



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO

FACULTAD DE QUÍMICA

**ESCALAMIENTO TEÓRICO DE FILTROS BASADOS EN
ROCA CALIZA PARA ARSÉNICO A PLANTA PILOTO**

TESINA

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

PRESENTA

Luis Ricardo Moreno Rojo



Ciudad Universitaria CD. MX.

AÑO 2023



Universidad Nacional
Autónoma de México

Dirección General de Bibliotecas de la UNAM

Biblioteca Central



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

Todo el material contenido en esta tesis esta protegido por la Ley Federal del Derecho de Autor (LFDA) de los Estados Unidos Mexicanos (México).

El uso de imágenes, fragmentos de videos, y demás material que sea objeto de protección de los derechos de autor, será exclusivamente para fines educativos e informativos y deberá citar la fuente donde la obtuvo mencionando el autor o autores. Cualquier uso distinto como el lucro, reproducción, edición o modificación, será perseguido y sancionado por el respectivo titular de los Derechos de Autor.

JURADO ASIGNADO:

PRESIDENTE: GUTIERREZ LARA MARIA RAFAELA
VOCAL: RODRIGUEZ CASTAÑEDA ILEANA
SECRETARIO: ARMIENTA HERNANDEZ MARIA AURORA
1er. SUPLENTE: BOBADILLA OCAMPO DANIEL
2° SUPLENTE: MARTINEZ GRIMALDO HECTOR JAVIER

SITIO DONDE SE DESARROLLÓ EL TEMA:

**INSTITUTO DE GEOFÍSICA
UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO**

ASESOR DEL TEMA:



DRA. MARÍA AURORA ARMIENTA HERNÁNDEZ _____

SUSTENTANTE:

Moreno Rojo Luis Ricardo



Agradecimientos:

- 🧪 Al programa de apoyo a proyectos de investigación e innovación tecnológica **PAPIIT IN106121** “Mecanismos de remoción y estabilidad de arsénico en rocas calizas”

- 🧪 Al Laboratorio de química analítica del Instituto de Geofísica, que me brindó la oportunidad de aprendizaje, tanto técnico como humanitario, a las personas que ahí conocí que llevo en mi mente con gran admiración y mucho cariño.

- 🧪 A la Facultad de Química que me formó como ingeniero químico, me dio una visión completamente diferente de la realidad y pude conocer a grandes amigos.

- 🧪 A la máxima casa de estudios, la Universidad Nacional Autónoma de México, que me acogió en los brazos del conocimiento, me dio la pasión por la ciencia y el compromiso con la sociedad.

Índice.

Tema.....	Página
1. Introducción.....	1
1.1 Origen del arsénico en el ambiente.....	1
1.2 Riesgos a la salud por bioacumulación de arsénico.....	2
1.3 Fuentes de biodisponibilidad o bioacumulación.....	3
1.4 Problemática en México.....	3
1.5 Zimapán.....	8
2. Objetivos.....	11
2.1 Objetivo general.....	11
2.2 Objetivos particulares.....	11
3. Procedimiento.....	11
4. Resultados.....	13
4.1 Métodos de remoción de arsénico.....	13
4.2 Fenómenos de adsorción.....	17
4.3 Caracterización de la roca KSS.....	19
4.4 Caracterización y tratamiento de agua del pozo Muhí.....	22
4.5 Resultados de los análisis químicos.....	29
4.6 Columnas de percolación.....	30
4.6.1 Curva de ruptura.....	30
4.6.2 Modelo cinético de adsorción.....	31
4.7 Parámetros de diseño de la columna de percolación y filtros domésticos.....	35
4.8 Escalamiento de equipo.....	39
5. Discusión.....	44
6. Conclusiones.....	50
7. Referencias.....	51

Índice de tablas.

Tabla 1. Métodos de remoción de arsénico.....	13
Tabla 2. Normas oficiales mexicanas y u limite permisible de concentración de arsénico.....	15
Tabla 3. Contenido de la roca KSS.....	17
Tabla 4. Elementos traza de la roca KSS.....	17
Tabla 5. Área superficial de la Roca KSS.....	19
Tabla 6. Concentración de los lixiviados de las columnas empacadas.....	19
Tabla 7. Parámetros fisicoquímicos de los lixiviados de las columnas de percolación.....	19
Tabla 8. Parámetros fisicoquímicos y alcalinidad del pozo Muhí.....	20
Tabla 9. Condiciones iniciales de la disolución de entrada	25
Tabla 10. Tiempo de contacto en configuración inundación total e inundación parcial.....	25
Tabla 11. Tiempo de contacto en configuración Continuo.....	26
Tabla 12. Parámetros fisicoquímicos, alcalinidad y dureza de los lixiviados.....	26
Tabla 13. Arsénico a diferentes configuraciones y tiempos de contacto agua roca.....	26
Tabla 14. Parámetros de diseño de columnas de percolación.....	36
Tabla 15. Parámetros del filtro doméstico en sistema continuo.....	38
Tabla 16. Parámetros de columna de lecho empacado escalada a la capacidad de planta piloto.....	41

Índice de gráficas

Gráfica 1. Concentración a la salida de arsénico vs tiempo de tratamiento.....	23
Gráfica 2. Porcentaje de remoción de cada ensayo y configuración.....	27
Gráfica 3. Modelo BDST líneal.....	30
Gráfica 4. Modelo de Thomas líneal.....	32
Gráfica 5. Curva de ruptura teoría del filtro doméstico de configuración continua con el modelo de Thomas.....	33
Gráfica 6. Curva de ruptura teórica del filtro doméstico de configuración continua con modelo BDST.....	33
Gráfica 7. Curva de ruptura de la columna de lecho empacado a capacidad de planta piloto.....	39
Gráfica 8. Curva de ruptura de la columna de lecho empacado en intervalo de volumen máximo.....	39
Gráfica 9. Isoterma de Langmuir.....	44
Gráfica 10. Isoterma de Freundlich.....	4

Índice de figuras.

Figura 1. Ciclo geoquímico del arsénico.....	2
Figura 2. Mapa de México con algunas zonas contaminadas con arsénico.....	4
Figura 3. Mapa de Durango (Comarca Lagunera y Valle de Guadiana)	5
Figura 4. Mapa de Salamanca, Guanajuato.....	6
Figura 5. Mapa minero de Baja California Sur.....	7
Figura 6. Mapa minero de San Luis Potosí.....	8
Figura 7. Municipio de Zimapán.....	9
Figura 8. Mapa de la comunidad urbana de Zimapán.....	10
Figura 9. Diagrama de metodología.....	12
Figura 10. Diagrama de adsorción.....	16
Figura 11. Difractograma de la roca KSS.....	18
Figura 12. Diagrama esquemático de la columna de percolación.....	21
Figura 13. Diagrama de la columna de percolación.....	22
Figura 14. Diagrama de Pourbaix de la disolución.....	23
Figura 15. Diagrama de los filtros domésticos con diferentes configuraciones.....	24
Figura 16. Diagrama esquemático de los filtros domésticos con diferentes configuraciones.....	24
Figura 17. Curva de ruptura.....	29
Figura 18. Diagrama esquemático de la columna de lecho empacado escalada con capacidad de planta piloto.....	43
Figura 19. Diagrama de Pourbaix de Arsénico 1.2 ppm / bicarbonato 300 ppm.....	45
Figura 20. Diagrama Eh-pH de arsénico en filtros domésticos.....	45
Figura 21. Similitud geométrica.....	49

1. Introducción:

1.1 Origen del arsénico en el ambiente

La contaminación de agua potable con arsénico es una amenaza importante para la salud pública para países como: Argentina, Bangladesh, Bolivia, Chile, China, España, Estados Unidos de Norteamérica, Hungría, India, Japón, México, Mongolia, Nicaragua, Tailandia y Taiwán, siendo considerada como una catástrofe mundial que ha afectado a unos 40 millones de habitantes (Pérez, 2004; WHO, 2018; Micete, 2004).

La principal fuente de arsénico en el ambiente es geogénica, dicho de otro modo, se encuentra en depósitos de rocas y cenizas de origen volcánico, asimismo, de manera natural, está presente en diferentes minerales sulfurosos, los cuales tienen asociado un valor alto de arsénico e incluso pueden contener más de un 10% en su peso total. Este mismo elemento se puede encontrar adsorbido en diversos minerales, sean óxidos o hidróxidos; estructuralmente, puede sustituir átomos de silicio (IV), aluminio (III) hierro (III) y titanio (IV) por la múltiple valencia que presenta el arsénico.

Por lo general los minerales en los que se encuentra el arsénico presentan una baja solubilidad, no obstante, los compuestos solubles son altamente tóxicos; gradualmente se incrementa la concentración en agua subterránea debido a variaciones de acidez, temperatura, agitación, potencial de óxido-reducción y características fisicoquímicas del acuífero. Dichos compuestos se encuentran en cuatro estados de oxidación (+5, +3, 0, -3) por lo mismo, el agua contaminada, al ser extraída para consumo humano llega a rebasar el límite máximo permisible de concentración ($10 \mu\text{g L}^{-1}$ hasta $50 \mu\text{g L}^{-1}$), establecidos por organismos nacionales e internacionales para protección de la salud humana.

Otra fuente importante de arsénico es por actividades de origen antrópico, esto es, procesos industriales como la fabricación de vidrio, pigmentos, textiles, papel, adhesivos metálicos, protectores de madera, curtido de pieles, plaguicidas, productos farmacéuticos y la minería, por medio de la liberación en la hidrosfera, pedosfera, biosfera y atmósfera en forma de pentóxido de arsénico (As_2O_5), trióxido de arsénico (As_2O_3), arseniato de plomo ($\text{Pb}_3(\text{AsO}_4)_2$) y arseniato de calcio ($\text{Ca}_3(\text{AsO}_4)_2$), contaminando al suelo, agua, plantas, cultivos alimentarios y medio ambiente (Armienta y Segovia 2008; Alarcón-Herrera et. al., 2001; Bundschuh, 2012; Manzo 2019; Micete, 2005; Pérez, 2004; WHO, 2018). En la figura 1 se muestra el ciclo geoquímico del arsénico, se observa las principales fuentes naturales y humanas de arsénico que interactúan con el ecosistema llegando a formar las fuentes de bioacumulación.

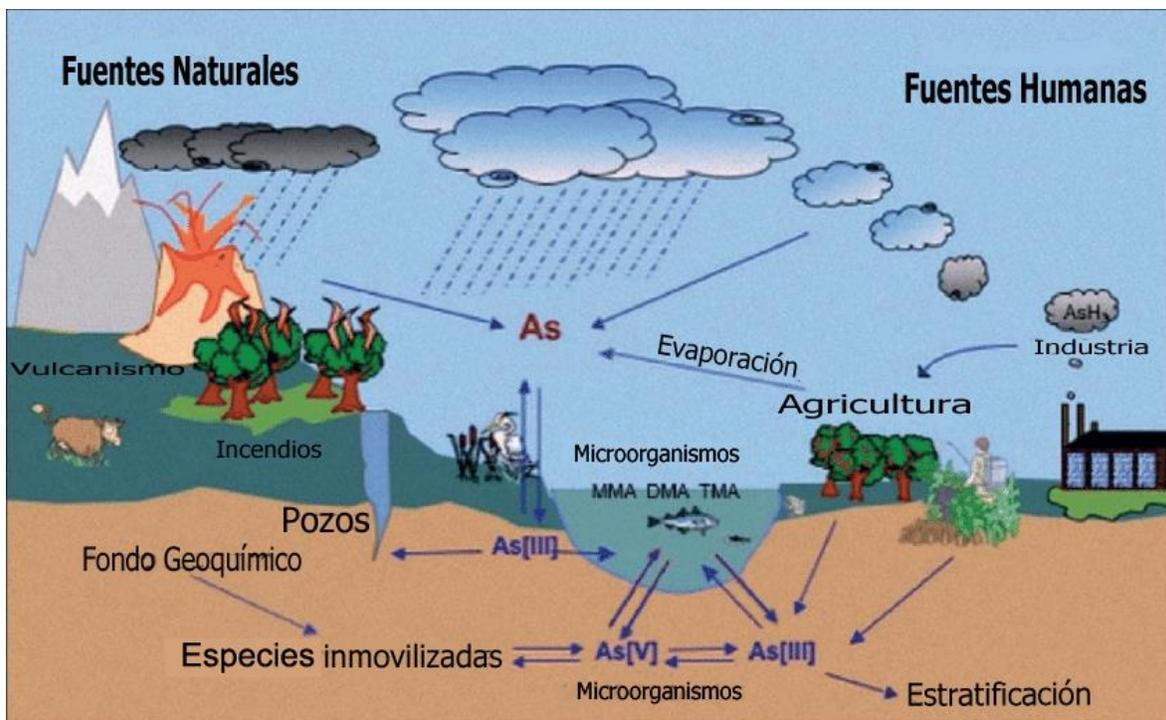


Fig. 1 Ciclo geoquímico del arsénico, tomado de Masciarelli, E. et al (2010).

1.2 Riesgos a la salud por bioacumulación de arsénico.

Los efectos característicos de una exposición prolongada a arsénico son: intoxicación crónica, lesiones en la piel, cuadros clínicos graves del sistema gastrointestinal, circulatorio periférico y nervioso, además, se añaden, cambios de pigmentación en la piel, queratosis, alteraciones en la relación de excreción, daño renal, cardiovascular y disfunción endocrina, e incluso, se ha encontrado que es un agente cancerígeno, de piel, pulmón, hígado, vejiga, riñones y colon (Alarcón-Herrera *et. al*, 2001; Armienta y Segovia, 2008; Del Razo 2021).

En los países en donde hay indicios de agua contaminada con arsénico se presentan acumulaciones de este, tanto en la superficie de los suelos como en los cuerpos de agua, ocasionando que sea absorbido por la biota terrestre y acuática, como algas, peces, mariscos, plantas y cultivos comestibles o el forraje usado para ganado, brindando otra fuente de exposición de arsénico a la población de dichos países.

Como se mencionó anteriormente, las especies en disolución del arsénico dependen del medio, el As V es dominante en condiciones oxidantes, mientras que el As III lo es en condiciones reductoras. Ambos estados de oxidación pueden formar compuestos orgánicos metilados, por lo general menos tóxicos que en su forma inorgánica.

Asimismo, las especies orgánicas de arsénico en medio acuático, como la arsenobetaina (AsB), ácido monometilarsónico (MMA), el ácido dimetilarsínico (DMA), de arsénico pentavalente se consideran menos tóxicos que los de arsénico trivalente, siendo estos incluso los de mayor movilidad, por lo que se puede relacionar con su solubilidad. Por lo tanto, la especiación de As más importante es la trivalente presente en diferentes fuentes de alimentos.

La absorción de los compuestos de arsénico, se realiza con facilidad a través de la piel, pulmones, y, hasta un 80% en promedio, por el tracto gastrointestinal. Una vez absorbido, se distribuye a través de la sangre por todo el cuerpo y sufre un proceso de metilación, asimismo, la eliminación biológica del arsénico por el organismo puede ser en la forma de DMA o MMA. Pese a que el periodo de la vida media del arsénico en el hombre se ha calculado en 10 horas para las formas inorgánicas y treinta para las orgánicas, se puede alcanzar una eliminación desde el 50 a 90% en un periodo de dos a cuatro días, mientras que, el resto se elimina lentamente o se acumula principalmente en las uñas y el pelo en forma trivalente orgánica (Alarcón-Herrera *et. al.*, 2001; Bundschuh, 2012; Micete, 2005; Sosa, 2019).

1.3 Fuentes de biodisponibilidad o bioacumulación.

En el artículo presentado por Bundschuh, en 2012, se describen las fuentes de arsénico por biodisponibilidad en la cadena trófica del humano, presentando distintas regiones de Latinoamérica afectadas por la contaminación de arsénico, por ejemplo, en Bolivia, se observa una tendencia creciente del contenido de arsénico en alfalfa, cebolla y zanahorias con respecto a la distancia de la zona metalúrgica, asimismo, se establece una correlación entre las concentraciones de arsénico en agua más altas con las concentraciones mayores del elemento en la fauna marina, es el caso del sábalo (*Prochilodus lineatus*). Al norte de Chile, el contenido de arsénico en maíz y papa, se caracterizó por la presencia de rocas de origen volcánico, volcanes activos, y yacimientos minerales hidrotermales y sulfurados.

Otra fuente de exposición de arsénico en la cadena alimenticia del humano es por el consumo de alimentos procesados, ya que, pese a las ventajas que se pueden presentar al aumentar la vida útil de los productos, es común encontrar DMA y AsB en altas concentraciones, lo que sugiere que existe una modificación del arsénico por medio de quelación, solubilización, adsorción, y volatilización debido a los procesos de conservación haciendo poco probable la disminución del contenido de arsénico ingerido. (Bundschuh, 2012).

1.4 Problemática en México.

En México, el agua subterránea tiene un rol significativo para el desarrollo económico y el bienestar social, cerca del 75% del total de agua potable para la población es de este tipo (Armienta y Segovia, 2008) No obstante, persiste esta problemática alarmantemente, numerosas poblaciones las cuales presentan una contaminación por arsénico, tales como, la Comarca Lagunera (región entre los estados de Durango y Coahuila); Valle del Guadiana; Guanajuato; Baja California Sur; San Luis Potosí; y Zimapán, Hidalgo, entre numerosas regiones más. En la figura 2 se observa un mapa indicando las zonas en donde se ubican las poblaciones, antes mencionadas, en las cuales, persiste el problema de contaminación de arsénico.

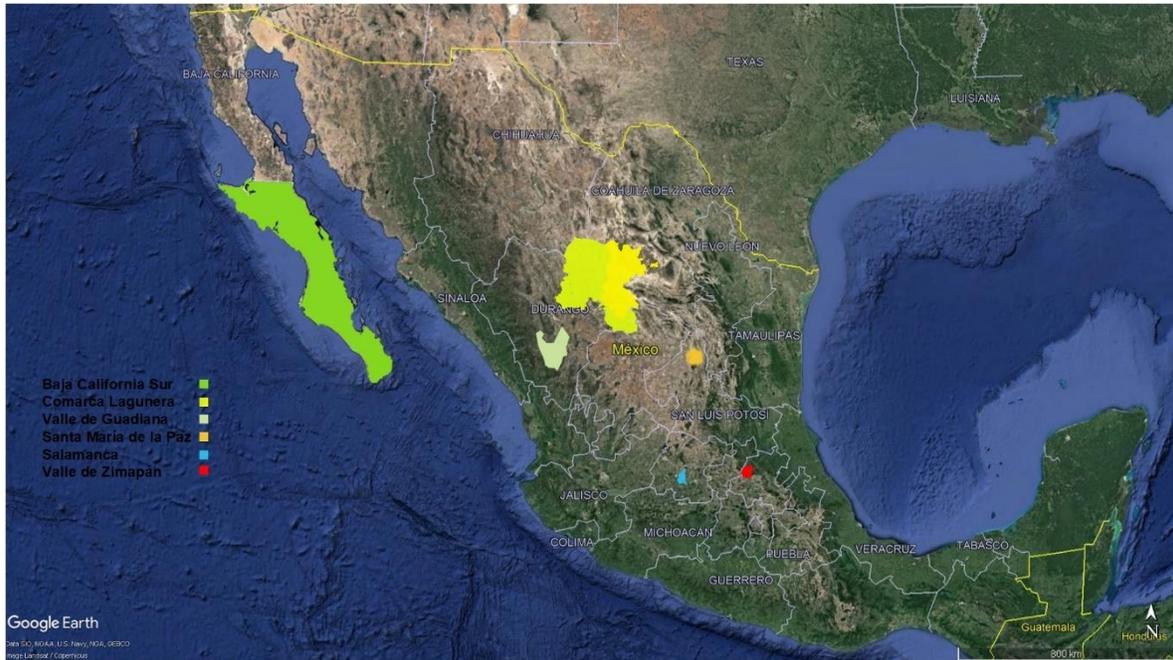


Fig.2 Mapa de México con algunas zonas contaminadas con arsénico.

Como se menciona anteriormente las fuentes de contaminación de arsénico son de origen natural y antropogénicas, en México no es la excepción. En el 2008 Armienta y Segovia mencionan que los constantes procesos tectónicos activos y la compleja geología de México, con rocas ígneas, sedimentarias y metamórficas forman un entorno predispuesto a contaminar los pozos.

En regiones volcánicas inactivas y de bases sedimentarias, en particular, la región de la comarca lagunera y el valle de Guadiana, se conoce la problemática de contaminación en el agua potable por arsénico. Desde 1958, se detectaron los altos niveles de arsénico en la comarca lagunera, una de las zonas más importantes de agricultura y ganado. El origen del arsénico en altas concentraciones se puede explicar por evaporación de agua, además de procesos geoquímicos en zonas diferentes, tales como desorción en arcillas, óxidos de hierro y manganeso

En el valle de Guadiana, cerca de la mitad de los 74 pozos usados como fuente de agua potable, exceden el estándar de 0.05 mg/L de arsénico hasta un 132%, encontrándose la concentración más alta en la zona volcánica del valle y la menor en la zona de recarga del acuífero, siendo estas de 0.167 mg/L y de 0.39 mg/L de arsénico respectivamente. La causa de la contaminación de arsénico es el complejo sistema acuífero formado principalmente por sedimentos marinos, rocas volcánicas y depósitos lacustres (Alarcón-Herrera et. al., 2001; Armienta y Segovia 2008).



Fig. 3 Mapa de Durango, en verde la región de la Comarca Lagunera en amarillo Valle de Guadiana.

Las fuentes antropogénicas del arsénico del sistema acuífero de Salamanca, Guanajuato se relacionan con la industria petrolera y energética. Este sistema hídrico, contiene altos niveles de arsénico, no obstante, también contiene plomo y benceno, además está formado principalmente por arcilla y arena en capas de un fracturado de rocas volcánicas, y, el derrame de hidrocarburo ocurrido en 1992, junto los residuos de las industrias, deja el valor de arsénico en el agua de 0.28 mg/L como máximo, excediendo el estándar de la NOM-127-SSA1-2000 (Armienta y Segovia 2008). En la figura 4 se observa el mapa de la zona

urbana de Salamanca, y resaltado se indica la ubicación de la refinería Antonio M. Amor, una probable fuente de contaminación antropogénica.



Fig. 4 Mapa de Salamanca, Guanajuato en amarillo la Refinería Ing. Antonio M. Amor. Google Earth Editado

Las zonas mineras en México contribuyen una derrama económica del 1.1% para el Producto Interno Bruto del país (INEGI, 2021), no obstante, son de las zonas más contaminadas en sus aguas subterráneas por arsénico.

En Baja California Sur, existe un área minera delimitada por conductos epitérmicos, con una importante presencia de arsenopirita (ver figura 5). En los acuíferos se han encontrado altas concentraciones de sólidos disueltos, bicarbonatos, sulfatos y arsénico siendo el valor más alto de 0.41 mg/L de este último. Los modelos geoquímicos, indica la disolución, precipitación de calcita y la sorción de arsénico en superficies de hidróxido de hierro, y estos ocurren a lo largo del cuerpo acuático.

De igual manera, en Santamaría de la Paz, San Luis Potosí, la extracción de minerales (galena, arsenopirita, pirita, esfalerita y sulfatos de cobre y antimonio) se realizó por más de 200 años acumulando los residuos del proceso en 5 embalses alrededor de la ciudad de la Villa de la Paz (ver figura 6). Las muestras de agua contaminada, tienen valores desde

0.059 mg/L hasta 0.400 mg/L de arsénico, de igual manera, se midió el contenido del elemento en maíz y en las hojas utilizadas para forraje del ganado de la zona, oscilando entre 0.05 y 0.55 mg/kg y entre 2.1 y 33 mg/kg respectivamente. La contaminación por arsénico puede ser explicada debido al clima semiárido de la zona, la dispersión de los relaves de la mina, de hasta 4000 mg/kg de As, y a la escorrentía de agua superficial en lluvias ocasionales (Armenta y Segovia 2008; Bundschuh, 2012).



Fig.5 Mapa de las zonas mineras de Baja California Sur. (Tomado de SGM, 2020).

producida a partir del agua subterránea poco profunda. (Armienta y Segovia, 2008; Pérez, 2004;).

Las fuentes geogénicas y antropogénicas de arsénico se hacen presentes en Zimapán, por una parte, el sistema acuífero se formó sobre la superficie de la caliza por aglomeración de depósitos fluviales y contiene diferentes minerales de arsénico en el área, como la Arsenopirita (FeAsS), la escorodita, lolingita, tennantita, adamita, mimetita, geocronita, niquelita e hidalgohita ($\text{PbAl}_3(\text{AsO}_4)(\text{SO}_4)(\text{OH})_6$) además, la explotación de los pozos profundos promueve el proceso que permite que el oxígeno interaccione con los minerales y se lleve a cabo el principal mecanismo de liberación de arsénico, esto es la oxidación y disolución de minerales.

Asimismo, debido a la extracción de plata, zinc y plomo desde el siglo 16, la operación de los hornos ricos en arsénico desde la mitad del siglo XX, liberación de vapores de proceso, la transformación y lixiviación de especies de arsénico de los desechos mineros acumulados cerca de la ciudad durante 50 años incrementaron el riesgo de movilizar arsénico a los cuerpos de agua, tanto superficiales como subterráneos (Armienta y Segovia, 2008; Pérez, 2004).

Además, la irrigación con agua minera contamina los suelos para agricultura con arsénico y otros metales tóxicos, provocando la bioacumulación de arsénico en los cultivos y huertas



Fig.7 Municipio de Zimapán tomado de Google Earth pozo Muhí señalado

familiares de la zona de Zimapán, Hidalgo dejando expuestos a los riesgos a la salud anteriormente mencionados. (Armienta y Segovia, 2008; Bundschuh, 2012; Pérez, 2004).

En el municipio de Zimapán, existe un grave problema de salud pública, ya que el agua de varios pozos, en particular el pozo Muhí, supera los límites permisibles para arsénico (1.2 ppm de As) de acuerdo con la norma oficial mexicana de agua para uso y consumo humano (NOM-127-SSA1-2000). Se ha desarrollado un estudio multidisciplinario en el área para tratar soluciones factibles, sin embargo, a pesar de haberse puesto en marcha algunas alternativas, no se ha logrado evitar la exposición de toda la población a estos contaminantes. (Armienta y Segovia, 2008; Pérez, 2004).



Fig. 8 Mapa de la comunidad urbana de Zimapán, pozo Muhí señalado.

2. Objetivos

2.1 Objetivo general:

Establecer los fundamentos teóricos para escalar las columnas de lecho empacado con roca caliza, basadas en los filtros domésticos y columnas de percolación para arsénico, a planta piloto por medio de las ecuaciones, parámetros, principios y criterios de diseño.

2.2 Objetivos particulares

- Mostrar la importancia de la instauración de la columna de lecho empacado con roca caliza, para la remoción de arsénico en agua contaminada en plantas piloto de tratamiento de agua.
- Establecer las bases de diseño de la columna de lecho empacado con roca caliza analizando las similitudes entre las columnas de percolación, los filtros domésticos y las columnas de adsorción de lecho empacado teóricas por medio de las curvas de ruptura y cinética de adsorción.
- Realizar el escalamiento de la columna de lecho empacado con roca caliza, tomando en cuenta los principios de escalado, bases de diseño y, principalmente la concentración de salida, considerando el límite que indica la NOM-127-SSA1-2000, y el flujo de entrada, además de las similitudes en los parámetros de tiempo de contacto y geometría, respecto al filtro doméstico que logró la mínima concentración de salida.

3. Procedimiento

El desarrollo de este trabajo comienza con la búsqueda de bibliografía e información acerca de la contaminación de arsénico, retomando trabajos anteriores que han realizado el tratamiento de agua para arsénico con calcita y así, dar una visión más amplia del panorama de la problemática de la contaminación de arsénico en México.

Posteriormente enlistar los posibles tratamientos de remoción de arsénico, para hacer una comparativa en función de los límites máximos permisibles establecidos en las Normas Oficiales Mexicanas que rigen actualmente.

Recopilar los resultados de los trabajos que han remediado la problemática de contaminación de arsénico, extraer de los datos experimentales para determinar la cinética de adsorción, y el modelado teórico de los datos experimentales con ecuaciones de predicción de curvas ruptura.

Por último, con los parámetros y variables de diseño, tales como, tiempo de contacto, flujo de entrada, volumen de lecho, dimensiones de la columna, concentración de salida, concentración de entrada y cantidad de roca, realizar el escalado del equipo con la capacidad de una planta piloto y realizar una simulación con los modelos matemáticos teóricos para corroborar la posible implementación. En la figura 9 se describe a manera de resumen la metodología seguida en el trabajo.

4. Resultados

4.1 Métodos de remoción de arsénico

Existen diferentes métodos de remoción de arsénico con diferentes principios fisicoquímicos, métodos que se pueden acoplar para formar un proceso de purificación, potabilización o tratamiento de agua con distintos usos. Asimismo, estos distintos métodos tienen sus ventajas y sus desventajas que a continuación se presentan.

MÉTODOS DE REMOCIÓN DE ARSÉNICO POR MEDIO DE FLOCULACIÓN Y COAGULACIÓN			
MÉTODO	VENTAJAS	DESVENTAJAS	PRINCIPIO FISICOQUÍMICO
Sales de hierro (III)	<ul style="list-style-type: none"> - Es sumamente común en las plantas de tratamiento de agua. - Se conocen las variables para una mayor eficiencia. - Puede ser con hidróxidos, óxidos, oxi-aniones o halogenuros. - Remueven contaminantes orgánicos 	<ul style="list-style-type: none"> - La generación de residuos peligrosos. - Remueve parcialmente As (III) - Requiere reactivos 	<ul style="list-style-type: none"> Precipitación Coprecipitación Floculación Coagulación
Sales de lantano	<ul style="list-style-type: none"> - Remueve de forma complementaria el arsénico. - Con rendimientos del 60%. - Tiempo de remoción corto, en comparación con otros de 5 minutos. 	<ul style="list-style-type: none"> - Materiales Costosos - Método complementario - Uso de hierro (III) - Selectivo a As (V) 	<ul style="list-style-type: none"> Precipitación Coprecipitación Floculación Coagulación
MÉTODOS DE REMOCIÓN DE ARSÉNICO CON RECURSOS NATURALES			
MÉTODO	VENTAJAS	DESVENTAJAS	PRINCIPIO FISICOQUÍMICO
Hematita	<ul style="list-style-type: none"> - Eficiencia de 100% - Uso de materiales naturales. - Bajo costo de operación. 	<ul style="list-style-type: none"> - Residuos tóxicos. - Costo ambiental alto. - pH de operación limitado a 0.5 unidades. - lixiviación de hierro. 	<ul style="list-style-type: none"> Adsorción física Precipitación Aglutinación
Zeolitas	<ul style="list-style-type: none"> - Eficiencia mayor 90 %. - Uso de zeolita natural. - Tiempo de adsorción de 5 minutos. - Selectiva para Arsénico (V). - Elimina sólidos totales disueltos. 	<ul style="list-style-type: none"> - No elimina Arsénico (III). - Tiempo de vida corto. - pH de operación limitado a 0.5 unidades. - Saturación con contaminantes (mica, sulfatos, sílice, flúor o selenio). 	<ul style="list-style-type: none"> Adsorción física Aglutinación
Caliza	<ul style="list-style-type: none"> - Eficiencia de hasta 96% - Uso de calcitas naturales -Remueve arsénico total 	<ul style="list-style-type: none"> - Eleva el contenido de bicarbonatos en agua. - En agua carbonatada pierde eficiencia. - Eleva la dureza en el agua. 	<ul style="list-style-type: none"> Adsorción física Adsorción química Coprecipitación

Tabla 1. Métodos de remoción de arsénico.

MÉTODOS DE REMOCIÓN DE ARSÉNICO CON USO DE POLIMEROS			
MÉTODO	VENTAJAS	DESVENTAJAS	PRINCIPIO FÍSICOQUÍMICO
Ósmosis inversa	<ul style="list-style-type: none"> - Remoción de entre el 90 al 95%. - No depende del pH. - Elimina otros compuestos contaminantes. 	<ul style="list-style-type: none"> - Costo elevado de operación. - Presión de operación de hasta 275 PSI. - Requiere un operador calificado. - Materiales costosos. 	Transferencia de masa por difusión
Intercambio iónico	<ul style="list-style-type: none"> - Uso de resinas poliméricas de regeneración sencilla. - Menor costo de operación. - Amplio intervalo de pH de operación. 	<ul style="list-style-type: none"> - Requiere personal calificado. - Selectiva a una especie de arsénico por tipo de resina - Existen reacciones competitivas de intercambio iónico - Volumen menor tratado 	Adsorción de intercambio iónico
MÉTODOS DE REMOCIÓN DE ARSÉNICO POR PROCESOS COMPLEMENTARIOS			
MÉTODO	VENTAJAS	DESVENTAJAS	PRINCIPIO FÍSICOQUÍMICO
Oxidación	<ul style="list-style-type: none"> - Reduce la toxicidad de los posibles residuos. - Es posible por diferentes <u>métodos</u> como biológico, fisicoquímico y/o químico. 	<ul style="list-style-type: none"> - No remueve arsénico - Proceso complementario de otros métodos. 	Oxidación
Ablandamiento con cal	<ul style="list-style-type: none"> - Remueve otros contaminantes tóxicos. - Elimina turbidez, olor y otras propiedades organolépticas. - Aplicable para agua de menor calidad que subterránea. 	<ul style="list-style-type: none"> - Genera residuos peligrosos. - Uso de reactivos en gran cantidad - pH de operación es de 10 a 12 - Costo por poco volumen es elevado. 	Precipitación Floculación Coagulación Adsorción
Carbón activado	<ul style="list-style-type: none"> - Remueve otros contaminantes orgánicos. - Elimina propiedades organolépticas. 	<ul style="list-style-type: none"> - No funciona a escala industrial. - Genera residuos tóxicos. - Vida del adsorbente corta 	Adsorción física

Tabla 1. Métodos de remoción de arsénico (continuación).

Dichos métodos pueden ser útiles para cumplir con las diferentes normas oficiales mexicanas, las que involucran contenido de arsénico en el agua, tales como, la NOM-127-SSA1-2000, de agua para uso y consumo humano; como la NOM-001-SEMARNAR-1996, que establece los límites máximos permisibles de contaminantes en las descargas de aguas residuales en aguas y bienes nacionales; 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; y la NOM-201-SSA1-2015, que trata acerca de los productos y servicios. Agua y hielo para consumo humano.

NORMA OFICIAL MEXICANA	NOMBRE	LÍMITES PERMISIBLES DE ARSÉNICO (mg/L)		
NOM-127-SSA1-2000	Salud ambiental. Agua para uso y consumo humano. Límites permisibles de calidad y tratamientos a que debe someterse el agua para su potabilización.	0.025		
NOM-201-SSA1-2015	Productos y servicios. Agua y hielo para consumo humano, envasados y a granel. especificaciones sanitarias.	0.01		
NOM-002-SEMARNAT-1996	Límites máximos permisibles de contaminantes en las descargas de aguas residuales a los sistemas de alcantarillado urbano o municipal	Descarga de drenaje		
		P.M.	P.D.	I.
		0.5	7.5	100
NOM-001-SEMARNAT-1996, QUE ESTABLECE LOS LÍMITES MÁXIMOS PERMISIBLES DE CONTAMINANTES EN LAS DESCARGAS DE AGUAS RESIDUALES EN AGUAS Y BIENES NACIONALES				
Aplicado en		Límite de arsénico periodo mensual (mg/L)	Límite periodo de arsénico diario (mg/L)	
Ríos	Uso de riego agrícola	0.2	0.4	
	Uso público urbano	0.1	0.2	
	Protección de vida acuática	0.1	0.2	
Embalse natural y artificial	Uso riego agrícola	0.2	0.4	
	Uso público urbano	0.2	0.2	
Agua costera	Explotación Pesquera Navegación y otros	0.1	0.2	
	Recreación	0.2	0.4	
	Estuarios	0.1	0.2	
Suelo	Uso riego agrícola	0.2	0.4	
	Humedal natural	0.1	0.2	

Tabla 2. Normas oficiales mexicanas y su límite permisible de concentración de arsénico.

4.2 Fenómenos de adsorción.

Según la IUPAC, la adsorción es un incremento en la concentración de un soluto en la superficie de la interfase formada por dos fases, sin embargo, resulta ser un proceso complejo y bastante común. La adsorción es una transferencia de masa entre una fase fluida (gas o líquido) a una fase sólida, ocurre debido a las interacciones físicas y químicas entre moléculas de soluto y del adsorbente, siendo esto un fenómeno de superficie que involucra una transferencia de masa.

Existen diferentes mecanismos de adsorción debido a las diferentes interacciones entre soluto y adsorbente.

Física: procede debido a las fuerzas de London - Van Der Waals entre el soluto y la superficie adsorbente, resultando un fenómeno reversible.

Iónica: por medio de la diferencia de cargas entre el soluto y adsorbente siendo atraídos por fuerzas electrostáticas, es una adsorción selectiva y fuerte.

Hidrofóbica: las interacciones de zonas no polares de las moléculas del soluto se atraen a las zonas no polares del adsorbente, formando una atracción por afinidad.

Adsorción química o quimisorción: procede debido a fuerzas de mayor magnitud, tales como las formadoras de enlaces químicos, haciendo que los solutos (adsorbato) formen nuevos compuestos complejos con la superficie del adsorbente, no obstante, esta adsorción es lenta en comparación con las anteriores y escasamente reversible.

Existe otra clasificación de la adsorción, como procesos de sorción, entre los cuales involucran, intercambio iónico, absorción y desorción.

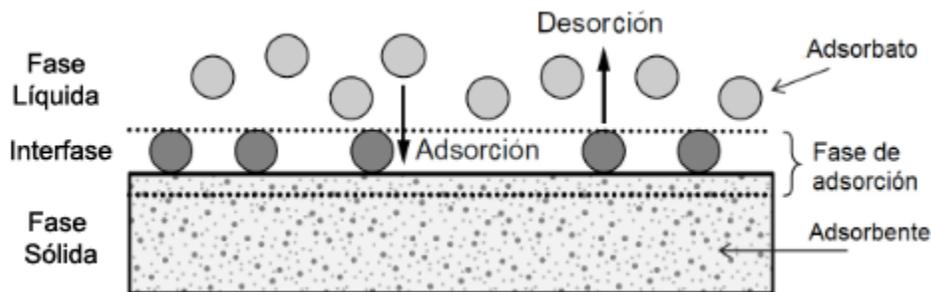


Fig.10 Diagrama de adsorción tomado y editado de Báez (2015).

Modelos de adsorción

Para conocer el equilibrio fisicoquímico que presenta la adsorción se han desarrollado diferentes modelos empíricos y matemáticos llamadas "isotermas de adsorción", las cuales nos ayudan a estimar la sensibilidad del proceso, la cantidad de adsorbato, adsorbente y el grado de recuperación en función de la concentración.

Isoterma de Freundlich: se describe por medio de una ecuación exponencial (Ec.1)

$$q = Kc^n \quad \text{Ec.1}$$

Donde "q" es la cantidad de adsorbato en ambas fases, "c" es la concentración de adsorbato en la disolución, "n" y "K" son constantes experimentales, en gráficas logarítmicas de los datos experimentales. Puede ser favorable ($n < 1$) o desfavorable ($n > 1$).

Isoterma lineal: es descrita por

$$q = Kc \quad \text{Ec.2}$$

Se obtiene la constante "K" cartesianamente.

Isoterma de Langmuir: esta ecuación usa la desorción del adsorbato " K_d " y es descrita por la siguiente ecuación.

$$q = \frac{q_m c}{K_d + c} \quad \text{Ec.3}$$

Donde “q_m” es la capacidad máxima de adsorbente, “K_d” es la constante de equilibrio de desorción.

Por lo regular, la isoterma de Langmuir se gráfica por el método doble recíproco

$$\frac{1}{q} = \frac{K_d}{q_m} \frac{1}{c} + \frac{1}{q_m} \quad \text{Ec.4}$$

Así se pueden obtener las constantes “K_d” y “q_m” de manera cartesiana.

4.3 Caracterización de la roca KSS

Los primeros resultados del tratamiento para la remoción de arsénico con la roca caliza de la formación Soyatal, (KSS) aplicada en los diferentes pozos de Zimapán, fueron realizados en el trabajo de Silvia Micete (2005), con ensayos batch, similares a un tanque de percolación agitado. En estos trabajos, se demostró la capacidad de remoción de arsénico, además, se indica la proporcionalidad del tiempo de contacto, tamaño de partícula, relación agua:roca para incrementar la eficiencia, posteriormente en Manzo 2019 se obtuvieron resultados de hasta un 96% de remoción con las mismas pruebas batch, siguiendo las recomendaciones.

Para conocer más características de la roca KSS, se realizaron dos análisis químicos complementarios entre sí, difracción y fluorescencia de rayos X, ambos reportados en Manzo 2019 y Sosa 2019.

Para la fluorescencia de rayos X (FRX) se usó un *Espectrómetro Rigaku ZSX Primus II*, obteniendo los siguientes resultados

Tabla 3. Contenidos mayoritarios de la roca KSS (tomado y editado de Manzo 2019 y Sosa 2019)

Compuestos mayores												
	SiO ₂	TiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O _{3t}	MnO	MgO	CaO	Na ₂ O	K ₂ O	P ₂ O ₅	PxC	Total
	%	%	%	%	%	%	%	%	%	%	%	
Sosa 2019	6.194	0.08	1.222	0.632	0.013	0.538	50.37	0.151	0.27	0.049	40.61	100.13
Manzo 2019	7.814	0.091	1.672	0.65	0.015	0.473	48.671	0.168	0.292	0.053	40.06	99.96
Promedio	7.00	0.09	1.45	0.64	0.01	0.51	49.52	0.16	0.28	0.05	40.34	100.04

Tabla 4. Elementos traza de la roca KSS (tomado y editado de Manzo 2019 y Sosa 2019)

Elementos traza														
	Rb	Sr	Ba	Y	Zr	Nb	V	Cr	Co	Ni	Cu	Zn	Th	Pb
	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm
Sosa 2019	40	1839	511	23	27	26	106	12	<4	18	34	23	4	16
Manzo 2019	12	543	220	6	15	<1	29	<3	5	9	10	19	3	9

La fluorescencia de rayos X es un análisis químico cuantitativo, por lo que los resultados pueden ser precisos, cabe resaltar que no se encontró arsénico en los elementos traza

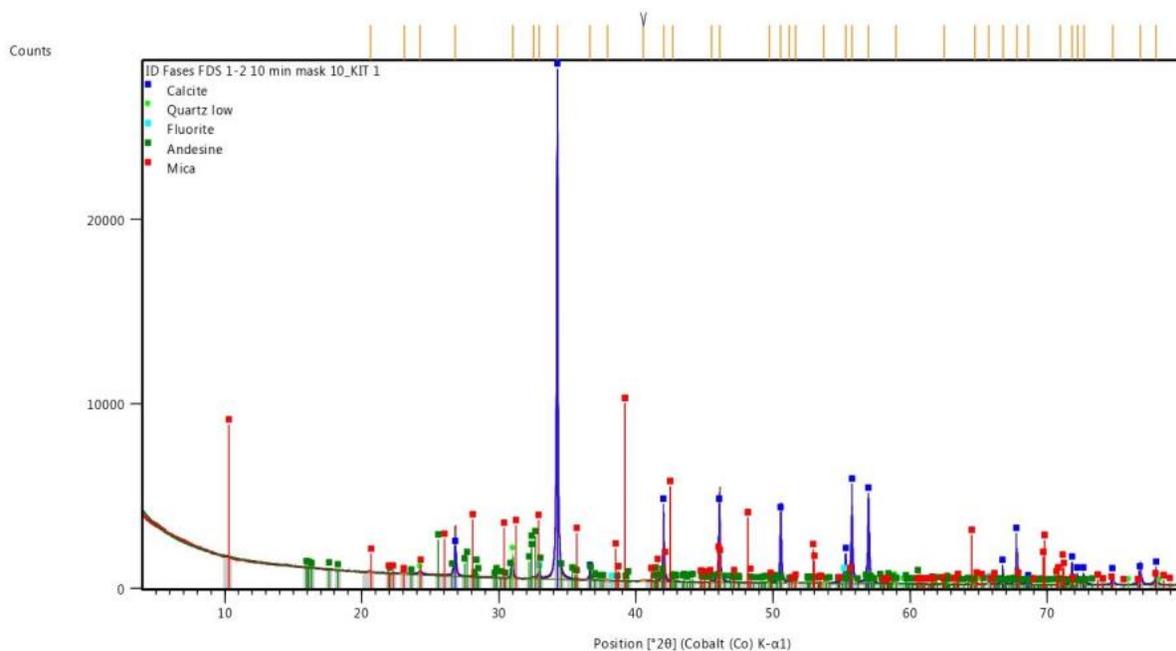


Fig. 11 Difractograma de la roca KSS tomado de Manzo 2019.

La difracción de rayos X es un método semicuantitativo, que realiza una relación de la intensidad de los picos con el contenido de las fases minerales, en comparación con estándares geológicos, resultando poco preciso. El equipo usado para el análisis químico de difracción de rayos X (DRX) fue un difractómetro *SIEMENS D5000* (ver figura 11).

La fase mineral que está presente en mayor parte es la calcita, ambos autores describen que el contenido de la roca está entre un 89% y un 96%, dicha cuantificación mineralógica se realizó mediante el software: *Match!* de *Crystal Impact*, con un error del 5 al 10%.

Sin embargo, se pueden corroborar los datos de la FRX y DRX usando la relación de la masa atómica (MA) del óxido de calcio (CaO) y el carbonato de calcio (CaCO₃) multiplicado por el porcentaje de óxido de calcio en la roca KSS, como se muestra a continuación.

$$\begin{aligned} & \frac{0}{0} C_{aO} \times \frac{MA.CaCO_3}{MA.CaO} \\ & 49.52 \times \frac{100}{56} = 88.43\% \end{aligned}$$

De acuerdo a lo anterior el contenido de calcita en la roca KSS es de 88.43% corroborando el contenido mineral reportado en la tabla 3, tomada de Manzo 2019 y Sosa 2019, cabe mencionar que en este análisis no se observan trazas de arsénico (ver tabla 4), por lo que la roca es viable para usarse como material adsorbente del mismo, debido a las propiedades químicas de esta.

Otras características de la roca KSS, presentadas en el trabajo presentado por Manzo en 2019, son el área superficial específica, volumen de poros y tamaño de poros. Asimismo, por su misma composición, la roca KSS presenta lixiviación en los ensayos de columnas empacadas aportando un aumento en la concentración de calcio (Ca²⁺), magnesio (Mg²⁺), carbonatos (CO₃²⁻), bicarbonatos (HCO₃⁻), sin embargo, se observa que el arsénico

disminuye por lo que las columnas siguen siendo altamente viables para la remoción de éste (Sosa 2019).

Tabla 5. Área superficial obtenida por el método BET (tomada y editada de Manzo 2019)

Área superficial método BET			
Tamaño de partículas (mm)	Área superficial específica (m ² /g)	Volumen total de poros (cm ³ /g)	Tamaño de poro (A)
<0.062	10.79	0.09474	351.2
0.062-0.125	10.21	0.09255	362.7
0.125-0.295	9.934	0.08552	344.4
0.292-0.500	10.52	0.0909	345.6
Promedio	10.36	0.0909	351.0

Tabla 6. Concentración de los lixiviados de las columnas empacadas (tomado y editado de Sosa 2019).

Lixiviados de columnas empacadas				
Muestra	Dureza Total (mg/L de CaCO ₃)	Ca ²⁺ (mg/L)	Mg ²⁺ (mg/L)	As (mg/L)
1	495.26	179.50	11.52	0.084
2	624.41	233.64	10.07	0.021
3	411.91	150.78	8.68	0.174
4	335.65	111.81	13.78	0.269
5	623.21	234.45	9.30	0.007

Tabla 7. Parámetros fisicoquímicos de los lixiviados de las columnas de percolación (tomado y editado de Sosa 2019).

Parámetros fisicoquímicos de los lixiviados						
Muestra	CO ₃ ²⁻ (mg/L)	HCO ₃ ⁻ (mg/L)	pH	k (µS/cm)	Eh (mv)	T °C
1	24.76	384.95	7.4	1274	157.55	24.8
2	19.90	248.86	7.8	489	136.85	24.6
3	9.00	245.53	7.6	465	155.45	21.2
4	7.50	283.65	7.6	339	88.85	22.4
5	6.48	217.25	7.6	341	120.95	22.9

4.4 Caracterización y tratamiento de agua del pozo Muhí.

El pozo Muhí tiene la mayor concentración de arsénico entre los diferentes pozos de Zimapán, con un valor de 1.297 mg/L siendo esta más de 51 veces la que establece la NOM-127-SSA1-2000 (0.025 mg/L) además se caracteriza como un agua bicarbonatada debido a la presencia de la roca caliza en la que se encuentra el acuífero.

Tabla 8. Parámetros fisicoquímicos y alcalinidad del pozo Muhí tomado de Manzo 2019.

Parámetros fisicoquímicos del pozo Muhí				Alcalinidad de pozo Muhí	
Temperatura en campo (°C)	pH	conductividad eléctrica (µS/cm)	Eh (mV)	CO ₃ ²⁻ (mg/L)	HCO ₃ ⁻ (mg/L)
27.24	7.41	585	254.9	ND	289.97
Dureza del pozo Muhí			Iones de interés en el pozo Muhí		
Ca ²⁺ (mg/L)	Mg ²⁺ (mg/L)	Total (mg/L de CaCO ₃)	SO ₄ ²⁻ (mg/L)	F ⁻ (mg/L)	As (mg/L)
55.15	19.11	216.2	66.5	2.26	1.297

La remoción de arsénico en el pozo Muhí se realizó con pruebas batch, en el trabajo de Manzo, en el 2019. Sin embargo, en el trabajo realizado por Sosa et al. en 2019, sobre la remoción de arsénico con columnas empacadas se usaron diferentes disoluciones, por una parte, simulando las condiciones del pozo y, al mismo tiempo, disoluciones cuyas concentraciones eran más altas o menores que las presentes para poder evaluar las posibles interferencias en la remoción del arsénico.

En general, la preparación de las columnas de percolación para la remoción de arsénico, presentadas en Sosa 2019 constan de: un cilindro con dimensiones de 10 cm de diámetro y 50 cm de altura, cuatro válvulas de toma de muestra en los laterales, separadas a 10 cm entre sí y una válvula de salida en la parte inferior. Las columnas fueron empacadas por gravedad, con 2.6 kg de partículas de roca caliza KSS y de tamaño entre 1.41 y 0.5 mm. (ver Fig.12).

Las disoluciones preparadas para simular las condiciones químicas del pozo Muhí se hacían pasar por la columna con bombas peristálticas cuya configuración establecía un flujo de 0.5 L/día hasta inundar por completo la roca empacada obteniendo un volumen de 1L. Posteriormente se drenaba para tomar las muestras del lixiviado y se activaban de nuevo las bombas para repetir el ensayo, realizado durante 18 semanas.

Los iones de trabajo en disolución fueron arsénico (As), fluoruros (F⁻), cloruros (Cl⁻), sulfatos (SO₄²⁻) bicarbonatos (HCO₃⁻) y carbonatos (CO₃²⁻), siendo los últimos tres iones los que presentaron interferencia con la remoción de arsénico, no obstante, el único presente en las cantidades de mayor competencia para la remoción es el bicarbonato.

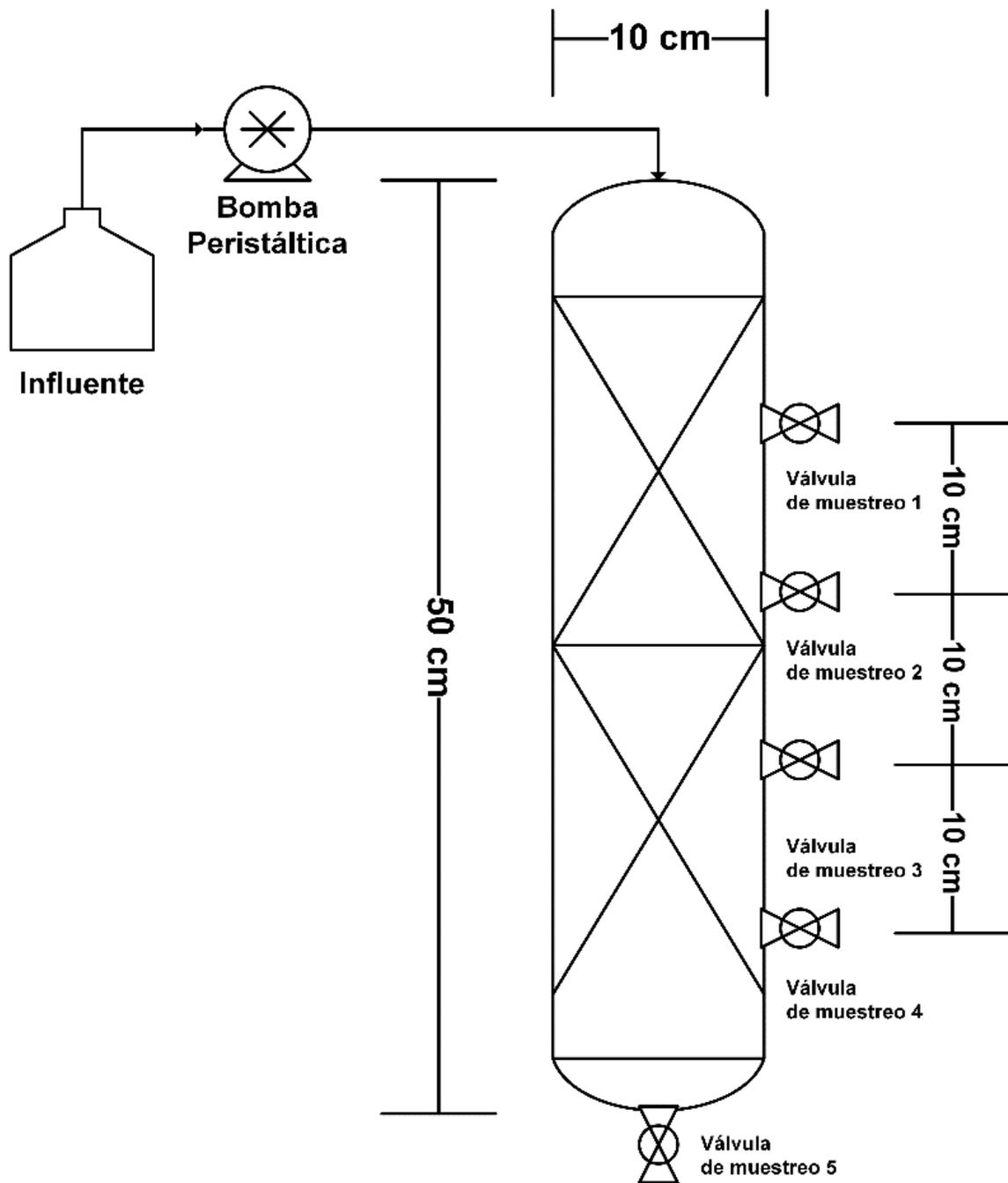


Fig.12 Diagrama esquemático de la columna de percolación usada en los ensayos de remoción de As.

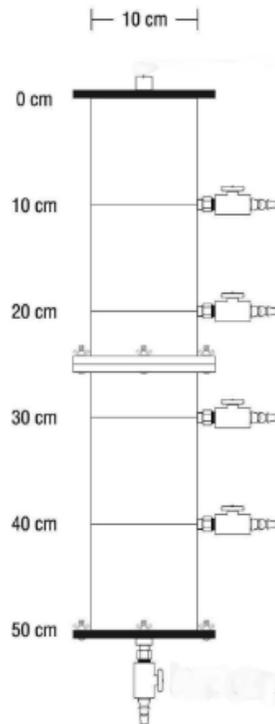
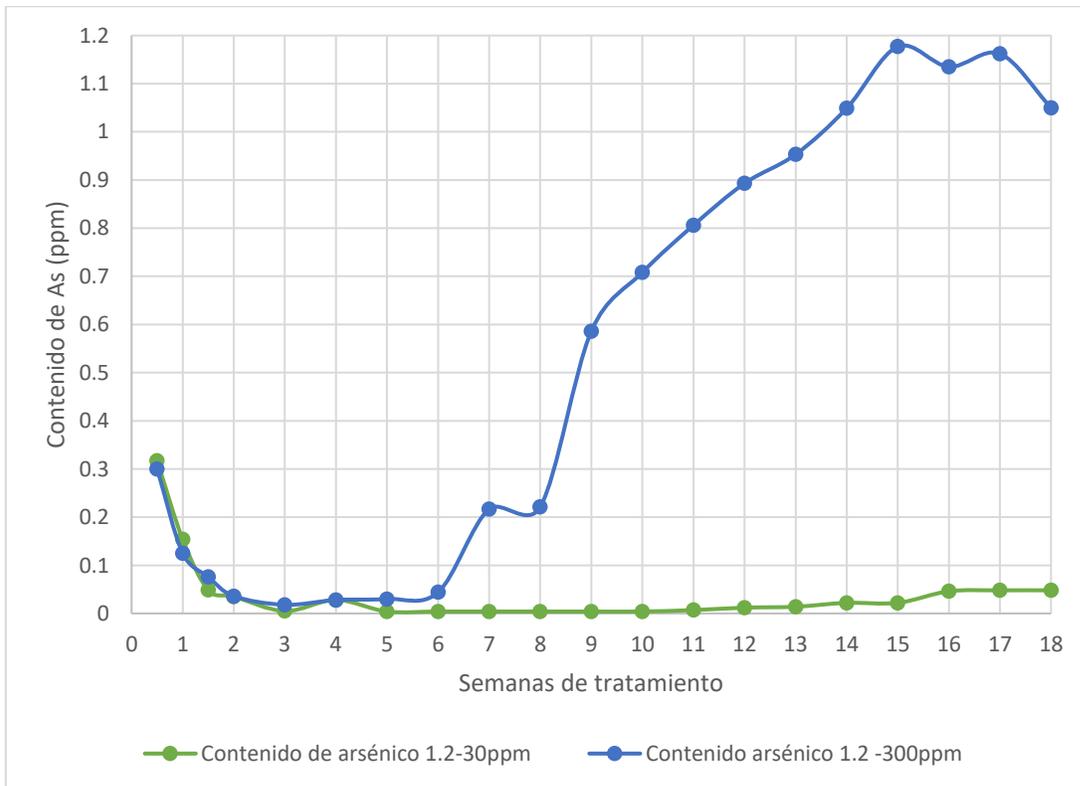


Fig.13 Diagrama de columna de percolación en los ensayos de remoción, tomada de Sosa et al. (2020)



Grafica 1. Concentración a la salida de arsénico vs semanas de tratamiento, tomada y editada de Sosa 2019.

En la gráfica 1 se observan las concentraciones de arsénico a la salida de los filtros, la curva verde representa la disolución con arseniato mono ácido (HAsO_4^{2-}) en concentración de 1.2 mg/L y bicarbonato (HCO_3^-) con la concentración de 30 mg/L, mientras que la curva azul, contiene 10 veces más bicarbonato. Las concentraciones de salida de la curva verde se mantienen por debajo de 0.01 mg/L, siendo potable para arsénico según la NOM-127-SSA1-2000, no obstante, la curva azul deja de cumplir con esa concentración a la semana 8 de tratamiento.

En la figura 14 se observa el diagrama de pourbaix, pH vs Eh, de la disolución con 30 ppm de bicarbonato, con las propiedades fisicoquímicas presentes en la disolución, indica la predominancia de las especies químicas a la entrada de los filtros.

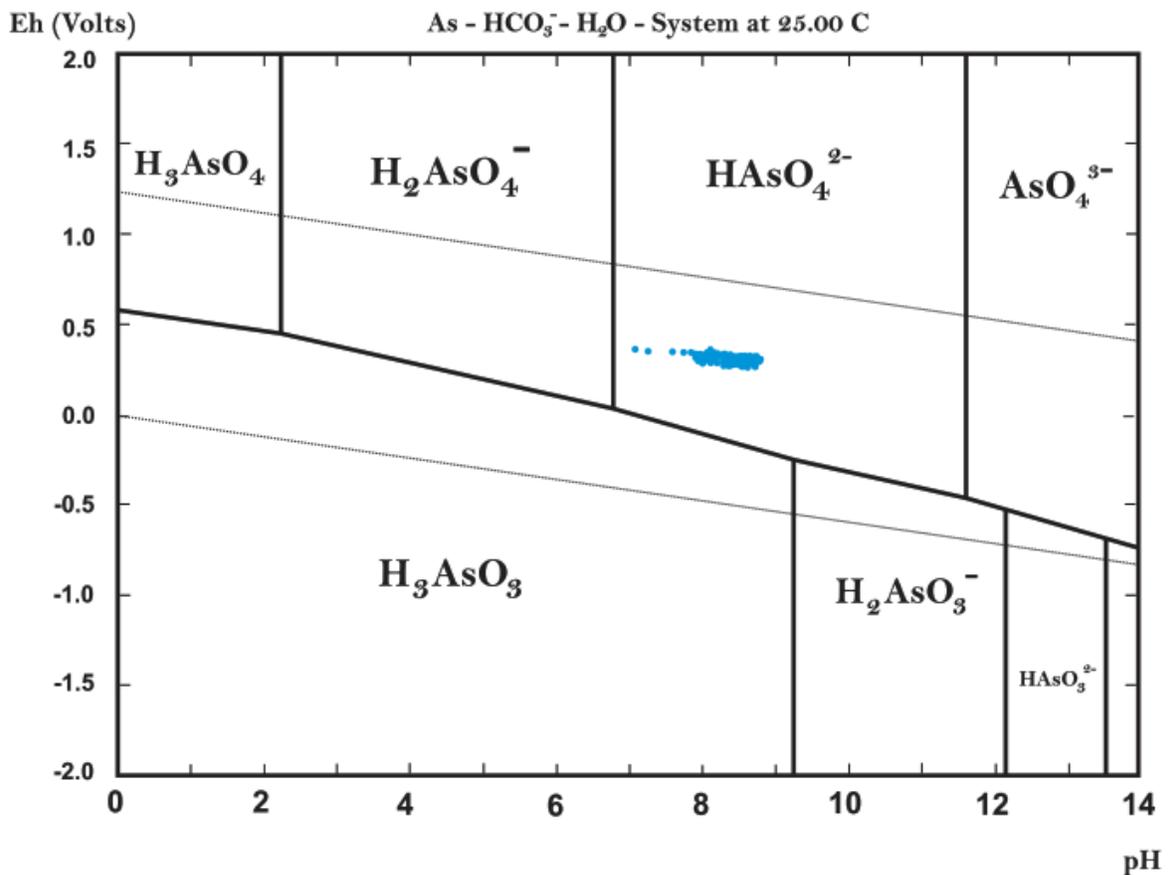


Fig. 14 Diagrama de Pourbaix de la disolución 1.2 As 30 CO_3^{2-} tomado de Sosa 2019.

Estos resultados permitieron la optimización de las columnas a nivel laboratorio, dándonos información acerca del gradiente de concentraciones a lo largo de estas, el tiempo máximo que podría presentarse la remoción de arsénico, además, como se menciona anteriormente, la interferencia del bicarbonato con dicha remoción del agua del pozo Muhí.

Posteriormente, en el trabajo experimental de estancia académica se realizaron los experimentos para correlacionar dos variables que pudieran intervenir en la mejora de remoción. Se modificó la configuración de las columnas de percolación, para reducir el tiempo de contacto, mejorar las rutas de flujo y, así, el contacto agua roca, logrando instaurar un filtro doméstico y un posible escalado a planta piloto, además, tomando en cuenta los iones interferentes y las condiciones del pozo Muhí.

Los filtros domésticos de este ensayo se realizaron con las columnas empacadas, similares a las usadas en Sosa 2019. Se usó una carga de 2.2 kg del material filtrante (roca caliza KSS) con partículas de entre 1.41 mm a 0.5 mm, se realizaron tres distintas configuraciones, inundación parcial, inundación total y sin inundación, para remplazar las bombas peristálticas se vertía un volumen constante en las columnas con inundación y con un flujo de 56 mL/min otorgado por un dispositivo de goteo.



Fig. 15 Diagrama de configuraciones de los filtros domésticos: Inundación Total, Inundación Parcial y Continuo.

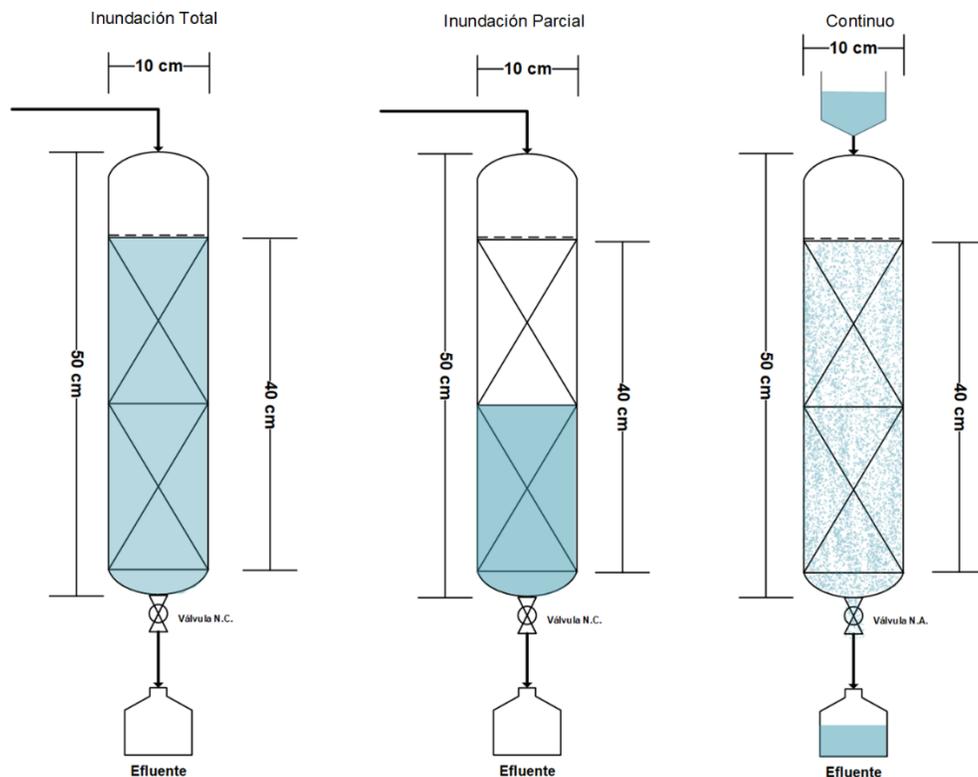


Fig. 16 Diagrama esquemático de los filtros domésticos con las diferentes configuraciones.

De igual manera se preparó una disolución que simulara las condiciones en el pozo Muhí, usando 20 L de agua desionizada, fluoruro de sodio (NaF), sulfato de sodio (Na₂SO₄), arseniato ácido de sodio heptahidratado (Na₂HAsO₄*7H₂O) y bicarbonato de sodio grado reactivo (NaHCO₃), para así obtener una concentración de arsénico de 1.2 mg/L y fluoruros, F⁻ 2.86 mg/L, además de los iones interferentes, sulfatos (80 mg/L) y bicarbonatos, (272 mg/L).

Tabla 9. Condiciones iniciales de la disolución de entrada.

Parámetros de entrada en la disolución.									
pH	k [μ S]	ΔE vs ENH [mV]	Alcalinidad [mg/L de CaCO ₃]			Dureza [mg/L de CaCO ₃]			Arsénico [mg/L]
			OH ⁻	CO ₃ ²⁻	HCO ₃ ⁻	Total	Ca ²⁺	Mg ²⁺	
8.80	694.00	238.20	0.00	65.00	271.25	38.46	9.62	28.85	1.20

En la tabla 9 se presentan las condiciones de la disolución de entrada. Esta solución fue sometida a un tratamiento en columnas para conocer el porcentaje de remoción de arsénico aunada a la influencia del ion bicarbonato en dicha remoción.

En el ensayo con estas columnas se monitorearon las concentraciones de salida de arsénico para cada configuración, en la figura 15 y 16 se ejemplifica las configuraciones establecidas. Inundación Total, la variable tiempo de contacto cambiaba, asimismo Inundación Parcial, cuya característica es que el volumen en contacto era menor, realizando un paso por la mitad de columna empacada y dos por la otra mitad. Sin embargo, el tiempo de contacto se consideró durante la columna se drenaba.

Tabla 10. Tiempo de contacto en configuración inundación total (IT) e inundación parcial (IP).

Inundación Total					Inundación Parcial				
Muestra	Tiempo de contacto (min)	Tiempo de vaciado (min)	Tiempo real de contacto (min)	volumen (mL)	Muestra	Tiempo de contacto (min)	Tiempo de vaciado (min)	Tiempo real de contacto (min)	volumen (mL)
1	60	12	72	1000	1	60	12	72	800
2	80	22	102	1000	2	80	22	102	800
3	100	5	105	900	3	100	5	105	500
4	120	15	135	800	4	120	15	135	500

Por otro lado, en los ensayos del filtro sin inundación, se mantenía la válvula de salida normalmente abierta, con entrada a un flujo constante, como muestra la figura 15 y 16, la distribución del flujo a la entrada de la columna (por medio de un disco perforado de PET), promovió el área de contacto, manteniendo el tiempo de vaciado de la columna. En la tabla 11 se reporta la configuración SI, en la que se tiene un tiempo de contacto mínimo, debido a la falta de control del mismo.

Tabla 11. Tiempo de contacto en configuración Continuo

Continuo Flujo de 56mL/min			
Muestra	Tiempo de contacto (min)	Tiempo real de contacto (min)	volumen (mL)
1	60	56	1000
2	80	56	1000
3	100	34	500
4	120	56	500

Tabla 12. Parámetros fisicoquímicos, alcalinidad y dureza de los lixiviados

Parámetros Fisicoquímicos				Alcalinidad de CaCO ₃ [mg/L]			Dureza de CaCO ₃ [mg/L]		
Muestra	pH	k [μS]	ΔE vs ENH [mV]	OH ⁻	CO ₃ ²⁻	HCO ₃ ⁻	Total	Ca ²⁺	Mg ²⁺
IT1	7.95	1042	233.7	0	35	270	375	326.92	48.08
IT2	7.86	1218	224.7	0	30	287.5	230.77	211.54	19.23
IP1	7.79	914	273.6	0	27.5	270	442.31	394.23	48.08
IP2	7.52	840	227.6	0	22.5	271.25	317.31	269.23	48.08
C1	7.6	897	226.5	0	40	95	250	230.77	19.23
C2	7.47	873	226.8	0	15	310	278.85	259.62	19.23
0	8.8	694	238.2	0	65	271.25	38.46	9.62	28.85

En la tabla 12 se observan los parámetros fisicoquímicos y la dureza de los lixiviados recolectados de las columnas empacadas realizados por duplicado para cada configuración.

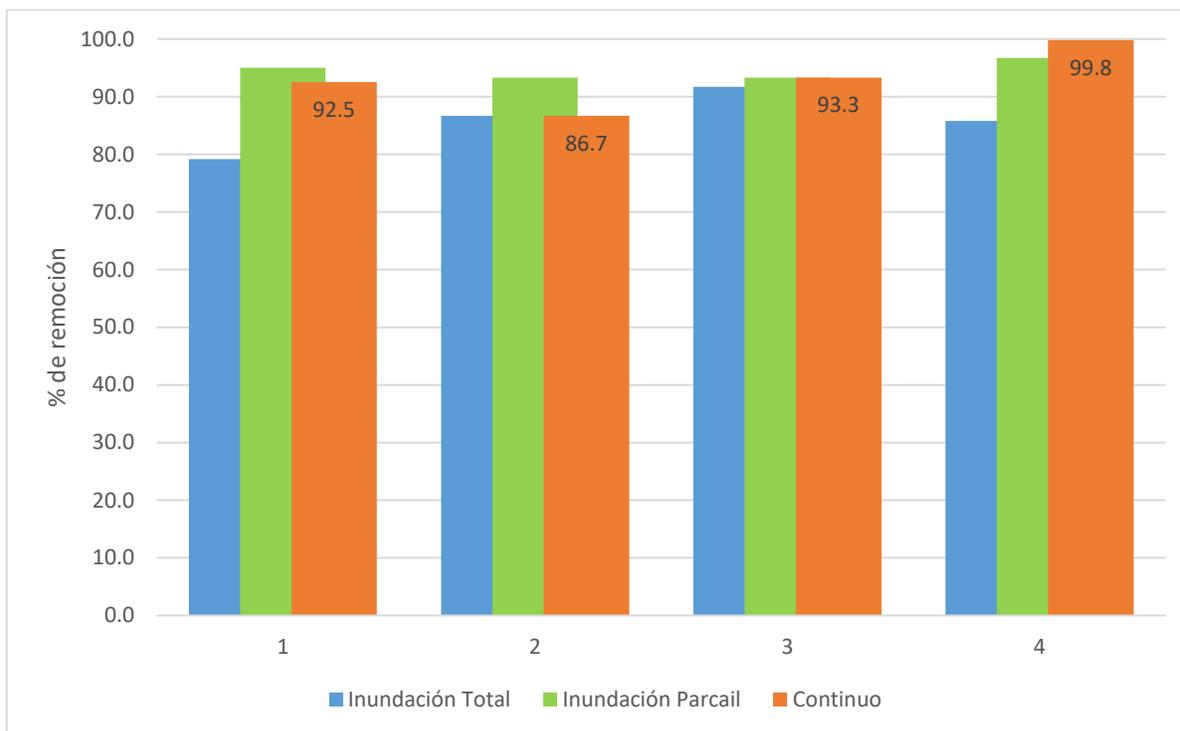
Tabla 13. Arsénico a diferentes configuraciones y tiempos de contacto agua roca.

Arsénico total (mg/L)			
Muestra	Inundación Total	Inundación Parcial	Continuo
1	0.25	0.06	0.09
2	0.16	0.08	0.16
3	0.10	0.08	0.08
4	0.17	0.04	0.00286

En la tabla 13 se observan las concentraciones de arsénico total para cada configuración y para el tiempo de contacto que se estableció indicándonos remoción efectiva, sin embargo, la configuración continua fue la única que logró remover el arsénico por debajo de los límites establecidos en la NOM-127-SSA1-2000 pese a la interferencia de los iones de bicarbonato.

En la gráfica 2 se describen las eficiencias de remoción por cada ensayo, en tiempo y para cada configuración, siendo para inundación parcial, indicada en color verde, mayores a

90%, no obstante, no cumple con la concentración mínima de 0.025 mg/L de arsénico, mientras que la configuración denominada como Inundación Total (color azul), sólo en un ensayo, el porcentaje de remoción fue mayor a 90%, por último, en la configuración “Continuo” en la cual, la válvula de salida está normalmente abierta, por lo que el tiempo de residencia es el necesario para drenar la columna, se obtuvieron resultados entre un 99.8 a un 86.7%, siendo esta configuración la única que logró reducir el arsénico por debajo del estándar mexicano.



Gráfica 2. Porcentajes de remoción de cada ensayo y configuración

Estos resultados nos dan una buena señal, ya que se puede eliminar el arsénico del agua contaminada por debajo de los límites permitidos, sin embargo, la capacidad máxima de retención es obtenida por medio de la simulación de una columna de percolación.

4.5 Resultados de los análisis químicos.

Los resultados de los análisis químicos que se presentaron a lo largo de esta sección, se realizaron con diferentes metodologías. Para la toma de muestra de los lixiviados de cada experimento, se tomó un volumen representativo del total del ensayo, tanto de columnas de percolación como de los filtros domésticos.

Para la cuantificación de fluoruros (F^-), se utilizó la técnica de potenciometría, mediante un equipo Thermo Scientific Orion 5 Star acoplado a un electrodo selectivo, se realizó una curva de calibración de 1 mg/L a 10 mg/L, utilizando un ajustador de fuerza iónica (TISAB), en relación 1:1. Se tomó una alícuota de 10.0 mL de muestra y se agregaron 10.0 mL de TISAB. Se analizaron todos los lixiviados y la disolución de entrada.

La determinación de alcalinidad y dureza carbonatos, (CO_3^{2-}), bicarbonatos, (HCO_3^-), calcio, (Ca^{2+}) y magnesio, (Mg^{2+}), se realizó mediante el proceso químico de titulación con HCl, y alícuotas de 20.0 mL, y EDTA y alícuotas de 10.0 mL, respectivamente.

Las lecturas de parámetros fisicoquímicos, la determinación de pH y la conductividad se realizaron por medio de un equipo OAKTON pH/CON 510 Series, el cual se calibró con las disoluciones amortiguadoras de 4, 7 y 10, y una solución de 1413 μS para la medición del pH y conductividad respectivamente. Para la lectura de Eh de las muestras se empleó un equipo YSI. Professional Series. Professional Plus, y una solución Zobell para su calibración.

En cuanto para la cuantificación de arsénico, se utilizó un espectrofotómetro de absorción atómica Perkin Elmer. AAnalyst 200 acoplado a un sistema Perkin Elmer. Flow Injection System. FIAS 100. Para el correcto uso del equipo se preparó una pre reducción, con KI y HCL, veinticuatro horas antes del análisis, se realizaron las diluciones correspondientes a cada una de las muestras de lixiviados cumpliendo con la curva de calibración del equipo (de 2 a 10 $\mu\text{g/L}$).

4.6 Columnas de percolación.

Por lo general, la operación unitaria de adsorción se realiza en columnas empacadas debido a que el equilibrio entre adsorbente y adsorbato está fuertemente favorecido, este proceso se puede presentar en muchas aplicaciones, y, en multietapas o de una sola etapa. Además, por ser una herramienta poderosa para distintos propósitos pueden ser realizados en procesos batch, semicontinuo o continuo.

Los procesos de sistemas continuos pueden ser simulados como cascadas contracorriente o en lechos fluidizados, estos últimos caracterizados por un movimiento de ambas fases, y realizados en una única etapa, análogo a la absorción de gas por un líquido, sin embargo, el costo elevado de mantener el sólido en estado estacionario hace una mejor opción tener un lecho fijo.

Las operaciones con cama empacada fija o lecho fijo, siendo el fluido la única fase en movimiento, se puede operar en sistemas semicontinuos o en batch, alternativamente a un sistema continuo, por lo que el tiempo es un factor importante para la operación.

Muchos de los procesos realizados con lechos fijos, son llamados en procesos como filtros, o columnas de percolación en los cuales el fluido regularmente entra de arriba al fondo, mediante gravedad o presión anterior al equipo, reduciendo así costos de operación.

Debido al paso del adsorbato en disolución, a través del lecho, incrementa la concentración de este en el adsorbente, en consecuencia, puede llegar a saturar la columna, generando un desaprovechamiento que se debe tomar en cuenta para el diseño.

4.6.1 Curva de ruptura.

Una curva de ruptura nos ayuda a predecir el aprovechamiento del equilibrio en columnas de percolación, al inicio de la operación, la concentración del adsorbato, al fondo del equipo es de prácticamente cero y la zona de adsorción (también llamada zona de transferencia de masa) está en la zona más alta, en función que el volumen del efluente aumenta, el adsorbente de la columna se satura parcialmente en la parte superior, y desplaza la zona de adsorción hacia el fondo, hasta el punto de ruptura. Este punto se indica cuando la concentración de salida es equivalente al 10% de la concentración de entrada, además indica el final de la zona de óptima operación, asimismo, la adsorción entra en un sistema de equilibrio hasta saturar el adsorbente, en principio cuando la concentración de salida es un 90% de la concentración de entrada, se puede decir que el lecho está agotado.

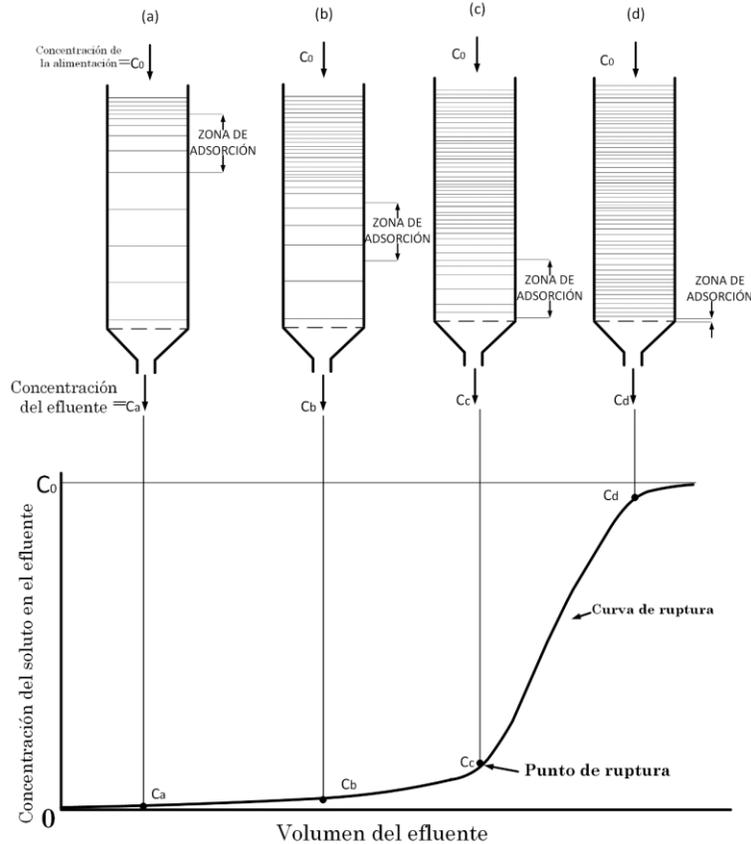


Fig. 17 Curva de ruptura (tomado y editado de Treybal 1980)

En la figura 17 la zona de transferencia de masa cambia de posición en función del volumen tratado, así mismo, este eje se puede expresar en función del tiempo, cuando es un sistema continuo.

4.6.2 Modelos cinéticos de adsorción

Para realizar el escalado de los filtros domésticos fue necesario conocer la curva de ruptura, no obstante, los datos de las constantes se pueden obtener de los datos experimentales de las columnas de percolación de Sosa 2019, ya que se realizó el trabajo con la disolución inicial en condiciones similares a las del pozo Muhí. Para predecir el comportamiento de la columna de adsorción, existen diferentes modelos que predicen el movimiento de las zonas de transferencia de masa a lo largo del equipo.

Uno de estos modelos es el llamado “**Bed Depth Services Time**” BDST o modelo de tiempo de servicio del lecho, describe la adsorción de metales basado en medir físicamente la capacidad del lecho a diferentes valores de avance, parte de un modelo propuesto por Bohart y Adams el cual conjunta la resistencia a la transferencia de masa interna y externa.

$$\ln\left(\frac{C_0}{C} - 1\right) = \ln\left(e^{\left(\frac{K_{BDST} N_0 z}{v}\right)} - 1\right) - K_{BDST} C_0 t \quad \text{Ec.5}$$

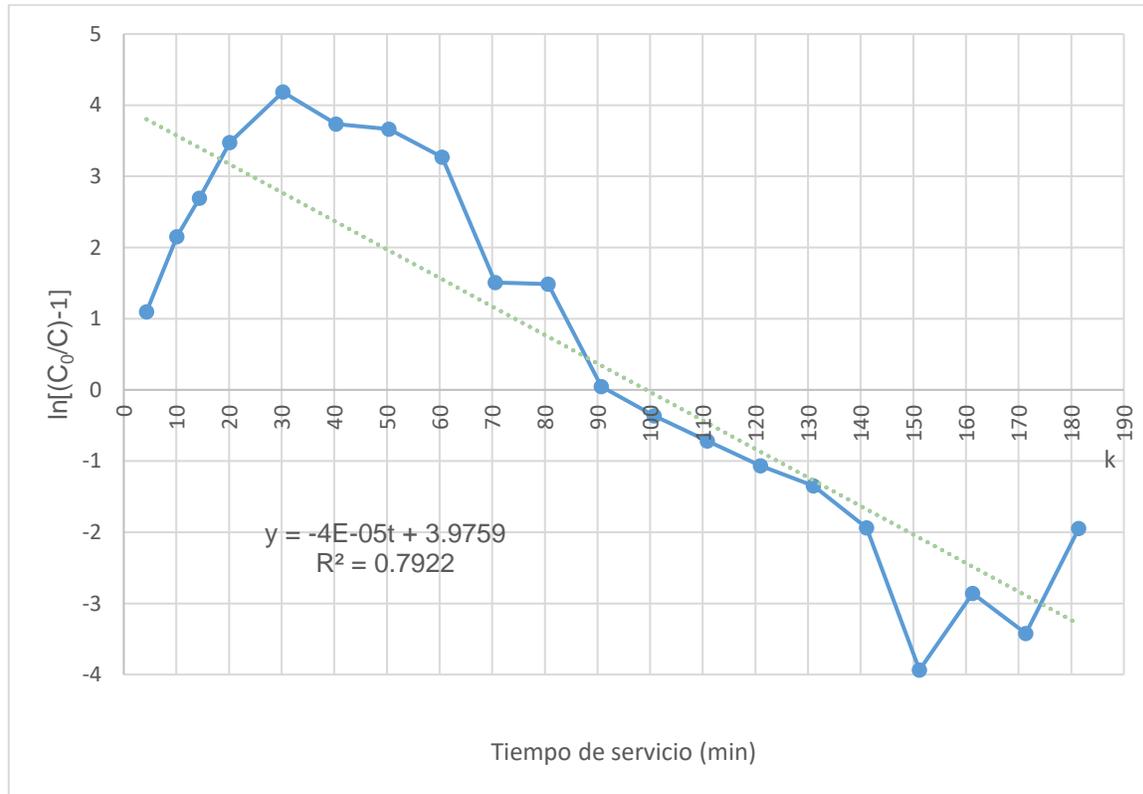
Modelo Bed Depth Services Time o modelo de tiempo de servicio de lecho Adams tomada de Castellar O. G. C. et al. (2013).

Donde “ N_0 ” es la capacidad de adsorción (mg L^{-1}), “ v ” es la velocidad lineal de flujo en el lecho (cm min^{-1}), “ K_{BDST} ” es la constante de adsorción global, la cual describe la transferencia de masa considerando las resistencias en todo el lecho, (L min mg^{-1}), “ Z ” es la altura del lecho (cm), “ C_0 ” es la concentración inicial del soluto (mg L^{-1}), “ C ” la de salida del lecho empacado (mg L^{-1}), y, “ t ” es el tiempo de servicio de la disolución en la columna (min).

Posteriormente Hutchins modificó el modelo tomando en cuenta la relación $e^{\left(\frac{K_{BDST}N_0Z}{v}\right)} \gg 1$, por tanto, $\ln\left(e^{\left(\frac{K_{BDST}N_0Z}{v}\right)} - 1\right) \cong \ln\left(e^{\left(\frac{K_{BDST}N_0Z}{v}\right)}\right)$ y reescribiendo el modelo de manera lineal en función del tiempo de servicio del lecho para calcular el argumento del logaritmo natural de concentraciones.

$$\ln\left(\frac{C_0}{C} - 1\right) = \frac{K_{BDST}N_0Z}{v} - K_{BDST}C_0 t \quad \text{Ec.6}$$

Forma lineal del modelo BDST para curvas de ruptura.



Gráfica 3. Modelo BDST lineal para columna de percolación

En la gráfica 3 se presenta la ecuación lineal del modelo BDST y obtenemos las siguientes constantes

$$\ln\left(\frac{C_0}{C} - 1\right) = 3.9759 - 4 \times 10^{-5} t \quad \text{Ec.7}$$

$$b = \frac{K_{BDST} N_0}{v} Z = 3.9759 \quad \text{Ec.8}$$

$$m = -K_{BDST} C_0 = -4 \times 10^{-5} \text{ min}^{-1} \quad \text{Ec.9}$$

Para la constante K_{BDST} se hizo el despeje de la Ec.9:

$$mt = -K_{BDST} C_0 t \quad \text{Ec.10}$$

$$-K_{BDST} = \frac{m}{C_0} \quad \text{Ec.11}$$

$$K_{BDST} = \frac{4 \times 10^{-5} \text{ min}^{-1}}{1.2 \text{ mg/L}} = 3.33 \times 10^{-5} \frac{\text{L}}{\text{mg min}} \quad \text{Ec.12}$$

Para la capacidad máxima N_0 se realizó un despeje de la Ec.8

$$bv = K_{BDST} N_0 Z \quad \text{Ec.13}$$

$$N_0 = \frac{bv}{Z K_{BDST}} \quad \text{Ec.14}$$

$$N_0 = \frac{(3.9759)(0.822 \text{ cm/min})}{(40 \text{ cm})(3.33 \times 10^{-5} \frac{\text{L}}{\text{mg min}})} = 2451.14 \frac{\text{mg}}{\text{L}} \quad \text{Ec.15}$$

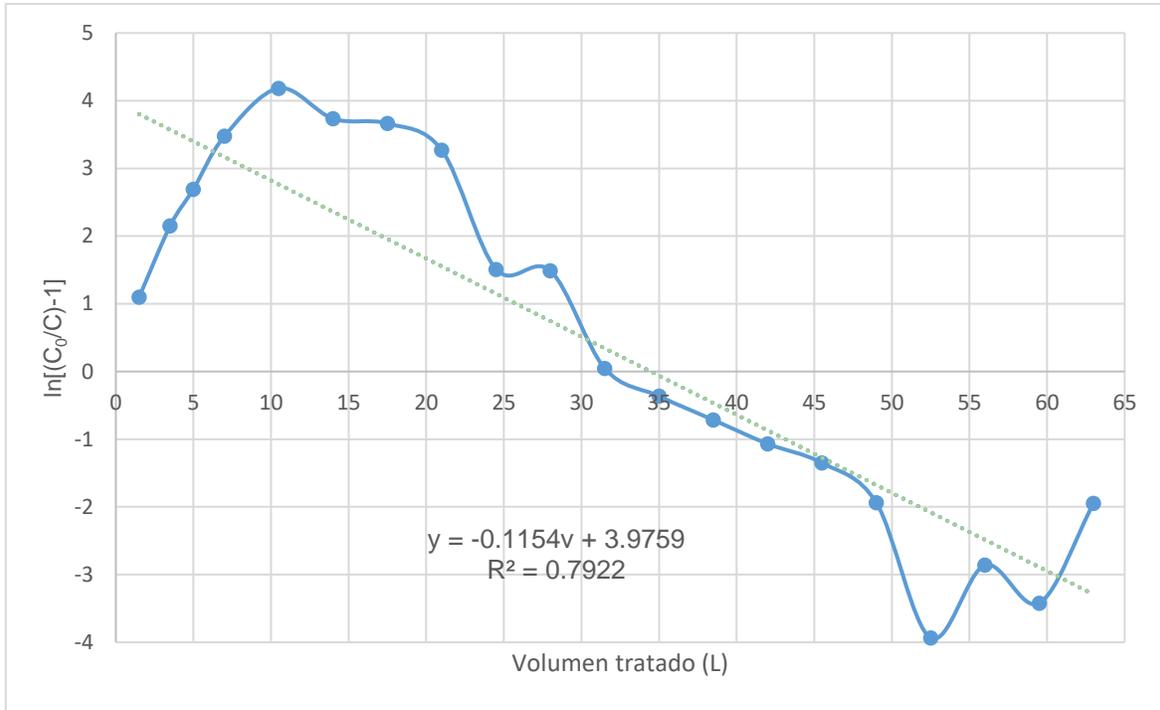
La velocidad lineal “v” fue medida como conductividad hidráulica, con un infiltrómetro *Mini Disk Infiltrometer Decagon Devices, Inc.* obteniendo un valor de 0.0137 cm/s o 0.822 cm/min.

Otro de los modelos usados para simular el comportamiento de los lechos empacados es el modelo de **Thomas** (Ec.16), tomando en cuenta la dinámica, la cinética de adsorción Langmuir, y despreciando la dispersión axial en el lecho.

$$\frac{C}{C_0} = \frac{1}{1 + e^{\left[\frac{K_{Th}}{Q} (q_0 X - C_0 V) \right]}} \quad \text{Ec.16}$$

Donde “ K_{Th} ” es la constante de Thomas ($\text{mL min}^{-1} \text{ mg}^{-1}$), “ q_0 ” es la concentración máxima del adsorbato en el adsorbente (mg g^{-1}) “ X ” es la cantidad de adsorbente en la columna (g) “ Q ” (mL min^{-1}) es la velocidad de flujo de entrada, “ V ” es el volumen del efluente en el tiempo de operación (L), “ C ” es la concentración de salida y “ C_0 ” es la concentración inicial (mg L^{-1}). A continuación, se presenta el modelo de Thomas en forma lineal (Ec.17)

$$\ln \left(\frac{C_0}{C} - 1 \right) = \frac{K_{Th} q_0 X}{Q} - \frac{K_{Th} C_0}{Q} V \quad \text{Ec.17}$$



Gráfica 4. Modelo de Thomas lineal para columna de percolación.

En la gráfica 4, el modelo de Thomas representado en forma lineal está descrito por la siguiente ecuación:

$$\ln\left(\frac{C_0}{C} - 1\right) = 3.9759 - 0.1154v \quad \text{Ec.18}$$

$$b = \frac{K_{Th}q_0X}{Q} = 3.9759 \quad \text{Ec.19}$$

$$m = -\frac{K_{Th}C_0}{Q} = -0.11541 \quad \text{Ec.20}$$

De manera similar para las constantes del modelo BDST se repitió el procedimiento para el modelo de **Thomas** resultando en

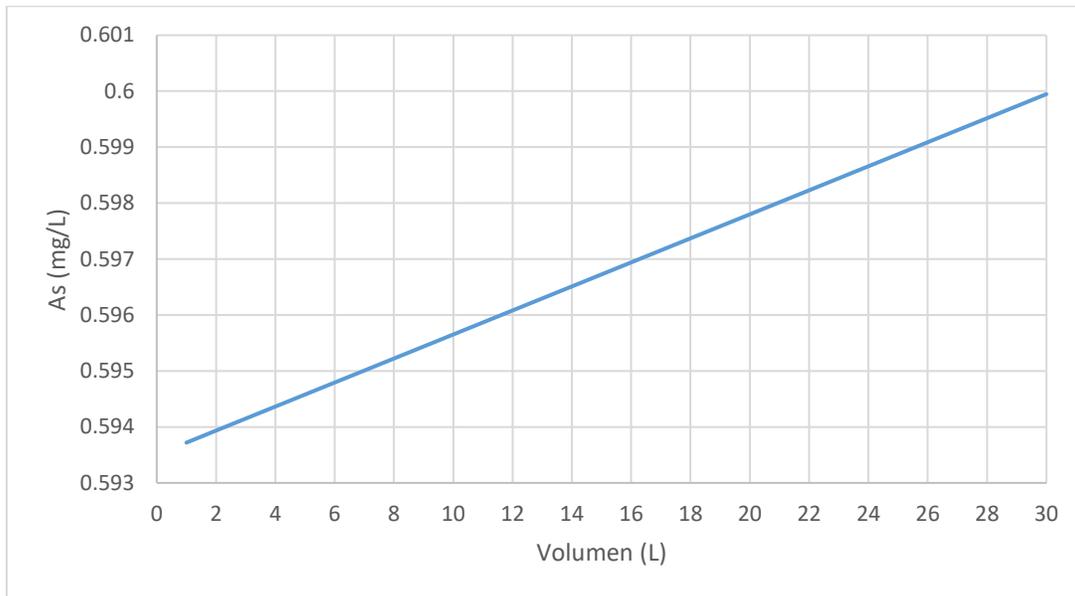
$$K_{Th} = -\frac{mQ}{C_0} = \frac{(0.1154 \text{ L}^{-1})(0.35 \text{ mL}/\text{min})}{1.2 \text{ mg}/\text{L}} = 0.0334 \frac{\text{mL}}{\text{min mg}} \quad \text{Ec.21}$$

$$q_0 = \frac{bQ}{K_{Th}X} = \frac{(3.9759)(0.35 \text{ mL}/\text{min})}{(0.0334 \frac{\text{mL}}{\text{min mg}})(2500 \text{ g})} = 0.0165 \frac{\text{mg}}{\text{g}} \quad \text{Ec.22}$$

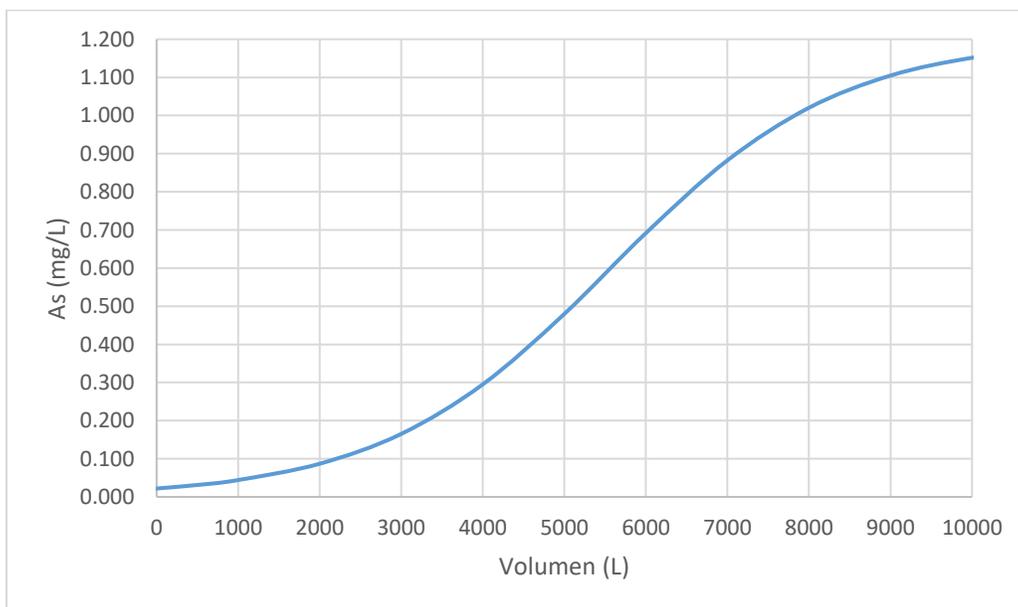
4.7 Parámetros de diseño de la columna de percolación y filtros domésticos.

Una vez calculadas las constantes de los modelos de curvas de ruptura se construyeron las curvas de ruptura con los parámetros reales de las columnas de percolación y los filtros domésticos.

A continuación, en la gráfica 5 se observa que el modelo de Thomas no se ajusta a los datos experimentales obtenidos en la estancia, ya que el valor mínimo es de 0.59 mg/L de arsénico mientras que en la gráfica 6, el modelo BDST, el valor mínimo es de 0.022 mg/L que coincide con los experimentos realizados. Debido a esto la concentración de ruptura, con la que se calcula el tiempo de ruptura y volumen será con el modelo BDST.



Grafica 5. Curva de ruptura teórica del filtro doméstico de configuración continua con el modelo de Thomas.



Grafica 6. Curva de ruptura teórica del filtro doméstico en configuración continua con modelo BDST

Tabla 14. Parámetros de diseño de columnas de percolación.

Parámetros de diseño de columnas de percolación		
Diámetro de columna	10	cm
Altura de columna	50	cm
Volumen de columna	1	L
Altura del lecho	40	cm
Masa de adsorbente	2.5	kg
Flujo de entrada	20.8	cm ³ /h
Concentración inicial	1.2	mg/L
Velocidad lineal	0.0137	cm/s
Tiempo de ruptura	741	h
Volumen de ruptura	15.4	L
Altura teórica de ZTM	98.83	cm
Volumen de lecho	3141.59	cm ³
EBCT	150.8	h

Los parámetros de la tabla 14, tales como, diámetro, altura de columna, volumen, altura de lecho, masa del adsorbente, flujo de entrada y concentración inicial son datos conocidos, sin embargo, a partir del diseño de columnas de lecho fijo de Trejo (1998) y, el cálculo del tiempo de contacto de vaciado del lecho tomado de Levenspiel (1993) se logró calcular tiempo y volumen de ruptura, altura de la zona de transferencia de masa, volumen de lecho y el tiempo de contacto del líquido con el lecho.

Para el cálculo de la zona de transferencia de masa se usó la siguiente ecuación:

$$ZTM = L \left(\frac{\Delta t}{t_r} \right) \quad \text{Ec.23}$$

Donde L es la longitud del lecho, Δt es la diferencia del tiempo de salida (t_s) y tiempo de ruptura (t_r).

El tiempo de ruptura (t_r), se calculó con base al modelo BDST.

$$\frac{\ln\left(\frac{C_0}{C} - 1\right) - 3.9759}{-4 \times 10^{-5} \text{ min}^{-1}} = t \quad \text{Ec.24}$$

La concentración de ruptura fue del 10% de la concentración inicial, mientras que la concentración de salida fue de 90%

$$\ln\left(\frac{1.2}{0.1(1.2)} - 1\right) = 2.197 \quad \text{Ec.25}$$

Al sustituir el valor del logaritmo en la ecuación se obtiene

$$t_r = 44466.9 \text{ min}, t_r = 741.1 \text{ h} \quad \text{Ec.26}$$

$$t_s = 154328.1 \text{ min}, t_s = 2572.1 \text{ h} \quad \text{Ec.27}$$

$$\Delta t = t_s - t_r = 2572.1 \text{ h} - 741.1 \text{ h} = 1831 \text{ h} \quad \text{Ec.28}$$

$$ZTM = L \left(\frac{\Delta t}{t_r} \right) = 40 \text{ cm} \left(\frac{1831 \text{ h}}{741.1 \text{ h}} \right) = 98.83 \text{ cm} \quad \text{Ec. 29}$$

Para EBCT (tiempo de contacto de vaciado de lecho) se usó la siguiente ecuación

$$EBCT = \frac{V_B}{Q} = \frac{3141.6 \text{ cm}^3}{20.8 \frac{\text{cm}^3}{\text{h}}} = 150.8 \text{ h} \quad \text{Ec.30}$$

Donde V_B es el volumen de lecho en cm^3 y Q es flujo en $\text{cm}^3 \text{ h}^{-1}$

$$v_B = \frac{\pi}{4} D^2 L = \frac{\pi}{4} (10)^2 40 = 3141.6 \text{ cm}^3 \quad \text{Ec.31}$$

$$\frac{0.5L}{\text{Dia}} \left(\frac{1000 \text{ mL}}{1 \text{ L}} \right) \left(\frac{1 \text{ cm}^3}{1 \text{ mL}} \right) \left(\frac{1 \text{ Dia}}{24 \text{ h}} \right) = 20.8 \frac{\text{cm}^3}{\text{h}} \quad \text{Ec.32}$$

En sosa 2019, se realizaba el experimento por pasos, un paso en la caída, otro paso en la inundación, y, un último paso en el vaciado, teniendo un EBCT de 150 horas, mientras que el que nos da resultados de potabilización es de 56 minutos.

A continuación, en la siguiente tabla se presentan los parámetros de los filtros domésticos en configuración continua, la única columna que logró potabilizar el agua para arsénico.

Tabla 15. Parámetros del filtro domésticos en sistema continuo.

Parámetros filtro doméstico de configuración continua		
Diámetro de columna	10	cm
Altura de columna	50	cm
Volumen de columna	3927	cm^3
Volumen de líquido en columna	1	L
Altura de lecho	40	cm
Masa de adsorbente	2.2	kg
Flujo de entrada	3360	cm^3/h
Concentración inicial	1.2	mg/L
Velocidad lineal	0.0137	cm/s
Concentración de ruptura	0.02208	mg/L
Tiempo de ruptura	0.34	h
Volumen de ruptura	1.13	L
Tiempo de salida	53.1	h
Volumen de salida	178.5	L
Altura teórica de ZTM	6282	cm
Volumen de lecho	3141.59	cm^3
EBCT	56	min

De igual manera se usó el modelo BDST para calcular los tiempos de salida y ruptura, sin embargo, ahora se usó como concentración el máximo estándar permitido por la NOM-127-

SSA1-2000, asimismo, la concentración de ruptura es la concentración mínima obtenida en los primeros litros tratados.

$$\frac{\ln\left(\frac{1.2\text{mg/L}}{0.025\text{mg/L}}-1\right)-3.9759}{-4 \times 10^{-5} \text{ min}^{-1}} = t_s \quad \text{Ec.33}$$

$$\Delta t = t_s - t_r = 3187.3\text{min} - 20.2\text{min} = 3167.1\text{min} \quad \text{Ec.34}$$

$$ZTM = 40\text{cm} \left(\frac{3167.1 \text{ min}}{20.2 \text{ min}} \right) = 6282.1 \text{ cm} \quad \text{EC.35}$$

$$Q = \frac{3360\text{cm}^3}{h} \left(\frac{1\text{h}}{60\text{min}} \right) = 56 \frac{\text{cm}^3}{\text{min}} \quad \text{Ec.36}$$

$$EBCT = \frac{3141.6 \text{ cm}^3}{56 \frac{\text{cm}^3}{\text{min}}} = 56 \text{ min} \quad \text{Ec.37}$$

4.8 Escalamiento de equipo.

Debido a que la capacidad de una planta piloto de tratamiento de agua puede variar entre 0.1 a 5 L/h (Delgado-Linares et al 2006), el escalado de la columna de percolación fue hecho para cumplir con la máxima capacidad de flujo; tomando los criterios fundamentados en el principio de similaridad, presentados en Anaya-Durand & Pedroza-Flores en 2008.

El principio de similaridad afirma que la configuración espacial y temporal de un sistema está determinada por la relación entre magnitudes dentro del mismo, y no dependen del tamaño ni de la naturaleza de las unidades.

Por consiguiente, la similaridad geométrica, mecánica, térmica y química se logró mantener en la columna de percolación de configuración continua, la variable de interés es la concentración de arsénico a la salida, sin embargo, ésta se puede extender por medio de la modificación del tiempo de residencia, o el llamado "EBCT" Empty Bed Contact time, el tiempo de contacto agua roca, el cual se obtiene por medio de la relación del volumen del lecho empacado y el flujo de entrada.

Los parámetros se obtuvieron a partir de la relación de flujo de alimentación:

$$\frac{Q'}{Q} = \frac{5000 \frac{\text{cm}^3}{h}}{3360 \frac{\text{cm}^3}{h}} = 1.49 \quad \text{Ec.38}$$

Donde Q' es el flujo de alimentación de la columna de percolación y Q es el flujo que se tenía en el sistema continuo.

Siguiendo el principio se tiene la siguiente relación con el tiempo de contacto entre columnas

$$\frac{EBCT'}{EBCT} = 1.49 \quad \text{Ec.39}$$

$$\frac{v_{B'}}{Q'} = 1.49 \frac{v_B}{Q} \quad \text{Ec.40}$$

$$\frac{v_{B'}}{Q'} = 1.49 \left(\frac{3141.59}{3360} \right) = 1.49(56 \text{ min}) = 83.44 \text{ min} \quad \text{Ec.41}$$

Resultando el nuevo tiempo de contacto de vaciado de columna (EBCT') en 83.44 min, asimismo, se logró calcular el volumen del lecho (V_B').

$$V_B' = EBCT'Q' = (83.44 \text{ min}) \left(83.33 \frac{\text{cm}^3}{\text{min}} \right) = 6953.33 \text{ cm}^3 \quad \text{Ec.42}$$

Posteriormente se calculó la altura de la columna con la relación de escalado

$$\frac{h'}{h} = 1.49 \quad \text{Ec.43}$$

$$h' = (1.49)(50 \text{ cm}) = 74.5 \text{ cm} \quad \text{Ec.44}$$

La altura del lecho se obtuvo con la relación de la columna de percolación del sistema continuo.

$$h_B' = 0.8h' \quad \text{Ec.45}$$

$$h_B' = 0.8(74.5 \text{ cm}) = 60 \text{ cm} \quad \text{Ec.46}$$

$$V_B' = Ah_B \quad \text{Ec.47}$$

$$A = \frac{V_B'}{h_B'} \quad \text{Ec.48}$$

$$A = \frac{6953.33 \text{ cm}^3}{60 \text{ cm}} = 116.67 \text{ cm}^2 \quad \text{Ec. 49}$$

El diámetro de la columna se calculó a partir del área del lecho

$$D = \sqrt{\frac{4A}{\pi}} \quad \text{Ec.50}$$

$$D = \sqrt{\frac{4(116.67 \text{ cm}^2)}{\pi}} = 12.2 \text{ cm} \quad \text{Ec. 51}$$

El volumen de la columna se calculó multiplicando el área del lecho y la altura de la columna

$$V_c = (116.67 \text{ cm}^2)(74.5 \text{ cm}) = 8691.7 \text{ cm}^3 \quad \text{Ec.52}$$

La zona de transferencia de masa (ZTM) se calculó como las anteriores, con base en el modelo BSDT, la concentración de ruptura es la mínima alcanzada por los primeros 100 L (0.0031 mg/L), mientras que la de salida es el límite mexicano.

$$\frac{\ln\left(\frac{1.2 \text{ mg/L}}{0.025 \text{ mg/L}} - 1\right) - 5.97}{-4 \times 10^{-5} \text{ min}^{-1}} = t_s \quad \text{Ec.53}$$

$$t_r = 259.85 \text{ min}, t_r = 4.33 \text{ h} \quad \text{Ec.54}$$

$$t_s = 52908.4 \text{ min}, t_s = 881.8 \text{ h} \quad \text{Ec.55}$$

$$\Delta t = t_s - t_r = 881.8 \text{ h} - 4.33 \text{ h} = 877.5 \text{ h} \quad \text{Ec.56}$$

$$ZTM = 40 \text{ cm} \left(\frac{877.5 \text{ h}}{4.33 \text{ h}} \right) = 12156.5 \text{ cm} \quad \text{Ec.57}$$

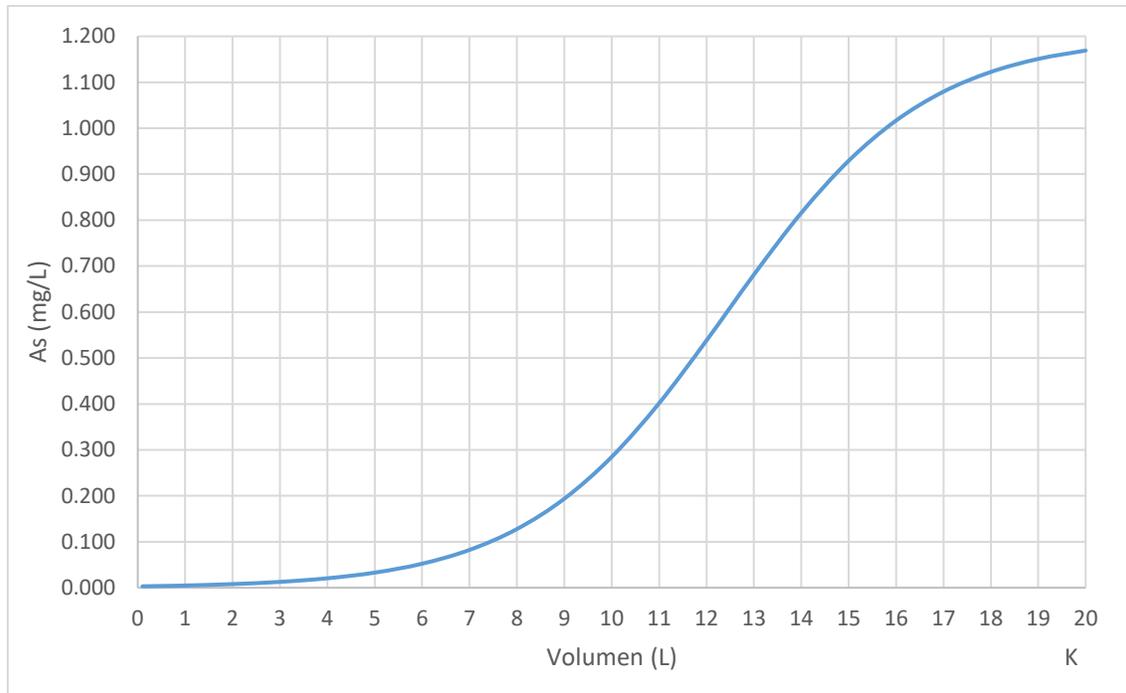
Usando la densidad del lecho empacado de la columna de configuración continua se calculó la masa de roca que cumpla con la remoción de arsénico.

$$\rho_B = \frac{M_B}{V_B} = \frac{2200 \text{ g}}{3141.59 \text{ cm}^3} = 0.7 \frac{\text{g}}{\text{cm}^3} \quad \text{Ec.58}$$

$$M_B = \rho_B V_B = \left(0.7 \frac{\text{g}}{\text{cm}^3} \right) (6953.33 \text{ cm}^3) = 4869.3 \text{ g} \quad \text{Ec.59}$$

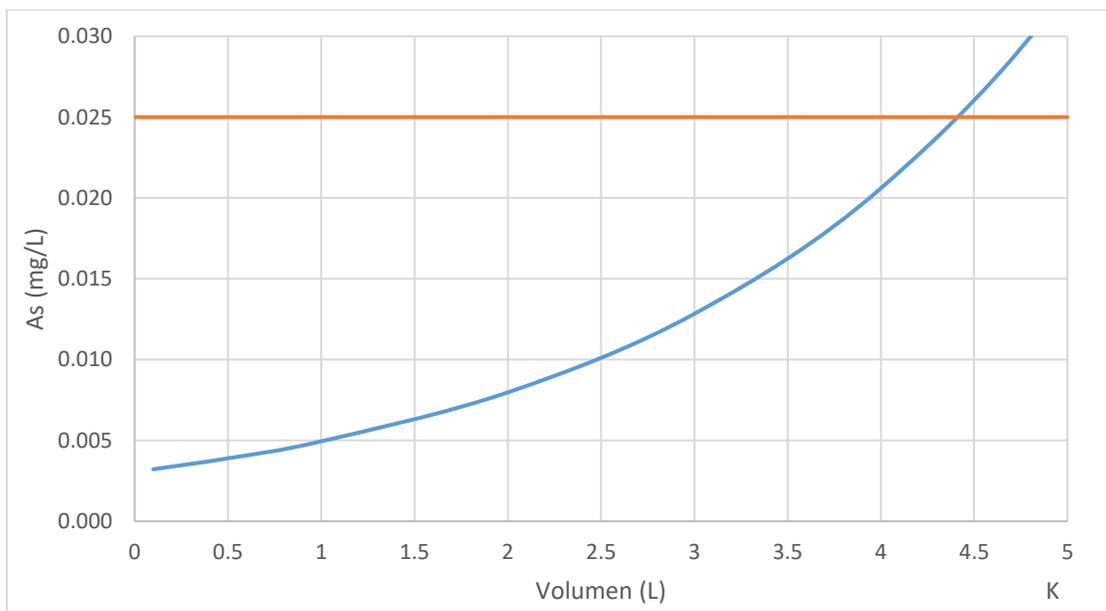
Tabla 16. Parámetros de columna de lecho empacado escalada a la capacidad de planta piloto.

Parámetros de columnas de lecho empacado escalada a capacidad planta piloto		
Diámetro de columna	12.2	cm
Altura de columna	74.5	cm
Volumen de columna	8691.7	cm ³
Volumen líquido en columna	1.49	L
Altura de lecho	60	cm
Masa de adsorbente	4.9	kg
Flujo de entrada	5000	cm ³ /h
Concentración inicial	1.2	mg/L
Velocidad lineal	0.0137	cm/s
Concentración de ruptura	0.0031	mg/L
Tiempo de ruptura	4.3	h
Volumen de ruptura	21.7	L
Tiempo de salida	881.8	h
Volumen de salida	4408.9	L
Altura teórica de ZTM	12156.5	cm
Volumen de lecho	6953.33	cm ³
EBCT	83.33	min



Gráfica 7. Curva de ruptura de la columna de lecho empacado a capacidad de planta piloto.

Como se observa en la gráfica 7 la columna de percolación con flujo de alimentación de 5 L/h tiene un buen comportamiento que corresponde a los datos experimentales de las columnas de percolación según el modelo BDST lo que nos indica que es posible el escalado de los filtros domésticos a una planta piloto de tratamiento de aguas, dándonos capacidad de adsorción, cumpliendo con la mínima concentración de arsénico, de más de 4400 Litros de uso, como se muestra con más detalle en la gráfica 8.



Gráfica 8. Curva de ruptura de la columna de lecho empacado en intervalo de volumen máximo.

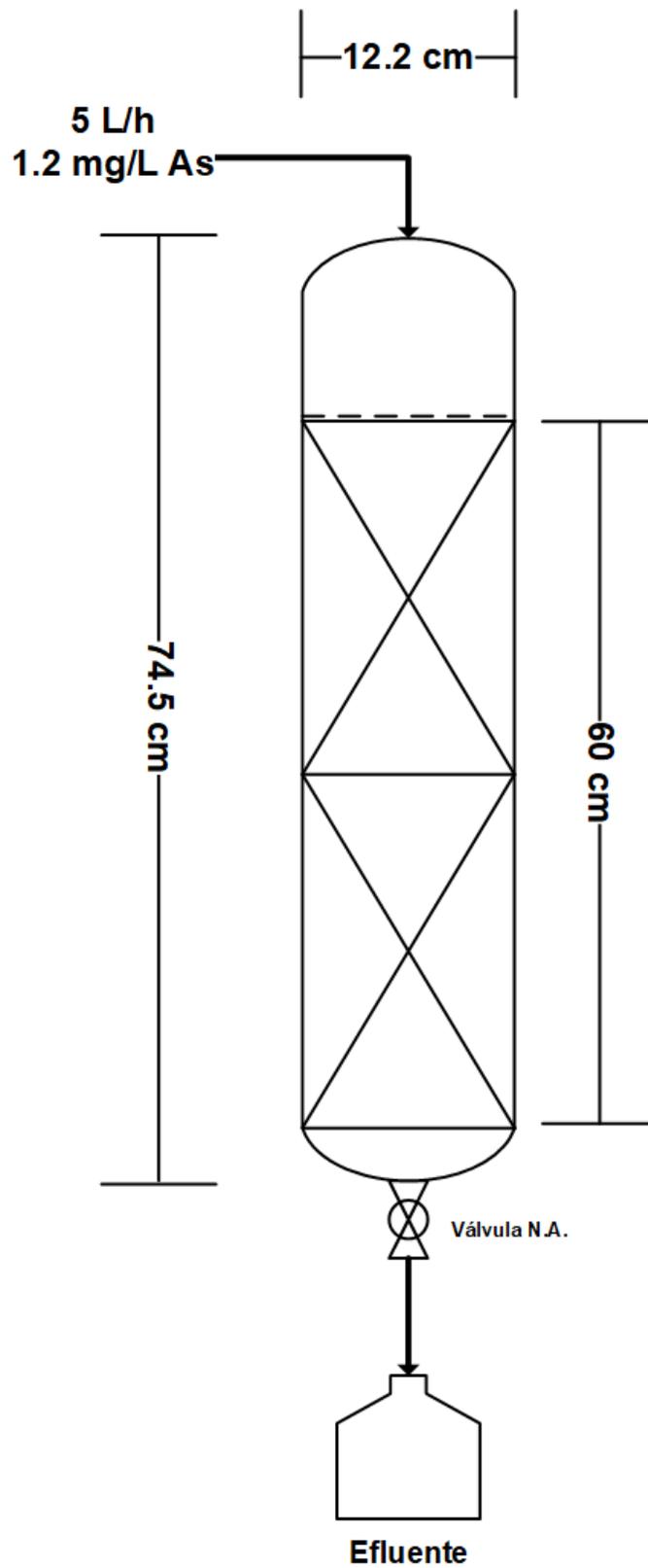


Fig. 18 Diagrama esquemático de la columna de lecho empacado escalada con capacidad de planta piloto.

5. Discusión.

Los diferentes métodos de remoción para arsénico tienen sus propias ventajas y desventajas, tales como el porcentaje de eficiencia, el uso de reactivos costosos o la generación de residuos peligrosos que pueden lixiviar el arsénico y reincorporarlo al ciclo natural del mismo. Por otro lado, los métodos que utilizan recursos naturales logran eficiencias altas y son menos costosos, no obstante, la mejor manera de lograr una remoción integral será acoplar los métodos a un proceso en conjunto.

El proceso de purificación de agua es de suma importancia, ya que como se observó en los antecedentes, la contaminación de los cuerpos acuáticos con arsénico es un problema de nivel mundial y de diversas fuentes, tal es el caso del pozo Muhí, rodeado de una geología con minerales de arsénico y aunado a las fuentes antropogénicas.

Los resultados de los múltiples muestreos y análisis que se han realizado desde 1992 en las aguas subterráneas del valle de Zimapán, nos ayudaron a identificar, cuantificar y monitorear los iones presentes en el pozo y así, lograr simular las condiciones para su posible tratamiento.

Al conocer las especies químicas que están presentes en la disolución problema se pueden predecir los mecanismos de acción entre el material de adsorción y nuestro compuesto contaminante de interés. Debido a las condiciones de potencial de reducción, concentración y de pH tomadas de las columnas de percolación, se pueden visualizar las especies químicas de arsénico por medio de un diagrama de Eh vs pH (Diagrama de Pourbaix).

Asimismo, bajo las condiciones establecidas en los análisis químicos para la disolución simulando las condiciones del pozo Muhí para los filtros domésticos, el diagrama de Pourbaix nos indica una concordancia entre los datos obtenidos en las columnas de percolación, siendo la especie química predominante el arseniato mono ácido, una especie de As (V). En paralelo con las condiciones de los lixiviados se aprecia que los valores de Eh y pH mantienen la misma especiación de As (V) como arseniato mono ácido, indicando que el proceso de remoción aquí presentado no modifica los estados de oxidación de las especies.

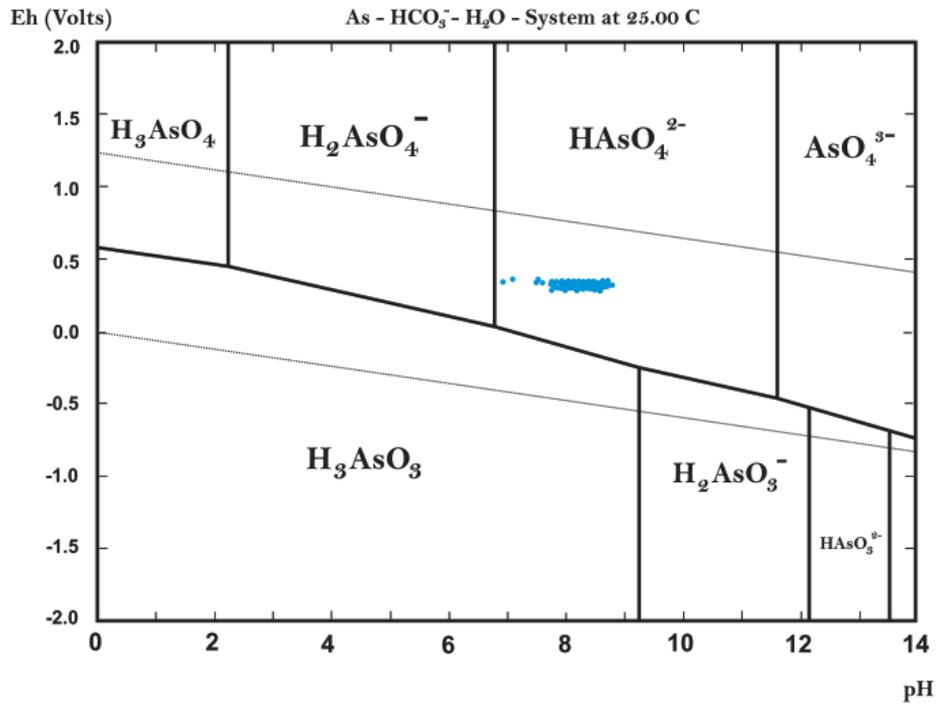


Fig. 19 Diagrama de Pourbaix de Arsénico 1.2 ppm / Bicarbonato 300 ppm.

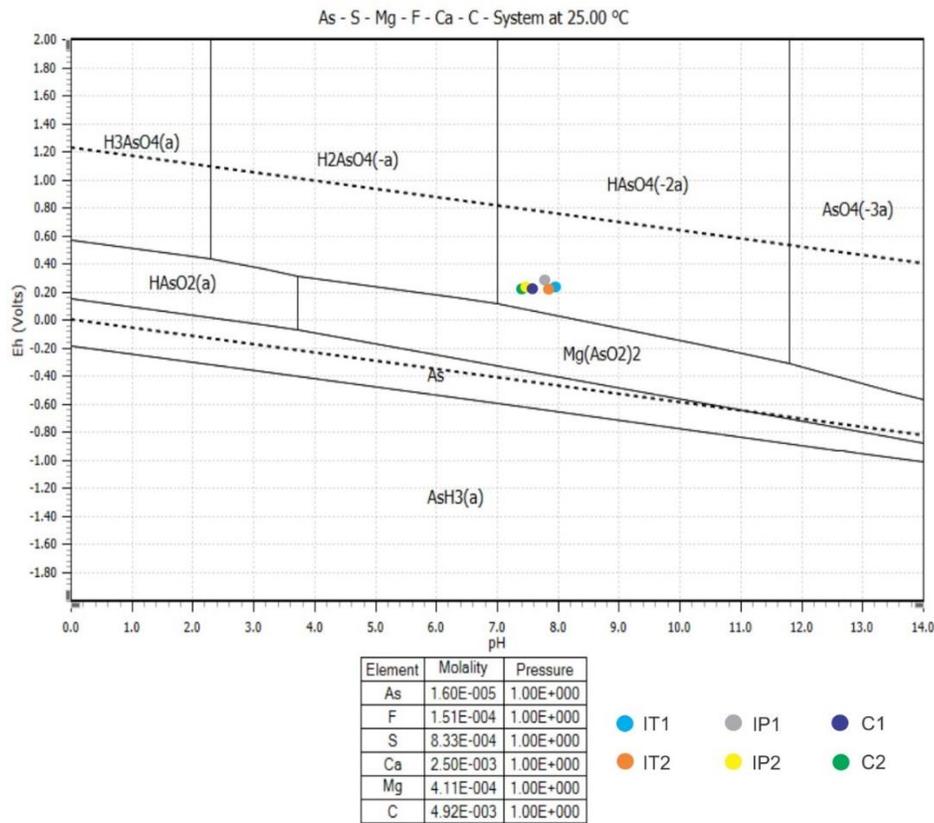


Fig.20. Diagramas Eh-pH arsénico en filtros domésticos

Debido al principal componente que conforma a la roca KSS, la calcita, nos puede dar indicios acerca de las posibles interacciones químicas entre el arsénico y la misma roca, además de que el mecanismo de acción es por adsorción, concuerda con algunos trabajos que reportan los probables mecanismos de retención en la roca.

Según Bardelli *et al.* (2011), dentro de la red cristalina de la calcita, compuesta por aniones de carbonato (CO_3^{2-}) y cationes de calcio (Ca^{2+}), se pueden adherir los oxianiones de arsénico, tanto As (V) como As (III), formando esferas de coordinación entre el calcio y el arsénico. Asimismo, la propiedad de retención de la calcita para arsénico se ha reportado con anterioridad y en forma natural.

De igual manera, Renard *et al.* del 2015 corrobora la propuesta por Bardelli, no solo confirmando las interacciones químicas entre el arsénico y la calcita, sino que indica las interacciones lejos del equilibrio y además poder identificar los productos de dichas interacciones de calcita con arsénico (III) y (V).

La principal interacción es la sustitución del carbonato, por arsenito y arseniato debido a las distancias y estructura de estos grupos de átomos, As-O ~ 1.8 Å en arsenito y de 1.7 Å en arseniato, en geometría una piramidal, mientras que C-O es de 1.3 Å y se forma una estructura plana. Además, la incorporación del arseniato es más fuerte, pues se incorporan en la red cristalina de la calcita hasta un 64% y un 36% de As (V) y As (III) respectivamente.

Otro factor a tomar en cuenta es el pH, si este es cercano a 9 el As (III) se autooxida parcialmente a As(V) siempre y cuando no está dentro de la red cristalina, existe una mayor probabilidad de transformar el As (III) a (V) generando una mejor retención pensando que en un inicio se adsorbe el arsénico y se amalgama en la calcita.

Incluso, si existe un cambio en el ángulo de la estructura de la calcita en presencia de altas concentraciones de As (V) se logran formar compuestos *in situ*, tales como la farmacolita ($\text{CaHAsO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) y Johnbaumita ($\text{Ca}_5(\text{AsO}_4)_3\text{OH}$). Esto es debido a que el enlace del oxígeno coincide con el oxígeno del carbonato, el As (v) incorpora dos sistemas coprecipitación y sorción como H_2AsO_4^- y CaHAsO_4^0 , así como un remplazo de oxianiones en redes cristalinas, dependiendo del valor de pH, formando el complejo CaHAsO_4^- (Renard 2015).

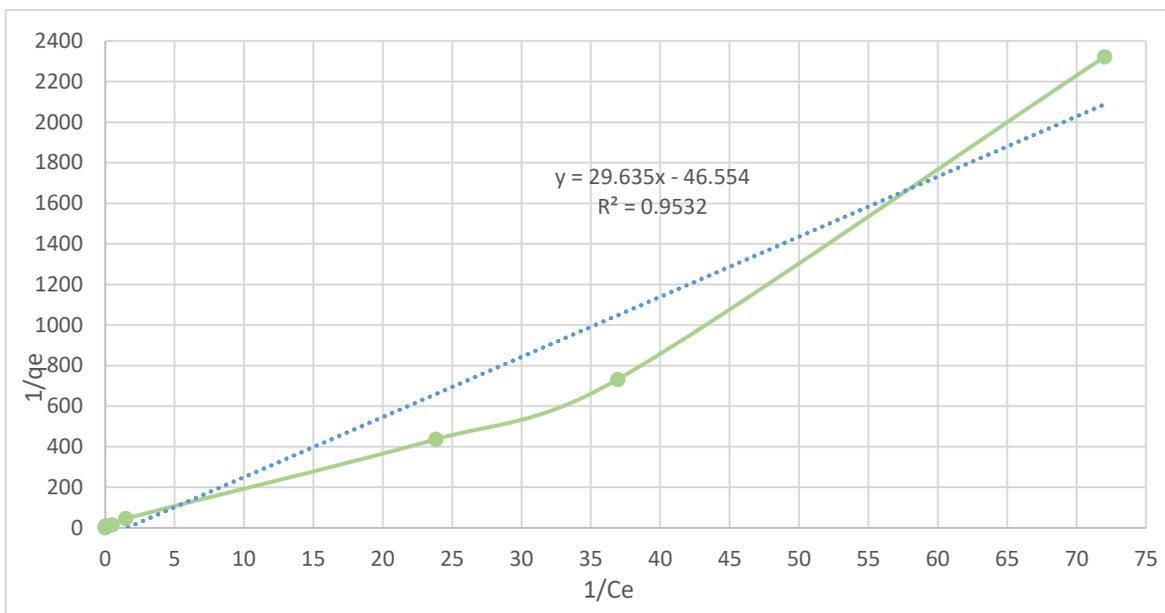
Configuración de los filtros.

El tiempo de residencia es un factor determinante para la configuración de columnas, en otras palabras, el tiempo de contacto rige la remoción de arsénico, es por ello que las diferentes configuraciones de las columnas empacadas tienen diferentes porcentajes de remoción.

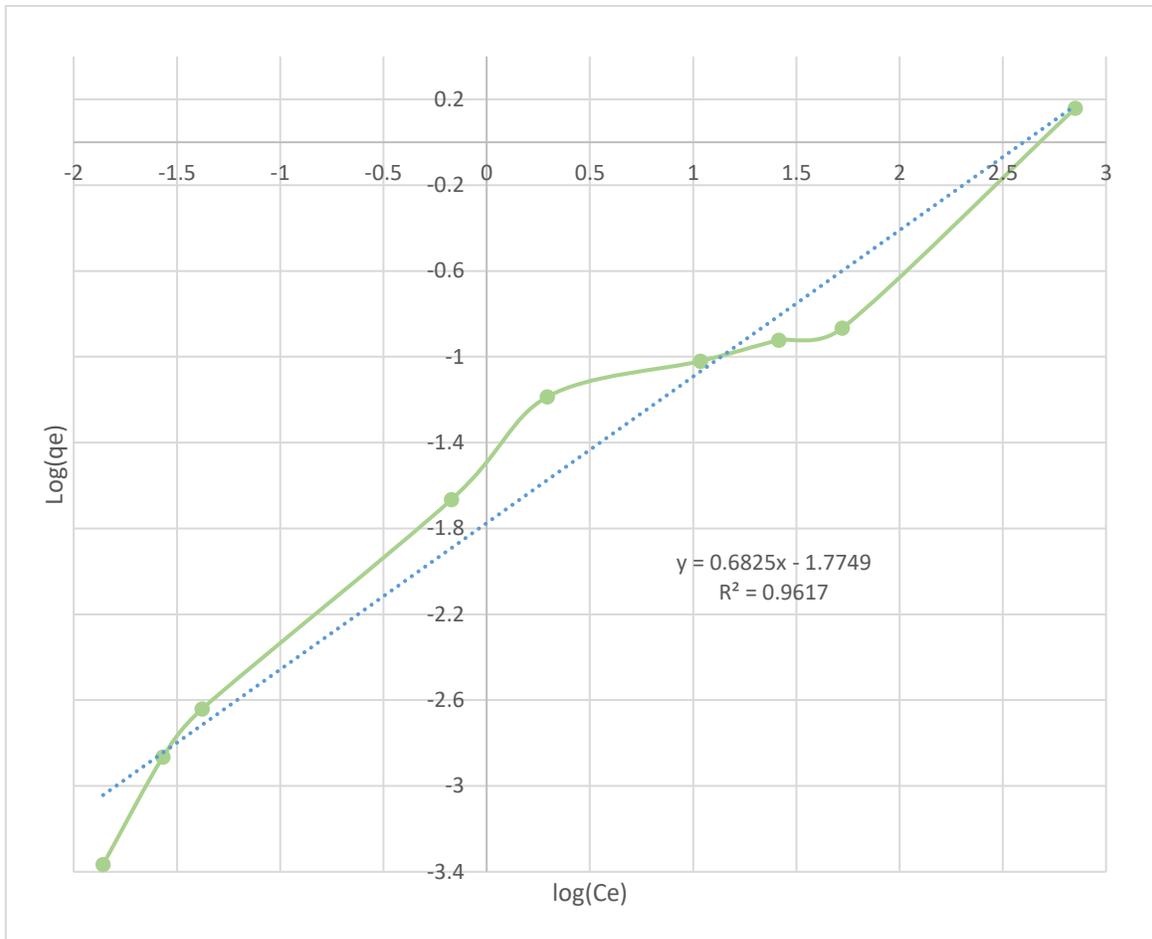
A un mayor tiempo de residencia la remoción es efectiva, sin embargo, también es afectada la capacidad de adsorción debido a la competencia de los bicarbonatos, ion interferente, en la roca KSS. Esto se ve reflejado en las configuraciones de los filtros domésticos (ver gráfica 2) en la columna de inundación total se aprecian remociones por debajo del 91%, siendo un tiempo de contacto mayor comparado con la columna de configuración de inundación parcial, además en la columna de configuración continua se observa que se logra la potabilización de agua ante arsénico, y cuyo tiempo de contacto es el menor de las configuraciones.

Cinética de adsorción.

Los modelos de predicción de curvas de rupturas BDST y Thomas están basados en los modelos de adsorción, Freundlich y Langmuir respectivamente, el modelado de los datos experimentales nos indicó que la adsorción de arsénico en calcita es de tipo Freundlich. Los resultados del tipo de cinética de adsorción fueron confirmados por Hernández R.



Grafica 9. Isotherma de Langmuir



Gráfica 10. Isoterma de Freundlich

En las gráficas 9 y 10 se observa que la adsorción de arsénico en roca caliza es consistente con la ecuación de adsorción de Freundlich, debido a que el factor de determinación “ r^2 ” es más cercano a uno, en comparación con el del modelo de adsorción de Langmuir siendo consistente con el modelo de curva de ruptura.

Principio de similitud.

El escalado de los filtros domésticos y la columna de percolación se realizó usando el principio de similitud respecto al tiempo de contacto, que como se ha mencionado, es una variable que está relacionada con la remoción de arsénico.

Al escalarse la columna empacada se buscó mantener la geometría de la misma y así, asegurar la similitud mecánica, térmica y química, las cuales están interconectadas por medio de las distintas variables de proceso.

La columna de percolación escalada a la capacidad de 5 L/h mantiene la similitud geométrica en la columna, sin embargo, no es constante en los 3 ejes, por lo que se usó la relación de similitud geométrica con relación a los equipos funcionales, tal como se expresa en la siguiente relación.

$$\frac{X}{x} = X' \frac{Y}{y} = Y' \frac{Z}{z} = Z'$$

Relación de similaridad geométrica, tomada de Anaya-Durand A., Pedrosa-Flores H. 2008

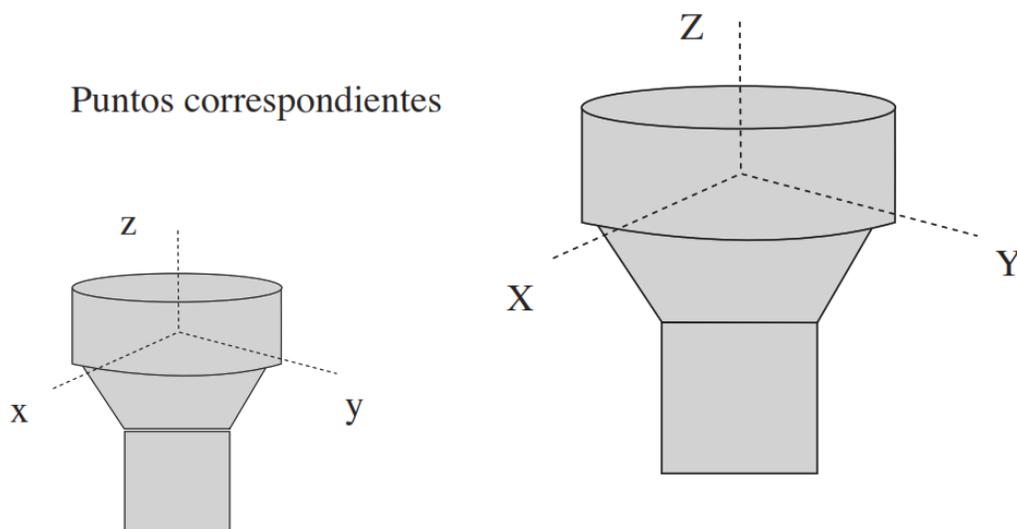


Fig. 21 Similaridad geométrica tomado de Anaya-Durand A. Pedrosa-Flores H. 2008

En la figura 21 se muestra un diagrama que ejemplifica las relaciones entre la magnitud de las dimensiones, así como en la columna de percolación, se mantiene la relación con la longitud, tanto del lecho como de la columna y el diámetro de la misma.

La relación entre distancia se tomó de la relación de la similaridad mecánica, en específico, de la similaridad cinemática y dinámica, ya que ambas presentan relaciones en función del tiempo y el espacio, siendo aplicada para fluidos y velocidades de los mismos, respectivamente.

$$T = \frac{t'}{t}$$

Relación de similaridad cinemática

$$\frac{v'}{v} = V = \frac{L}{T}$$

Relación de similaridad dinámica.

Por medio de estas relaciones se logró obtener el factor de escalado, ya que el flujo de entrada en las columnas es la principal variable de diseño, asimismo, el volumen de lecho está definido por la geometría de las columnas, y, el tiempo de contacto “EBCT” es la relación entre ambas variables que cumplen los principios de similaridad.

Por último, se puede garantizar la similaridad química en la columna escalada, ya que cumple con los principios de similaridad mecánica, y geométrica, ya que se mantienen las relaciones establecidas por la similaridad dinámica y cinemática.

6. Conclusiones.

La contaminación por arsénico sigue siendo un problema de nivel mundial, y pese a que existen diferentes métodos que ayudan a remediar, aun no se ha logrado erradicar, sin embargo, al implementar un filtro que utiliza recursos naturales en una planta piloto de tratamiento de agua se lograría reducir la concentración de arsénico y así, disminuir el impacto de dicha problemática.

Las bases de diseño fueron correctamente establecidas, ya que fueron corroboradas por diferentes ensayos, logrando resultados experimentales de gran utilidad para realizar la simulación de los modelos matemáticos de curvas de ruptura, además está justificada por las diferentes teorías de adsorción, el tiempo de residencia y tiempo de contacto.

El escalado teórico de las columnas fue posible usando las bases de diseño y los principios de similaridad, manteniendo como principal el tiempo de contacto mínimo obtenido en el filtro doméstico de configuración continua. Esta configuración promovió el mecanismo de adsorción del arsénico en la calcita ocupando espacios de la misma y evitando la posible adsorción de bicarbonatos en la calcita, que daría lugar a una saturación pronta, como ocurría en la configuración con inundación. Paralelamente haciendo uso de los principios de similaridad, el flujo de alimentación y las dimensiones de los filtros domésticos, se lograron mantener las relaciones entre los parámetros de diseño, como diámetro, altura, volumen de lecho y tiempo de contacto.

7. Referencias

- Alarcón-Herrera, M. T., Montenegro, I., Romero, P., Martín, I.R. y Trejo, R. (2001).** "Contenido de arsénico en el agua potable del valle del Guadiana, México". Ing. Hidr. En México XVI (4), 63-70.
- Anaya-Durand A. Pedrosa-Flores H. (2008).** "Escalamiento, el arte de la ingeniería química: Plantas piloto, el paso entre el huevo y la gallina." Tecnología, Ciencia, Educación, vol. 23. núm. 1(2008), pp. 31-39.
- Armienta, M. A.; Rodríguez, R., Aguayo, A., Ceniceros, N., Villaseñor, G. (1997a).** "Arsenic Contamination of Groundwater at Zimapán, México". Hydrogeology Journal. 5(2). 39-46.
- Armienta M. A., Villaseñor G., Rodríguez R., H. Mangi y L.K. Ongley. (2001)** "The role of arsenic-bearing rock in groundwater pollution at Zimapán Valley México". Environmental Geology Vol. 40, No. (4-5), pp. 571-581.
- Armienta, M. A., Segovia, N. (2008).** "Arsenic and fluoride in the groundwater of Mexico". Environ Geochem Health. 30. 345-355.
- Báez T. R. (2015)** "Recuperación de fenol de efluentes industriales mediante un proceso automatizado de adsorción en continuo". Tesis de maestría en ciencias. Universidad Autónoma de Nuevo León. México
- Bardelli, F., Benvenuti, M., Consagliola, P., Di Benedetto, F., Lattanzi, P., Meneghini, C., Romanelli, M., Velenzano, L. (2011).** "Arsenic Uptake by natural calcite: An XAS study" Geochimica et Cosmochimica Acta. Vol 75. 3011-3023.
- Bradl, H. B. (2005)** "Heavy metals in the environment: origin, interaction and remediation". Interface Science & Technology. Elsevier Academic Press. Vol. 6. 1-143.
- Bundschuh, J., Nath, B., Bhattacharya, P., Liu, C. W., Armienta, M. A., Moreno M. V., Lopez, D. L., Jean, J. S., Cornejo, L., Lauer Macedo, L. F., Filho, A. T. (2012).** "Arsenic in the human food chain: The Latin American perspective". Science of the Total Environment, vol. 429, 92-106.
- Castellar O. G. C., Cardozo A. B. M., Suarez G. J. F., Vega T. J. E. (2013).** "Adsorción por lote y en una columna de lecho fijo del colorante B39 sobre carbón activado granular". Prospect. Vol. 11, No. 1, 2013, págs. 66-75
- Del Razo Luz María.** "La problemática de exposición a arsénico y fluoruro por causas geoquímicas" XXXI Congreso Nacional de Geoquímica 2021, Universidad Autónoma de Baja California Sur, La paz, BCS., del 11 al 15 de octubre 2021.
- Delgado-Linares, José & Rennola, Leonardo & Lugo, Sharon. (2006).** "Diseño y construcción de una planta piloto para el tratamiento de aguas residuales por lodos activados y su puesta en marcha para tratar vinazas de una destilería".
- Franco, M. F.; Carro-Pérez, M. E. (2014).** "Remoción de arsénico en agua mediante procesos de coagulación-floculación". Rev. Int. Contam.Ambient. México. Vol. 30, n. 2, p. 177-190.

- INEGI (2021).** “Comunicado de Prensa NÚM. 157/21” Recuperado el 15/01/2021 de https://www.inegi.org.mx/contenidos/saladeprensa/boletines/2021/pib_pconst/pib_pconst2021_02.pdf
- INEGI (2020),** “Censo de Población y Vivienda (2020). Panorama sociodemográfico de Hidalgo: Censo de Población y Vivienda” (2020), Instituto Nacional de Estadística y Geografía. México.”
- International Union of Pure and Applied Chemistry (IUPAC) (2019)** “Compendium of Chemical Terminology”. (Consultada 12 de enero de 2022 a las 13:25)
- Juárez A. F. (2020)** “Evaluación de rocas calizas del bajío guanajuatense en la remoción de arsénico y fluoruro en el agua subterránea”. Tesis de Maestría en ciencias. Instituto de Geofísica. México. UNAM.
- Levenspiel O. (1993),** “Flujo de Fluidos e Intercambio de Calor” Editorial Reverté, España.
- Masciarelli E., Casorri L., Sturchio E., Marconi S., Napolitano P., Ferrazza P., Beni, C., Bemporad E. Mercurio G., Masotti A., Minoia C., Bianchi, F. (2010).** ARSENICO: contaminazione ed esposizione ambientale.
- Manzo, M. (2019).** “Remoción de arsénico y fluoruro de aguas subterráneas naturalmente contaminadas en Zimapán, Hidalgo mediante rocas calizas”. Tesis de Licenciatura en Ingeniería Geológica. Facultad de Ingeniería. México. UNAM.
- Mejía, F.; Valenzuela, J.; Aguayo, S.; Meza, D. (2009).** “Adsorción de arsénico en zeolita natural pretratada con óxidos de magnesio.” Rev. Int. Contam. Ambiental. Vol. 25(4). 217-227.
- Micete, F. S. (2005).** “Diseño de una planta piloto basada en adsorción en rocas calizas para el tratamiento del agua contaminada con arsénico del pozo Zimapán, en el municipio de Zimapán, Hidalgo”. Tesis de Maestría en Ciencias e Ingeniería Ambientales. México. UAM.
- Pérez, F. (2004).** “Dinámica del arsénico en aguas subterráneas de pozos y sedimentos del distribuidor general de agua potable de Zimapán, Hidalgo”. Tesis de Doctorado. México. UAEH.
- Renard, F., Putnis, C., Montes-Hernandez, G., Ruiz-Agudo, E., Hoveimann, J., Sarret, G. (2015).** “Interactions of arsenic with calcite surfaces revealed by in situ nonoscale imaging.” *Geochimica et Cosmochimica Acta* 159, 61-79.
- Rivera O. A., Ramírez Z. R. M., Durán M. A. (2014).** “Pruebas RSSCT Con Mini-Columnas De Carbón Activado para Remover Materia Orgánica Natural (Mon) Presente En Aguas Naturales”.
- Romero, F. (2000).** “Interacción de aguas contaminadas con arsénico con rocas calizas de Zimapán, Hidalgo”. Tesis de Maestría en Ciencias. Instituto de Geofísica. México. UNAM.
- Servicio Geológico Mexicano (SGM) (2020)** “Panorama minero del estado de Baja California Sur. Dirección de investigación y desarrollo”. Página 17.

-Servicio Geológico Mexicano (SGM) (2020) “Panorama minero del estado de San Luis Potosí. Dirección de investigación y desarrollo”. Página 18.

-Secretaría de Salud. (2000). <http://www.salud.gob.mx/unidades/cdi/nom/m127ssa14.html> (consultada el 29 de febrero de 2020 a las 12:00 h).

-Sosa, A. (2019). “Aplicación de rocas calizas para la remediación de acuíferos contaminados”. Tesis de Maestría en Ciencias de la Tierra. Instituto de Geofísica. México. UNAM.

-Sosa, A., M. Aurora Armienta, A.Aguayo, O. Cruz (2020) “Evaluation of the influence of main groundwater ions on arsenic removal by limestones through column experiments”. Science of The Total Environment, Volume 727.

-Tejeda A.; Montesinos R.M.; Guzmán R. (2011) “Bioseparaciones”. Pearson Education. Segunda edición. México.

-Treybal R.E. (1980) “Mass-Transfer Operations”. McGrawll-Hill. Third Edition. USA.

-Vera-Cabezas L. M., Bermejo-Campos D., Uguña-Rosas M. F., García-Alvear N., Flores-Zamora M. Brazales D. (2018). “Modelado En Columna De Lecho Fijo Para La Bioadsorción De Cd²⁺ Y Pb²⁺ Con Cáscara De Cacao” Revista Internacional de Contaminación Ambiental. 34 (4) 611-620, 2018

-World Health Organization (WHO). (2018). “Arsenic”. Recuperado el 11/01/2021 de <https://www.who.int/news-room/fact-sheets/detail/arsenic>.