As (III) se muestran en la **figura 1**, en ellos se pueden observar tres señales, una en -0.48, otra en -0.68 y la tercera en -0.88 V vs Ag/AgCI, estas señales son características para la reducción de As³+ a As⁰, de As⁰ a As³- y otra debida a fenómenos de adsorción (Myers y Osteryoung 1973). Se trazaron por triplicado curvas de calibración para establecer el intervalo de concentraciones en el cual el área bajo la curva abarcando las 3 señales observadas es proporcional a la concentración de arsénico, estas curvas de calibración siempre tuvieron coeficientes de regresión lineal superiores a 0.98 y se muestran en la **figura 1**.

Caracterización física

El área superficial de las escorias está comprendida entre 1.6 y 10 m²/g (**Cuadro I**), la cual es considerablemente menor que la de la mayoría de los adsorbentes comerciales como el carbón activado (800 - 1 200 m²/g) (Cho et al. 1979), zeolitas (100 – 900 m²/g) (Yates 1968) o sílica gel (300 – 750 m²/g) (Christy 2008), sin embargo, éste no es el único factor que determina la capacidad de un material para remover algún contaminante (Li et al. 2010). El diámetro de poro detectado mide entre 6.5 y 16.8 nm (**Cuadro I**), este dato clasifica a las escorias como materiales mesoporosos (Mercado 2013). Los radios termoquímicos de las especies de As (III) son: 0.48 nm para H₂AsO₃⁻ y H₃AsO₃ (Mercado 2013), valor que es menor que el diámetro de poro de las escorias, lo que hace posible la difusión de arsénico a los sitios activos al interior del material, incrementando así el porcentaje de remoción y disminuyendo el tiempo necesario para que la sorción ocurra (Xu et al. 2013).

En el **cuadro I** se muestra que todas las escorias tienen un punto de carga cero muy cercano a 5.5, excepto N1, cuyo punto de carga cero es 4.5. Cuando las escorias se suspenden en agua, el pH resultante es cercano a 9, en este valor de pH la carga superficial promedio de los materiales es negativa, cabe señalar que el resultado del punto de carga cero corresponde a la mineralogía predominante, pero existe la posibilidad de que, en los sitios con presencia de hierro, la carga superficial sea distinta. Por otra parte, un pH = 9 es cercano al primer pKa del H₃AsO₃ (9.2), por lo que, en disolución, el As (III) existe como H₃AsO₃ y H₂AsO₃⁻, casi en la misma proporción.

Se ha reportado que en el proceso de fijación del arsénico por complejación con los oxihidróxidos de hierro, la atracción electrostática no es un factor determinante

(Manning y Goldberg 1997, Fu-Shen y Hideaki 2005, Guo et al. 2007, Rahman y Yanful 2010, Qi y Pichler 2014, Zhang et al. 2014). Se han obtenido diagramas de distribución de especies para algunos oxihidróxidos de hierro eficientes en la remoción de As (III), y estos materiales a pH mayor a 9 también tienen carga superficial neutra o negativa, al igual que las escorias metalúrgicas. Además, se ha demostrado que los porcentajes de remoción de As (III) son independientes del pH del medio en un intervalo de 2.5 hasta 12.5 (Su y Puls 2001, Farrell y Chaudhary 2013).

Caracterización química

Los principales elementos determinados por FRX presentes en las escorias son: calcio, hierro, silicio, manganeso, aluminio y magnesio (**Cuadro II**). Estos elementos están presentes en muchos de los adsorbentes comerciales más utilizados (Grace et al. 2006). A1 y N1 contienen mayoritariamente calcio, mientras que C1 y M1 tienen silicio y M2 tiene principalmente hierro. Esta técnica solamente indica la proporción en la que se encuentran estos elementos, pero no su especie química. Conocer la mineralogía es particularmente importante para saber si los elementos presentes en la escoria están disponibles para reaccionar o no (Ros-Latienda y Fernández-Carrasquilla 2013).

En el **cuadro III** se muestra por DRX que las escorias M1 y M2 están compuestas principalmente por minerales de fosfato y M2 tiene también minerales de calcio. Por FRX se concluye que A1 y N1 contienen principalmente calcio, cuando la remoción de arsenito ocurre vía formación de complejos o interacción con el hierro, los

materiales con altos contenidos de calcio o fosfato no son la mejor opción para realizar el proceso, ya que estas especies compiten con el As (III) al formar un complejo monodentado de esfera interna con los hidróxidos de hierro (Su y Puls 2001). Con esta información se puede predecir si una escoria es un material viable en el tratamiento de aguas contaminadas con arsénico.

La **figura 2** y el **cuadro II** muestran los elementos lixiviables de las escorias en agua, aunque se realizaron las pruebas a pH = 9, 7 y 5, sólo se muestran las concentraciones más altas que se obtuvieron para cada metal/metaloide. Las columnas naranjas indican los límites máximos permisibles establecidos por la norma vigente (SEMARNAT 2005). Ninguno de los límites máximos permisibles es superado por las concentraciones de los metales lixiviados. Se puede concluir que las cinco escorias metalúrgicas usadas en este trabajo no son materiales peligrosos en el intervalo de pH desde 5 hasta 9.

Caracterización mineralógica

En el cuadro III se muestran las fases cristalinas y los minerales identificados en cada una de las cinco escorias. C1 y N1 son principalmente amorfas (**Fig. 3**), generalmente los materiales amorfos funcionan mejor como adsorbentes (Gupta et al. 2003), por lo tanto, se esperan resultados prometedores de estas dos escorias.

La mayoría de las fases cristalinas presentes en estos materiales son óxidos, silicatos, fosfatos, carbonatos o sulfatos. La escoria C1 es la única escoria con una fase mineralógica relacionada al Fe como un Fe_{0.4}Mg_{0.6}O. Esta fase puede ser importante ya que, de acuerdo con diversos autores como Manning et al. (1998),

Jain et al. (1999), Banerjee et al. (2008), Kanematsu et al. (2013) y Mercado-Borrayo et al. (2018), los óxidos, hidróxidos y oxihidróxidos de hierro tienen características que promueven la fijación de arsénico sobre sí mismos. Se sabe que cuando la remoción de As ocurre por este mecanismo de complejación con hierro, la presencia de sulfatos, fosfatos, calcio y magnesio es indeseable (Kanematsu et al. 2013, Xu et al. 2013).

En la **figura 4** se muestran los espectros de IR de las cinco escorias. La banda presente en todas las escorias en aproximadamente 3400 cm⁻¹ podría corresponder a los enlaces OH de los oxihidróxidos de hierro (Lee et al. 2018, Ghanbariasad et al. 2019), la escoria C1 es la que presenta esta banda con mayor intensidad, lo que podría suponer una mayor concentración de grupos OH en el material. Las escorias A1, M1, M2 y C1 presentan una banda intensa cerca de 1020 cm⁻¹ característica del SiO₂, N1 también presenta esta banda, pero con intensidad media. A1, M1, M2 y N1 tienen dos bandas de intensidad media a fuerte en 1450 y 850 cm⁻¹ atribuidas al CaO. Las bandas cercanas a 480 y 780 cm⁻¹ pertenecen a las vibraciones del Fe₂O₃ (Manrique et al. 2015), estas bandas son visibles en la escoria C1 con intensidad media.

En resumen; debido a la afinidad del arsenito por el hierro y a que cuatro de las cinco escorias tienen hierro en su composición en grandes cantidades, las escorias C1, M1, M2 y N1 podrían funcionar como adsorbentes del arsenito, sin embargo, también debemos considerar que el calcio y los fosfatos compiten con el arsenito.

En la figura 5 se muestra la influencia que tienen las variables en el porcentaje de remoción del contaminante. Modificar el tiempo de agitación de 15 a 60 min solamente aumenta el rendimiento de remoción en un 5 %, siendo así la variable que menos influye en el proceso. Aumentar la cantidad de escoria o la concentración inicial de As (III) (en un intervalo de 3 a 10 mg/L) aumenta el porcentaje de remoción en un 25 % aproximadamente. Cabe mencionar que, a mayor cantidad inicial de contaminante, mayor probabilidad de que éste encuentre un sitio activo en la escoria. Finalmente, la variable más significativa es la escoria que se utiliza, se puede observar que C1 es el mejor material con más del 90 % de remoción (por lo tanto, la discusión de resultados se basa en esta escoria), comparado con las otras cuatro escorias, cuyo porcentaje de remoción se encuentra alrededor del 20 % aproximadamente. Se atribuye la afinidad de la escoria C1 por el arsenito al elevado contenido de hierro, mientras que el bajo rendimiento del resto de las escorias se atribuye a la alta concentración de calcio y fosfatos presentes en éstas.

Análisis por DRX y espectroscopía IR de la escoria antes y después de fijar arsénico

Se realizaron análisis de DRX de la escoria C1 después de fijar 200 mg/L de As (III).

En la **figura 6** se muestra el difractograma obtenido de la escoria C1 antes y después de remover As (III), la principal diferencia es que el pico en 45 (escala 2θ) asignado a una fase de Fe_{0.4}Mg_{0.6}O desaparece, esto puede deberse a que la fase se modifica con la presencia del arsénico o a que alguna fase amorfa nueva aparece (Shen et al. 2004).

Los modelos vibracionales característicos de estiramiento de los grupos funcionales presentes en las escorias se pueden ver alterados cuando interaccionan con otras especies, por ello se analizaron por espectroscopía IR muestras de C1 antes y después de remover 200 mg/L de As (III) (**Fig. 7**): Basándonos en la relación de intensidades se observa que las bandas en 780 y 480 cm⁻¹ (características de las vibraciones del Fe₂O₃) disminuyen su intensidad después de haber fijado al As (III), lo cual indica que hubo interacción entre el arsenito y el hierro del material. En la literatura existen reportados complejos de esfera interna entre arsenito y oxihidróxidos de hierro a través de enlaces covalentes (Grossl et al. 1997, Otte et al. 2013, Qi y Pichler 2014).

Cinética de adsorción

En la **figura 8** se presenta la capacidad de adsorción de la escoria (qt) como función del tiempo para distintas concentraciones iniciales de As (III). Se observa que la capacidad de adsorción (mg As (III)/g escoria) incrementa con la concentración inicial y el equilibrio se alcanza después de aproximadamente 10 minutos de agitación para todas las concentraciones.

Según lo reportado por Murillo et al. en 2011 y Vasco y Betancurt en 2014, para obtener información acerca de la interacción adsorbato-adsorbente como la capacidad de adsorción del material, los modelos más comunes para procesar los datos son:

Modelo de Lagergren

Considera a la transferencia de masa como el paso controlador del proceso y se describe por la siguiente ecuación:

$$\frac{dq}{dt} = k_1 \times (q_e - q_t) \tag{1}$$

A partir de integrar la ecuación 1 en los límites q = 0, t = 0 y $q = q_e$, t = t, se obtiene la siguiente ecuación:

$$\log(q_e - q_t) = \log(q_e) - \left(\frac{k_1}{2.302}\right)t \tag{2}$$

Donde k_1 es la constante de velocidad de adsorción de Lagergren (min⁻¹); q_t es la cantidad de contaminante adsorbido por masa de adsorbente (mg/g) a un tiempo t, y q_e , es la cantidad de contaminante adsorbido en el equilibrio (Murillo et al. 2011).

Cuando el valor de R^2 es cercano a 1, el modelo tendrá buena concordancia con los datos, sin embargo, es aún más importante que el modelo prediga el valor de q_e . En el **cuadro IV** y **figura 9** se muestra el ajuste al modelo de pseudo primer orden o Lagergren, las concentraciones de 5 y 15 mg/L tienen un coeficiente de determinacion (R^2) \approx 1 y se muestran las ecuaciones de la curva para cada concentración. Si q_e teórica es $10^{pendiente}$, se observa en el **cuadro IV** que, a pesar de que $R^2 \approx 1$, el modelo no predice el valor experimental de q_e , por lo tanto, se concluye que el modelo de pseudo primer orden no describe el proceso de remoción de As (III).

Representa la quimisorción y la formación de una monocapa en la superficie. Se utiliza normalmente para describir el comportamiento de las reacciones químicas entre suelo y metales, se asocia a mecanismos en donde la adsorción tiene lugar en más de un sitio activo del adsorbente. Este modelo está representado por la ecuación 3 (Murillo et al. 2011):

$$\frac{dq_t}{dt} = k_2 * (q_e - q_t)^2 \tag{3}$$

Donde k₂ es la constante de velocidad de pseudo segundo orden (g/mg/min). Al integrar la ecuación 3 se obtiene:

$$\frac{t}{q_t} = (\frac{1}{k_2 * q_e^2}) + (\frac{1}{q_e})t \tag{4}$$

En la **figura 10** se presenta el ajuste al modelo de pseudo segundo orden, donde la pendiente de cada recta representa 1/q_e. Todas las rectas obtenidas tienen un coeficiente de regresión lineal muy cercano o incluso de 1, nuevamente se comparan los valores teóricos y experimentales de q_e en el **cuadro V** y es claro que el modelo predice correctamente al fenómeno. Por lo tanto, la remoción de As (III) por la escoria C1 ocurre por quimisorción, formando una monocapa en la superficie de la escoria.

Mientras la pendiente de cada recta provee información sobre q_e, la ordenada al origen representa:

$$b = \frac{1}{k_2 q_e^2} \tag{5}$$

De esta manera podemos calcular k₂, que representa la constante de velocidad de pseudo segundo orden (g/mg/min) y los resultados se muestran en el **cuadro V**. Esta constante de velocidad es mayor a menor concentración inicial de As (III), es decir, la remoción ocurre en un menor tiempo si hay menos cantidad de contaminante, esto se debe a que, al incrementar la concentración de arsenito, la competencia por los sitios activos del material también aumenta.

Difusión intrapartícula

Propone que la difusión del adsorbato tiene lugar en el interior del adsorbente a través de la estructura interna porosa del material. La ecuación que representa este modelo es la siguiente:

$$q_t = k_i t^{1/2} + C_i (6)$$

Donde k₁ (mg/g/min^{1/2}) es la constante de velocidad para cada fase del proceso y Ci está dada por la ordenada al origen y permite estimar el espesor de la capa formada durante la adsorción (Vasco y Betancurt 2014). Si la relación entre qt vs t^{1/2} es lineal, se puede concluir que la difusión intrapartícula está sucediendo. Las gráficas pueden ser analizadas por secciones, la primera etapa observada describe una adsorción instantánea en la parte externa del material, en la segunda etapa el contaminante viaja a través de los poros del adsorbente y finalmente la tercera etapa no siempre es detectada y representa el momento en el cual la difusión comienza a disminuir debido a la baja concentración de adsorbato. En la **figura 11** se muestran los resultados obtenidos para el modelo de difusión intrapartícula y se puede concluir que el fenómeno ocurre en la escoria C1, se observan dos pendientes para

cada concentración, es decir, el arsénico se fija de manera inmediata en la superficie del material, pero también penetra gradualmente.

Isotermas de adsorción

Para conocer la cantidad de contaminante que puede interaccionar con una cantidad de escoria se realizaron isotermas de adsorción, cuyos resultados se evaluaron con los modelos más utilizados en el estudio de remoción de contaminantes como son Freundlich y Langmuir (Rivas et al. 2014). Los datos experimentales sólo se ajustan al modelo de Freundlich.

Este modelo es usado para describir la adsorción en sitios heterogéneos, es decir, que el calor de adsorción varía de un sitio a otro. Este modelo está descrito por la ecuación 7:

$$\log q = \log k_f + \frac{1}{n} \log C \tag{7}$$

Donde k_f es una constante relacionada con la capacidad de adsorción del adsorbente, q es la cantidad de contaminante adsorbida por masa de adsorbente (mg/g). C es la concentración de contaminante en el equilibrio expresada en mg/L y n es una constante relacionada con la capacidad de adsorción del material, cuyos valores son siempre mayores a 1, un valor entre 2 y 10 es característico de un buen adsorbente (Rivas et al. 2014). En la **figura 12** se muestra el ajuste de los datos al modelo de Freundlich, se observa una línea con coeficiente de regresión lineal de 0.997, lo que demuestra que el modelo predice el fenómeno; C1 tiene sitios heterogéneos en donde ocurre la fijación de As (III), n está dado por el inverso de la pendiente y es 2.28 mg/g y puede compararse con algunas capacidades de

adsorbentes emergentes como: quitosano, 2.32 mg/g (Gupta et al. 2009), cáscara de almendra, 1.33 mg/g (De Gisi et al. 2016), escoria modificada con hierro, 3.1 mg/g (Fu-Shen y Hideaki 2005), nanopartículas de hierro, 3.5 mg/g (Lakshmipathiraj et al. 2006), entre otros. Algunas ventajas del uso de escorias son; que no requieren de un tratamiento previo a su uso, que están presentes físicamente en zonas mineras en las cuales la contaminación por arsénico suele ser recurrente y principalmente que son materiales considerados residuos, solucionando así, no sólo un problema de contaminación ambiental, sino también un problema de disposición de residuos.

CONCLUSIONES

Las cinco escorias metalúrgicas provenientes de la industria del acero, plomo y hierro analizadas en este trabajo no liberan contaminantes lixiviables al ambiente en un intervalo de pH desde 5 hasta 9 y mostraron capacidad de remover As (III) en disolución acuosa con rendimientos de remoción entre 20 y 97 %. Este porcentaje de remoción depende principalmente de la composición de la escoria.

C1 es la escoria con mejores resultados, se identificó al material como amorfo, poroso, con un elevado contenido de hierro y ausencia de calcio y fosfatos. La estructura porosa facilita la difusión del As (III) al interior del material, este fenómeno se confirmó aplicando el modelo de difusión intrapartícula. Por espectroscopía IR se identificó que las bandas cercanas a 480 y 780 cm⁻¹ disminuyen en intensidad cuando la escoria tiene arsenito adsorbido y por DRX se observó que el pico relacionado con Fe_{0.4}Mq_{0.6}O desaparece después de la fijación del As (III), con estas

dos evidencias se concluye que el óxido de hierro es el responsable de la fijación del arsenito. La observación de que las escorias con mayores porcentajes de calcio y fosfatos en su composición son las escorias que menos remueven arsénico, confirman que el responsable de la fijación es el hierro, ya que cuando hay calcio y fosfatos presentes, éstos forman un complejo monodentado de esfera interna con los hidróxidos de hierro, compitiendo así con el arsénico.

Con la información anterior se infiere que las escorias mesoporosas, con elevado contenido de hierro y baja concentración de fosfato y calcio, pueden remover exitosamente arsenito en disolución acuosa.

La capacidad de adsorción de la escoria C1 es de 2.28 mg/g y es comparable con varios adsorbentes generados de materiales de desecho, los cuales no sólo aportan un avance sustancial en el tratamiento de aguas, sino que también resuelven un problema de gestión de residuos (De Gisi et al. 2016). La principal ventaja de las escorias frente a otros adsorbentes emergentes es el hecho de no necesitar tratamiento previo a su uso, además de ser residuos generados en las zonas minero-metalúrgicas, siendo éstas, lugares en los que la contaminación de arsénico es un problema recurrente.

A través de la cinética de adsorción se determinó que el arsenito se remueve por quimisorción, es decir, se forman enlaces covalentes entre el contaminante y los sitios heterogéneos de las escorias.

AGRADECIMIENTOS

A. Chiken agradece al Posgrado en Ciencias Químicas, UNAM y al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (CONACyT) por la beca otorgada para realizar los estudios de Doctorado bajo los números de becario; 577223 y CVU; 662856. Los autores también agradecen el apoyo económico brindado por el proyecto PAPIIT, UNAM (IV100616), Instituto Politécnico Nacional, CONACyT (0294647) y a Rafael Schoewenaars (Instituto de Ingeniería, UNAM) por el apoyo recibido.

REFERENCIAS

- Ali I., Asim M. y Khan T.A. (2012). Low-cost adsorbents for the removal of organic pollutants from wastewater. Journal of Environmental Management 113, 170-183.
 https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2012.08.028
- An B., Liang Q. y Zhao D. (2011). Removal of arsenic (V) from spent ion exchange brine using a new class of starch-bridged magnetite nanoparticles. Water Research 45 (5), 1 961-1 972. https://doi.org/10.1016/j.watres.2011.01.004
- Armienta M.A., Rodríguez R., Aguayo A., Ceniceros N., Villaseñor G. y Cruz O. (1997). Arsenic contamination of groundwater at Zimapán, Mexico. Hydrogeology Journal 5, 39-46. https://doi.org/10.1007/s100400050111
- ASTM (2012). D3987-12. Standard test method for shake extraction of solid waste with water. American Society for Testing and Materials International, West Conshohocken, PA, EUA, 4 pp. https://doi.org/10.1520/D3987-12
- Atmatzidis K., Alimohammadi F., Strongin D.R. y Tehrani R. (2020). Biomimetic system for the application of nanomaterials in fluid purification: Removal of

- arsenic with ferrihydrite. ACS Omega 5 (11), 5 873-5 880. https://doi.org/10.1021/acsomega.9b04121
- Banerjee K., Amy G.L., Prevost M., Nour S., Jekel M., Gallagher P.M. y
 Blumenschein C.D. (2008). Kinetic and thermodynamic aspects of adsorption of arsenic onto granular ferric hydroxide (GFH). Water Research 42 (13), 3371-3378. https://doi.org/10.1016/j.watres.2008.04.019
- Bingol D., Tekin N. y Alkan M. (2010). Brilliant yellow dye adsorption onto sepiolite using a full factorial design. Applied Clay Science 50 (3), 315-321.
 https://doi.org/10.1016/j.clay.2010.08.015
- Boddu V.M., Abburi K., Talbott J.L., Smith E.D. y Haasch R. (2008). Removal of arsenic (III) and arsenic (V) from aqueous medium using chitosan-coated biosorbent. Water Research 42 (3), 633-642.
 https://doi.org/10.1016/j.watres.2007.08.014
- Briones R. y Razo I. (2008). Contaminación de aguas naturales por arsénico asociado a la actividad minero-metalúrgica: caso de estudio en San Luis Potosí.
 Memorias. Congreso internacional en gestión sostenible del agua: reutilización, tratamiento y evaluación de la calidad. Medellín, Colombia. Julio, 2008. 181-188 pp.
- Carlín D.J., Naujokas M.F., Bradham K.D., Cowden J., Heacock M., Henry H.F., Lee J.S., Thomas D.J., Thompson C., Tokar E.J., Waalkes M.P., Birnbaum L.S y Suk W.A. (2016) Arsenic and environmental health: State of the science and future research opportunities. Environmental Health Perspectives 124 (7), 890-899. https://doi.org/10.1289/ehp.1510209

- Carrillo A. y Drever J. (1998). Adsorption of arsenic by natural aquifer material in the San Antonio-El Triunfo mining area, Baja California, Mexico. Environmental Geology 35 (4), 251-257.
- Chakraborty A., Sengupta A., Bhadu M.K., Pandey A. y Mondal A. (2014).
 Efficient removal of arsenic (V) from water using steel-making slag. Water
 Environmental Research 86 (6), 524-531.
 https://doi.org/10.2175/106143014X13975035524907
- Chappell W.R., Abernathy C.O. y Calderon R.L. (2001). Occurrence and exposure. En: Arsenic exposure and health effects. (W.R. Chappell, C.O. Abernathy and R.L. Calderón, Eds.). Chapman and Hall, Hong Kong, China, pp 16-88.
- Cho E.H., Dixon S.N. y Pitt C.H. (1979). The kinetics of gold cyanide adsorption on activated charcoal. Metallurgical Transactions B (10), 185-189.
 https://doi.org/10.1007/BF02652462
- Christy A.A. (2008). Quantitative determination of surface area of silica gel particles by near infrared spectroscopy and chemometrics. Colloids and Surfaces
 A: Physicochemical and Engineering Aspects 322 (1-3), 248-252.
 https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2008.03.021
- Cordos E.A, Frentiua T., Pontaa M., Marginean I., Abraham B. y Roman C.
 (2015). Distribution study of inorganic arsenic (III) and (V) species in soil and their mobility in the area of Baia-Mare, Romania. Chemical Speciation and Bioavailability 18 (1), 11-25. https://doi.org/10.3184/095422906782146294

- De Gisi S., Lofrano G., Grassi M. y Notarnicola M. (2016). Characteristics and adsorption capacities of low-cost sorbents for wastewater treatment: A review.
 Sustainable Materials and Technologies 9, 10-40.
 https://doi.org/10.1016/j.susmat.2016.06.002
- Farrell J. y Chaudhary B.K. (2013). Understanding arsenate reaction kinetics with ferric hydroxides. Environmental Science & Technology 47 (15), 8 342-8 347.
 https://doi.org/10.1021/es4013382
- Folens K., Leus K., Nicomel N.R., Meledina M., Turner S., Van Tendeloo G., Laing G.D. y Van Der Voort P. (2016). Fe₃O₄@MIL-101-A selective and regenerable adsorbent for the removal of As species from water. European Journal Inorganic Chemistry 27, 4395-4401. https://doi.org/10.1002/ejic.201600160
- Frost R.R. y Griffin R.A. (1977). Effect of pH on adsorption of arsenic and selenium from landfill leachate by clay minerals. Soil Science Society of American Journal
 41 (1), 53-57.
 https://doi.org/10.2136/sssaj1977.03615995004100010019x
- Fu-Shen Z. y Hideaki I. (2005). Iron oxide-loaded slag for arsenic removal from aqueous system. Chemosphere 60 (3), 319-325.
 https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2004.12.019
- Genc-Fuhrman H., Tjell J.C. y McConchie D. (2004). Adsorption of arsenic from water using activated neutralized red mud. Environmental Science & Technology 38 (8), 2 428-2 434. https://doi.org/10.1021/es035207h
- Ghanbariasad A., Taghizadeh Seyedeh-Masoumeh., Show P.L., Nomanbhay S.,
 Berenjian A., Ghasemi Y. y Ebrahiminezhad A. (2019). Controlled synthesis of
 iron oxyhydroxide (FeOOH) nanoparticles using secretory compounds from

- Chlorella vulgaris microalgae. Bioengineered 10 (1), 390-396. https://doi.org/10.1080/21655979.2019.1661692
- Grace M.A., Clifford E. y Healy M.G. (2016). The potential for the use of waste products from a variety of sectors in water treatment processes. Journal of Cleaner Production 137, 788-802. https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2016.07.113
- Grossl P.R., Eick M., Sparks D.L., Goldberg S. y Ainsworth C.C. (1997). Arsenate
 and chromate retention mechanisms on goethite. 2. Kinetic evaluation using a
 pressure-jump relaxation technique. Environmental Science and Technology 31
 (2), 321-326. https://doi.org/10.1021/es9506541
- Guo H., Stüben D. y Berner Z. (2007). Adsorption of arsenic (III) and arsenic (V) from groundwater using natural siderite as the adsorbent. Journal of Colloid and Interface Science 315 (1), 47-53. https://doi.org/10.1016/j.jcis.2007.06.035
- Guo J., Bao Y. y Wang, M. (2018). Steel slag in China: Treatment, recycling, and management.
 Waste Management 78, 318-330.
 https://doi.org/10.1016/j.wasman.2018.04.045
- Gupta V.K, Ali I., Suhas y Mohan D. (2003). Equilibrium uptake and sorption dynamics for the removal of a basic dye (basic red) using low-cost adsorbents.
 Journal of Colloid and Interface Science 265 (2), 257-264.
 https://doi.org/10.1016/S0021-9797(03)00467-3
- Gupta A., Chauhan V.S. y Sankararamakrishnan N. (2009). Preparation and evaluation of iron-chitosan composites for removal of As (III) and As (V) from arsenic contaminated real life groundwater. Water Research 43 (15), 3 862-3 870. https://doi.org/10.1016/j.watres.2009.05.040

- Harper T.R. y Kingham N.W. (1992). Removal of arsenic from wastewater using chemical precipitation methods. Water Environmental Research 64 (3), 200-203. https://doi.org/10.2175/WER.64.3.2
- Jain A., Raven K.P. y Loeppert R.H. (1999). Arsenite and arsenate adsorption on ferrihydrite: Surface charge reduction and net OH- release stoichiometry.
 Environmental Science & Technology 33 (8), 1 179-1 184.
 https://doi.org/10.1021/es980722e
- Kanematsu M., Young T.M., Fukushi K., Green P.G. y Darby J.L. (2013). Arsenic
 (III, V) adsorption on a goethite-based adsorbent in the presence of major co-existing ions: Modeling competitive adsorption consistent with spectroscopic and molecular evidence. Geochimica et Cosmochimica Acta 106 (1), 404-428.
 https://doi.org/10.1016/j.gca.2012.09.055
- Kavak D. (2009). Removal of boron from aqueous solutions by batch adsorption on calcined alunite using experimental design. Journal of Hazardous Materials 163 (1), 308-314. https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2008.06.093
- Lakshmipathiraj P., Narasimhan B.R.V., Prabhakar S. y Bhaskar G. (2006).
 Adsorption studies of arsenic on Mn-substituted iron oxyhydroxide. Journal of
 Colloid Interface Science 304 (2), 317-322.
 https://doi.org/10.1016/j.jcis.2006.09.024
- Lee J., Lee H. y Lim B. (2018). Chemical transformation of iron alkoxide nanosheets to FeOOH nanoparticles for highly active and stable oxygen evolution electrocatalysts. Journal of Industrial and Engineering Chemistry 58, 100-104. https://doi.org/10.1016/j.jiec.2017.09.013

- Li Z., Tang Q., Katsumi T., Tang X., Inui T. y Imaizumi S. (2010). Leaf char: An alternative adsorbent for Cr (III). Desalination 264 (1-2), 70-77.
 https://doi.org/10.1016/j.desal.2010.07.006
- Lorenzen L., Van Deventer J.S.J. y Landi W.M. (1995). Factors affecting the mechanism of the adsorption of arsenic species on activated carbon. Minerals Engineering 8 (4-5), 557-569. https://doi.org/10.1016/0892-6875(95)00017-K
- Manning B.A., Fendorf S.E. y Goldberg S. (1998). Surfaces structures and stability of Arsenic (III) on Goethite: Spectroscopic evidence for inner-sphere complexes. Environmental Science and Technology 32 (16), 2 383-2 388.
 https://doi.org/10.1021/es9802201
- Manning B.A. y Goldberg S. (1997). Adsorption and stability of Arsenic (III) at the clay mineral-water interface. Environmental Science & Technology 31 (7), 2005-2011. https://doi.org/10.1021/es9608104
- Manrique L., Bonilla N., Chica R., Otálora J.H. y Salamanca M. (2015). Estudio preliminar de la capacidad de remoción de iones inorgánicos de una zeolita sintética tipo Faujasita. Revista Facultad de Ciencias Básicas 11 (2), 114-123. https://doi.org/10.18359/rfcb.1300
- Masscheleyn P.H., Delaune R.R. y Patrick W.H. (1991). Effect of redox potential and pH on arsenic speciation and solubility in a contaminated soil. Environmental Science & Technology 25 (8), 1414-1419.
 https://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/es00020a008
- Matis K.A., Zouboulis A.I., Malamas F.B., Ramos M.D. y Hudson M.J. (1997).
 Flotation removal of As (V) onto goethite. Environmental Pollution 97 (3), 239-245. https://doi.org/10.1016/S0269-7491(97)00091-2

- Mercado B. (2013). Remoción de boro y arsénico presentes en altas concentraciones en agua mediante escorias metalúrgicas. Tesis de Doctorado.
 Facultad de Ingeniería, Universidad Nacional Autónoma de México. Ciudad de México, México, 93 pp.
- Mercado-Borrayo B.M., González-Chávez J.L., Ramírez-Zamora R.M. y Schouwenaars R. (2018). Valorization of metallurgical slag for the treatment of water pollution: An emerging technology for resource conservation and reutilization. Journal of Sustainable Metallurgy 4, 50-67. https://doi.org/10.1007/s40831-018-0158-4
- Mohammed K.S, Sammanthi S., Chandana E.P.S., Jayasumana C. y De Silva P.M. (2015). Arsenic and human health effects: A review. Environmental Toxicology and Pharmacology 40 (3), 828-846.
 https://doi.org/10.1016/j.etap.2015.09.016
- Mohora E., Roncevic S., Dalmacija B., Agbaba J., Watson M., Karlovic E. y Dalmacija M. (2012). Removal of natural organic matter and arsenic from water by electrocoagulation/flotation continuous flow reactor. Journal of Hazardous Materials (235-236), 257-264. https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2012.07.056
- Murillo Y., Giraldo L. y Moreno J. (2011). Determinación de la cinética de adsorción de 2,4-Dinitrofenol en carbonizado de hueso bovino por espectrofotometría UV-Vis. Revista Colombiana de Química 40 (1), 91-104. http://dx.doi.org/10.15446/rev.colomb.quim
- Myers D. y Osteryoung J. (1973). Determination of arsenic (III) at the Parts-per-Billion level by differential pulse polarography. Analytical Chemistry 45 (2), 267-271.

- Naidu R., Smith E., Owens G., Bhattacharya P. y Nadebaum P. (2006).
 Remediation of arsenic-contaminated soils. En: Managing arsenic in the environment. (R. Naidu, E. Smith, G. Owens, P. Bhattacharya y P. Nadebaum, Eds.). Ligare, Collingwood, Australia, pp. 417-466.
- SEMARNAT (2003). Norma Oficial Mexicana NOM-052-SEMARNAT/SSA1-2005. Que establece las características, el procedimiento de identificación, clasificación y los listados de residuos peligrosos. Secretaria de Medio Ambiente y Recursos Naturales. Diario Oficial de la Federación. Ciudad de México, México. 23 de junio de 2006.
- SEMARNAT (1998). Norma Oficial Mexicana NOM-002-SEMARNAT-1996. Que establece los límites máximos permisibles de contaminantes en las descargas de aguas residuales a los sistemas de alcantarillado urbano o municipal. Secretaría de Medio Ambiente y Recursos Naturales. Diario Oficial de la Federación. Ciudad de México, México. 3 de junio de 1998.
- Ongley L.K., Armienta M.A., Heggeman K., Lathrop A.S., Mango H., Miller W. y
 Pickelner S. (2001). Arsenic removal from contaminated water by the Soyatal
 Formation, Zimapán Mining District, Mexico -a potential low-cost low-tech
 remediation system. Geochemistry: Exploration, Environment, Analysis 1, 23-31.
- Oh C., Rhee S., Oh M. y Park J. (2012). Removal characteristics of As (III) and As (V) from acidic aqueous solution by steel making slag. Journal of Hazardous Materials (213-214), 147-155. https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2012.01.074
- Otte K., Schmahl W. y Pentcheva R. (2013). DFT + U Study of arsenate adsorption on FeOOH surfaces: Evidence for competing binding mechanisms.

- Journal of Physical Chemistry 117 (30), 15 571-15 582. https://doi.org/10.1021/jp400649m
- Pillai P., Kakadiya N., Timaniya Z., Dharaskar S y Sillanpaa M. (2020). Removal of arsenic using iron oxide amended with rice husk nanoparticles from aqueous solution. Materialstoday: Proceedings 28 (2), 830-835.
 https://doi.org/10.1016/j.matpr.2019.12.307
- Qi P. y Pichler T. (2014). Closer look at As (III) and As (V) adsorption onto ferrihydrite under competitive conditions. Langmuir 30 (37), 11 110-11 116. https://doi.org/10.1021/la502740w
- Rahman S. y Yanful E.K. (2010). Arsenic and chromium removal by mixed magnetite-maghemite nanoparticles and the effect of phosphate on removal.
 Journal of Environmental Management 91 (11), 2 238-2 247.
 https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2010.06.003
- Rahman S., Yanful E.K. y Pratt A.R. (2014). Recycling of nickel smelter slag for arsenic remediation an experimental study. Environmental Science and Pollution Research 21, 10096-10107. https://doi.org/10.1007/s11356-014-289 2-x
- Ramos J.A., Bustamante A., González J.C., Sanches E., Morales M.A., Raez J.,
 López-Muñoz María-José. y Arencibia A. (2018). Adsorption of arsenite and arsenate on binary and ternary magnetic nanocomposites with high iron oxide content. Applied Surface Science 454, 87-100.
 https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2018.04.248
- Raven K.P., Jain A. y Loeppert R.H. (1998). Arsenite and arsenate adsorption on ferrihydrite: Kinetics, equilibrium, and adsorption envelopes. Environmental

- Science & Technology 32 (3), 344-349. https://pubs.acs.org/doi/full/10.1021/es970421p
- Rawat S. y Maiti A. (2021) Facile preparation of iron oxyhydroxide-biopolymer (Chitosan/Alginate) beads and their comparative insights into arsenic removal.
 Separation and Purification Technology 272, 118 983.
 https://doi.org/10.1016/j.seppur.2021.118983
- Reuter M., Xiao Y. y Boin, U. (2004). Recycling and environmental issues of metallurgical slags and salt fluxes. VII International Conference on Molten Slags Fluxes and Salts, The South African Institute of Mining and Metallurgy, 2004. 349-356.
- Rivas C.F., Núñez O., Longoria F. y González L. (2014). Isoterma de Langmuir y
 Freundlich como modelos para la adsorción de componentes de ácido nucleico
 sobre WO₃. Saber 26 (1), 43-49.
 https://www.redalyc.org/articulo.oa?id=427739465008
- Romero F.M., Núñez L., Gutiérrez M.E., Armienta M.A. y Ceniceros-Gómez A.E.
 (2011). Evaluation of the potential of indigenous calcareous shale for neutralization and removal of arsenic and heavy metals from acid mine drainage in the Taxco mining area, Mexico. Archives of Environmental Contamination and Toxicology 60, 191-203. https://doi.org/10.1007/s00244-010-9544-z
- Ronkart S. N., Laurent V., Carbonnelle P., Mabon N., Copin A. y Barthélemy J.P.
 (2007). Speciation of five arsenic species (arsenite, arsenate, MMAAv, DMAAv and AsBet) in different kind of water by HPLC-ICP-MS. Chemosphere 66 (4), 738-745. https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2006.07.056

- Ros-Latienda L. y Fernández-Carrasquilla J. (2013). Caracterización de escorias metalúrgicas procedentes de yacimientos arqueológicos de Navarra (Siglos II A.
 C. IV d. C.). Revista de Metalurgia 49 (6), 438-448.
 https://doi.org/10.3989/revmetalm.1302
- Ruiz-Huerta E. A., De la Garza A., Gómez-Bernal J.M., Castillo F., Avalos-Borja M., SenGupta B. y Martínez-Villegas N. (2017). Arsenic contamination in irrigation water, agricultural soil and maize crop from an abandoned smelter site in Matehuala, Mexico. Journal of Hazardous Materials 339 (5), 330-339. https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2017.06.041
- Shen H., Forssberg E. y Nordström U. (2004). Physicochemical and mineralogical properties of stainless steel slags oriented to metal recovery. Resources,
 Conservation and Recycling 40 (3), 245-271. https://doi.org/10.1016/S0921-3449(03)00072-7
- Shi W., Li H., Liao G., Pei G. y Lin Y. (2018). Carbon steel slag and stainless steel slag for removal of arsenic from stimulant and real groundwater. International Journal of Environmental Science and Technology 15, 2 337-2 348.
 https://doi.org/10.1007/s13762-017-1603-9
- Shi Y., Deng S., Wang H., Huang J., Li Y., Zhang F. y Shu X. (2016). Fe and Co modified vanadium-titanium steel slag as sorbents for elemental mercury adsorption.
 RSC Advances 6, 15999-16009.
 https://doi.org/10.1039/C5RA26712A
- Somlai J., Jobbágy V., Somlai K., Kovács J., Németh C. y Kovács T. (2008).
 Connection between radon emanation and some structural properties of coal-slag

- as building material. Radiation Measurements 43 (1), 72-76. https://doi.org/10.1016/j.radmeas.2007.10.028
- Su C. y Puls R.W. (2001). Arsenate and arsenite removal by zerovalent iron:
 Effects of phosphate, silicate, carbonate, borate, sulfate, chromate, molybdate,
 and nitrate, relative to chloride. Environmental Science & Technology 35 (22), 4

 562-4 568. https://doi.org/10.1021/es010768z
- Tang W., Huang H., Gao Y., Liu X., Yang X., Ni H. y Zhang J. (2015). Preparation
 of a novel porous adsorption material from coal slag and its adsorption properties
 of phenol from aqueous solution. Materials and Design 88 (25), 1 191-1 200.
 https://doi.org/10.1016/j.matdes.2015.09.079
- USEPA (2018). Method 6010D (SW-846). Inductively coupled plasma-atomic emission spectrometry. United States Environmental Protection Agency. Manual.
 Washington, D.C., EUA, 35 pp.
- Vasco A.P. y Betancur M. (2014). Estudio de la cinética de adsorción de índigo carmín en piezas abrasivas. Revista Investigaciones Aplicadas 8 (2), 131-139.
- Venegas M.J., Fregoso-Israel E., Escamilla R. y Pfeiffer H. (2007). Kinetic and reaction mechanism of CO₂ sorption on Li₄SiO₄: Study of the particle size effect.
 Industrial and Engineering Chemistry Research 46 (8), 2 407-2 412.
 https://doi.org/10.1021/ie061259e
- Wickramasinghe S.R., Han B., Zimbron J., Shen Z. y Karim M.N. (2004). Arsenic removal by coagulation and filtration: comparison of groundwaters from the United States and Bangladesh. Desalination 169 (3), 231-244. https://doi.org/10.1016/j.desal.2004.03.013

- Xu W., Wang J., Wang L., Sheng G., Liu J., Yu H. y Huang Xing-Jiu. (2013).
 Enhanced arsenic removal from water by hierarchically porous CeO₂-ZrO₂ nanospheres: Role of surface-and structure-dependent properties. Journal of Hazardous Materials 260 (15), 498-507.
 https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2013.06.010
- Yates D.J.C. (1968). Studies on the surface area of zeolites, as determined by physical adsorption and X-ray crystallography. Canadian Journal of Chemistry 46 (10), 1 695-1 701. https://doi.org/10.1139/v68-282
- Zhang G., Liu F., Liu H., Qu J. y Liu R. (2014). Respective role of Fe and Mn oxide contents for arsenic sorption in iron and manganese binary oxide: An X-ray absorption spectroscopy investigation. Environmental Science and Technology 48 (17), 10 316-10 322. https://doi.org/10.1021/es501527c
- Zhang T., Zhao Y., Bai H., Liu Y., Liu Y. y Zhang Q. (2019). Efficient As (III) removal directly as basic iron arsenite by in-situ generated Fe (III) hydroxide from ferrous sulfate on the surface of CaCO₃. Applied Surface Science 493, 569-576. https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2019.07.048

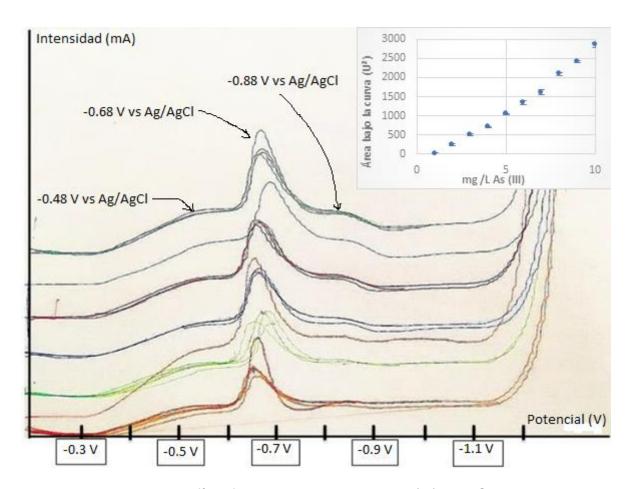


Figura 1. Polarografía diferencial de pulsos de As (III) en HCl 1 M y su respectiva curva de calibración promedio.

CUADRO I. CARACTERÍSTICAS FÍSICAS DE LAS ESCORIAS

Escoria	Área superficial	Diámetro de poro	Punto de carga cero
	(m²/g)	(nm)	(pH)
A1	9.40	8.93	5.2
C1	5.53	7.57	5.5
M1	10.08	6.56	5.5
M2	1.60	16.86	5.8
N1	2.57	16.09	4.5

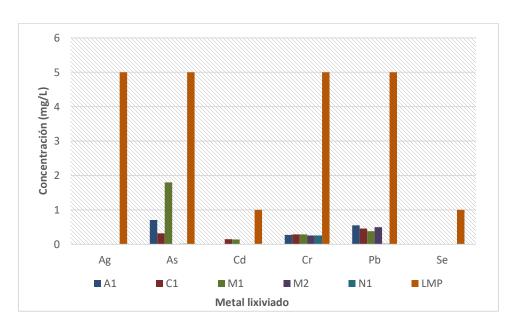


Figura 2. Concentración (mg/L) de los principales contaminantes presentes en los lixiviados de escorias a pH (5, 7 y 9; sólo se muestran las concentraciones más altas obtenidas).

Límite de detección (mg/L): As 0.04, Cd 0.06; Ag 0.06, Pb 0.05, Se 0.06 y Cr 0.05

A1 (azul oscuro) = escoria de la industria del acero de Coahuila, México, C1

(anaranjado) y N1 (azul claro) = escorias de la industria del acero en la Ciudad de México, M1 (gris) = escoria de la industria del plomo de San Luis Potosí,

México y M2 (ocre) = escoria de la industria del hierro de Michoacán

CUADRO II. CARACTERIZACIÓN QUÍMICA DE LAS ESCORIAS

METALÚRGICAS. FRX: CONCENTRACIONES TOTALES Y ICP-OES:

CONCENTRACIONES LIXIVIABLES.

Técnica	masa (%)	A1	C1	M1	M2	N1
Fluorescencia	MgO	7.7	3.6	ND	8.17	4.4
de rayos X	Al ₂ O ₃	11.4	13	5.5	8.5	4.5
(FRX)	SiO ₂	34.8	50.1	36.8	15.8	14
	CaO	40.2	3.8	22.7	22.9	44.4
	Fe ₂ O ₃	1.4	24.2	27.5	42.8	24.7
	Elemento (mg/L)	A1	C1	M1	M2	N1
Espectrometría	Ag	ND	ND	ND	ND	ND
de emisión	Al	21.3	8.12	6.44	91	57.5
atómica (ICP-	As	0.71	ND	1.8	ND	ND
OES)	В	0.84	0.84	0.28	1.82	7.84
	Ва	1.12	0.42	1.68	1.26	92
	Cd	ND	0.15	0.14	ND	ND
	Cr	0.27	0.29	0.29	0.26	0.26
	Fe	1.54	0.98	9.8	ND	1.26
	Mg	7	38	13.5	2.5	3
	Mn	0.14	0.42	12.5	ND	ND
	Pb	0.55	0.46	0.38	0.5	0.02
	Si	130	67	53	101	11

ND: No detectado.

CUADRO III. FASES MINERALÓGICAS PRESENTES EN LAS ESCORIAS Y SU PORCENTAJE DE ABUNDANCIA.

Escoria	Fase mineralógica
A1	Akermanita
C1	SiO ₂
	Fe _{0.4} Mg _{0.6} O
M1	Na _{2.67} K _{1.33} Zn ₄ (PO ₄) ₄
M2	(MgO) _{0.725} (MnO) _{0.275}
	Na ₂ Co ₂ Cr(PO ₄) ₃
	$(Ca_{0.97}Zn_{0.03})_2Al_{0.63}Zn_{0.37})(Si_{0.69}Al_{0.31})_2O_7$
N1	Na ₄ Ca ₄ (Si ₆ O ₁₈)
	Ca ₂ MgSi ₂ O ₇
	Ca _{0.34} Sr _{2.66} (Al ₂ O ₆)
	Fe ₃ O ₄
1	

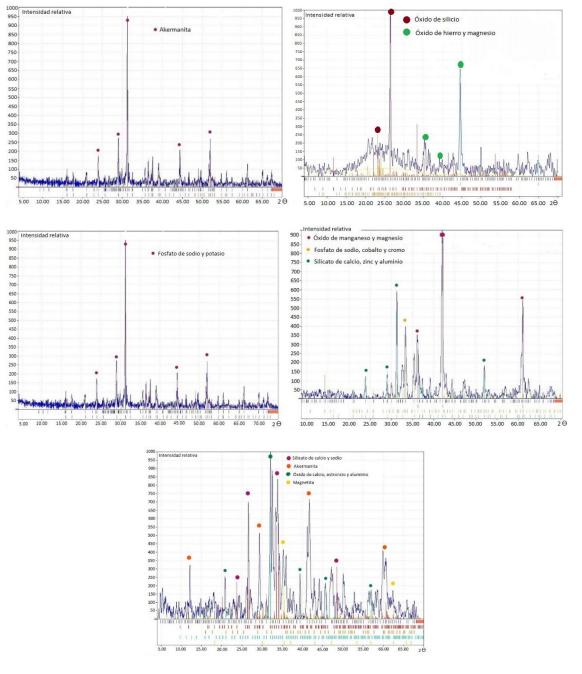


Figura 3. Difractogramas de las escorias A1, C1, M1, M2 y N1 (interpretación realizada con la base de datos Match!).

A1 = escoria de la industria del acero de Coahuila, México, C1 y N1 = escorias de la industria del acero en la Ciudad de México, M1 = escoria de la industria

del plomo de San Luis Potosí, México y M2 = escoria de la industria del hierro de Michoacán

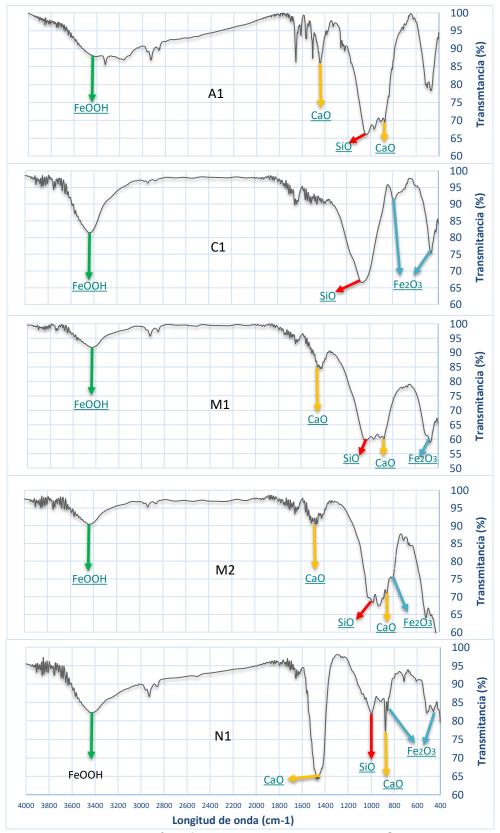


Figura 4. Espectroscopía infrarroja de las escorias A1, C1, M1, M2 y N1.

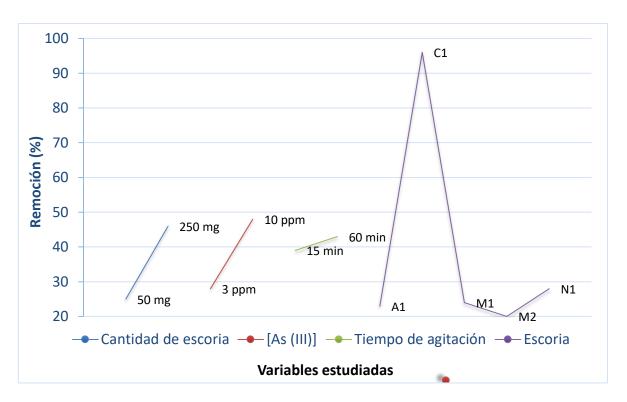


Figura 5. Efecto de diferentes variables en la remoción de As (III) obtenidos del diseño de experimentos 2^k.

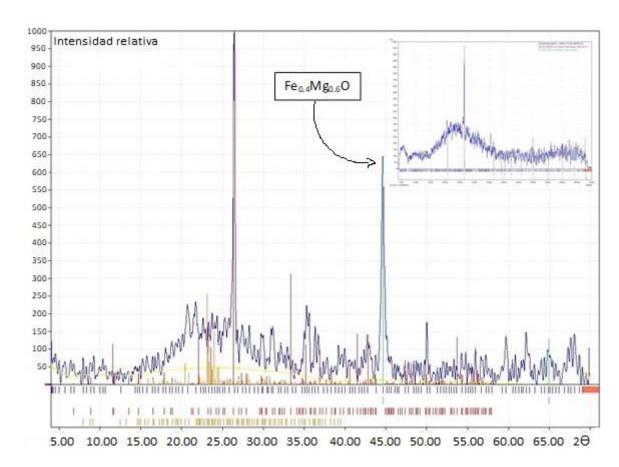


Figura 6. Difracción de rayos X de la escoria C1 y en la esquina superior derecha y DRX de la escoria C1 con 200 mg/L de As (III). El pico de la fase Fe_{0.4}Mg_{0.6}O desaparece después de remover arsenito.

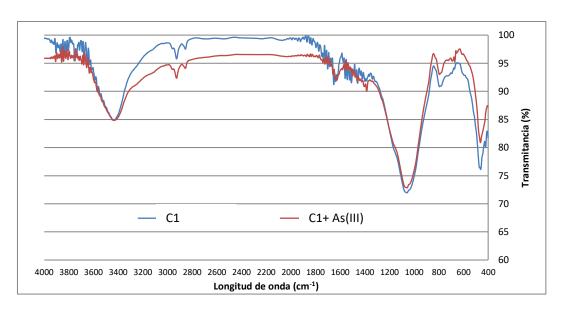


Figura 7. Espectroscopía infrarroja de la escoria C1 en azul y C1 con 200 mg/L de As (III) en rojo.

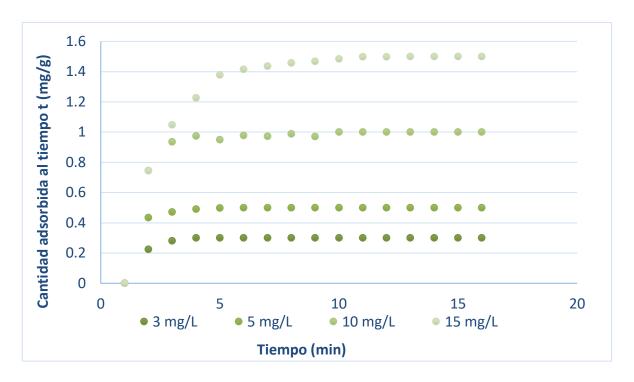


Figura 8. Cinética de adsorción C1. Gráfico de la cantidad de contaminante adsorbida al tiempo t (mg As (III)/g C1) vs T (min).

CUADRO IV. CINÉTICA DE ADSORCIÓN. AJUSTE AL MODELO DE PSEUDO PRIMER ORDEN.

As (III) mg/L	Experimental q _e . (mg/g)	Teórico q _e . (mg/g)	R ²
3	0.3	0.149	1
5	0.5	0.794	0.991
10	0.98	0.092	0.494
15	1.48	0.12	0.989

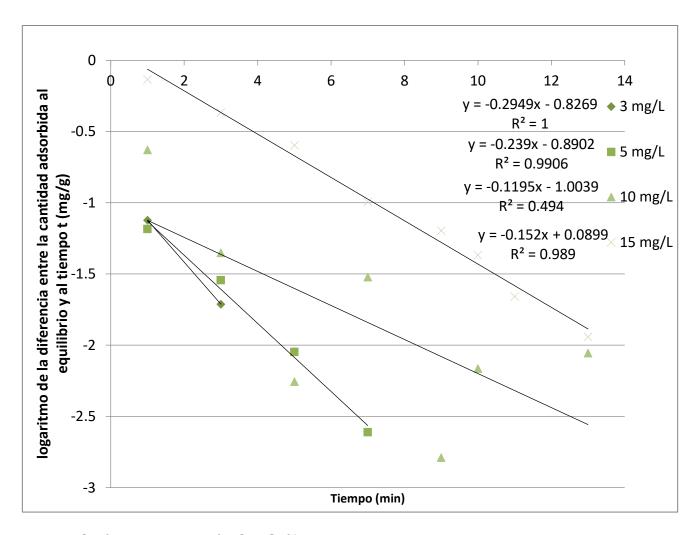


Figura 9. Cinética de adsorción C1. Gráfico de ajuste al modelo de pseudo primer orden.

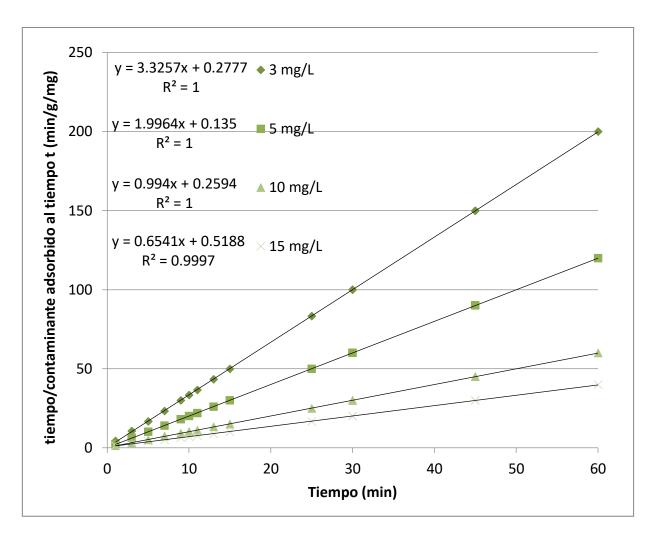


Figura 10. Cinética de adsorción C1. Gráfico de ajuste al Modelo de Ho o pseudo segundo orden.

CUADRO V. CINÉTICA DE ADSORCIÓN. AJUSTE AL MODELO DE HO (PSEUDO SEGUNDO ORDEN).

As (III) (mg/L)	q _e experimental (mg/g)	q _e teórico (mg/g)	R ²	k ₂ (g/mg/min)
3	0.3	0.3	1.000	39.39
5	0.5	0.5	1.000	29.22
10	0.98	1	1.000	3.88
15	1.48	1.53	0.999	0.82

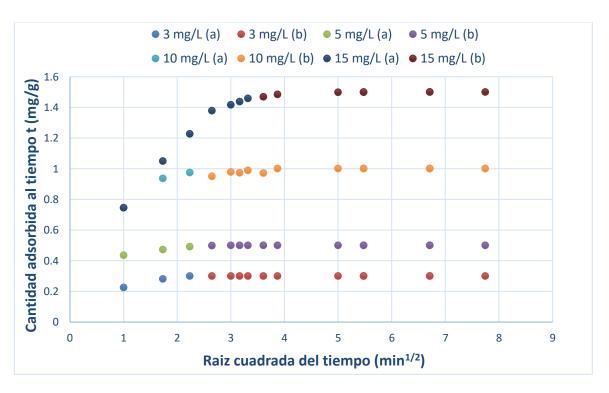


Figura 11. Cinética de adsorción C1. Modelo de Difusión Intrapartícula.

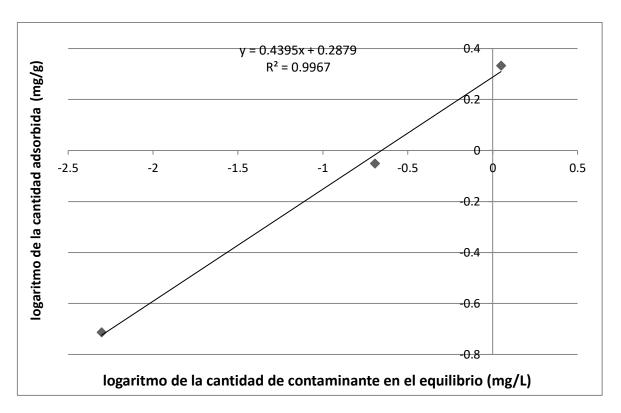


Figura 12. Isoterma de adsorción C1. Ajuste al Modelo de Freundlich.