



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO
PROGRAMA DE MAESTRÍA Y DOCTORADO EN INGENIERÍA
INGENIERIA AMBIENTAL – AGUA

**Recuperación de arsénico elemental (As^0)
mediante electrodeposición de agua de rechazo
originada en procesos de desionización
capacitiva y ósmosis inversa**

TESIS

QUE PARA OPTAR POR EL GRADO DE:
MAESTRO EN INGENIERÍA

PRESENTA:

I.B.Q. José Angel Ramírez Alvarado

Dra. Sofía E. Garrido Hoyos, UNAM/IMTA

Dr. Alejandro Baeza Reyes, UNAM

M.C. Ulises Morales Ortiz, UNAM

MI. José Luis Martínez Palacios, UNAM

MÉXICO, D. F., FEBRERO 2013

JURADO ASIGNADO:

Presidente: Dr. Pandiyan Thangarasu Sarasvathi

Secretario: Dr. Alejandro Baeza Reyes

Vocal: Dr. Ulises Morales Ortiz

1er. Suplente: Dra. Sofía E. Garrido Hoyos

2do. Suplente: MI. José Luis Martínez Palacios

Lugar donde se realizó la tesis:

INSTITUTO MEXICANO DE TECNOLOGÍA DEL AGUA (IMTA) y
UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA DE MÉXICO

TUTOR DE TESIS:

Dra. Sofía E. Garrido Hoyos

CONTENIDO

1 INTRODUCCIÓN.....	11
1.1 JUSTIFICACIÓN	12
1.2 OBJETIVOS	13
1.2.1 Objetivo general	13
1.2.2 Objetivos específicos.....	13
2 ESTADO DEL ARTE.....	14
2.1 HISTORIA DE LA CONTAMINACION NATURAL DE ARSÉNICO	14
2.1.2 PRESENCIA Y OCURRENCIA DE ARSÉNICO EN EL AMBIENTE.....	15
2.1.3 ARSÉNICO EN MINERALES	17
2.1.4 QUIMICA DEL ARSÉNICO.....	18
2.1.5 TOXICIDAD.....	21
2.1.6 CÁNCEROGENICIDAD Y GENOTOXICIDAD.....	22
2.1.7 ARSENICO COMO MEDICAMENTO.....	23
2.1.8 ARSÉNICO EN ALIMENTOS.....	24
2.1.9 ARSÉNICO EN LAS ACTIVIDADES PRODUCTIVAS.....	25
2.2 PRESENCIA DE ARSÉNICO EN LATINOAMERICA.....	29
2.3 NIVELES DE ARSÉNICO PERMISIBLES EN AGUA PARA CONSUMO HUMANO.....	31
2.3.1 TRATAMIENTO DE AGUA PARA USO Y CONSUMO HUMANO.....	31
2.4 TECNOLOGIAS DE REMOCIÓN DE ARSÉNICO	32
2.4.1 RESIDUOS GENERADOS EN LOS PROCESOS DE REMOCIÓN	36
2.5 DETERMINACIONES ANÁLITICAS	39
2.6 ELECTROQUÍMICA	42
2.6.1 ELECTROLITOS	42
2.6.2 FUERZA IÓNICA	43
2.6.3 CELDAS ELECTROQUÍMICAS.....	43
2.6.3.2 CELDAS GALVANICAS.....	44
2.6.3.3 CELDA ELECTROLITICA	45
2.7 ELECTRODOS	46
2.8 PROGRAMAS DE PERTURBACIÓN	47
2.9 DOBLE CAPA ELECTRICA	49
2.10 REACCIONES TIPICAS ELECTROQUÍMICAS.....	49
2.11 ELECTRODEPOSICIÓN.....	51
2.12 FACTORES QUE INTERVIENEN EN EL PROCESO DE ELECTRODEPOSICIÓN	54
2.14 ANTECEDENTES	61
2.14.1 TECNOLOGÍAS DE RECUPERACIÓN DE METALES.....	61
2.15 RECUPERACIÓN DE ARSÉNICO	64

3. METODOLOGÍA	66
3.1 TIPOS DE AGUA.....	68
3.1.1 AGUA SINTÉTICA.....	68
3.1.2 CARACTERIZACIÓN DEL AGUA NATURAL	68
3.1.3 AGUA DE RECHAZO DE DEIONIZACIÓN CAPACITIVA Y ÓSMOSIS INVERSA	70
3.2 ELECTRODEPÓSITOS	71
3.3 DISEÑO DE EXPERIMENTOS.....	72
3.4 DETERMINACIONES ANALITICAS	75
3.4.3 DETERMINACIONES EN PRUEBAS DE ELECTRODEPOSICIÓN EN AGUAS DE RECHAZO	77
4. RESULTADOS OBTENIDOS.....	80
4.1 DESARROLLO DETERMINACIÓN As EN SOLUCIÓN VÍA ELECTROQUÍMICA (CRONOAMPEROMETRÍA) ...	80
4.2 ENSAYOS ELECTRODEPOSICIÓN CON AGUA SINTÉTICA CON ALTA CONCENTRACIÓN DE As	82
4.3 ENSAYOS DE ELECTRODEPOSICIÓN CON AGUA DE RECHAZO SINTÉTICA EN CONCENTRACIONES DE 1, 3 Y 5 mg As/L	84
4.3.1 PARAMETROS REGISTRADOS EN LOS ENSAYOS DE ELECTRODEPOSICIÓN CON AGUA DE RECHAZO SINTETICA	86
4.4 ENSAYOS DE ELECTRODEPOSICIÓN CON AGUA DE RECHAZO DE DESIONIZACIÓN CAPACITIVA	91
4.4.1 PARAMETROS REGISTRADOS EN LOS ENSAYOS DE ELECTRODEPOSICIÓN CON AGUA DE RECHAZO DE DESIONIZACIÓN CAPACITIVA	93
4.5 ENSAYOS DE ELECTRODEPOSICIÓN CON AGUA DE RECHAZO DE ÓSMOSIS INVERSA	98
4.5.2 PARAMETROS REGISTRADOS EN LOS ENSAYOS DE ELECTRODEPOSICIÓN CON AGUA DE RECHAZO DE ÓSMOSIS INVERSA.....	99
5. CONCLUSIONES	107
6. REFERENCIAS	108

INDICE DE TABLAS

Tabla 1. Efectos observados en humanos y animales de laboratorio después de una exposición.....	22
Tabla 2. Países afectados por contaminación por arsénico y sus límites máximos permisibles	31
Tabla 3. Comparación de las principales tecnologías de remoción de As (Mohan y Pittman, 2007).....	35
Tabla 4. Residuos generados en las tecnologías de remoción de As (Amy <i>et al.</i> , 1999).	37
Tabla 5. Generación de residuos y su disposición en diferentes métodos de tratamiento....	38
Tabla 6. Dirección de los efectos sobre la estructura de los depósitos.....	53
Tabla 7. Materiales y voltajes aplicados en la electrodeposición de arsénico elemental	65
Tabla 8. Reacciones electrolíticas del arsénico en solución.	66
Tabla 9. Caracterización del agua natural de pozo utilizada en los procesos de deionización	69
Tabla 10. Condiciones de operación de electrodeposición en el ensayo con agua sintética.	73
Tabla 11. Factores a considerar para el diseño estadístico factorial.....	74
Tabla 12. Relación parámetro y metodología utilizada en la experimentación.....	78
Tabla 13. Condiciones de trabajo en la determinación de arsénico vía cronoamperometrica.	80
Tabla 14. Concentraciones de As obtenidas vía cronoamperometrica y su respectiva desviación estándar con respecto a la concentración teórica ensayada.	80
Tabla 15. Condiciones experimentales utilizadas en los ensayos de electrodeposición de arsénico con agua sintética.....	82
Tabla 16. Eficiencias de remoción de As obtenidas en los ensayos de electrodeposición con agua sintética.	83
Tabla 17. Corridas experimentales de remoción de As empleando	84
Tabla 18. Corridas experimentales realizadas con los.....	85
Tabla 19. Valores de potenciales oxido-reducción en mV registrados en los ensayos	86
Tabla 20. Remociones simultáneas de sulfatos, fosfatos y nitratos observadas	89
Tabla 21. Comparaciones de las concentraciones de arsénico en muestras de agua, medidas por método arsenator y absorción atómica.....	89
Tabla 22. Combinaciones de tratamientos utilizadas en la evaluación del	91
Tabla 23. Eficiencias de remoción de arsénico de cada uno de los doce ensayos realizados	92
Tabla 24. Remociones simultaneas de sulfatos, fosfatos y nitratos observadas en los ensayos de	96
Tabla 25. Comparación de las concentraciones de arsénico mediante el	96
Tabla 26. Diseño experimental para ensayar el proceso de electrodposición	98
Tabla 27. Eficiencias de remoción de arsénico obtenidas del proceso de electrodeposición	99

Tabla 28. Configuración experimental de electrodeposición y eficiencias de	102
Tabla 29. Resumen de parámetros de los experimentos de electrodeposición con agua de rechazo	104
Tabla 30. Otros iones sulfatos, fosfatos y nitratos removidos de las aguas de rechazo de ósmosis inversa.	105
Tabla 31. Configuración experimental electrodeposición agua de rechazo	106
Tabla 32. Resumen de los parámetros POR, pH, conductividad y salinidad obtenidas del experimento de electrodeposición de agua de rechazo de ósmosis de Bermejillo, Dgo.	106

INDICE DE FIGURAS

Figura 1. Distribución global de la contaminación del agua con arsénico. Se debe considerar que el tamaño de cada área afectada, no debe confundirse con la intensidad y la gravedad de la contaminación (Ravenscroft <i>et al.</i> , 2009).....	15
Figura 2. Minerales donde se encuentra asociado el arsénico, como ejemplo, se muestran en las figuras de arriba los minerales más representativos, de izquierda a derecha, se observa la arsenopirita, rejalgar, oropimente, arsenolita, respectivamente.....	18
Figura 3. Especies de arsénico encontradas en agua (Hung <i>et al.</i> , 2004).....	19
Figura 4. Diagrama potencial-pH para el	20
Figura 5. Especies inorgánicas de arsénico en agua. Se muestra la distribución	20
Figura 6. Mapa de Latinoamérica mostrando los puntos de localización de aguas superficiales y subterráneas con elevadas concentraciones de As derivadas de fuentes geológicas (>50 µg/L), el origen principal y ruta es el desprendimiento por lixiviación de las rocas de actividades de la minería y en el país con los datos de la población expuesta a más de 50 µg/L (Bundschuh <i>et al.</i> , 2009).	30
Figura 7. Principio de operación de la tecnología	36
Figura 8. Esquema típico de una celda electrolítica.	45
Figura 9. Tipos de electrodos empleados en las diferentes técnicas electrolíticas, de izquierda a derecha se presentan los electrodos de trabajo, auxiliares y referencia (BioLogic, Science Instruments, 2011).....	47
Figura 10. Programa de perturbación de la cronoamperometría	48
Figura 11. Representación de un reactor electrolítico para remoción de formas	49
Figura 12. Esquema general de la metodología de recuperación de arsénico.	67
Figura 13. Ubicación geográfica del Poblado de Huatla, Morelos; México (Google, 2011).	69
Figura 14. Deionizador capacitivo marca DesEL Modelo 400 y su.....	70
Figura 15. Instalaciones básicas de plantas de ósmosis inversa instaladas en zonas rurales de la Comarca Lagunera.....	71
Figura 16. Montaje del equipo experimental del proceso de electrodeposición de As.	72
Figura 17. Diagrama de determinación cronoamperometrica de arsénico en agua.....	77
Figura 18. Diagrama de pareto de efectos significativos encontrados en los ensayos con agua sintética con concentración de arsénico de 1, 3 y 5 mg/L.	85
Figura 19. Variación de potenciales oxido-reducción iniciales y finales del proceso de electrodeposición con agua de rechazo sintética.	87
Figura 20. Variación de pH observada en los ensayos de electrodeposición con agua de rechazo sintética.	87
Figura 21. Valores de conductividad registrados en los ensayos de electrodeposición con agua sintética en la totalidad de experimentos ensayados desde tiempo inicial (t_0) hasta el tiempo 120 min (t_{120}).....	88

Figura 22. Valores de salinidad registrados en los ensayos de electrodeposición con agua sintética en la totalidad de los experimentos ensayados desde el tiempo inicial (t_0) hasta el tiempo 120 min (t_{120}).....	88
Figura 23. Fotografía de superficie de electrodo de cobre empleada en los	90
Figura 24. Microanálisis con rayos X de la superficie del depósito donde se observa	90
Figura 25. Diagrama de pareto de efectos significativos encontrados en los ensayos	92
Figura 26. Potenciales oxido-reducción registrados en los ensayos de electrodeposición con	93
Figura 27. pH medidos en los doce ensayos con agua de rechazo de	94
Figura 28. Variación de la conductividad en los ensayos con agua de rechazo de	95
Figura 29. Microscopia realizada al electrodo usado en la corrida experimental	97
Figura 30. Análisis elemental de la superficie del electrodo de cobre de la corrida con máxima remoción.....	98
Figura 31. Diagrama de pareto de efectos significativos encontrados en los ensayos	99
Figura 32. Valores de potenciales oxidoreducción ensayados con agua de rechazo de ósmosis inversa	100
Figura 33. pH medidos en el agua de rechazo de ósmosis inversa originaria de Salamanca, Dgo.....	101
Figura 34. Fotografía tomada con microscopio electrónico de barrido,.....	101
Figura 35. Análisis elemental de rayos X de la superficie del electrodo del ensayo de más alta eficiencia de remoción de arsénico en agua de rechazo de ósmosis inversa.....	102
Figura 36. Gráfica de pareto de efectos de densidad de corriente y pH de los ensayos de agua de ósmosis inversa de Batopilas, Coahuila.....	103
Figura 37. Valores de potenciales oxidoreducción obtenidos de los ensayos de agua de ..	104
Figura 38. Microscopia y espectro de análisis elemental mediante microscopia electrónica de barrido, de agua de rechazo de la corrida experimental 3.	105
Figura 39. Microscopia electrónica de la superficie del electrodo y análisis elemental de la	107

INDICE DE GRÁFICAS

Gráfica 1. Comparación de las concentraciones de arsénico cronoamperometricas contra la concentración teórica.....	81
Gráfica 2.Eficiencias de remoción de arsénico obtenidas en los ensayos de electrodeposición con agua sintética.	83

Resumen

El arsénico, metaloide que se encuentra en diferentes ambientes y estados de oxidación resultado de diversas actividades y procesos antropógenicos y naturales. Actualmente existe un deficiente aprovechamiento del arsénico y tratamiento de los residuos de los procesos de potabilización. Por ello, se aplicó un proceso de electrodeposición a nivel experimental con el fin de recuperar el arsénico presente en las aguas de rechazo, de igual manera se desarrollo una técnica de determinación de arsénico cronoamperometrica en agua. La evaluación de la puesta a punto de la técnica cronoamperométrica se realizó en diez repeticiones en concentraciones de 5.0, 10.0, 20.0, 25.0, 30.0 y 100.0 mgAs/L. La evaluación del proceso de electrodeposición se llevo a cabo empleando agua sintética con concentraciones altas y bajas de arsénico (120.0, 230.0, 420.0, 510.0 y 1194.0 mgAs/L y 1.0, 3.0 y 5.0 mgAs/L). Mientras que, las aguas de rechazo de desionización capacitiva y ósmosis inversa se evaluaron en tres concentraciones de 1.0, 3.0, 5.0 y 0.198, 0.168, 0.073 mgAs/L, respectivamente. Los valores de determinación de arsénico vía cronoamperometría se ajustaron al modelo lineal con una R² de 0.9998 y con una desviación estándar mínima resultante de ± 0.118 mg/L. Los ensayos de electrodeposición con agua sintética con alta y baja concentración de arsénico presentaron eficiencias de remoción máxima de 44.12% y 96.06 %. Para las aguas de rechazo de desionización y ósmosis inversa se obtuvieron máximas remociones de arsénico de 82.76 % y 67.3 %. Además se observaron remociones de NO₃⁻, SO₄⁻² y PO₄⁻³ de 69.94%, 72.6 % y 60% respectivamente, pero con un incremento de cromo total en los tres tipos de agua.

1 INTRODUCCIÓN

El arsénico es identificado químicamente como un metaloide por presentar propiedades intermedias específicas de un metal y no metal. Además existe en diferentes formas químicas, en cuatro estados de oxidación como As (V), As (III), As (0) y As (-III), así la movilidad y toxicidad del arsénico depende de su estado de oxidación, pero generalmente en aguas subterráneas predomina As (III) en condiciones reductoras y As (V) en ambientes oxidantes (Ballantyne *et al.*, 2000; Sounderajan *et al.*, 2007; Hung *et al.*, 2004; Armienta y Rodriguez, 1997). Las principales fuentes antropogénicas de arsénico se incluyen los preservadores de madera (arsenato cromado de cobre, CCA por sus siglas en inglés), en usos agrícolas como plaguicidas (arsenato mono y disódico), en usos industriales como electrografía, catalizadores, pinturas, sustancias farmacéuticas, minería, fundición e industria electrónica avanzada (Elteren *et al.*, 2002; Itakura *et al.*, 2007a).

De acuerdo con la OMS (1996) y la EPA se ha clasificado el arsénico como cancerígeno para la salud humana (Chappell *et al.*, 2003). La toxicidad del arsénico es un fenómeno complejo, clasificándose en dos tipos de toxicidad: aguda y crónica. La toxicidad del tipo agudo requiere una medicación rápida, sin embargo, la toxicidad crónica involucra efectos negativos más severos en los sistemas: gastrointestinal, nervioso, cardiovascular, respiratorio y hematopoyético. La Organización Mundial de la Salud recomienda 10 µg/L (0.01 mg/L) como límite máximo de arsénico para agua para consumo humano. En México, la Secretaría de Salud a través de la NOM-127-SSA1-1994, estableció que la concentración límite máxima de arsénico es de 0.025 mg/L. La contaminación de las aguas naturales por arsénico se ha convertido en un problema mundial, reportándose concentraciones superiores a las normadas, en países como U.S.A., China, Chile, Bangladesh, Taiwán, México, Argentina, Polonia, Canadá, Hungría, Japón y la India (Jain y Ali, 2000). La presencia de arsénico en las aguas naturales generalmente se asocia a los ambientes donde estas aguas interactúan por ejemplo ambientes geoquímicos como depósitos en cuencas, depositaciones volcánicas, efluentes de aguas geotermales e infiltraciones generadas por residuos de la minería.

En términos generales, la potabilización del agua se centra en la eliminación de color, turbiedad y microorganismos patógenos. La remoción de estos contaminantes es relativamente sencilla y ampliamente conocida mediante diferentes procesos (coagulación-floculación, sedimentación, filtración y desinfección). Pero el problema se agudiza cuando el objetivo es la remoción de arsénico porque debe recurrirse a otros procesos alternos como precipitación, coagulación con alúmina, coagulación con FeCl₃, ablandamiento con cal, técnicas de sorción, alúmina activada, arena o zeolita recubierta con óxidos de hierro, resinas de intercambio, procesos de membrana, osmosis inversa, electrodiálisis y nanofiltración (Amy *et al.*, 1999).

Como consecuencia inherente a los procesos de remoción, está la generación de residuos originados en los procesos mismos. El objetivo del presente trabajo es recuperar arsénico elemental (As^0) de aguas de rechazo de deionización capacitiva y ósmosis inversa mediante electrodeposición sobre electrodos de cobre (Cu^0).

1.1 JUSTIFICACIÓN

Las tecnologías de remoción de arsénico en agua con fines de potabilización, generan residuos en diferentes concentraciones de arsénico presentes, en forma de semisólidos, como lodos con hidróxidos metálicos y líquidos como aguas de rechazo con concentraciones altas de sólidos disueltos, donde predominan iones arsenito As(III) y arsenato As(V) que son las formas químicas de arsénico más tóxicas y clasificadas como cancerígenas para la salud humana (Ronkart *et al.*, 2007; Höll, 2010; Cepriá *et al.*, 2005; Itakura *et al.*, 2006). Existen múltiples procesos de remoción de arsénico como la adsorción, electrocoagulación, procesos de membrana y métodos biológicos. El punto crítico radica en el manejo de los residuos generados en los procesos de remoción. Para ello, se propone una metodología de recuperación de arsénico elemental, *electrodeposición* para de esta manera reducir las concentraciones de arsénico en los residuos, permitiendo un manejo con mayor seguridad de los residuos de la remoción de arsénico. Convirtiendo un desecho peligroso e indeseable en un producto manejable, comerciable y sustentable.

1.2 OBJETIVOS

1.2.1 Objetivo general

Recuperar arsénico elemental $As(0)$ de aguas de rechazo de deionización capacitiva y ósmosis inversa mediante electrodeposición sobre electrodos de cobre (Cu^0).

1.2.2 Objetivos específicos

1. Desarrollar un método electroquímico de determinación de arsénico (cronoamperometría).
2. Obtener un agua de rechazo originada en el tratamiento de agua subterránea con alta concentración de arsénico mediante Deionización Capacitiva y Ósmosis inversa.
3. Estudiar el proceso de electrodeposición con agua sintética con concentraciones altas de arsénico empleando electrodos de cobre (Cu^0).
4. Evaluar el proceso experimental de electrodeposición con electrodos de cobre a las aguas de rechazo de deionización capacitiva y ósmosis inversa en condiciones variables de concentración de arsénico, densidad de corriente y pH.
5. Comprobar la presencia de arsénico en los depósitos mediante un análisis elemental sobre los electrodos de cobre utilizados.

2 ESTADO DEL ARTE

2.1 HISTORIA DE LA CONTAMINACION NATURAL DE ARSÉNICO

Alrededor de unos 25 años, la contaminación con arsénico ha afectado a más de 70 países en el mundo (Figura 2.1). Las primeras determinaciones de arsénico en las aguas naturales fueron realizadas por el famoso químico alemán Fresenius. Desde 1930 hasta 1970, se descubrió contaminación natural de arsénico en Canadá. En la década de 1960, el envenenamiento por arsénico debido al consumo de agua de origen subterráneo (comúnmente de *pozo*), se convirtió en un problema de gran relevancia en Taiwán.

En 1969 una encuesta realizada a 1000 unidades de suministro de agua en los Estados Unidos de América, confirmaron que el 0.5% excedía los 0.010 mg As/L y el 0.2% sobrepasa los 0.050 mg As/L, como conclusión de las encuestas se fundamentó que estas cantidades de arsénico en las muestras de agua analizadas no representaban una amenaza para la salud pública de los EE.UU.

En la década de los ochentas, la situación que emergió sobre el arsénico fue solo un problema aislado, que no atrajo la atención internacional. Las razones no son muy claras, en primer lugar, el arsénico no se puso como prueba rutinaria en muchos países, en segundo lugar existía un conocimiento relativamente pobre de los efectos de las concentraciones bajas de arsénico en la salud humana y la última razón fue cultural. En la década de los noventas (1990), la contaminación de las aguas subterráneas por arsénico paso de la oscuridad a recibir la total atención de la prensa internacional, radio y televisión como los canales televisivos CNN y la BBC. Esta transformación se llevó a cabo esencialmente en la India y Bangladesh, entre 1994 y 1998, particularmente gracias a los esfuerzos de Dipankar Chakraborti y sus colegas en la Facultad de Estudios Ambientales de la Universidad en Jadavpur en Calcuta, que describieron la contaminación por arsénico en seis distritos de Bengala Occidental, catalogándose como la más catastrófica del mundo. En el 2000, la contaminación por arsénico ha sido encontrada en otras partes del mundo, reportándose nuevos descubrimientos especialmente en África y Sudamérica, aunque todavía existe una grave escasez de información y parece inevitable que más casos se encontraran en el futuro (Ravenscroft *et al.*, 2009).

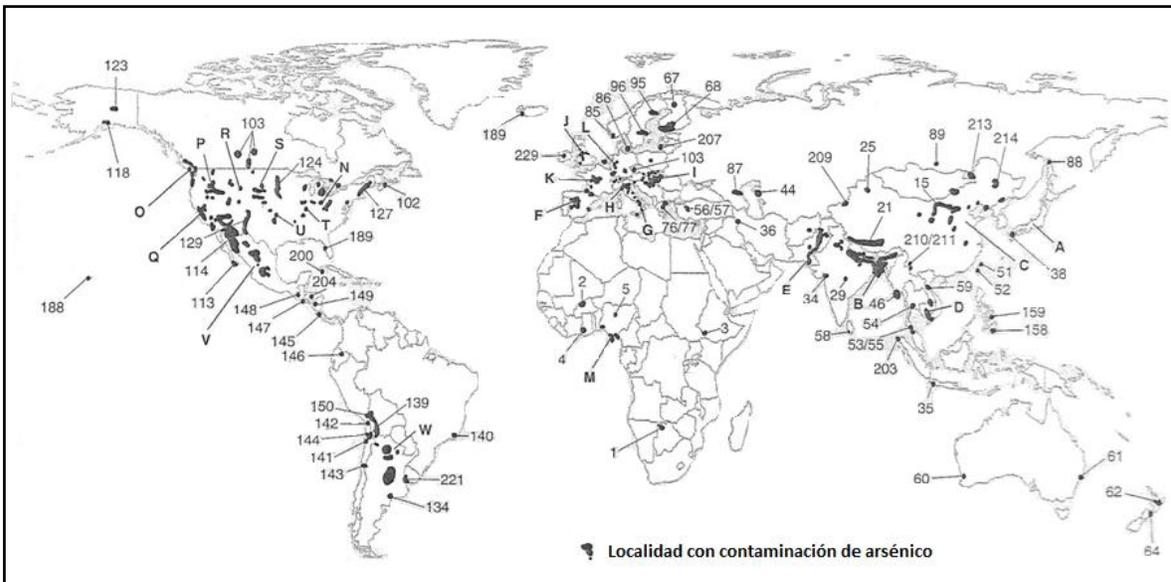


Figura 2.1. Distribución global de la contaminación del agua con arsénico. Se debe considerar que el tamaño de cada área afectada, no debe confundirse con la intensidad y la gravedad de la contaminación (Ravenscroft *et al.*, 2009)

2.1.2 PRESENCIA Y OCURRENCIA DE ARSÉNICO EN EL AMBIENTE

El arsénico es un notorio veneno, actualmente es reconocido dentro de uno de los más grandes residuos peligrosos de la tierra (WHO, 2002). El arsénico se ubica en el veintavo lugar en abundancia con un 0.0001% entre los elementos de la corteza terrestre, pero ampliamente distribuido y comúnmente asociado con minerales de metales como cobre, plomo y oro (Howd y Fan, 2008). La contaminación por arsénico en las aguas naturales es un problema a nivel mundial, convirtiéndose en un reto continuo para los científicos e ingenieros del mundo. Se ha reportado contaminación por este metaloide en los recientes años desde diferentes partes del mundo, como USA, China, Chile, Bangladesh, Taiwán, México, Argentina, Polonia, Canadá, Hungría, Japón y la India (Jain y Ali, 2000).

La presencia de arsénico en las aguas naturales es relacionada con los procesos de lixiviación procedentes de fuentes como rocas y sedimentos (Hering y Elimelech, 1995). Aunque también la presencia de arsénico en las aguas naturales está asociada con ambientes geoquímicos como depósitos de cuencas lacustres, depósitos volcánicos, afluentes de aguas geotermales, desechos de la minería y vertederos (Korte y Fernando, 1991). La presencia de arsénico depende de las condiciones geológicas de la zona, la hidrología y las características geoquímicas de los materiales de los acuíferos (Bhattacharya

et al., 1997). Las características geoquímicas de los materiales de los acuíferos y sus interacciones con el medio acuoso desempeñan una función importante en el control de fijación o movilidad del arsénico en las superficies de los sustratos del ambiente (Bhattacharya *et al.*, 1995).

Las condiciones redox en el ambiente desempeña un papel muy importante en determinación de la movilidad del arsénico (Howd y Fan, 2008). Saunders *et al.* (2008), argumentan que el arsénico es más móvil bajo condiciones Fe-reductoras e inmóvil bajo condiciones SO₄-reducidas, debido a la amplia abundancia de los donadores y aceptores de electrones. La oxidación de los diferentes minerales que causan que el arsénico se vuelva soluble y se incorpore al ambiente a través del agua de escurrimiento. Cualquier fenómeno puede afectar las condiciones redox, como por ejemplo, la tasa de extracción de agua por bombeo y también los patrones de uso del suelo son útiles en la determinación de los mecanismos primarios responsables del exceso del contenido de arsénico en el agua subterránea.

De acuerdo con Ravenscroft *et al.* (2009), existen cuatro posibles principales mecanismos que causan la contaminación de arsénico en las aguas naturales. Dos ocurren cuando el arsénico es adsorbido en los óxidos metálicos o en arcillas bajo condiciones alcalinas, y el otro ocurre al mismo tiempo ya que puede desorberse bajo condiciones reductoras. Los minerales en el cual el arsénico es adsorbido se disocian y se disuelven, causando que el arsénico se libere en la solución, esto es conocido como solución reductiva. El tercer mecanismo es la oxidación y la ruptura de minerales sulfurados que contienen arsénico, y por último, el cuarto mecanismo involucra la mezcla de aguas termales, donde el arsénico es lixiviado de rocas por agua caliente ya sea en grandes profundidades como en zonas con actividad volcánica. Además, la evaporación puede incrementar la concentración de arsénico derivados de estos mecanismos. Robertson (1989), afirma que la ocurrencia y los orígenes del arsénico en el agua subterránea dependen de diversos factores, además, de los anteriores mencionados existen fenómenos como: intercambio iónico, tamaño de grano, contenido orgánico, actividad biológica y las características del acuífero. En términos generales para poder explicar las rutas en las que el arsénico es inmovilizado y movilizado es necesario conocer los diversos procesos físico-químicos mencionados.

La presencia de As en agua superficial y subterránea es debida a la aportación de diferentes vías o fuentes, incluyendo la aportación de arsénico por las actividades mineras, como se ha reportado en los países de Argentina, Chile, Perú y México (Bundschuh *et al.*, 2009). En diferentes regiones de estos países, se han detectado concentraciones de arsénico desde 0.01 a varias centenas de miligramos por litro de arsénico en aguas superficiales y subterráneas. La presencia de contaminación por arsénico en las aguas naturales en Argentina está asociada a una capa de cenizas de una zona volcánica que data del período geológico del Holoceno, también, la presencia del arsénico se ha asociado a la existencia de sedimentos de arena y rocas magmáticas.

En Chile, se han registrado altas concentraciones de As en el agua de consumo humano, ya que el agua obtenida para abastecimiento para diversas ciudades se extrae de río (con concentraciones de As entre 200 a 900 $\mu\text{g/L}$), que es originada en las cadenas montañosas de los Andes que se componen de estratos geológicos ricos en As. En Perú, los estratos geológicos con contenido de As se ubican en el Lago Aricota, que es usado como fuente de abastecimiento para la ciudad de Ilo. Este lago es alimentado por los ríos Collazas y Salado, estos atraviesan en su recorrido natural por el área volcánica de Yucamani, las rocas en esta zona son la principal fuente de As.

En México, se han descubierto altas concentraciones de As en aguas subterráneas a lo largo de los estado de Baja California Sur, Chihuahua, Durango, Coahuila, Guanajuato, Hidalgo, Zacatecas, San Luis Potosí, Aguascalientes, pero el problema se ha acentuado en otros estados como Guerrero, Jalisco, Michoacán, Morelos, Nuevo León, Puebla y Sonora. Se han localizado fuentes antropogénicas aportadoras de arsénico como fundidoras de metal en San Luis Potosí y Torreón. En el área minera de Zimapán en el estado de Hidalgo, se encuentran principalmente rocas ricas en contenido de arsénico, como minerales sulfurados con pirita, arsenopirita, pirrolita y otros minerales ricos en arsénico. En consecuencia el área de Zimapán contiene altas concentraciones de arsénico de alrededor de 190-650 $\mu\text{g/L}$, en promedio 380 $\mu\text{g/L}$ (Armienta *et al.*, 1997). Existen otras zonas como Salamanca en el estado de Guanajuato y en la serranía del poblado de Huatla Morelos, donde se han registrado aguas con alto contenido de arsénico desde 280 $\mu\text{g/L}$ y 209.8 $\mu\text{g/L}$, respectivamente (Bundschuh *et al.*, 2009; Ávila, 2007, Garrido *et al.*, 2009).

2.1.3 ARSÉNICO EN MINERALES

El arsénico se encuentra ampliamente distribuido en la corteza terrestre, siendo el principal constituyente en más de 200 minerales, los minerales primarios ricos en arsénico más abundantes son la arsenopirita (FeAsS), el rejalgar (As_4S_4), oropimente (As_2S_3), arsenolita (As_2O_3), mimetita ($\text{Pb}_5\text{Cl}(\text{AsO}_4)_3$) y cobaltita (CoAsS) (Armienta *et al.*, 1997), ver *figura 2*. También se puede incluir otros minerales que contienen arsénico por ejemplo, la enargita (Cu_3AsS_4), nicolita (NiAs) y claudetita. Al igual Ravenscroft *et al.* (2009), argumenta que también es común encontrar arsénico en forma de mineral primario o adsorbido dentro de varios minerales como en óxidos de hierro y aluminio, arcillas y sulfuros de hierro, siendo éstos los más abundantes reservorios en la naturaleza. Los minerales más importantes que incorporan arsénico al agua son los óxidos de hierro y los más comunes sulfuros y pirita (FeS_2).



Figura 2. Minerales donde se encuentra asociado el arsénico, como ejemplo, se muestran en las figuras de arriba los minerales más representativos, de izquierda a derecha, se observa la arsenopirita, realgar, orpimente, arsenolita, respectivamente.

Una amplia variedad de óxidos de hierro e hidróxidos están presentes en la naturaleza, algunos con estructuras muy irregulares o una superposición de estructuras químicas similares. A este grupo de óxidos e hidróxidos es común representarlos como formas amorfas de óxidos de hierro (o ferrihidrita), goetita (α -FeOOH), hematita (α -Fe₂O₃) y magnetita (Fe₃O₄). En general, las formas amorfas de óxidos de hierro predominan en sedimentos recientes. Las formas amorfas de óxidos de hierro también tienen solubilidades hasta cinco órdenes de magnitud mayor que las formas cristalinas. Por lo tanto, las formas amorfas pueden representar el comportamiento de los óxidos de hierro en los acuíferos del Holoceno por ser aguas reductivas, mientras que la goetita y hematita representan mejor el comportamiento de acuíferos prehistóricos. Los óxidos de manganeso y aluminio se comportan de la misma manera como los óxidos de hierro, pero difieren en la abundancia y la fuerza de atracción por el arsénico.

2.1.4 QUIMICA DEL ARSÉNICO

El arsénico es un elemento del Grupo V A de la tabla periódica de los elementos químicos, su número atómico es 33 y su peso atómico es 74.9. Los compuestos de arsénico se catalogan en inorgánicos u orgánicos, dependiendo de la ausencia o presencia de enlaces arsénico-carbono (Tchounwou *et al.*, 1999). La forma molecular, comúnmente denominada especie, en la cual se presenta el arsénico afecta la toxicidad y la movilidad en el agua subterránea (Ravenscroft *et al.*, 2009). El arsénico en el ambiente natural se presenta en cuatro estados de oxidación: As(V), As(III), As(0) y As(-III). Las formas de arsénico con los estados As(0) y As(-III) existen en la naturaleza pero no desempeñan un papel de gran importancia en las aguas naturales (Kim, 2002). Estas especies de arsénico cambian dependiendo de las condiciones abióticas y bióticas presentes en el ambiente acuático. En agua subterránea, la especie de arsénico predominante y mayoritaria reducida es el As(III) en presencia de ión arsenito (H₂AsO₃⁻) y la oxidada en menor proporción es el As(V) en forma de arsenato (H₂AsO₄⁻) y compuestos metilados (Figura 3) (Hung *et al.*, 2004; Andrianisa *et al.*, 2008; WHO, 2002; Howd y Fan, 2008; Jain y Ali, 2000, Bundschuh *et*

al., 2009; Armienta *et al.*, 1997, Hung *et al.*, 2004). Además, la presencia y abundancia de las especies de arsénico en agua están reguladas por el potencial oxido-reducción (E) y el pH de la solución donde se encuentran (Figura 4) (Mejía-Zamudio *et al.*, 2009).

La carga del ión arsenito y arsenato controla el comportamiento en aguas subterráneas o en sistemas de tratamiento, porque la carga negativa de los iones rápidamente son adsorbidos en las superficies de los óxidos de metal, como las especies adsorbidos en los ambientes sedimentarios abundantes en Fe(III) y Mn(IV) (Kim *et al.*, 2002) , ésta fuerza de adsorción está controlada por el pH, la variación de estos iones en medio acuoso se presenta en la Figura 5.

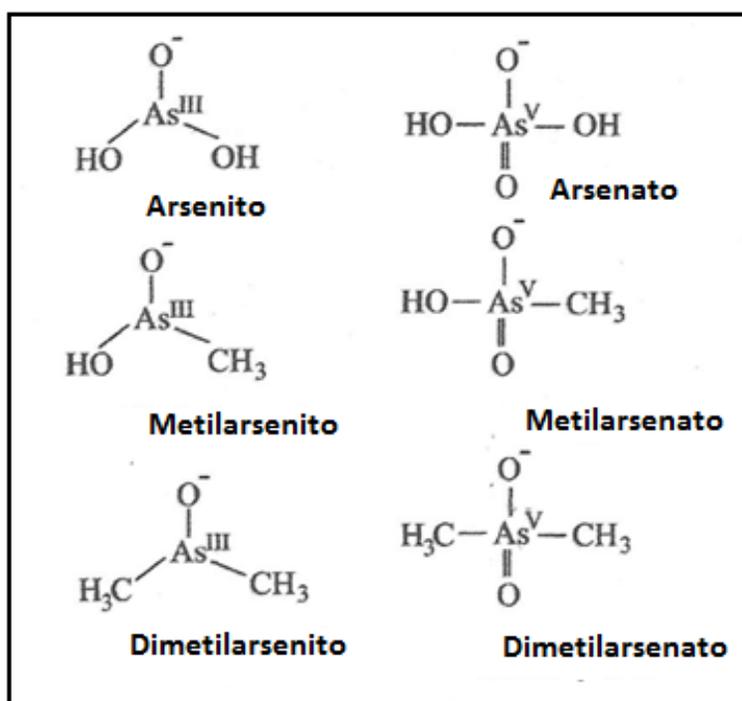


Figura 3. Especies de arsénico encontradas en agua (Hung *et al.*, 2004).

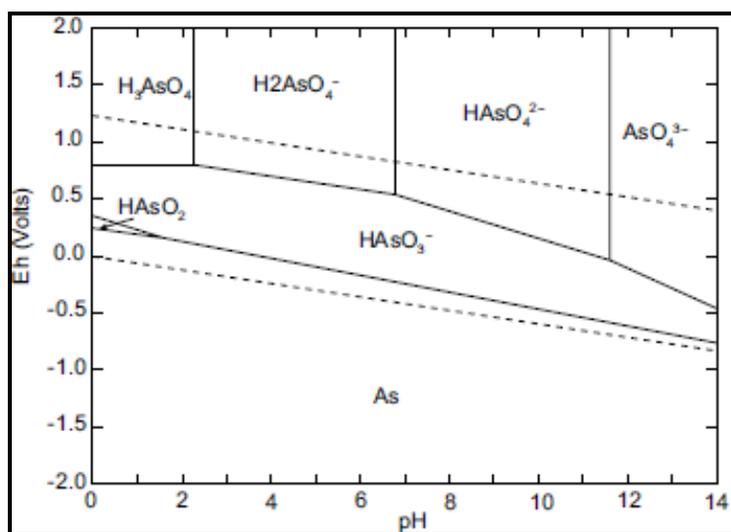


Figura 4. Diagrama potencial-pH para el sistema arsénico-agua, a 298.15 K y 10^5 Pa (Mejía-Zamudio *et al.*, 2009).

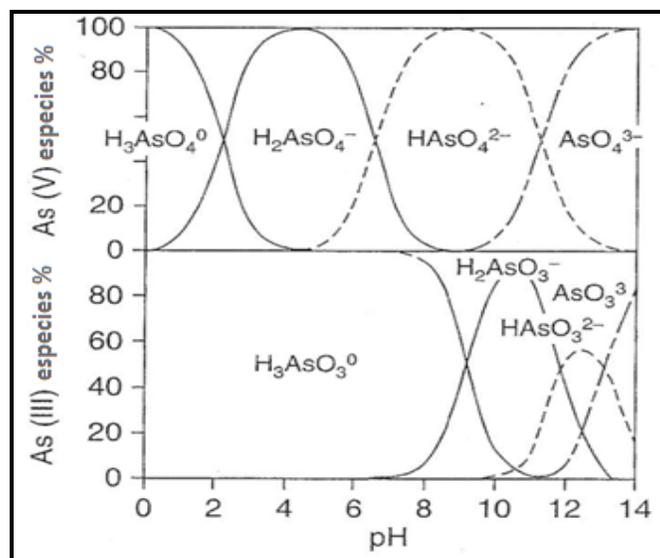


Figura 5. Especies inorgánicas de arsénico en agua. Se muestra la distribución de las especies As(V) y As(III) en función del pH (Ravenscroft *et al.*, 2009).

2.1.5 TOXICIDAD

De acuerdo con la Organización Mundial de la Salud (1996) y la Agencia de Protección al Ambiente Estadounidense ha clasificado el arsénico como cancerígeno para la salud humana (Chappell *et al.*, 2003). El aumento de la presencia de diferentes formas químicas del arsénico en las aguas de abastecimiento para potabilización, es un hecho que se ha venido observando alrededor de mundo. Millones de personas son expuestas a estos compuestos inorgánicos a través del agua de consumo humano, esto debido al aumento de productos concentrados en contenido de metales como el arsénico efluentes de industrias fundidoras, minería y consumo a través de medicamentos enriquecidos con arsénico (Steinmaus *et al.*, 2005, Ballantyne *et al.*, 2000).

Las sales inorgánicas de arsénico son altamente tóxicas. La dosis letal de ingesta de trióxido arsénico es alrededor de 1-3 mg/kg en peso humano en jóvenes adultos, mientras que en adultos mayores la dosis letal puede ser menor (Ballantyne *et al.*, *op.cit.*). Las especies de arsénico relevantes en la toxicidad en el ambiente son los que se encuentran en estado de oxidación trivalente y pentavalente. Los compuestos de arsénico más conocidos son: arsenito y arsenato, siendo estas las formas aniónicas del ácido arsenoso y ácido arsénico, respectivamente (Hughes, 2002).

La toxicidad del arsénico es un fenómeno complejo. Aunque también es considerado como un elemento esencial pero de uso especializado por algunos organismos (Biocatalysis Biodegradation Database, 2010). Se han clasificado dos tipos de toxicidad: aguda y crónica, siendo estos términos muy utilizados. De acuerdo con Jain y Ali (2000), la toxicidad del tipo agudo requiere una medicación rápida especialmente si el envenenamiento ocurre a través de ingestión de agua o alimentos contaminados, este tipo de toxicidad es relacionada con las formas de oxidación químicas y su estado de oxidación (Hughes, 2002). Los síntomas principales y de aparición temprana debida a intoxicación aguda incluyen ardor y sequedad de la boca y la garganta, disfagia, cólicos, vómito, diarrea profusa y hematuria. Los calambres musculares, edema facial y anomalías cardíacas pueden desarrollarse rápidamente como resultado de la deshidratación.

La toxicidad crónica principalmente involucra efectos adversos en los sistemas gastrointestinal, nervioso, cardiovascular, respiratorio y hematopoyético (Tabla 1). En muchos casos se presenta pérdida de apetito, náuseas y vómito, sequedad de garganta, dolores punzantes, diarrea, debilidad nerviosa, hormigueo de las manos y los pies, ictericia y eritema. En una larga exposición resulta resequead y caída de cabello, uñas quebradizas, eczema, oscurecimiento de la piel y alteraciones de las manos y los pies. La toxicidad de diferentes compuestos de arsénico ha sido estudiada en el hombre y animales por diferentes investigadores. Han sido numerosos los estudios de toxicidad aguda realizados en animales como ratones, hámster y ratas entre otros (Hughes, 2002).

Tabla 1. Efectos observados en humanos y animales de laboratorio después de una exposición crónica a arsénico (Hughes, 2002).

Sistema	Efecto
Piel	Lesiones de piel
Cardiovascular	Enfermedad del pie negro
Nervioso	Neuropatía periférica, encefalopatía
Hepático	Cirrosis, alteración del metabolismo hemo
Hematológico	Depresión de la médula ósea
Endocrino	Diabetes
Renal	Degeneración de los túbulos proximales, necrosis papilar y cortical

Desde el enfoque biológico, el As(III) es considerado más tóxico que el As(V) (Jain y Ali, 2000). Estudios básicos de toxicidad aguda han confirmado que la toxicidad por arsénico trivalente es mayor que la forma pentavalente. Pruebas orales de toxicidad aguda confirman que la LD₅₀ es menor 36 veces que las ensayadas con ácido monometilarsénico (Hughes, 2002). La toxicidad aumenta en las especies inorgánicas de arsénico, debido a que estudios realizados en la décadas de los ochentas demuestran que el arsénico inorgánico es aproximadamente 100 veces más tóxico que las formas orgánicas. La metilación del arsénico inorgánico en los organismos es un proceso de desintoxicación (Jain y Ali, 2000).

La relación de los niveles de toxicidad de mayor a menor de las distintas especies de arsénico se describe a continuación: arsenito > arsenato > monometilarsenato (MMA) > dimetilarsinato (DMA) (Jain y Ali, 2000; Hughes, 2002).

2.1.6 CÁNCEROGENICIDAD Y GENOTOXICIDAD

Las incidencias de cáncer en la población mundial expuesta a arsénico se han incrementado desde inicios del siglo diecinueve (Ballantyne *et al.*, 2000). Las especies inorgánicas de arsénico fueron clasificadas como compuestos cancerígenos humanos por la Agencia Internacional de Investigación en Cáncer (IARC, por sus siglas en inglés) y la Agencia Protección Ambiental estadounidense (EPA). Esta clasificación se basa en múltiples estudios que confirman la relación de exposición al arsénico y el desarrollo de cáncer. Los diferentes tipos de cáncer se han desarrollado por la exposición a tratamientos médicos con arsénico, vía inhalación en las zonas de trabajo en minerías de cobre o en agua para consumo humano contaminada. Desarrollándose tumores por la exposición vía inhalación, enfermedades de la piel por exposición vía oral.

Sin embargo otras investigaciones indican que el cáncer en los órganos internos ocurre cuando se ha recurrido a una exposición a largo plazo por consumo de agua contaminada (Hughes, 2002). En exposiciones a arsénico inorgánico en ensayos in vitro se han observado alteraciones a nivel cromosómico, ruptura de las uniones ADN-proteína en células embrionarias de hámster, en linfocitos humanos y en fibroblastos.

2.1.7 ARSENICO COMO MEDICAMENTO

El arsénico fue muy utilizado como veneno, pero también como medicamento, al menos desde el IV a.D., en Grecia; Hipócrates (460-377) usó el sulfuro para tratar úlceras; también fue usado en Roma; el médico Aecio lo recomendaba para tratar el asma, inhalaciones y fumigaciones de trementina y de sales de arsénico. Los alquimistas lo utilizaban para buscar la piedra filosofal. Alrededor del siglo XVIII se preparaban soluciones medicas con fines antianémicos a dosis bajas de arsénico, soluciones llamadas “licor de Boudin” (ácido arsenioso al 1:1000), “gránulos denominados Dioscórides” que contenían 1 mg de ácido arsenioso y licor de Fowler (arsenito potásico).

Ehrlich en 1900, en su búsqueda de la «*therapia sterilizans magna*», ensayó cientos de arsenicales orgánicos para tratar la sífilis, consiguiendo el salvarsán As(III) y luego el neosalvarsán, el mapharsen y las arsfenaminas, los primeros medicamentos eficaces contra la sífilis, hoy desplazados por la penicilina. El melarsopol o triparsamida y la carbasona se ha usado para tratar la tripanosomiasis en fase meningoencefalítica. Hasta los años cincuenta se estuvo empleando el arsénico oral para tratar neuralgias, corea, psoriasis y otras dermatosis y hasta para el asma. Se pensó, qué dosis bajas serían útiles para tratar anemias y leucemias. Son muy escasas las intoxicaciones medicamentosas por arsenicales; algunas fueron debidas a confusión con otros medicamentos o a un error de dosis. El uso terapéutico de arsenicales orgánicos causaba en los luéticos la reacción de Herxheimer, debida a la liberación brusca de proteínas del treponema, reacción que rara vez aparece en tratamientos antiinfecciosos. También han originado crisis nitritoides de tipo anafiláctico.

El arsénico también fue empleado como afrodisíaco, y el oropimente como base de depilatorios y en cremas de belleza.

Actualmente se utiliza el trióxido de arsénico como marcador de las mitocondrias en la leucemia aguda promielocítica y mediante la inyección venosa diaria de 10 mg de As_2O_3 , para inducir la remisión clínica de los enfermos con leucemia promielocítica aguda, incluso con los que tuvieron recaídas después de ser tratados con ácidos trans-retinoicos. Díaz *et al.* (2005), encontraron que el trolox (ácido 6-hidroxi 2, 5, 7, 8-tetrametilcroman-2-carboxílico), un antioxidante muy conocido, estimula la producción de apoptosis por el trióxido de arsénico en la leucemia promielocítica aguda, en el mieloma y en el cáncer de

mama. El tratamiento con ambas sustancias aumenta el estrés oxidativo intracelular, evidenciado por los niveles de la hemo oxigenasa-1 de proteínas, de la activación de la quinasa c y de la oxidación de proteínas y de lípidos. La sinergia parece específica para el arsénico y además protege a las células no malignas de la citotoxicidad del As_2O_3 .

Seo *et al.* (2005), observaron que el antitumoral trióxido de arsénico era eficaz contra células leucémicas en cultivo resistentes a varios quimioterápicos, como las 697/Bcl-2 procedentes de una leucemia de pre-B transfectadas de Bcl-2, y las K562/D1-9 resistentes a la daunorubicina que sobreexpresan la p-glicoproteína (Pgp)/D1-9. Sólo las células HL60/AD resistentes a la daunorubicina y a la 1-beta-D-arabinofuranosilcitosina (Ara-C) que sobreexpresan la proteína (MRP1) asociada con la multiresistencia, tenían una pequeña resistencia cruzada al trióxido de arsénico. En la sensibilidad al trióxido de arsénico, sólo juega papel el glutatión (GSH). La butionina-sulfoximina (BSO), que reduce el GSH no sólo aumenta la sensibilidad al trióxido de arsénico, sino que vence la resistencia cruzada debida al MRP en las HL60/AD. Es decir, que el As_2O_3 es efectivo en las tres líneas celulares, lo que le hace útil para tratar las leucemias multiresistentes. El sulfarsenobenzol, unido al selenio, sirve para tratar la tripanosomiasis animal. Un interesante uso terapéutico del arsénico es para recubrir los stent. Los que están cubiertos con As_2O_3 lo van liberando durante 28 días como mínimo, como observaron Yang *et al.* (2006), en la iliaca del conejo, suprimiendo la hiperplasia de la neoíntima y aumentando la apoptosis de la célula muscular lisa vascular, que podría ser uno de los mecanismos por los que el As_2O_3 inhibe la reestenosis.

2.1.8 ARSÉNICO EN ALIMENTOS

Los alimentos, especialmente peces y mariscos, suponen un aporte importante de arsénico, pero al estar la mayoría con contaminación reciente organificada, su efecto sobre la salud es mucho menor que la de las especies inorgánicas. La intoxicación arsenical por los alimentos es siempre crónica, con náuseas, diarreas, neuropatía periférica, astenia, debilidad muscular, anemia, alteraciones dermatológicas, lesiones vasculares y arritmias. Las plantas adquieren arsénico básicamente desde el suelo, y cada vez menos desde los plaguicidas, usados especialmente sobre los viñedos, que pasan al vino.

El arsénico del suelo se fija fácilmente en las raíces, uniéndose a los péptidos fitoquelatina y homofitoquelatina, cuya síntesis estimula el arsénico (y el cadmio), mientras que otros metales pesados sólo aumentan la síntesis de los precursores glutatión, homoglutatión y cisteína, como observaron Gupta *et al.* (2004), en las raíces del garbanzo. La presencia de arsénico en las plantas comestibles constituye un aporte de arsénico. Un aporte importante de arsénico alimenticio lo constituyen los de origen marino. Ejemplo de ello, es el estudio realizado en la costa española de Huelva, donde cada gramo de almejas frescas,

recolectadas en el año de 1998 a lo largo de la costa, contenían minerales de cobre entre 17.91 y 39.66 µg, zinc entre 12.87 y 19.46 µg, arsénico entre 2.36 y 3.19 µg (el inorgánico 0.158 y 0.424 µg), cadmio entre 0.014 y 0.051 µg, y plomo entre 0.371 µg y 0.972 µg. Las muestras que presentaron menor contenido de los minerales antes mencionados fueron recolectadas en las lejanías de la desembocadura del río Huelva.

La OMS ha establecido para los alimentos el límite de 2 mgKg⁻¹ de peso fresco. Los límites para moluscos y crustáceos son de 50 a 100 ppm y para los pescados 3 a 5 ppm. El nivel de riesgo mínimo (Minimal Risk Levels, MRL; por sus siglas en inglés) agudo oral es de 0,005 mg/kg/día (efectos gastrointestinales en el hombre), el MRL crónico oral y la dosis de referencia (Reference Dose, RfD, por sus siglas en inglés), para los efectos dérmicos en los seres humanos es 0,0003 mg/kg/día.

2.1.9 ARSÉNICO EN LAS ACTIVIDADES PRODUCTIVAS

El arsénico ha constituido un importante riesgo laboral, hoy enormemente disminuido gracias a la sustitución del metaloide y a las medidas de higiene adecuadas.

Minería

El trabajo en la minería del arsénico conlleva, lógicamente un riesgo. El arsénico, además de tener propiedades de metaloide, suele encontrarse de forma natural en la superficie de las rocas combinado con azufre o con los metales Mn, Fe, Co, Ni, Ag o Sn. El principal mineral del arsénico es el FeAsS (arsenopirita). La arsenolita, As₄O₆, es un óxido que se produce por el ataque de los agentes atmosféricos sobre minerales de arsénico; se obtiene del polvo depositado en los conductos al extraer Ni, Cu y Sn o al calcinar los arseniuros de Fe, Co o Ni con aire u oxígeno o con la calcinación del FeAsS o FeAs₂ en ausencia de aire. La arseniuria es habitual en los mineros cuya orina es grisácea debido al anhídrido arsenioso. Dada la dispersión del arsénico, existe riesgo en la minería no arsenical; la mayoría de los minerales de sulfuro y los de antimonio contienen arsénico.

Muy interesante es la minería asturiana; los romanos consideraban a Asturias «fértil en bermellón». En solución acuosa, es diez veces más tóxico que en polvo. La DL50 para la rata es 23,6 mg/kg si está disuelto y como polvo 214.

La LD₅₀ para el ratón joven es de 39,4 mg/kg y para el viejo 47,8. La intoxicación crónica causa hemorragias gástrica e intestinal y la degradación de la grasa del hígado. En el hombre, la dosis menor que ha ocasionado la muerte fue la de 130 mg, pero muchos que recibieron cantidades mayores se recuperaron.

Metalurgia

El arsénico elemental tiene pocos y reducidos usos; se llegó a obtener con una pureza del 99.9999%. Actualmente no se utiliza por la sustitución de sus compuestos por otros mejores y no tan peligrosos. El mayor riesgo era la limpieza de hornos y el quitar el polvo de chimeneas y conductos y en el manejo de ese polvo. El uso de máscaras reduce el riesgo, pero a menudo no es utilizado por los que están lejos del foco, aunque no parece sea perjudicial. También era una actividad de riesgo la manufactura, refinado y transporte que a veces se hace en sacos del óxido arsenioso, en la que los trabajadores se ponen en contacto con el óxido y con el arsénico elemental. La exposición al arsenito sódico en las fábricas está asociada a menudo con la exposición al óxido arsenioso, del cual se obtiene. El arsénico es un contaminante frecuente del carbón, de modo que al quemarlo en grandes cantidades como en las Centrales Termoeléctricas se vierte al aire mucho arsénico. El arsénico es un subproducto de las fundiciones de zinc, hierro y especialmente de las de cobre de las que se libera arsénico al aire. En las fundiciones hay riesgo en la limpieza de los hornos, en el envasado, refinado, almacenamiento, al limpiar metales, etc. La orina de los expuestos contiene derivados metálicos de arsénico.

El arsenicismo profesional es infrecuente. La mayoría de los cuadros de arsenicosis se presentaban en la exposición al polvo de As₂O₃. Las estadísticas deben estimarse con cautela sobre todo las antiguas, pues se incluían como intoxicación los efectos irritativos externos e incluso todo tipo de cánceres, sin tener en cuenta la afectación sistémica ni los datos toxicológicos.

En Francia se produjeron entre 1927 a 1938, 64 arsenicisms profesionales, de los cuales procedían de una fundición, según el registro de enfermedades profesionales: 18 en 1936, 13 en 1937, 1 en 1938 y entre 1939 a 1941 sólo 12.

En el Reino Unido se documentaron entre 1900-1959 sólo 292, y aún éstas hay que tomarlas con reservas sobre todo en los primeros años del período, pues había tendencia a considerar como intoxicación los efectos irritativos externos e incluso cualquier cáncer, sin tener en cuenta la afectación sistémica ni los datos toxicológicos. Por ejemplo, los fructicultores expuestos 2 ó 3 meses a pulverizaciones que cargan el aire con 0,48 mg por m³ no se intoxican. Entre 1900 a 1918, el origen principal fue el trióxido arsenioso y las sales cúpricas con baja mortalidad; entre 1919 a 1939 la fabricación de insecticidas, entre

ellos de los utilizados para bañar a los corderos, fueron la causa más importante de los cánceres de piel o pulmón. Desde 1945, la arsenicosis laboral fue disminuyendo hasta casi desaparecer debido a un mejor criterio y exactitud en el diagnóstico, diferenciando la intoxicación de la toxicodermia, aunque ambas sean profesionales, y por una mejor protección e higiene, pero sobre todo por la sustitución de los arsenicales, cuya demanda cayó drásticamente desde los ochenta, debido a los efectos nocivos al ambiente y a la salud pública, sustituyéndose por productos menos peligrosos, como los plaguicidas y por la higiene industrial. Sin embargo, siguen apareciendo insecticidas arsenicales nuevos como el inmiten AZ31 y el timbelux 50.

Algunas de las actividades que han puesto disponible el arsénico en el ambiente son: a) Trabajos de metalurgia en los que hay arsenicales; manufacturas para obtener derivados arsenicales como la calcinación, fundición y refinamiento de arseníferos, b) Obtención de sulfúrico a partir de las piritas, proceso en el que se produce arsénico, c) Fabricación y empleo de anticriptogámicos; el anhídrido arsenioso, el arseniato sódico son herbicidas; el metanarsonato monosódico (MSMA) se usó en grandes cantidades para despejar de hierbas los caminos rurales de Louisiana (USA). El arseniato de sodio, metano y el ácido cacodílico son selvicidas. El arsenito sódico y el óxido de arsénico se emplearon para controlar los macrofitos acuáticos, y en 2004 Fattorini *et al.*, sugirieron su empleo para destruir polychaetes en el mar. También se han usado como fungicidas, insecticidas y rodenticidas. El arseniato cálcico fue utilizado para destruir la pirausta de la vid y la dorífera de la patata. El arseniato diplúmbico y el arseniato tricálcico eran la base del tratamiento específico de parasitosis de las viñas y de la patata. La agricultura consumía la mitad de la producción de arsénico. Entre 1950 y 1957, se publicaron 28 intoxicaciones en cultivadores de viñedos por plaguicidas arsenicales. El riesgo es grande al introducir a los animales en baños parasitadas y al limpiar, reparar, etc., los baños. El arseniato doble de plomo y calcio insoluble se empleó como plaguicida, incluso dispersado por aviones y como antiparasitario de animales, sobre todo en el esquilero. El anhídrido arsenioso en polvo fino fue empleado para matar moscas con gran riesgo para los trabajadores y fue la base de los papeles matamoscas, hoy en desuso. El As_2O_3 es el clásico mataratas o mataratonos; en algunos lugares se ha empleado un arseniato de estricnina como rodenticida y para preparar cebos envenenados. La exposición al arsénico puede seguir siendo alta en agricultores y ganaderos en cuyas granjas y cultivos se aplicaron arsenicales en el pasado.

En 1951 se sustituyó la adición a la tierra de ácido sulfúrico para favorecer el brote de la patata por la de arsenitos sódico y potásico, cambio técnico que acarreó problemas a los trabajadores que lo aplicaban, así como al ganado y a los animales silvestres. El arsenito sódico al 40% fue empleado para descortezar plantas.

Fabricación y empleo de pigmentos, colorantes, y pinturas con arsenicales. En el siglo XIX y primera mitad del XX se produjeron y utilizaron numerosos arsenicales como pigmentos (industrias, pinturas, vidrio, textiles y papeles pintados especialmente para recubrir paredes,

flores). Los pigmentos verdes eran los más usados, como el arsenito de cobre o verde Scheele, el acetoarsenito de cobre o verde de Schweinfurt (usado antiguamente mezclado con polvo de carretera para destruir larvas de culicidos en la lucha antipalúdica) y los verdes Neuweid.

El oropimente amarillo dorado fue usado para estampar tejidos, papeles para cubrir mamparas y paredes; este uso adicionaba al riesgo laboral el doméstico, pues por la humedad se desprendía arsina. El arseniato de alúmina es rojo y el de cobalto azul. Los pigmentos arsenicales se emplearon para pinturas antifúngicas, especialmente para submarinos; también para fabricar flores artificiales de tela o papel, tintas de imprenta, litografías o para pirotecnia. Un informe del Doctor Guy al Consejo Privado inglés en 1863, ya puso en guardia frente al verde esmeralda. Ha habido exposición doméstica por los papeles pintados con pigmentos arsenicales y por la madera tratada con arsenicales.

Conservación de maderas

El anhídrido arsenioso y el arseniato sódico son conservantes de la madera. La madera se impregnaba o inyectaban con esta fórmula: pentóxido de arsénico ($\text{As}_2\text{O}_5\text{-H}_2\text{O}$) al 45 %, dicromato potásico ($\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_4$) 35 %, Sulfato cúprico ($\text{CuSO}_4\cdot 5\text{H}_2\text{O}$) 20 %. En 1950 se trató así el 40% de la producción maderera de Nueva Zelanda especialmente de *Pinus radiata*. Conservación de cueros y pieles con agentes de conservación a base de compuestos arsenicales (especialmente oropimente), sobre todo en taxidermia aprovechando su efecto antibacteriano.

Otros usos

El jabón de Bécoeur, que contiene un 30% de anhídrido arsenioso y el oropimente As_2O_3 , se han utilizado como depiladores. Pirotecnia, para impedir la formación de limos en lubricantes, envejecimiento de tejas y otros materiales. Impermeabilizar objetos de cerámica, el arsénico es catalizador y como tal se emplea en cerámica. Industria farmacéutica, preparación del ácido sulfúrico, partiendo de piritas arseníferas. Empleo del anhídrido arsenioso en la industria del vidrio. El óxido de arsénico aumenta, como lo hace el plomo, la transparencia del vidrio, al que pueden conferir colores, lo mismo que a los esmaltes.

Tratamiento de minerales arsenicales con desprendimiento de hidrógeno arseniado (arsina), preparación y empleo de arseninas, fabricación de acero al silicio, desincrustado de calderas, decapado de metales, inflado de balones con hidrógeno impuro, limpieza de metales, revestimiento electrolítico de metales, industria de caucho, adición de arsénico al plomo fundido para dar a perdigones y balines la tensión superficial necesaria y para que tome

forma redondeada y se endurezca. También se adiciona al plomo de las baterías y de los revestimientos de cables. Como aditivo de forrajes para cerdos, ya que aceleran su desarrollo, y que apenas se emplea actualmente.

Los semiconductores de arseniuro de galio son más rápidos que los de silicio, lo que permite reducir el tamaño, y con ello la distancia que deben recorrer los electrones que circulan por ellos. Se utilizan en los transistores, ordenadores potentes y permiten construir nuevos tipos de radares y satélites de comunicaciones capaces de operar con microondas y, a veces, con frecuencias mayores (1987). El superordenador VPP500 incorpora nuevos semiconductores y sistemas de empaquetamiento. Los circuitos microscópicos van grabados sobre láminas de silicio «chips». Los circuitos altamente integrados de arseniuro de galio proporcionan chips con 25.000 puertas y un tiempo de propagación de seis picosegundos.

El arseniuro de galio se ha empleado profusamente en la fabricación de láser. Los láser de arseniuro fosforo de indio y galio (InGaAsP), irradian a 655 nm y se usan, por ejemplo, para detectar cálculos subgingivales de los molares. Cada año se venden cientos de miles de antenas receptoras de las señales procedentes de satélites, en las que se utilizan detectores de arseniuro de galio. Se prevé que el empleo de circuitos que utilizan el arseniuro de galio alcanzará una difusión similar dentro de muy pocos años. En una economía y una sociedad que dependen del intercambio rápido de información y de su procesado subsiguiente, se exigirá que muchos de los dispositivos basados en el silicio incorporen una proporción considerable de componentes de arseniuro de galio para realizar adecuadamente su trabajo. La tecnología del arseniuro de galio ha seguido las huellas del curso de desarrollo que los científicos trazaron en su día para el silicio.

2.2 PRESENCIA DE ARSÉNICO EN LATINOAMERICA

El arsénico presente en el agua, abunda mayoritariamente en agua subterránea (Howd y Fan, 2008; Ravenscroft *et al.*, 2009), debido a los procesos naturales y a las múltiples actividades como la minería donde el As puede ser encontrado peligrosamente a altas concentraciones (Bundschuh *et al.*, 2009). Trabajadores mineros y habitantes que viven alrededor de zonas con actividad minera son expuestos a As y pueden desarrollar enfermedades relacionadas con este elemento. Este problema de contaminación con As se ha incrementado en Latinoamérica principalmente donde son intensas las actividades mineras y presencia de contaminación natural, generándose niveles altos de riesgo a la salud de la población (Figura 6).

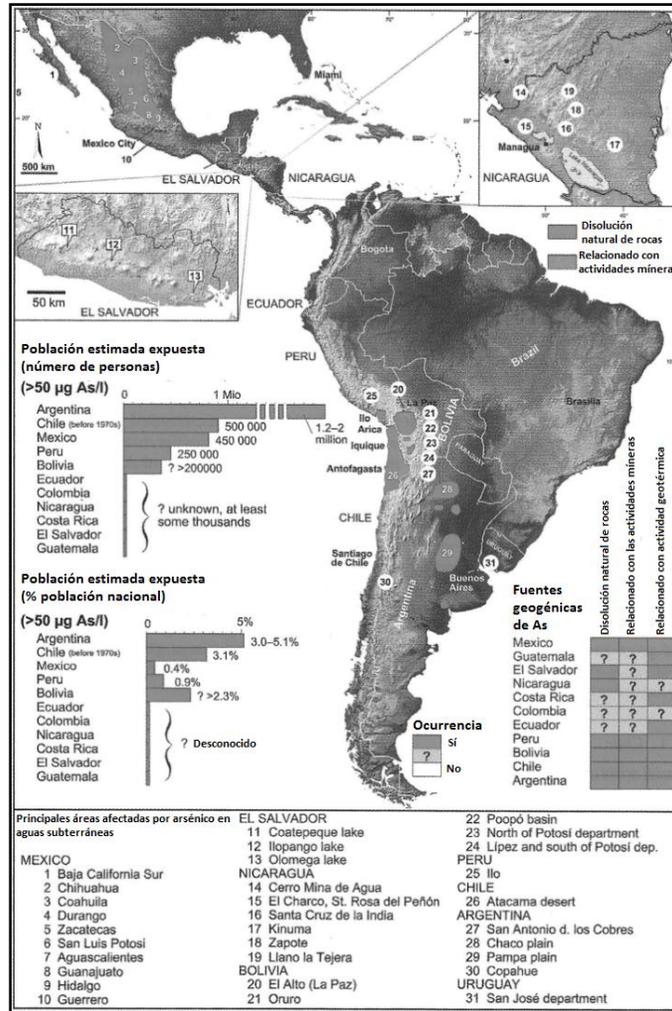


Figura 6. Mapa de Latinoamérica mostrando los puntos de localización de aguas superficiales y subterráneas con elevadas concentraciones de As derivadas de fuentes geológicas (>50 µg/L), el origen principal y ruta es el desprendimiento por lixiviación de las rocas de actividades de la minería y en el país con los datos de la población expuesta a más de 50 µg/L (Bundschuh *et al.*, 2009).

2.3 NIVELES DE ARSÉNICO PERMISIBLES EN AGUA PARA CONSUMO HUMANO

El arsénico presente en las aguas naturales es actualmente un problema mundial, reportándose recientemente esta situación en países como USA, China, Chile, México, Argentina y entre otros (Mohan y Pittman, 2007) (Tabla 2). La Organización Mundial de la Salud recomienda 10 µg/L (0.01 mg/L) para agua de consumo humano (Ballantyne *et al.*, 2000). En México, la institución que regula los límites de concentración de arsénico en las aguas de consumo humano es la Secretaría de Salud a través de la NOM-127-SSA1-1994, en esta normatividad se asienta que la concentración límite máxima de arsénico es de 0.025 mg/L (25 µg/L). Actualmente se ha incrementado la aparición de nuevos países con problemas de contaminación de las fuentes de abastecimiento por la presencia de arsénico en niveles altos, sin embargo, las normativas respecto a los niveles de arsénico son cada día más estrictas, como lo muestra la *tabla 2*, aunque aún existen países que permiten niveles de arsénico superiores a los que recomienda la OMS, como por ejemplo, Argentina, Bangladesh, China, Chile y México.

Tabla 2. Países afectados por contaminación por arsénico y sus límites máximos permisibles para agua de consumo humano (Mohan y Pittman, 2007).

País	Límite máximo permisible (µg/L)
Argentina	50
Bangladesh	50
China	50
Chile	50
India	10
México	25
Nepal	50
Nueva Zelanda	10
Taiwán	10
USA	10
Vietnam	10

2.3.1 TRATAMIENTO DE AGUA PARA USO Y CONSUMO HUMANO

El agua potable o agua para beber puede ser definida como el agua que puede ser usada para consumo humano, cocinar y lavar (De Zuane, 1997). Sin embargo, esta definición es muy general. De acuerdo con la NOM-127-SSA1-1994, el agua potable se puede definir como el agua que se le ha realizado un tratamiento físico-químico con la finalidad de incrementar su calidad y hacerla apta para uso y consumo humano.

En términos generales, la potabilización del agua se centra en la eliminación de color, turbiedad y microorganismos patógenos. La eliminación de estos contaminantes es viable a

través de la combinación óptima de los diferentes procesos como coagulación-floculación, sedimentación, filtración y desinfección. Pero el problema se agudiza cuando el objetivo es la remoción de arsénico porque debe recurrirse a otros procesos alternos como precipitación, coagulación con alúmina, coagulación con FeCl_3 , ablandamiento con cal, técnicas de sorción, alúmina activada, arena o zeolita recubierta con óxidos de hierro, resinas de intercambio, procesos de membrana, osmosis inversa, electrodiálisis y nanofiltración (Amy *et al.*, 1999). Después de la aplicación de cualquiera de los anteriores tratamientos como parte del mismo proceso de remoción se obtienen residuos de desecho que varían en concentración de arsénico y en diferentes consistencias como: semisólidos (lodos con hidróxidos metálicos) y líquidos residuales con alta concentración de sólidos disueltos comúnmente denominados “*aguas de rechazo*”.

2.4 TECNOLOGIAS DE REMOCIÓN DE ARSÉNICO

Las principales tecnologías de remoción de arsénico son: 1) Oxidación-precipitación, 2) Coagulación-precipitación, 3) Sorción e intercambio iónico, 4) Procesos de membrana, 5) Otras tecnologías no convencionales como deionización capacitiva, flotación con espuma, extracción con solvente, biorremediación (Mohan y Pittman, 2007). A continuación se describen algunas tecnologías de remoción brevemente:

1) Oxidación-precipitación

Estos procesos son relativamente sencillos, ya que se utiliza comúnmente aire, por ser de fácil aplicación y de bajo costo, aunque la eficiencia de remoción es limitada, la eficiencia de esta tecnología aumenta a medida que aumenta la calidad y pureza del aire en el proceso. Este proceso oxida en forma general los componentes presentes en el agua. Este proceso solo logra transformar el arsénico del estado reducido (+III) al siguiente estado oxidado (+V).

2) Coagulación/precipitación

El proceso de coagulación-precipitación comprende un mecanismo de desestabilización de las partículas suspendidas, donde se reducen las fuerzas de separación entre ellas, formando una malla tridimensional y porosa de coágulos. A nivel doméstico se han instalado sistemas de remoción de arsénico de muy bajo costo productos químicos oxidantes como hipoclorito de sodio y coagulantes típicos como $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ ó FeCl_3 cuya eficiencia óptima de precipitación se ubica en los intervalos de pH de 6.5-7.0 y 7.5-8.0, respectivamente. Se obtienen remociones superiores del 98% del As disuelto en concentraciones de alimentación de $1000 \mu\text{gAsL}^{-1}$ (Bedolla *et al.*, 1999).

Es de gran importancia, enfocar el análisis sobre la tecnología a aplicar en términos de los residuos que las mismas generan. Aplicar un proceso coagulación-coprecipitación mediante aluminio o con hierro y aplicar una suavización con cal, es relativamente económico, pero la desventaja se presenta en la generación de lodos tóxicos, además de obtenerse una baja remoción de arsénico, considerando aún más que es necesario aplicar una pre-oxidación para oxidar el As (III) a As (V) y así aumentar la remoción de arsénico total (Mohan y Pittman, 2007).

3) Intercambio Iónico y procesos de Sorción

En el caso de las tecnologías de intercambio iónico, como por ejemplo, la aplicación de alúmina activada presenta como ventaja que tiene una gran disponibilidad en el mercado, para el caso de resinas de intercambio, estas son casi independientes del pH, existen resinas exclusivas para remover arsénico, pero estos filtros de intercambio iónico generan residuos en forma de lodos debidos a la regeneración de la resina, además de no poseer una eficiente remoción de As (III). El uso de la tecnología de remoción de arsénico con *arena recubierta de hierro* presenta ventajas de aplicación respecto a los bajos costos pero tiene un gran inconveniente, la generación de sólidos tóxicos de desechos.

Adsorción: se utiliza un sólido como adsorbente para eliminar sustancias solubles del agua, las cuales se unen a la superficie mediante fuerzas electrostáticas o de Van der Waals. Dentro de los materiales con capacidades más altas de adsorción están el carbón activado, alúmina activada, arenas, zeolitas naturales, entre otros. Para llevar a cabo este tipo de proceso de adsorción comúnmente se han utilizado materiales geológicos naturales disponibles en las mismas regiones, en Zimapán, México han utilizado piedra caliza triturada con una composición cercanas al 40% de CaO y metales traza como Fe, Al y Mn. Además se han empleado en Latino América otros materiales como hematita ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$), goetita ($\alpha\text{-FeO(OH)}$), gibbsita ($\gamma\text{-Al(OH)}_3$), suelos o sedimentos que contienen estos minerales como oxisoles y laterita (Bundschuh *et al.*, 2010).

4) Procesos de membrana

Osmosis inversa: la tecnología de membranas consiste en generar un gradiente de presión a través de una membrana semipermeable selectiva más alto que la presión osmótica en el agua de alimentación. El arsénico es rechazado o no atraviesa la membrana por lo cual sale como agua de rechazo. La *nanofiltración* y osmosis inversa son similares excepto que las membranas de osmosis inversa tienen un tamaño de poro menor a los usados en la nanofiltración, por lo tanto la osmosis inversa rechaza una mayor cantidad de iones (Amy *et al.*, 1999). Un ejemplo de la aplicación de esta tecnología son las instalaciones de plantas desaladoras en el norte de Chile, el agua de alimentación de origen superficial contiene As, operando con volúmenes de agua tratada alrededor de 13,000 m³/día hasta 52,000 m³/día,

cabe enfatizar que esta tecnología consume altos niveles de energía eléctrica (Bundschuh *et al.*, 2010) y baja eficiencia de remoción de iones arsenito (AsO_3^{-3}) (Itakura *et al.*, 2006). *Electrodiálisis*: consiste en separar iones de un fluido mediante la utilización de membranas selectivas catiónicas y aniónicas. Estas membranas se colocan de forma alterna, constituyendo celdas; al final del apilamiento de membranas se activan electrodos, estableciendo una diferencia de potencial eléctrico. Aunque esta tecnología tiene una desventaja que es muy poco utilizada y conocida.

En la rama de los procesos de membranas se ubica la nanofiltración, osmosis inversa y electrodiálisis, sin embargo, estos procesos tienen sus ventajas y desventajas. De las principales ventajas de la nanofiltración resalta que es claramente conocido sus altas eficiencias de remoción de arsénico, pero teniendo altos costos de arranque por concepto del equipo, agregando que generan aguas de rechazo con gran contenido de sólidos disueltos (Mohan y Pittman, 2007), aunque otros autores como Itakura *et al.*, (2007b) afirman que la remoción del ión arsenito mediante tecnología de membranas no es muy eficiente y generan residuos que tendrán que ser procesados como residuos peligrosos. En la Tabla 3, se muestran las ventajas y desventajas principales de las tecnologías más comunes en los procesos de remoción de arsénico.

Tabla 3. Comparación de las principales tecnologías de remoción de As (Mohan y Pittman, 2007).

Tecnologías	Ventajas	Desventajas
Oxidación/precipitación		
Oxidación con aire	Relativamente sencillo, bajo costo pero proceso lento, remoción de As <i>in situ</i> también oxida otros componentes del agua,	Solo remoción As(V)
Oxidación química	Destruye microorganismos, residual del proceso mínimo	Es necesario eficiente control pH y de la oxidación
Coagulación/coprecipitación		
Coagulación con Al	Productos químicos disponibles, costo bajo y fácil operación, efectivo en un pH amplio	Produce lodos tóxicos, baja remoción de As, se requiere preoxidación
Coagulación con Fe	Producto químico comúnmente disponible, más eficiente que la coagulación con Al	Remoción media de As(III), se requiere sedimentación y filtración
Ablandamiento	Productos químicos disponibles comercialmente	Se requiere ajuste del pH
Adsorción e intercambio iónico		
Alumina activada	Relativamente bien conocido y comercialmente disponible	Es necesario reemplazar el lecho después de cuatro a cinco regeneraciones
Arena recubierta de hierro	Economico, no se requiere regeneración, remueve As(III) y As(V)	Produce sólidos de desecho tóxicos, técnica no estandarizada
Resinas de intercambio iónico	Medios bien definidos en capacidad, independientes del pH, resinas específicas para remover As	Resinas con alto costo, alta tecnología de operación y mantenimiento, la regeneración produce problemas de disposición de lodos, difícil remoción de As(III) y la vida de la resina.
Membranas		
Nanofiltración	Proceso bien conocido y alta eficiencia de remoción	Alto capital de inversión, acondicionamiento, altos flujos de rechazo
Osmosis Inversa	Alta calidad del agua producto	Alta complejidad del sistema y alta producción de sólidos de desecho
Electrodialisis	Capaz de remover otros contaminantes	Produce agua residual tóxica

5) Otras tecnologías no convencionales

Existen otras tecnologías de remoción de arsénico, no muy comunes, por ejemplo, la tecnología Canadiense *Deionización capacitiva*, la cuál será utilizada en el presente trabajo, con el objetivo de generar agua de rechazo. El proceso de *Deionización capacitivo* consiste en aplicar una carga electrostática que se desarrolla entre dos electrodos de carbón que se comportan como un capacitor. El capacitor se energiza usando corriente directa produciendo superficies con carga positiva y negativa. Compuestos iónicos como el arsénico ($\text{As}_2\text{O}_4^{-2}$), hierro (Fe^{+2} , Fe^{+3}) y entre otros, son atraídos hacia los electrodos y adsorbidos sobre la superficie de los mismos por medio de las cargas electrostáticas (Figura 7). Cuando se desea desorber los iones de la superficie de los electrodos o regenerar la superficie de los mismos, la polaridad de la celda se invierte provocando que el capacitor libere los contaminantes. Los contaminantes se remueven de la celda con una purga con una pequeña cantidad de líquido formando una solución concentrada en sólidos disueltos (Ávila, 2007, Bundschuh *et al.*, 2010).

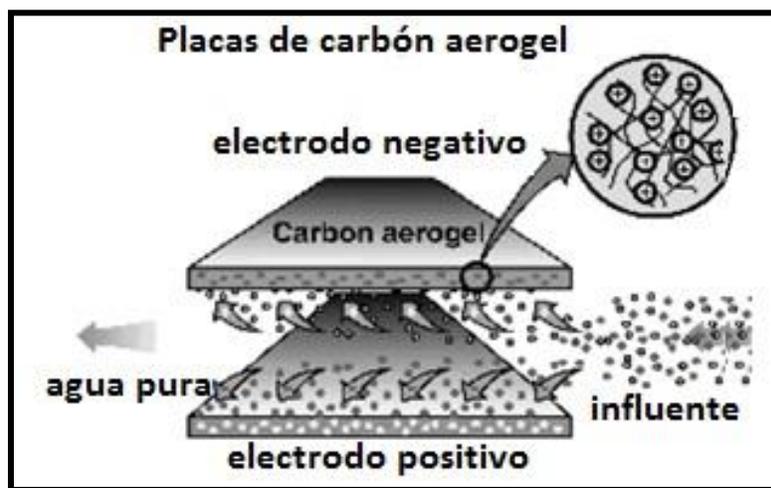


Figura 7. Principio de operación de la tecnología deionización capacitiva (Welgemoed y Schutte, 2005).

2.4.1 RESIDUOS GENERADOS EN LOS PROCESOS DE REMOCIÓN

En resumen, los residuos producidos por las anteriores tecnologías poseen diferentes características. Algunas de estas tecnologías producen un líquido residual y a veces generan un sólido residual. Las tecnologías que producen un líquido residual son: intercambio iónico, alúmina activada, nanofiltración y osmosis inversa, resultando necesario aplicar un

proceso de precipitación para lograr la recuperación del arsénico de estas soluciones de desecho (Amy *et al.*, 1999, Tabla 3).

Tabla 4. Residuos generados en las tecnologías de remoción de As (Amy *et al.*, 1999).

Tecnología	Tipo de residual producido	Volumen de residual producido (L/m ³)	[As, mg/L] en los residuos líquidos	Cantidad de sólidos producidos (kg/m ³)	[As, mg/Kg peso seco] en los residuos sólidos
Coagulación convencional	Lodo	4.3	9.2	21.59	1,850
Suavización	Lodo	9.6	4.2	239.89	165
Intercambio iónico	Líquido	4.0	10.0	0.623	64,000
Alúmina activada	Líquido	4.2	9.5	2.80	14250
Arena recubierta con óxidos de hierro	Lodo	21.0	1.9	2.80	14250
Nanofiltración y Osmosis Inversa	Líquido	200-300	0.098	No aplicable	No aplicable
Coagulación y microfiltración	Lodo	52.6	0.76	13.5	2,957

Enfoc

ando el análisis conforme al presente estudio, las cantidades de volúmenes obtenid

os en el tratamiento de aguas con arsénico mediante ósmosis inversa, la *tabla 4*, muestra como los volúmenes producidos de residual (rechazo) de agua son los más altos en comparación con las otras tecnologías, además, esta tecnología, posee eficiencias de remoción de As(III) bajas, debido a la selectividad de las membranas, ya que este proceso está determinado por la habilidad del soluto en adsorberse en la superficie de la membrana o difundirse a través de la membrana. Este proceso se lleva a cabo en el interior de la membrana lo cual se dificulta el rechazo del As(III), como H₃AsO₃ es relativamente pequeño en tamaño, se presenta un proceso difusivo, no afectado por las fuerzas electrostáticas, solo en membranas muy estrechas en tamaño de poros, solo logran pasar las moléculas más pequeñas y difusas, alcanzando bajas tasas de rechazo de As(III) (Amy *et al.*, 1999). Por lo tanto, lo más común es que en los procesos de membrana se originen rechazos altos en contenido de As(V).

Los diversos métodos de tratamiento de arsénico que generan como subproductos líquidos, producen diversos problemas de disposición (*tabla 5*), ya que estos procesos no son los más adecuados y desarrollan efectos negativos indeseables donde se depositan.

Tabla 5. Generación de residuos y su disposición en diferentes métodos de tratamiento de arsénico (Choong *et al.*, 2007).

Generación de residuos y disposición de varios métodos de tratamientos de arsénico		
Método de tratamiento de arsénico	Residuos generados	Disposición
Intercambio iónico	Flujos de regeneración, retrolavados, regenerante gastado, enjuagues y paso de resina	Drenaje sanitario, descargas, estanques y lagunas de evaporación
Alumina activada	Flujos de regeneración, retrolavados, regenerante gastado (alcalino), neutralizante gastado (ácido), agua de enjuague y líquidos filtrados	Drenaje sanitario, descargas directas, estanques y lagunas de evaporación
Adsorción	Aguas de regeneración, retrolavados, regenerante gastado y aguas de enjuague	Drenaje sanitario, descargas directas, estanques y lagunas de evaporación
Remoción de fierro y manganeso	Aguas de lavado a contracorriente	Drenaje sanitarios, descargas directas, estanques y lagunas de evaporación
Procesos de membranas	Salmueras (de rechazo y lavados)	Descarga directa, alcantarillado sanitario, inyección en pozos profundos, estanques o lagunas de evaporación

Residuos generados en el proceso de Desionización Capacitiva

Como se ha descrito anteriormente la tecnología de patente canadiense de ionización capacitiva (Bundschuh *et al.*, 2010), consiste en un flujo de agua que fluye a través de un capacitor con electrodos de alta área superficial fabricados de un tipo de carbón aerogel. El carbón aerogel contiene una alta área superficial específica (400-1100 m²/g BET) y una muy baja resistividad eléctrica (< 40 mΩ cm). Los aniones y cationes de la solución son electroadsorbidos por un campo eléctrico por polarización de cada par de electrodo por una corriente directa de una fuente de poder (Orem, 2008; Welgemoed y Schutte, 2005).

Un estudio realizado por Welgemoed y Schutte (2005), realizado con la finalidad de conocer la eficiencia de remoción de los sólidos disueltos totales (SDT) y concomitante consumo de energía eléctrica logró una eficiencia de remoción de los SDT de agua salobre de una concentración inicial de 1000 mg/L a 10 mg/L con un consumo de energía de 0.1 kWh/m³ de agua tratada, lo cual indica una eficiencia de remoción del 99%. Por lo tanto, se estiman aguas de rechazo con concentraciones de SDT mayores a las obtenidas por ósmosis inversa.

2.5 DETERMINACIONES ANALÍTICAS

Diferentes métodos de determinación de arsénico inorgánico han sido desarrollados en cuarenta años proporcionando oportuna y eficientemente evaluaciones de riesgo por contaminación con arsénico alrededor del mundo. Dentro de las metodologías analíticas más populares destacan: 1) pre reducción química de arsénico, 2) técnicas espectrofotométricas, 3) técnicas de plasma de acoplamiento inductivo, 4) análisis de activación de neutrón, 5) métodos electroquímicos y 6) sensores comerciales (Hung *et al.*, 2004).

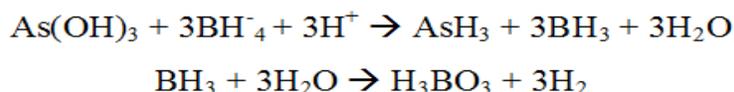
2.5.1 PREREDUCCIÓN QUÍMICA

El método pre-reducción química de arsénico se enfocan en el contenido total de arsénico inorgánico, la detección típicamente está basada en la concentración de As (III) después de convertir todas las especies de arsénico a la forma trivalente de arsénico. El reductor más frecuente del As (V) a As (III) es el ioduro de potasio, el cual puede utilizarse empleando ácido ascórbico para prevenir la oxidación del ioduro a triioduro por oxidación con el aire (Chen *et al.*, 1992). También se han empleado combinaciones con ioduro de potasio, cloruro de estaño y sulfito de sodio.

2.5.2 MÉTODOS ESPECTROMÉTRICOS

Los métodos espectrométricos son principalmente las técnicas de espectrometría de absorción atómica y de fluorescencia por generación de hidruros.

La generación de hidruros es quizás, el método de derivatización de la muestra más popular usado para la detección de arsénico inorgánico, desde 1969. Inicialmente este método fue desarrollado como un método espectrofotometría de absorción atómica, en el cual es usado tetrahidrobórato (III) de sodio o potasio para la producción de arsina (Ecuación 1).



Ecuación 1. Reacción de generación de hidruros.

Los reactivos reductores NaBH_4 y KBH_4 han demostrado ser reactivos confiables para la conversión de la muestra a la forma volátil. El procedimiento de la generación de hidruros también puede ser usado para la determinación diferencial de As(III) y As(V) , basado en el hecho que el As(III) reacciona con tetrahidroborato a un pH mayor que el As(V) . Por lo tanto, el tetrahidroborato actúa como un reductor del As(V) así como una fuente de hidruros. La inclusión del generador de hidruros en línea generalmente incrementa la sensibilidad de detección y reduce la posibilidad de interferencias debidas a la muestra.

La generación de hidruros (GH) combinada con la espectrometría de absorción atómica (EAA) y la espectrometría de fluorescencia atómica (EFA) junto con diferentes técnicas de separación como extracción líquido-líquido, cromatografía con resina de intercambio iónico de baja presión, captura en frío, derivación selectiva y cromatografía de líquidos de alta resolución (HPLC, por sus siglas en inglés) han aportado un alto nivel de sensibilidad a la especiación de arsénico en comparación con las técnicas de detección colorimétricas de uso frecuente para muestras de campo (Hung, *op. cit.*, 2004).

Otra técnica destacada ubicada dentro de los métodos espectrométricos es la espectrofotometría de absorción atómica de horno de grafito o la espectrometría de absorción atómica electrotermal, la cual puede realizarse sin generación de hidruros. La técnica es basada en la absorción de átomos libres producidos de la muestra depositada en un pequeño tubo de grafito, el cuál puede calentarse por aplicación de altas temperaturas. Sin embargo, la mayoría de las técnicas para la detección de arsénico basado en esta técnica, requieren una pre-concentración del arsénico con la finalidad de incrementar la sensibilidad. Algunos autores han propuesto una técnica de filtración con una membrana soluble para una extracción sólido-líquido de elementos traza, incluyendo al arsénico, antes de realizar la determinación las determinaciones con espectrofotometría de absorción atómica.

2.5.3 ESPECTROSCOPIA DE PLASMA ACOPLADA INDUCTIVAMENTE (ICP)

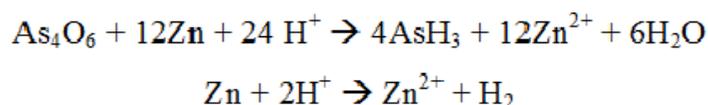
La tecnología para el método de plasma acoplado inductivamente (ICP, por sus siglas en inglés) se empleó inicialmente cerca de los años 60's. Esta técnica usa el plasma para ionizar los componentes, por lo cual la muestra es acidificada y rociada en el plasma. La alta temperatura atomiza y ioniza todas las formas de arsénico para que la respuesta no varíe con la especie como en los métodos más tradicionales de espectrometría de absorción atómica que requieren una digestión antes de realizar el análisis. A menudo, la técnica ICP es usada en conjunto con otras técnicas analíticas, como son espectrometría de masas y la espectrometría de emisiones, al añadir conjuntamente la técnica de plasma con

acoplamiento inductivo se elimina el tiempo de preparación de la muestra, el cual es requerido si no se cuenta con ICP.

La espectrometría de emisión atómica acoplada con plasma inductivamente es una técnica menos usada y normalmente aplicada para la comparaciones y análisis más precisos de varios elementos de una muestra. En contraste, la técnica de espectrometría de masas de plasma acoplada inductivamente es una de las más ampliamente aplicadas para la detección de arsénico (Townsend *et al.*, 2001).

2.5.4 SENSORES COMERCIALES

La mayor parte de los sensores de campo están fabricados para su funcionamiento mediante la generación de hidruros, por lo que el gas producido puede ser detectado fotométricamente o electroquímicamente. Actualmente, la mayoría de los kits comerciales utilizan zinc en polvo como agente reductor para As(V) y As(III) a arsina (Ecuación 2).



Ecuación 2. Reacción de generación de hidruros usada en los kits analíticos comerciales.

El gas generado se impregna sobre el papel reactivo desarrollándose un cambio de color, el cambio de color es comparado visualmente con una escala de color o transferido a un lector digital. El tiempo de análisis es limitado por la reacción de generación de hidruros, esta reacción puede variar de 10 a 30 minutos basada en los reactivos usados. El gas arsina reacciona con bromuro de mercurio, depositándose en el papel indicador para formar bromuro de mercurio mezclado con arsénico (ejemplo: AsH_2HgBr), el cuál causa un cambio de color en el papel indicador de blanco a amarillo marrón. A fin de superar las interferencias por ácido sulfhídrico, que deja manchas grises en el papel, se agrega un agente oxidante llamado comercialmente Oxone (Dupont) antes de la producción de arsina. Alternativamente, la arsina generada es pasada a través de una pieza de papel impregnado con acetato de plomo antes de llegar al reactivo bromuro de mercurio (Luong *et al.*, 2007).

Son varios los sensores de arsénico que se encuentran actualmente en el mercado con una reacción química de diseño similar. Las diferencias entre las pruebas se encuentran principalmente el número de reactivos químicos y el diseño del sensor.

2.6 ELECTROQUÍMICA

Electroquímica es una rama de la química que estudia la transformación entre la energía eléctrica y la energía química. Los procesos electroquímicos son reacciones redox (reducción-oxidación), donde la energía liberada por una reacción espontánea se transforma en electricidad, o la electricidad se utiliza para inducir una reacción química, a este último proceso se le conoce como electrólisis (Chang, 2002). También este concepto puede definirse como el estudio de los procesos de reacción que ocurren en la interfase conductor disolución, generados espontáneamente o por medio de una perturbación externa con el objetivo de resolver un problema de tipo químico (Wang, 2001).

En los sistemas electroquímicos se estudian procesos y factores involucrados en el transporte de carga a través de la interfase entre un conductor eléctrico (electrodo) y un conductor iónico (electrolito). Una característica importante para elegir el electrodo y electrolito adecuado es que la interfase debe tener la menor resistencia posible (Bard, 2001).

2.6.1 ELECTROLITOS

Una sustancia que se encuentra presente en una disolución en forma de iones, o al menos parcialmente disociada, se conoce como electrolito. A la disociación de moléculas neutras para formar iones cargados se le conoce como disociación electrolítica. Estos iones cargados se llaman cationes cuando su carga es positiva y aniones cuando su carga es negativa. Tales iones se mueven dentro un campo eléctrico debido a su carga, los cationes hacia el cátodo y los aniones hacia el ánodo (Koryta *et al.*, 1993).

Estas disoluciones iónicas o electrolitos, se pueden comportar como conductores eléctricos en presencia de un campo eléctrico debido a la presencia de los iones. Estos medios iónicos pueden estar formados por electrolitos verdaderos (ionóforos) o electrolitos potenciales (ionógenos). Los ionóforos son sustancias que en su estado puro están formadas por iones unidos por fuerzas electroestáticas, generalmente en una red cristalina bien definida, ejemplo especies ionizadas. Los ionógenos son aquellas sustancias que en su estado puro no se encuentran ionizadas, o presentan una ionización despreciable y necesitan interactuar con un ionóforo u otro ionógeno para generar un medio iónico.

2.6.2 FUERZA IÓNICA

La fuerza iónica es una medida de la intensidad del campo eléctrico en una solución y puede expresarse como: $\mu = \frac{1}{2} \sum c_i z_i^2$, donde z_i es la valencia del ión i . En otras palabras, se ha observado en términos generales, que al añadir una sal inerte a una solución con un compuesto poco soluble aumenta la *solubilidad* del compuesto iónico. Al añadir la sal inerte a la disolución aumenta la *fuerza iónica* de la disolución.

El incremento de la solubilidad del compuesto iónico poco soluble puede ser explicado por la formación de dos *atmósferas iónicas* debidas a los iones de la sal adicionada, cada una desarrollándose alrededor de catión y anión correspondiente. La formación de las respectivas atmósferas produce una carga neta menor que si existieran los iones aislados, lo que permite disminuir la atracción de los iones en disolución. Por lo tanto, cuanto mayor es la fuerza iónica de una disolución, mayor es la carga de la atmósfera iónica, así a su vez, cada ión con su atmósfera posee menos carga neta, y por tanto, se da menos atracción entre cualquier catión y anión particular (Harris, 1999).

El coeficiente de actividad iónica media es función de la fuerza iónica, lo mismo que otros fenómenos diversos, como las solubilidades de sustancias poco solubles. Conociendo la fuerza iónica se puede calcular el valor del coeficiente de actividad γ para cada especie iónica dada. El término coeficiente de actividad γ es utilizado por Danés N. Bjerrum para soluciones diluidas, donde los coeficientes son menores que la unidad, sin embargo cuando se tienen soluciones concentradas (electrolitos fuertes), éstos pueden ser mayores que la unidad (Wang, 2006).

2.6.3 CELDAS ELECTROQUÍMICAS

2.6.3.1 CELDAS

Para desarrollar un sistema mediante el cual sea posible realizar las mediciones de potencial, para ello es necesario combinar dos electrodos únicos para formar una celda. Los dos electrodos están conectados mediante un alambre conductor y al mismo tiempo conectado a un amperímetro (o voltímetro). El circuito se cierra conectando las dos soluciones con un puente salino. Pudiendo ser éste un tubo invertido en forma de U que contiene la solución de una sal, como cloruro de potasio, con un tapón de agar en cada extremo. Los electrones en exceso que permanecen sobre el electrodo metálico (por ejemplo zinc), cuando el Zn^{2+} penetra en la solución encontrarán a dónde ir: pueden viajar a través de un alambre conductor hasta el electrodo metálico, donde pueden consumirse para reducir el metal del electrodo anódico. Las dos soluciones deben permanecer eléctricamente

neutras y aquí es donde el puente salino entra en acción, completando el circuito eléctrico dentro de la celda. Los iones presentes en la solución, se difunden con una dirección según sea su carga, si es un anión, se puede dirigir al electrodo donde se ocupen electrones para reducir el metal en solución y los iones catiónicos se dirigirán a la solución donde se necesite oxidar el metal en solución, para permitir el flujo corriente a través del sistema, que en los conductores metálicos está formada por electrones y en la solución se lleva a cabo por migración iónica.

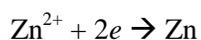
A este tipo de sistema con dos electrodos es una celda electroquímica y es un ejemplo de celda galvánica. Es decir, en este tipo de sistema libera una cantidad de energía en forma espontánea durante una reacción química convirtiéndose en energía eléctrica permitiendo realizar un trabajo. Por el contrario, una celda electroquímica en la que una reacción química es forzada a realizarse en la dirección no espontánea se llama celda electrolítica. En una celda electroquímica, al electrodo donde ocurre la oxidación se le llama ánodo y en el cual sucede la reducción se llama cátodo. En una celda galvánica el ánodo es negativo y el cátodo es positivo (Day y Underwood, 1989).

2.6.3.2 CELDAS GALVANICAS

El equilibrio redox se trata cómodamente en términos de la fuerza electromotriz de las celdas galvánicas. Una celda galvánica es aquella en donde ocurre una reacción química en forma espontánea, liberando energía eléctrica que sirve para llevar a cabo un trabajo útil. La fuerza motriz (fem) se mide en unidades de volts y se le menciona como voltaje o potencial de la celda. Un volt es la fem que se requiere para proporcionar un Joule (J) de energía a una carga eléctrica de un coulomb (C): $1 \text{ V} = 1\text{J/C}$ (Day y Underwood, *op. cit.*, 1989).

Potencial de electrodo único

Este tipo de configuración de celda, se coloca una tira de metal en contacto con una solución que contiene iones metálicos del mismo metal utilizado como electrodo. Se considera que el metal utilizado como electrodo contiene iones o electrones propios de la misma naturaleza del metal. Las actividades de los iones zinc en el metal y en la solución serán diferentes y esto provee una fuerza motriz para que el electrodo metálico pierda o gane electrones. Este tipo de celda se puede describir con la siguiente reacción si se emplea un electrodo de Zinc (Ecuación 3):



Ecuación 3. Reacción típica del Zinc en un electrodo único.

Sin embargo, en este tipo de configuraciones no es posible medir las diferencias de potencial, por lo tanto, se utilizan otros tipos de celdas electroquímicas (Gellings y Bouwmeester, 1997).

2.6.3.3 CELDA ELECTROLITICA

Las celdas electroquímicas son aquellas en donde es necesario imponer un potencial mayor al potencial de la celda para que tenga lugar la reacción electroquímica, la energía eléctrica se convierte en energía química (Figura 8).

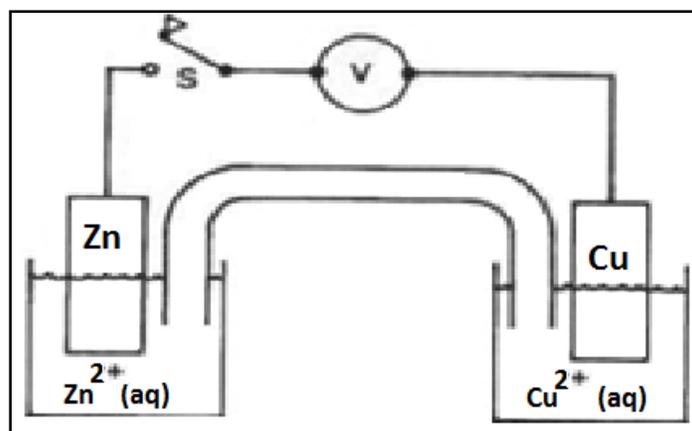


Figura 8. Esquema típico de una celda electrolítica.

Al imponer un potencial sobre el electrodo de trabajo, siendo éste diferente al potencial de equilibrio del sistema puede ocurrir la siguiente serie de procesos:

- 1.- Reacción electroquímica: $O + ne^- \rightarrow R$ (reducción).
- 2.- Adsorción del oxidante libre o algún compuesto oxidante ligante, antes de la reducción.
- 3.- Adsorción del reductor libre o algún compuesto reductor ligante, después de la reducción.
- 4.- Disociación de algún compuesto oxidante ligante, antes de la reducción.
- 5.- Formación de algún compuesto reductor ligante, después de la reducción.
- 6.- Transporte del compuesto oxidante ligante del seno de la disolución a la interfase electrodo disolución.

7.- Transporte del compuesto reductor de la interfase electrodo disolución al seno de la disolución.

2.7 ELECTRODOS

El diseño de electrodos es muy diverso, son muy comunes en los experimentos para estudiar el mecanismo y cinéticas en laboratorio. En los sistemas electroquímicos, por lo general se utilizan tres electrodos para monitorear la reacción electroquímica: 1) electrodo de trabajo, 2) electrodo de referencia y 3) auxiliar o contraelectrodo.

En términos generales, el electrodo de trabajo sirve para la caracterización de las reacciones electroquímicas de interés, donde tienen lugar las mismas. El electrodo de referencia, sirve como punto de referencia para el potencial que se aplica sobre el electrodo de trabajo. Por eso su composición y potencial deben de ser conocidos y constantes, además de estar compartimentalizado. El electrodo auxiliar, sirve para cerrar el circuito eléctrico de la celda, donde tiene lugar la reacción opuesta a la de interés.

Para proporcionar una explicación más detallada del papel que desempeñan los electrodos, se describen más a detalle: el *electrodo de trabajo* puede ser un alambre metálico de Pt ó Au por mencionar los más comunes, estos son clasificados por sus propiedades como un electrodo metálico *inerte*, es decir, que no participa en casi ninguna reacción química, el objetivo de este electrodo es solo transferir electrones de una especie presente en la solución o hacia ella. El desempeño más eficiente de un electrodo metálico se alcanza cuando se emplean electrodos fabricados con grandes superficies y en buen estado de limpieza. El siguiente electrodo importante es el de *referencia*, como se mencionó anteriormente poseen un potencial conocido y constante, entre los más comunes de este tipo de electrodo son el plata-cloruro de plata ($\text{Ag}|\text{AgCl}$) y los calomel saturados (S.C.E. por sus abreviaturas en inglés). Y por último, el electrodo *auxiliar* puede ser un material conductor como el grafito, como se mencionó anteriormente, solo cumple la función de cerrar el circuito (Harris, 1999), ver *figura 9*.

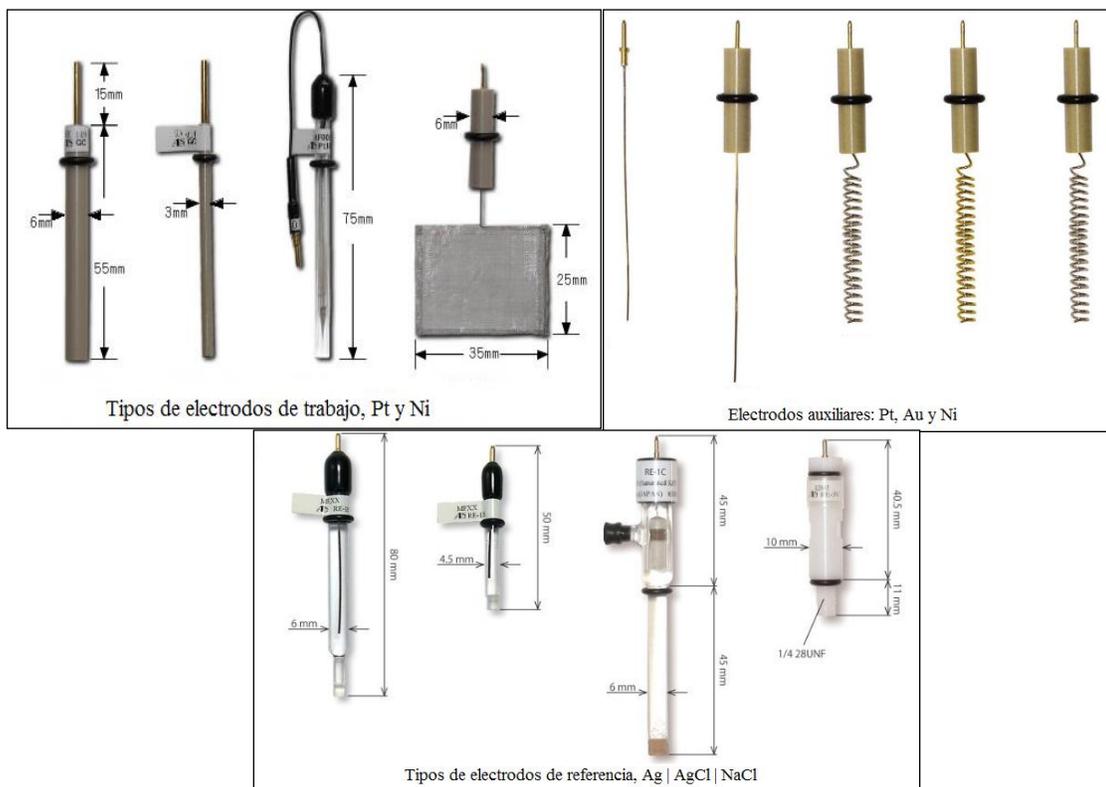


Figura 9. Tipos de electrodos empleados en las diferentes técnicas electroquímicas, de izquierda a derecha se presentan los electrodos de trabajo, auxiliares y referencia (BioLogic, Science Instruments, 2011).

2.8 PROGRAMAS DE PERTURBACIÓN

En electroquímica, es indispensable provocar una perturbación con el fin de provocar una reacción electroquímica y obtener una respuesta de la cual se puede obtener información que permita caracterizarla, esta caracterización se logra imponiendo un potencial, corriente o ambos.

En la *cronoamperometría*, se impone una diferencia de potencial constante y se registra la evolución de la corriente en función del tiempo. El transporte de masa en éstas condiciones está regido por difusión y el patrón de respuesta (curva intensidad de corriente en función del tiempo, ver *figura 10*) refleja la disminución de la concentración del analito en las cercanías del electrodo.

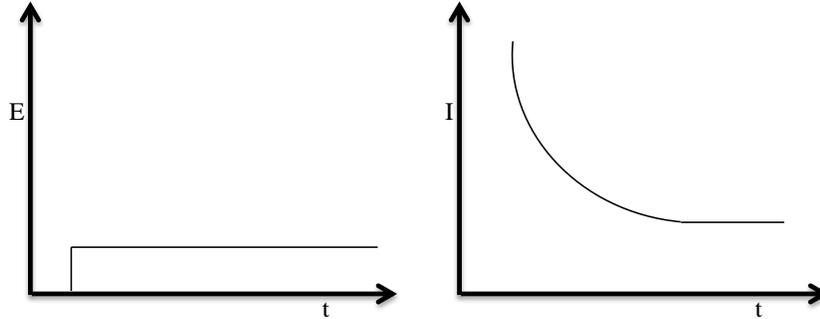


Figura 10. Programa de perturbación de la cronoamperometría (izquierda) y patrón de respuesta, cronoamperograma (derecha).

La medida de la respuesta de esta perturbación puede describirse por la ecuación de Cottrell para un electrodo de disco (Ecuación 4.4):

$$i(t) = nFAC \sqrt{\frac{D}{\pi t}} = k\sqrt{t}$$

Ec. 4.8

Dónde:

i = corriente, amperes

F = constante de Faraday, 96500 C/mol

D = diámetro del electrodo, u^2

t = tiempo, s

k = constante de proporcionalidad característica del electrodo de disco

Esta técnica se usa frecuentemente para obtener un registro de la carga Q en función del tiempo, lo cual se obtiene integrando la corriente durante la imposición del potencial. A esto se le conoce como cronocoulombimetría y se utiliza para medir la cantidad de reactivo adsorbido sobre el electrodo con la ley de Faraday (Ecuación 4.4.1).

$$Q = \int_{t=0}^t i(t) dt \therefore Q = nFm$$

Ec. 4.8.1

Donde t es el tiempo de electrolisis, n es el número de electrones intercambiados y m el número de moles de la especie adsorbida (Harvey, 2000).

2.9 DOBLE CAPA ELECTRICA

Al aplicar una diferencia de potencial entre los electrodos, éstos se polarizan propiciando la acumulación de carga en su superficie y aunado a la influencia del campo eléctrico, los iones con carga contraria son atraídos al electrodo polarizado, mientras que los iones con misma carga son repelidos. Esto da lugar a la formación de una capa de iones junto al electrodo, interfase que se comporta como un capacitor. La doble capa eléctrica se compone de diferentes partes, la primera es la capa interna (plano interno de Helmholtz), contiene iones específicamente adsorbidos (no completamente solvatados) y moléculas del disolvente, definida por la posición de los iones específicamente adsorbidos. La siguiente es la capa externa (plano externo de Helmholtz) representada por el plano imaginario que atraviesa el centro del ión solvatado en su posición más cercana a la superficie, estos iones son no específicamente adsorbidos y son atraídos a la superficie por las fuerzas coulombicas de larga distancia.

2.10 REACCIONES TIPICAS ELECTROQUÍMICAS

Los reactores electroquímicos necesariamente involucran dos reacciones anódicas y catódicas, la celda puede ser dividida por un separador iónico permeable (Figura 11).

2.10.1 Reacciones catódicas

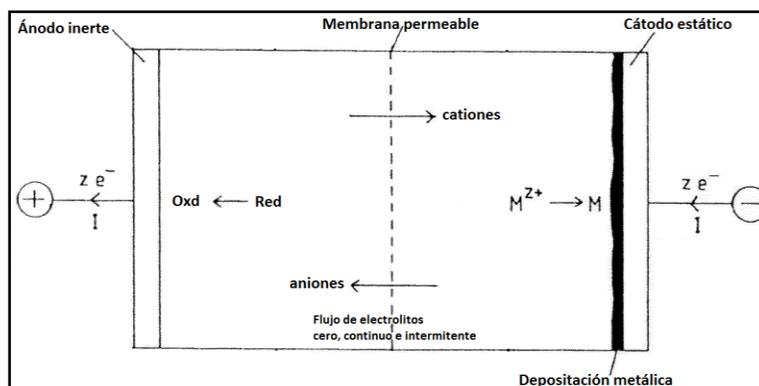
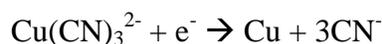
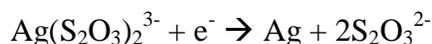
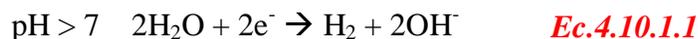


Figura 11. Representación de un reactor electrolítico para remoción de formas iónicas metálicas formando depósitos metálicos.

En múltiples casos, el ión metálico es complejo en lugar de ser un sencillo catión acuoso, como en los siguientes casos:

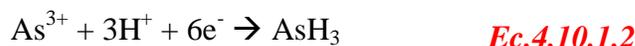


Sea cual fuera la reacción deseada puede ser acompañada por reacciones secundarias, resultando en una pérdida de la corriente del cátodo. Ejemplos típicos son las reacciones del hidrógeno:



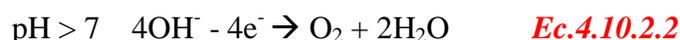
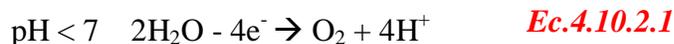
Esto puede causar problemas a la salud y de seguridad debido a posibilidad de generación de gases o mezclas de gases explosivos.

En electrolitos ácidos que contienen antimonio o arsénico, es posible la obtención de stibine nociva o arsenito, ejemplo durante la reducción de arsénico (III) en solución:



4.10.2 Reacciones anódicas

Frecuentemente, el proceso preferido anódico es la evolución del oxígeno en una superficie inerte:



Otros procesos anódicos incluyen:

1) disolución del metal en el ánodo:



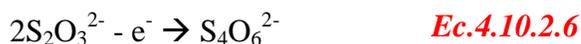
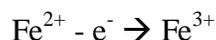
2) disolución del metal de interés vía contacto del depósito con el ánodo:



3) desarrollo de cloro tóxico en soluciones cloradas:



4) oxidación en solución de especies químicas iónicas ferrosas o de tiosulfato:



Por lo tanto, es importante seleccionar adecuadamente los materiales, las características de diseño de la celda y el control de las condiciones de reacción para evitar problemas con reacciones no deseadas (Sequeira, 1994).

2.11 ELECTRODEPOSICIÓN

La electrodeposición es un proceso electroquímico que emplea una corriente eléctrica determinada para reducir cationes en una solución acuosa que los contiene para propiciar la precipitación de estos, que suelen ser metales, sobre un objeto conductor que será el cátodo de la celda, creando un fino recubrimiento alrededor de este con el material reducido. El proceso de electrodeposición existe diversas ramas de la electroquímica como: la *galvanoplastia* (*electroplating*, en inglés), que consiste en cubrir un metal base con una capa protectora de metales como cobre, níquel, cromo, oro o plata. En galvanoplastia se emplea comúnmente diferenciales de potencial bajos pero una elevada corriente (Rodríguez, 2011).

Los procesos industriales de depósito electrolítico de metales se clasifican en tres grupos principales, cada uno de los cuales exige requisitos diferentes según sean las condiciones físicas del producto catódico. Por ejemplo, en *galvanostegia*, (el arte de recubrir, por electrolisis, un metal con una delgadísima capa de otro de mejor calidad y aspecto) se necesita un depósito de cristales finos, de gran tenacidad y adherencia, brillantes o de fácil pulimento. En el *refinado* y en la obtención electrolítica bastan depósitos de granos relativamente gruesos, ásperos pero adherentes. Estos depósitos han de ser de gran pureza y resistencia suficiente, con la finalidad de poder resistir la manipulación habitual antes de ser fundidos o moldeados para su elaboración subsiguiente. En la producción de polvos metálicos en pilas electrolíticas, se necesita poder asegurar el tamaño deseado de los granos, aunque se exige, también, nula o escasa adherencia al cátodo. Por regla general, las condiciones requeridas de tal clase de polvos son contrarias a las de galvanostegias. En algunas fases de fabricación de los polvos metálicos, los barros no coherentes, de escasa adherencia al cátodo, son favorables a la producción de un material de las características pedidas (Mantell, 1980). El refinado de metales se realiza siempre con disoluciones circulantes teniendo regulados los efectos de películas en los electrodos, regulándose la temperatura con un termorregulador y procedimiento de diseño comunes a la ingeniería. La distribución de la corriente se realiza por la forma de los ánodos, por acción mecánica o por dispositivos de posición, por electrodos múltiples y por otros procedimientos estrictamente

mecánicos. En sentido técnico la electroobtención y los polvos electrolíticos son ramas de la técnica del electrorefinado (Mantell, *op. cit.*, 1980).

Las características del metal depositado en el cátodo pueden diferir mucho según sean las condiciones del electrolito, sobre todo en lo que concierne a los iones existentes. Cuando se deposita plata en una solución de AgNO_3 , forma cristales grandes, fácilmente perceptibles. El estaño precipitado electrolíticamente de una solución de SnCl_2 formará agujas largas que crearán rápidamente un puente del ánodo al cátodo. Los depósitos de plomo en una solución de cloruro o de acetato, son muy diferentes de los producidos por un clorato o un perclorato. El níquel obtenido de un baño de sulfato puede dar depósitos duros o pueden pulimentarse, aunque no fácilmente, en tanto que de un naftalen sulfonato se obtienen depósitos brillantes que necesitan escaso o nulo pulimento.

La naturaleza del electrolito, pH de la solución, concentración de los iones metálicos, la densidad de la corriente anódica y catódica, la temperatura del electrolito, la sencillez o complejidad del ión metálico, incluyendo su ionización primaria y secundaria, así como la presencia de agentes modificadores o de adición, ejercen conjuntamente su influencia en la naturaleza del depósito obtenido.

Las estructuras cristalinas de los depósitos catódicos se clasifican según como se indica:

Grupo I. La mayoría de los núcleos o cristales iniciales siguen aumentando en el seno del depósito.

1. Cristales aislados: a) simétricos y b) aciculares.
2. Cristales contiguos: a) columnares y b) fibrosos.

Grupo II. Tan sólo una parte de los núcleos iniciales siguen creciendo.

1. Cónicos
2. Gemelos

Grupo III. No crece ningún cristal.

1. Compactos
2. Arborescentes
3. Pulverulentos

El potencial de un metal varía con su estado de división. El crecimiento de un cristal consiste, primeramente, en la formación de núcleos o minúsculos cristales nuevos, a lo que le sigue el crecimiento de los cristales existentes. Todas las condiciones que tienden a

incrementar el número de cristales y las condiciones opuestas inhiben dicho incremento. El número de núcleos se incrementa aumentando la densidad de corriente, disminuyendo la concentración de iones metálicos, sales metálicas y temperatura. El número de núcleos cristalinos se incrementaría si se añadiera a la solución cualquier cosa que aumentara la polarización del cátodo.

Las densidades de corriente aumentan y disminuyen el ión metálico efectivo (en la solución contigua al cátodo): diluyendo la solución, disminuyendo la temperatura (con lo que se reducen la convección y la difusión), añadiendo una sal con un ión común, introduciendo un agente coloidal, aumentando la viscosidad de la solución y por formación de iones complejos. Todos estos factores aumentan la diferencia de potencial catódico, el número de núcleos cristalinos y producen depósitos de grano fino.

La disociación, la migración iónica, la difusión y la convección influyen que se complete la concentración de iones metálicos, particularmente en la superficie del cátodo. El crecimiento de los cristales existentes puede resultar acelerado por la propia aceleración de estos factores y obstaculizado por su retraso. La tendencia de metales, como la plata y el plomo (depositados a partir de soluciones de nitratos), a formar cristales aislados es, en parte, debida al cambio relativamente grande de densidad de la solución, producida por el desplazamiento del metal. Los efectos de varios factores en la estructura de los depósitos, se resumen en la tabla 6.

Tabla 6. Dirección de los efectos sobre la estructura de los depósitos.

Cambio de condición operatoria	Cambio de estructura		
	Grupo		
Incremento de la concentración del metal	III→	II→	I
Incremento de la concentración del ión metálico	III→	II→	I
Solución agitada	III→	II→	I
Elevación de la temperatura	III→	II→	I
Aumento de la conductibilidad de la solución	III→	II→	I
Adición de coloides	I →	II→	III
Incremento de la viscosidad	I→	II→	III
Incremento de la densidad de corriente	I→	II→	III

La disminución de la concentración de iones del metal hace disminuir también el tamaño de los cristales. A bajas temperaturas se producen depósitos de grano fino, brillantes o duros, al paso que el aumento de temperatura origina depósitos gruesos o blandos. Los efectos del aumento de la densidad de corriente y de la temperatura son de sentidos opuestos. Es posible, por lo tanto, obtener depósitos de grano fino en disoluciones calientes y adoptando densidades de corrientes crecidas, así como en soluciones frías con densidades de corriente bajas. La adición de coloides, como no sea en muy pequeñas cantidades, el aumento de la

viscosidad y los aumentos de la densidad de corriente, favorecen la formación de cristales compactos o de carácter arborescente, o la obtención de precipitaciones electrolíticas pulverulentas.

2.12 FACTORES QUE INTERVIENEN EN EL PROCESO DE ELECTRODEPOSICIÓN

2.12.1 INFLUENCIA DE LA TEMPERATURA

Los aumentos de temperatura hacen crecer ordinariamente la conductividad del electrolito, así como las velocidades de difusión, la disolución química del ánodo y la redisolución del cátodo. El efecto total es un descenso de la polarización y una caída de tensión de la pila. El aumento de temperatura estimula el crecimiento de los cristales más que la formación de nuevos núcleos. El descenso de la resistividad del electrolito al subir la temperatura, da por resultado un descenso de la concentración de corriente en los puntos salientes del cátodo, de modo que sus irregularidades se desarrollan con menor rapidez que a temperaturas bajas. Cuando la polarización varía en razón directa de la densidad de corriente como el aumento de temperatura reduce esta polarización, puede resultar favorecida la formación de nódulos por el empleo de temperaturas más altas, toda vez que puede adoptarse una densidad de corriente más elevada para el mismo valor de polarización. El desprendimiento de hidrógeno y de la precipitación de sales contaminadoras. Ambos factores afectan en forma nociva a la naturaleza del depósito.

2.12.2 DENSIDAD DE CORRIENTE

El aumento de la densidad de corriente de la pila (aumento de la intensidad de corriente por unidad de superficie del electrodo), eleva su capacidad de producción y disminuye el capital invertido en las instalaciones, el espacio ocupado por unidad de producción y los intereses devengados por el capital circulante. Si se continúa aumentando la densidad de corriente, aumentan la tensión de la pila y las pérdidas por contacto, al paso que disminuye el rendimiento energético. En casi todas las operaciones galvanostégicas, la densidad de corriente tiene un límite determinado, por cuanto el factor decisivo es la naturaleza física del depósito obtenido.

Por cada proceso dado, la densidad de corriente óptima resulta de la discriminación de muchos factores, tales como: costo del fluido, gastos de fabricación, valor del material obtenido, consumo de energía por unidad de producto obtenido. Cuando se trata de materiales tan valiosos, como el oro, sometido a electro-refinación, se emplean grandes

densidades de corriente, aunque den menor rendimiento para acelerar el proceso y disminuir los intereses que cargan la explotación.

2.12.3 CONDUCTIVIDAD

A muchos baños se agregan sales, ácidos o bases para que disminuya la resistencia del electrolito. Con ello disminuye la caída de la tensión en el propio electrolito para la misma densidad de corriente. Pero es imposible variar la conductividad de una solución, sin alterar algunas de sus otras propiedades, como la concentración de iones del metal. La adición de H_2SO_4 a una solución de CuSO_4 aumenta la conductividad, pero el efecto del ión común reduce la concentración de Cu^{+2} . Como el aumento de conductividad producido por el H_2SO_4 es mucho mayor que el descenso de concentración de iones del metal, se admite que el mejor resultado es debido a la menor resistencia.

2.12.4 CONCENTRACIÓN DE IONES DEL METAL

La concentración de iones del metal, en un electrolito, queda afectada por la concentración molar de las sales, por su grado de ionización (que a su vez dependerá de dicha concentración molar), por la temperatura, por la presencia o ausencia de iones comunes, o de elementos constitutivos del baño que puedan originar iones complejos (los cuales por su parte, originan iones de metal por procesos no primarios, sino secundarios). La adición de iones comunes produce sólo un cambio relativamente ligero en las concentraciones del metal, sobre todo en las soluciones concentradas, como consecuencia de la limitada solubilidad de las sales que puedan añadirse. La formación de iones estables complejos reduce notablemente la concentración de iones del metal. Las concentraciones molares muy bajas suministran depósitos pulvulentos, incluso con pequeños valores de la densidad de corriente.

Entre los iones complejos, los cianuros dobles resultan particularmente adecuados para el recubrimiento con metales como la plata, el cobre, cadmio, zinc y bronce. La concentración de iones del metal es baja, como consecuencia de la ionización secundaria, en tanto que los iones primarios sirven de depósito que suministra una cantidad pequeña, pero continua, de material disponible para el crecimiento de cristales.

2.12.5 pH

El pH de un electrolito que precipita en un metal, influye notablemente en la naturaleza y aspecto del depósito, así como en el rendimiento de corriente. En algunos procesos industriales como el del níquel, se añaden amortiguadores, como el ácido bórico, para mantener el pH al nivel deseado. Para el níquelado se requieren condiciones operatorias diferentes, según que el proceso haya de llevarse a cabo en las inmediaciones del punto neutro a un pH bajo con acidez relativamente elevada. Tratándose de deposición de hierro, la acidez del baño puede ser tal que la disolución química del depósito se produzca a una velocidad mayor que la de deposición electrolítica. De un modo bastante parecido, el pH del baño puede ser tan elevado, tan alcalino, que existan condiciones de disolución semejantes en condiciones operatorias muy deficientes. En los procesos de obtención electrolítica, a medida que el electrolito va siendo agotado de metal, aumenta el pH; de modo que el depósito se produce para un amplio margen de condiciones. La disminución del pH, esto es, el aumento de acidez, influye favorablemente en la conductividad y aumenta la polarización del depósito. Con ello, queda evitada la precipitación de sales básicas, pero se favorece el desprendimiento de hidrógeno.

2.12.6 AGENTES ADITIVOS

Para mejorar la calidad del depósito, se han añadido gran variedad de sustancias coloidales o reductibles. Algunos investigadores señalan que el tamaño del cristal disminuye cuando en la superficie del cátodo existen sustancias que son adsorbidas por el metal depositado. Se han utilizado una gran variedad de productos químicos orgánicos, de elevado peso molecular, que dan depósitos más lisos y de grano más fino en determinados casos. Las sustancias que aumentan el peso del depósito catódico, esto es, que son adsorbidas, tienden a reducir el tamaño de los cristales, al paso que las sustancias que no varían el tamaño de los cristales no son causa de aumento alguno en el peso del depósito, para una misma cantidad de corriente. La adición de iones metálicos influye en la naturaleza de los depósitos. A menudo se consideran como abrillantadores, ejemplos de los cuales son la adición de sales de níquel, de cobalto, de cobre, a electrolitos de cadmio. En el refinado del plomo y del cobre, es frecuente usar agentes de adición como la cola, así como el empleo de azúcares reductibles en los procesos de cadmiado y estañado.

2.12.7 DISOLUCIÓN ANÓDICA DEL METAL

La disolución anódica de un metal en un electrolito de sus propios iones, tiene lugar en forma casi reversible al aparecer cierta polarización de concentración en las películas adyacentes al ánodo. Cuando el electrolito es tal que el ión del metal existe en forma compleja aparece una ligera polarización incluso con densidades de corrientes bajas. El valor de esta polarización varía según la naturaleza del metal. La formación de películas anódicas y el comienzo de la pasividad son factores que aumentan esta polarización, necesaria para que prosiga la disolución anódica. En operaciones industriales, se añaden sustancias llamadas *agentes de corrosión anódica* (si no se hallan ya presentes). Los cloruros son eficaces en este sentido, empleándose en el refinado del níquel y en las operaciones de níquelado, para contrarrestar la tendencia del metal a la pasividad. Antiguamente, los ánodos de níquel para los trabajos de electro-recubrimiento contenían una cantidad apreciable de carbono, es decir, no eran puros. Más tarde se recurrió al efecto despolarizador de pequeñas cantidades de azufre, para mejorar la preparación de los ánodos de níquel. En la industria, rara vez se emplean metales puros como ánodos, en operaciones de refinado, la composición del ánodo es sumamente compleja.

Los metales del grupo del hierro tienden a despolarizar la descarga de iones hidroxilo. A potenciales inferiores a los requeridos para el desprendimiento de oxígeno, pueden formarse las llamadas aleaciones de oxígeno, retardándose la disolución anódica del metal. Ésta puede continuar hasta alcanzarse potenciales a los cuales cesa la disolución del metal, produciéndose el desprendimiento del oxígeno. El ánodo es entonces insoluble y pasivo. El caso de los llamados ánodos insolubles, el material anódico puede actuar de catalizador en la reacción del desprendimiento del oxígeno, con la disminución consiguiente de disolución anódica del material. Los metales nobles, como el oro, se disuelven anódicamente tan sólo entre límites muy restringidos, mientras que el platino y los metales afines actúan casi siempre como ánodos prácticamente insolubles. Los tratamientos mecánicos y térmicos que, anteriormente, haya sufrido el metal que se emplea como ánodo, suelen tener gran importancia. Operaciones tales como el laminado, el batido o forjado, la soldadura, el estirado (trefilado), así como las deformaciones o el tratamiento térmico, hacen aumentar las zonas sometidas a esfuerzo. Los metales sometidos a un estado de fatiga o tensión tendrán valores del potencial electrolítico más negativos que los normales para dicho metal. Con todo, las diferencias acostumbran ser pequeñas. Los metales que se emplean como ánodos en ningún caso están libres de diferencias locales de estructura; a menudo mostraran pequeñas diferencias del potencial electrolítico en diversos puntos de su superficie. Las partes del ánodo más bajas de potencial, serán las primeras en disolverse. A menudo se desprenden partículas insolubles, que no llegan a disolverse las cuales constituyen un barro en el fondo del tanque, o permanecen en suspensión en el baño. Por regla general, el metal o compuesto más negativo de la superficie del ánodo se disolverá primero. Cuando se ha consumido esta capa y el electrolito no tiene acceso a los

estratos inferiores a causa de estar recubiertos por otros componentes, el compuesto o metal que entonces sea más negativo se disolverá, a un potencial de electrodo correspondiente al nuevo proceso. El material más negativo puede separarse de la proximidad de metales o de compuestos más positivos, disgregándose de modo tal que se desprenderán del cuerpo del ánodo, cayendo al fondo del tanque para constituir parte del barro anódico.

En el refinado electrolítico de metales, se adoptan densidades de corriente elevadas, por lo cual los potenciales anódicos son mayores que el valor de equilibrio. En estas condiciones pueden disolverse elementos integrantes que, por lo común, son insolubles. El electrodo puede quedar recubierto por estratos adherentes, que le dificulten o impidan disolverse, e influyan en la polarización hasta el extremo de aumentar estos valores y pasar a la solución el propio recubrimiento del electrodo. Sin embargo, si estas materias o barros se desprenden por sí mismas y caen del ánodo no llegan a ocurrir las perturbaciones reseñadas. Los ánodos en bruto, que contienen un pequeño porcentaje de impurezas, que a su vez no se componen de uno solo sino de varios metales, favorecen el rendimiento del refinado electrolítico. Las aleaciones complejas, integradas por disoluciones sólidas de muchos elementos, se disuelven más lentamente que las formas binarias o terciarias sencillas.

2.12.8 FORMACIÓN DE LA PELÍCULA ANÓDICA

Si los iones del metal pasan a un electrolito que contengan aniones que se precipiten para formar sustancias insolubles o ligeramente solubles, se pueden formar en el ánodo películas o recubrimientos. Sin embargo, si el electrolito contiene elementos que disuelvan los materiales que ordinariamente sean insolubles, continuará la disolución del ánodo. En un electrolito de un cloruro, un ánodo de plomo tiende a recubrirse con cloruro de plomo insoluble, pero si el electrolito contiene una cantidad suficiente de cloruro sódico, en el cual es soluble el cloruro de plomo, la disolución del ánodo proseguirá. Por otra parte, en el caso de las aleaciones de plata y plomo propuestas para la electrolisis del cloro, constituidas por 61 % de plata y 39 % de plomo (ambas proporciones en peso), la insolubilidad del ánodo es función de la película (insoluble y en extremo adherente) de peróxido de plata y cloruro de plomo. La formación de tales películas en ánodos de aluminio es la base de la *anodización*, que produce recubrimientos anticorrosivos sobre el aluminio y sus aleaciones.

La disolución anódica del metal es modificada por la formación de películas, como consecuencia de la resistencia eléctrica, de la porosidad y de las condiciones físicas de la película. Los recubrimientos disminuyen el área de la superficie eficaz del electrodo y aumentan el valor de la densidad de corriente en la superficie restante. Esto, a su vez, determina efectos de polarización e inicia nuevos procesos electrolíticos. Si la película es de gran resistencia y poca porosidad, cesará la disolución del ión metálico. Sin embargo, si

el recubrimiento tiene poca resistencia y mucha porosidad, los aniones escapan a través de la película, descargándose en la superficie de ésta.

2.12.9 PASIVIDAD

La pasividad del metal anódico puede ser dificultada, o reemplazada, por una descarga de aniones sin formación perceptible de película. Los metales del grupo del hierro y el cromo requieren una fuerte polarización para la disolución anódica y fácilmente se vuelven pasivos. El metal se comportará entonces como si se volviera insoluble o se ennobleciera, actuando como el platino o el oro. Los potenciales reversibles de estos metales resultan bastante próximos a los necesarios para el desprendimiento del oxígeno. El estaño se hace pasivo en las soluciones alcalinas. Se ha observado que esa propiedad de pasividad se puede desaparecer mediante la aplicación, al ánodo, de un proceso de abrasión mecánica. También se observó que la densidad de corriente, para cuyo valor adquieren pasividad los electrodos, es influida por los aniones del electrolito. Los haluros son agentes de corrosión anódica en los procesos industriales y tienden a impedir la pasividad; en cambio, los agentes oxidantes pueden producirla.

2.13 ESTRUCTURA DE LOS DEPÓSITOS

Examinados con rayos X, todos los metales depositados electrolíticamente presentan estructura cristalina. Parece que la diversidad de propiedades físicas y de aspecto es causada por diferencias de tamaño y forma de los cristales. Las características de los recubrimientos son afectadas por varios factores tales como densidad de corriente, la concentración y agitación de la solución, su temperatura, su conductividad, la concentración de iones metálicos y de iones hidrógeno, el empleo de agentes de adición, la estructura del metal básico y el poder de penetración de la disolución. Este término se refiere a la mejora de la razón de la distribución del metal sobre el objeto que se recubre, frente a la razón de la distribución de la corriente primaria sobre un cátodo. Para una disolución, el poder de penetración es una medida de su capacidad de depositar metales uniformemente sobre un cátodo de forma irregular. La mayoría de las sales conductoras y de las sustancias que aumentan la polarización del cátodo tienen a mejorar el poder de penetración.

Frecuentemente, es posible, con objetos de forma irregular, configurar el ánodo de manera que la distribución de corriente en el cátodo sea más uniforme. Cuando no sea posible, habrá que mejorar el poder de penetración del baño. Las variables de las que depende el poder de penetración son la polarización, la conductividad y el rendimiento del cátodo. El

poder de penetración de los baños electrolíticos para recubrimientos, debe medirse empíricamente.

El poder de penetración se mide cualitativamente a partir de la deposición en huecos de distintas profundidades practicados en cátodos, o bien en formas dobladas en ángulo recto y que penden verticalmente con la sección doblada apuntando al ánodo.

Cuando las irregularidades del cátodo son de carácter de grietas dejadas por la pulverización, pulido y preparación de la superficie, incluso las disoluciones de poder de penetración pobre darán distribución uniforme. A esta característica se le da el nombre de poder de micropenetración y se valora por medidas de la rugosidad relativa de superficie. Las pequeñas impurezas de la disolución, tales como la sílice, suelen producir efectos importantes. Los baños galvanostégicos se hacen trabajar dentro de los límites definidos de la densidad de corriente, más allá de los cuales los depósitos obtenidos son de calidad deficiente. Los baños de baja concentración iónica del metal, son generalmente empleados para obtener depósitos de grano fino, llamados *amorfos*. Esta baja concentración iónica no es producida por diluciones diluidas, sino por el uso de sales de poca ionización o bien de sales cuya ionización decrece al añadir otra sal con un ión común (o mediante el empleo de compuestos que produzcan el ión metálico, no por ionización primaria, sino secundaria, o bien por reducción por los productos catódicos). Constituyen ejemplos el uso de sales dobles, como el $\text{SO}_4\text{NiSO}_4(\text{NH}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$; de compuestos complejos, como los cianuros dobles y en el caso específico del cromo, el ácido crómico. Por regla general, los potenciales de depósito son más bajos que el de descomposición del agua, pero, en el caso del cromo, o de aleaciones como el latón, el potencial de depósito es superior al de disociación del agua desprendiéndose hidrógeno en el cátodo.

Para el depósito del cromo es indispensable este requisito, consumiéndose cerca del 70% de la corriente en el desprendimiento del hidrógeno. Los rendimientos de la corriente del baño son generalmente superiores al 90 %.

2.14 ANTECEDENTES

2.14.1 TECNOLOGÍAS DE RECUPERACIÓN DE METALES

Los procesos de recuperación de metales se practican con el objetivo de extraer un compuesto de interés, que puede ser posible para reutilización en diversos procesos, por ejemplo, en la fabricación de dispositivos semiconductores, transistores en la industria de la electrónica (Itakura *et al.*, 2007), en la elaboración de preservadores de madera (como arsenato cromado de cobre, CCA y arsenato amoniacal de cobre y zinc, ACZA) (Leist *et al.*, 2000). En la fabricación de láser, de vidrio, pigmentos, textiles, papeles, adhesivos de metal, conservadores de alimentos, municiones, procesos de bronceado, plaguicidas y productos farmacéuticos, cerámica, curtiduría (Armienta *et al.*, 1997).

Dentro de la industria electrónica existen diferentes alternativas de tratamiento de los residuos para la recuperación de metales como procesos: 1) pirometalúrgico, 2) hidrometalúrgico y 3) recuperación por biometalurgia. El proceso pirometalúrgico, la incineración, fundición en horno, sinterización, reacciones de fusión en fase gaseosa a altas temperaturas, se han convertido en las últimas dos décadas como el método tradicional para la recuperación de metales no ferrosos y preciosos extraídos de los desechos electrónicos. En el proceso, primero se trituran los residuos, se pasan a un horno para retirar los plásticos y los óxidos refractarios forman una fase denominada escoria junto con óxidos metálicos.

El proceso hidrometalúrgico consta de una serie de lavados ácidos o cáusticos donde se lixivia el material sólido. Las soluciones se someten a procedimientos de separación y purificación como precipitación de impurezas, extracción con solventes, adsorción e intercambio iónico para concentrar el metal de interés. Posteriormente las soluciones son tratadas por electroquímica, reducción química o cristalización del metal a recuperar (Cui y Zhang, 2008). Y por último la recuperación de metales por biotecnología ha crecido de una forma acelerada en los últimos veinte años, debido al interés mostrado por parte de las empresas internacionales. A consecuencia de este incremento en el interés industrial y a la par de la compresión de procesos bioquímicos implicados en el tratamiento de metales, ya que se conoce que todos los microorganismos emplean diversas especies de metales para desarrollar sus funciones específicas estructurales o enzimáticas. Desarrollándose dos áreas de la biometalurgia enfocadas a la recuperación de metales, la biolixiviación y la biosorción (Morin *et al.*, 2006).

La biolixiviación se ha aplicado con éxito en la recuperación de metales sulfurados, estos son los minerales de los cuales se obtienen la mayor parte de los metales preciosos con el uso de reacciones de microorganismos como bacterias. La extracción por biolixiviación de Co, Mo, Ni, Pb y Zn ha sido viable empleando minerales sulfurosos.

El proceso de biosorción es una interacción pasiva físico-química entre la carga superficial de los grupos de microorganismos y los iones en solución. Son diversos los tipos de microorganismos que son capaces de acumular metales pesados y preciosos, entre ellos algas, bacterias, levaduras y hongos. El proceso de biosorción ofrece ventajas económicas en la operación comparados con los métodos convencionales, menor volumen de productos químicos y una alta eficiencia de desintoxicación de los efluentes (Pethkar y Paknikar, 1998; Figueira *et al.*, 2000; Mack *et al.*, 2007).

Recuperación de zinc y manganeso (Zn y Mn)

Son bastantes las investigaciones realizadas desde hace treinta años en la recuperación de zinc (Zn) y manganeso (Mn), debido a que se ha incrementado el uso de baterías alcalinas y de zinc-carbono, debido a su versatilidad, bajos costos y alto requerimiento de la industria electrónica. Este tipo de baterías son ampliamente utilizadas en aparatos electrónicos como radios, relojes, controles remotos, calculadoras, cámaras, juguetes y en una infinidad de objetos electrónicos, además que contienen metales como mercurio, zinc, manganeso y entre otros (Sayiljan *et al.*, 2009).

El incremento en el desarrollo de tecnologías de recuperación de zinc y manganeso ha sido consecuencia al incremento en los problemas ambientales asociados con los metales que contienen este tipo de baterías, que son considerados residuos peligrosos. Los costos de la disposición segura de estos tipos de residuos son muy elevados, es por eso que se han desarrollado tecnologías de recuperación de estos metales, ya sea para el reúso de esta materia prima como también para la protección ambiental. Después de aplicar un proceso de clasificación física a los residuos de la baterías se les puede aplicar dos procesos: 1) pirometalúrgico que consiste principalmente en la volatilización selectiva de metales seguido de un proceso de condensación y 2) hidrometalúrgico que consiste en un pretratamiento, lixiviación y la separación del metal, se prefiere este último proceso, debido a los bajos costos, nula producción de contaminantes atmosféricos y óptimo control ambiental (Salgado *et al.*, 2003). También es posible mediante electrodeposición con electrodos de acero e hidrometalurgia recuperar zinc de residuos de soldadura, tal y como lo implemento Barakat (1999), alcanzando recuperar 64.5% de Zn.

Remoción y recuperación de antimonio (Sb)

El antimonio (Sb) es un metal tóxico, que ha sido ampliamente utilizado en la derivación de aleaciones, rejillas de baterías, equipos de transmisión de energía, municiones, láminas y tubos. También es utilizado en la fabricación de semiconductores. La presencia de este metal en el ambiente es un riesgo para todas formas de vida, debido a su alta toxicidad. Aunque se conoce muy poco sobre la especiación de este metal en el ambiente acuático, se

conoce que la forma química más predominante es la iónica pentavalente oxoanión ($\text{Sb}(\text{OH})_6^-$) (Fiella *et al.*, 2007).

Los numerosos métodos de remoción de antimonio se basan en diferentes tecnologías como reducción, precipitación, extracción con solvente, intercambio iónico y adsorción. Uno de los métodos más utilizados para remover este metaloide es mediante precipitación aunque tiene una desventaja que es la producción de lodos tóxicos. Extracción por solventes también es una técnica ampliamente utilizada, aunque a veces no es muy fácil regenerar los reactivos utilizados en la extracción. Biswas *et al.* (2009), desarrollaron un gel adsorbente a base de pectina modificada con zirconio (Zr), extraída de cáscaras de naranja con el objetivo de remover iones de antimonio aun con la presencia de iones diferentes a los antimonio. Nishiyama *et al.* (2003), han logrado recuperar antimonio empleando una sistema de recuperación mediante membranas porosas conteniendo iminodietanol como grupo formador de quelantes, obtuvieron una isoterma lineal a concentraciones bajas (10 mg/L de Sb) de antimonio a pH 4.0, recuperando de la adsorción más de 15 mg de Sb/g de efluente tratado. También se ha logrado de otras maneras recuperar antimonio, como lo realizaron Madkour y Salem (1996), tratando un mineral natural extraído de área en Egipto rica en depósitos de antimonio, trataron un mineral llamado stibnite que contiene alrededor del 65% de Sb en peso mediante un proceso electroquímico, alcanzando recuperar de este mineral más del 99% de pureza de antimonio. De la misma manera Ubaldini *et al.* (2000), lograron recuperar antimonio mediante electrodeposición empleando cátodos de acero, para de esta manera separar el antimonio de minerales ricos en oro. Recuperando aproximadamente un 70% de antimonio.

Recuperación de Plomo (Pb)

También se han empleado técnicas de recuperación de plomo (Pb) extraído de un compuesto denominado zirconio (PbZrO_3), por ejemplo Kamiya *et al.* (2006), utilizaron un tratamiento de molienda húmeda en solución acuosa de ácido sulfúrico como método para extraer plomo y dar tratamiento a residuos considerados como peligrosos, se logró separar plomo en forma sólida como PbSO_4 , la pureza del plomo fue de 98.6 al 98.8%. Con el mismo objetivo de recuperar plomo, Kaminari *et al.* (2007), lograron recuperar plomo con una eficiencia del 75.8%, 89.9% de cobre mineral y 30.3% de níquel empleando un equipo electroquímico. También Barakat (1999), recupero plomo de escoria de soldadura mediante la aplicación de un proceso de hidrometalúrgico, obteniendo de plomo recuperado un 99.6%.

Recuperación de Plata (Ag), Cobalto (Co), Níquel (Ni) y Cobre (Cu)

Otros metales de interés que han sido objeto de estudio para desarrollar sistemas de recuperación como son la plata, cobalto, níquel y cobre. Así Fourcade *et al.* (2003), desarrollaron un método electroquímico para recuperar plata iodada de matrices desechadas como residuos sólidos de industrias como la fotográfica. La recuperación de la plata se realizó mediante el tratamiento en reactor electroquímico empleando electrodos de platino. Además otros investigadores como Jebbink *et al.* (2006) y Wang (2006), desarrollaron un método electroquímico de recuperación de cobalto a nivel industrial a partir de residuos secundarios en la refinería de níquel Thompson Inc., recuperando aproximadamente 2,250 toneladas de cobalto con una pureza cercana del 98.9%, mediante un tren de tratamiento electroquímico, precipitación, lixiviación y precipitación con un agente oxidante.

Otra tecnología aplicada con el objetivo de recuperar metales como níquel, zinc y cobre es la desarrollada Rossini y Bernardes (2006), proceso de recuperación denominado pirometalúrgico e hidrometalúrgico, el cual es aplicado a lodos galvánicos con la finalidad de concentrar metales como níquel, zinc y cobre, estos investigadores alcanzaron a eficiencias de recuperación de 43%, 60% y 50% respectivamente.

Oztekin y Yazicigil (2006), desarrollaron un proceso experimental de recuperación de metales empleando una membrana comercial de intercambio catiónico, para electrodepositar metales empleando electrodos de acero sumergidos en soluciones complejas que contienen agentes quelantes, como el ácido etilendiaminotetraacético (EDTA), ácido nitrilotriacético (NTA) y citrato. Las eficiencias alcanzadas fueron del 90% de cobre. Ya que otros estudios como los empleados por Chen y Lim (2005), confirman que los agentes como el EDTA reducen la recuperación del cobre.

2.15 RECUPERACIÓN DE ARSÉNICO

Las principales técnicas empleadas en la recuperación de arsénico en forma de precipitados en agua son: 1) Electrolisis (Smirnov *et al.*, 2005) y 2) Tratamiento mineralizador hidrotérmico (Itakura *et al.*, 2005; Itakura *et al.*, 2006; Itakura *et al.*, 2007a; Itakura *et al.*, 2007b).

Diversos investigadores como Smirnov *et al.* (2005), proponen la técnica complementaria de sublimación al vacío para incrementar el grado de pureza de los sólidos de arsénico precipitados por electrolisis. Por ejemplo, investigaciones realizadas por Smirnov *op.cit.*, lograron obtener arsénico con alto grado de pureza mediante electrolisis de trimetilarsenito o trietilarsenito en solución acuosa de sodio o hidróxido de potasio, a temperatura ambiente, el arsénico recuperado fue de 92% con cátodos de níquel y de 70-75% en cátodos de acero inoxidable. A escala comercial, el arsénico de alta pureza es preparado a partir de

tricloruro de arsénico (AsCl_3), este compuesto es líquido a temperatura ambiente, con relativamente bajo punto de ebullición, por eso es posible purificarlo de impurezas por destilación, adsorción y otros procesos.

Otra técnica probada para la recuperación de arsénico es la realizada por Itakura *et al.* (2006, 2007a, 2007b), donde emplearon el tratamiento mineralizador hidrotérmico para recuperar antimonio y boro en forma mineral; alcanzando eficiencias de recuperación del 90% partiendo de soluciones sintéticas de 500 mg/L. Este proceso de recuperación se aplicó a soluciones sintéticas de arsénico preparadas con 1 a 2000 mg/L de iones arsenitos (AsO_3^{-3}) disolviendo As_2O_3 en una solución de 0.5 M de NaOH. Después se sometió al tratamiento térmico a temperatura de 150°C con y sin agua oxigenada H_2O_2 . Obteniendo un precipitado mineral del tipo similar Johnbaumite ($\text{Ca}_5(\text{AsO}_4)_3(\text{OH})$). Reduciendo el contenido inicial de arsénico a 0.02 mg/L, empleando agua oxigenada, alcanzando una concentración de arsénico por debajo de los límites de Efluentes Estándars Nacionales de Japón (0.1 mg/L). Demostrando que el tratamiento hidrotérmico mineralizador es efectivo como método de recuperación de arsenito como precipitado.

Finalmente Brusciotti y Duby (2008), realizaron recuperaciones de arsénico mediante electrodeposición (reducción) de arsénico en ensayos realizados con soluciones sintéticas de trióxido de arsénico (As_2O_3) como As (III) y arsenato de sodio ($\text{Na}_2\text{HAsSO}_4$) como As (V). Para esta investigación se utilizó microelectrodos de platino (Pt), cobre (Cu) y hierro (Fe). Se demostró que el arsénico en solución puede ser exitosamente removido por reducción, empleando electrodos de Fe, Pt y Cu. Sin embargo, el proceso de electrodeposición de arsénico en agua genera gas arsina, gas indeseable en el proceso debido a sus propiedades tóxicas (Tabla 7).

Tabla 7. Materiales y voltajes aplicados en la electrodeposición de arsénico elemental realizado por Brusciotti y Duby (2008).

Material del electrodo	V aplicado	$\mu\text{g}/\text{cm}^2$ As^0 elemental	$\mu\text{g}/\text{cm}^2$ (Arsina)
Pt	-0.728	300	10
	-0.85	100	800
Cu	-0.6	60	0
	-0.65	80	2
Fe	-0.56	720	5

La generación de gas arsina se puede explicar con las reacciones electrolíticas de reducción de As(III) propuestas por Choong *et al.* (2007), como se muestra en la tabla 8.

Tabla 8. Reacciones electrolíticas del arsénico en solución.

Cátodo	Ánodo
$2\text{H}^+ + 2\text{e}^- \longrightarrow \text{H}_2$	$\text{H}_2\text{O} - 2\text{e}^- \longrightarrow 1/2 \text{O}_2 + 2\text{H}^+$
$\text{As(III)} + 3\text{e}^- \longrightarrow \text{As(0)}$	
$\text{As(0)} + 3\text{e}^- + 3\text{H}^+ \longrightarrow \text{AsH}_3$	

3. METODOLOGÍA

La evaluación del proceso de electrodeposición de las aguas de rechazo de los procesos de desionización capacitivo y ósmosis inversa se desarrolló de acuerdo a la metodología representada en la figura 12. Para realizar la determinación del arsénico en solución se desarrolló una nueva técnica electroquímica de análisis de arsénico. Posteriormente se desarrollaron ensayos para la evaluación de la remoción de arsénico en solución mediante el proceso de electrodeposición con altas concentraciones de arsénico en agua sintética. Una vez conocido el proceso de electrodeposición, se utilizaran aguas de pozo naturales de la zona serrana del poblado de Huatla, Morelos y de la Comarca Lagunera, Coahuila. Estas aguas se procesaron mediante los procesos de deionización capacitiva y ósmosis inversa, para obtener las aguas de rechazo y evaluar el proceso de electrodeposición en diferentes condiciones de concentración de arsénico, densidad de corriente y pH. La recuperación de As se comprobó con el análisis elemental de la naturaleza del depósito obtenido.

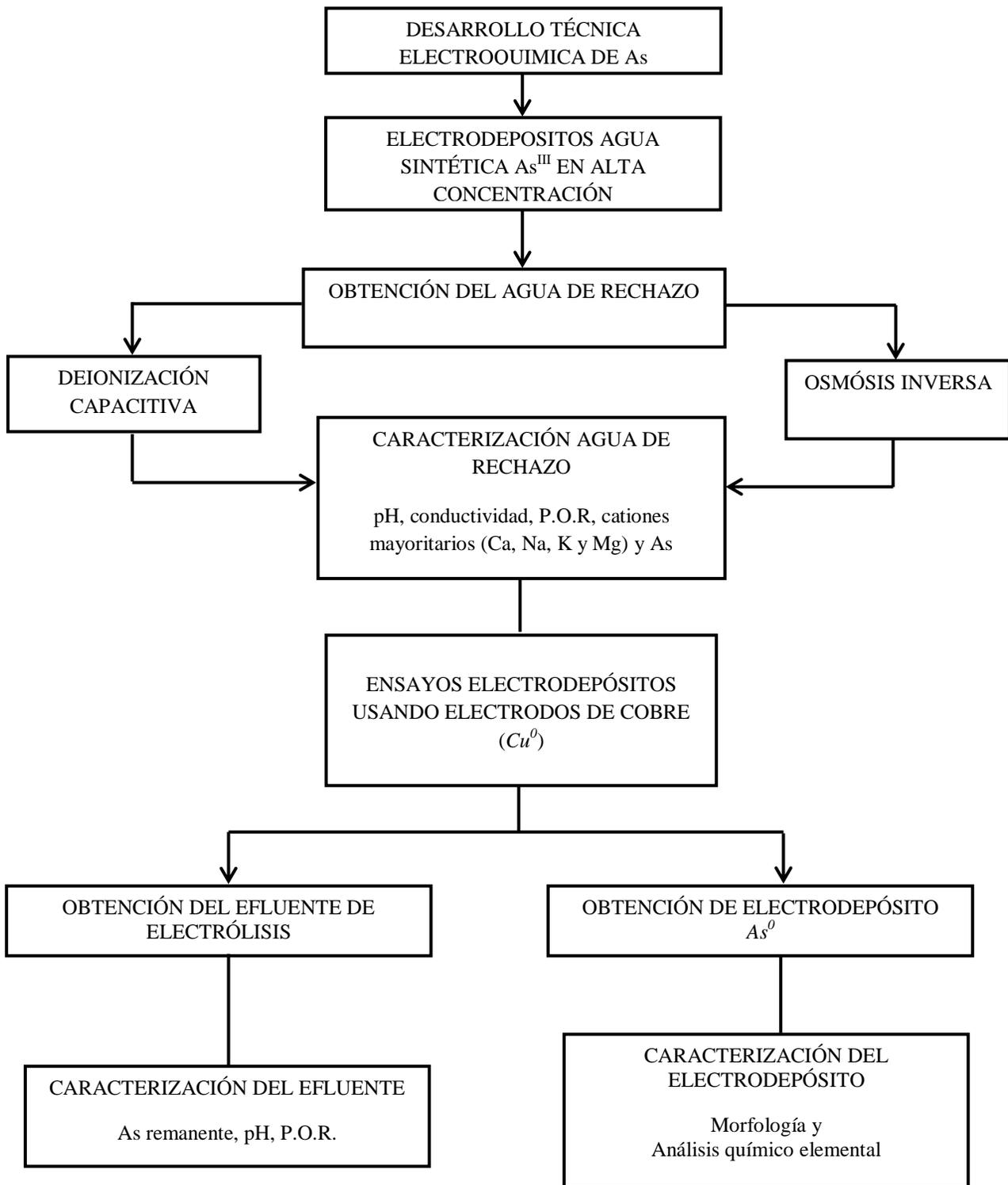


Figura 12. Esquema general de la metodología de recuperación de arsénico.

3.1 TIPOS DE AGUA

Las aguas utilizadas en el presente trabajo fueron de tres tipos: 1) agua sintética, 2) agua natural y 3) agua de rechazo generada por los procesos de desionización capacitiva y ósmosis inversa.

3.1.1 AGUA SINTÉTICA

El agua sintética se preparó con arsenito de sodio (NaAsO_2) grado analítico Marca sigma, CAS 7784-46-5, en tres concentraciones de arsénico 1, 3 y 5 mg As/L enriquecida con iones sulfato, fosfato, nitrato, cloruros y nitratos con base al análisis realizado por Avila (2007).

3.1.2 CARACTERIZACIÓN DEL AGUA NATURAL

El agua natural utilizada en el presente trabajo, es agua de origen subterránea contaminada de forma natural con arsénico en forma de arsenitos (As^{III}). Esta fue extraída del pozo de la Mina de Pájaro Verde de Huatla, esta agua posee una concentración promedio de $104 \pm 5 \mu\text{g As/L}$ (Tabla 9). El Poblado de Huatla, municipio de Tlaquiltenango en la región sur del Estado de Morelos, México, ubicado geográficamente entre los paralelos $18^\circ 37' 44''$ de latitud norte y los $90^\circ 09' 37''$ de longitud del meridiano de Greenwich, a una altura promedio de 911 msm (Figura 13). Sus límites son al norte con Tlatizapán, Ayala y Tepalcingo, al sur con los estados de Guerrero y Puebla, al oeste con Zacatepec, Jojutla y Puente de Ixtla y al este con Tepalcingo.

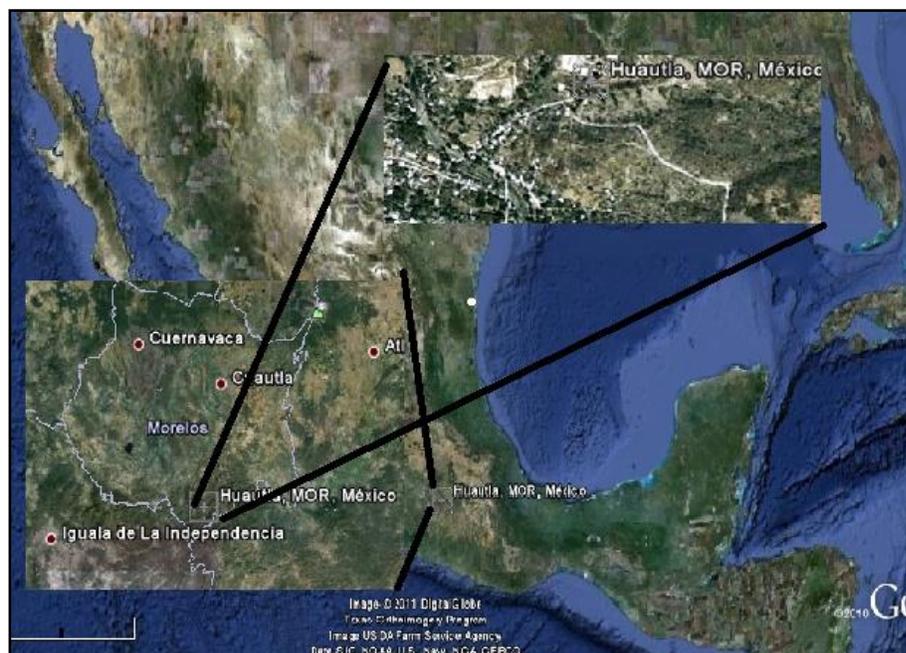


Figura 13. Ubicación geográfica del Poblado de Huatla, Morelos; México (Google, 2011).

La caracterización de esta agua empleada se presenta en la tabla 9, la contempla parámetros fisicoquímicos como se muestran a continuación.

Tabla 9. Caracterización del agua natural de pozo utilizada en los procesos de deionización y ósmosis inversa.

Párametro	Valor	Unidad
<i>Físicos</i>		mgL ⁻¹
Color	9	Pt-Co
Conductividad	491	μS/cm
S.D.T.	304	mgL ⁻¹
Salinidad	0	‰
Turbiedad	10	UTN
<i>Químicos</i>		
pH	7.77	
Alcalinidad	232.7	mgL ⁻¹ de CaCO ₃
Dureza total	176	mgL ⁻¹ de CaCO ₃
SO ₄ ⁻²	11	mgL ⁻¹
PO ₄ ⁻³	0.38	mgL ⁻¹
Cl ⁻	1.2	mgL ⁻¹
NO ₃ ⁻	1.6	mgL ⁻¹
Al	0.001	mgL ⁻¹
Si	58.9	mgL ⁻¹

Fe	0.01	mgL ⁻¹
Mn	0.048	mgL ⁻¹
Cr total	0.01	mgL ⁻¹
As total	104	μgL ⁻¹

3.1.3 AGUA DE RECHAZO DE DEIONIZACIÓN CAPACITIVA Y ÓSMOSIS INVERSA

Las aguas de rechazo son originadas como purga en el proceso de remoción de los iones presentes en el agua alimentada al equipo desionizador, este equipo genera dos tipos de agua, la primera baja en concentración de iones (agua producto) y otra agua con una elevada concentración de iones (agua de rechazo) y conductividad eléctrica. Las características del agua producto y rechazo están controlados por el equipo mediante un sistema de válvulas de apertura y cierre automatizadas por los límites de conductividad eléctrica deseados (figura 14).



Figura 14. Deionizador capacitivo marca DesEL Modelo 400 y su celda electroquímica empleada para la remoción de los iones.

El agua de rechazo generada por membranas de ósmosis inversa se recolectará de tres pozos localizados en la Comarca Lagunera, estas aguas poseen altas concentraciones de sólidos disueltos y conductividad. La operación típica de un equipo de ósmosis inversa genera dos tipos de aguas: 1) producto (permeado) y rechazo, esta agua de rechazo presenta

altas concentraciones de arsénico disuelto. Las instalaciones típicas de un sistema de membranas de ósmosis inversa se muestran en la figura 15.



Figura 15. Instalaciones básicas de plantas de ósmosis inversa instaladas en zonas rurales de la Comarca Lagunera.

3.2 ELECTRODEPÓSITOS

Para realizar los ensayos de recuperación de As mediante electrodeposición, es necesario montar los ensayos utilizando una fuente de poder y la celda electrolítica equipada con su respectivo electrodo de trabajo y auxiliar como lo muestra Figura 16. En este trabajo se empleó Cobre (Cu^0) como material de los electrodos de trabajo, por ser un material manejable para electrodepositar arsénico y producir una menor cantidad de gas arsina (AsH_3) y por tener un costo relativamente muy accesible (Brusciotti y Doby, *supra cit.*, 2008).



Figura 16. Montaje del equipo experimental del proceso de electrodeposición de As.

3.3 DISEÑO DE EXPERIMENTOS

Para realizar los objetivos planteados se realizaron ensayos preliminares de electrodeposición y la determinación del arsénico vía electroquímica en agua sintética con alta concentración de arsénico. Para su posterior aplicación al tratamiento de las aguas de rechazo.

3.3.1 ENSAYOS PRELIMINARES DE ELECTRODEPOSICIÓN AGUA SINTÉTICA CON ALTA CONCENTRACIÓN DE ARSÉNICO

Agua sintética

Se realizaron ensayos preliminares de electrodeposición con agua sintética con As(III) arsenito de sodio (NaAsO_2) grado reactivo con pureza del 96.7 % marca Sigma. Se prepararon cinco niveles de concentración de arsénico (120, 230, 420, 510 y 1194 mg/L As).

Condiciones de trabajo

Para llevar a cabo la reacción de reducción electrolítica de arsénico en agua se ajustó el pH de la solución sintética entre 1.81 ± 0.05 mediante la adición de HClO_4 concentrado. Se trabajó con una celda electrolítica de vidrio con un volumen de 300 mL. Todos los experimentos se realizaron con electrodos de cobre como *electrodo de trabajo* (cátodo) lámina de cobre (Cu^0) con diferentes áreas (37.385, 32.044, 26.704, 24.567, 21.363 y 19.227 cm^2). Para cerrar el circuito de la celda se utilizó como electrodo auxiliar (ánodo) lámina de acero inoxidable sumergida en la solución electrolítica. Las condiciones de operación del proceso de electrodeposición se realizó en régimen convectivo, induciendo un diferencial de potencial constante de 1.5 V durante todo el experimento suministrado por una fuente de poder de laboratorio.

El proceso de electrodeposición del arsénico se planteó en cinco etapas, cada etapa con una duración de 30 minutos. Las primeras tres etapas ($t = 0- 60$ min) se manejó el mismo electrodo y en las últimas tres etapas ($t = 60-150$ min) se cambiaba el electrodo (manejando la misma área) con la finalidad de mantener un área óptima electroactiva del electrodo y lograr la remoción del arsénico remanente de los primeras etapas (Tabla 11). Al finalizar cada etapa se muestreó un volumen de 15 mL de la solución electrolítica para realizar la determinación del arsénico en cada etapa de electrodeposición.

Tabla 10. Condiciones de operación de electrodeposición en el ensayo con agua sintética.

Etapas de Electrodeposición	Tiempo (min)	Área de contacto del electrodo Cu^0 (cm^2)	Vol. Muestra (mL)
PRIMER ELECTRODO			
1	0	37.38	15
2	30	32.04	15
3	60	26.70	15
SEGUNDO ELECTRODO			
4	90	24.56	15
5	120	21.36	15
6	150	19.22	15

Una vez realizado los ensayos de electrodeposición con altas concentraciones de arsénico se evaluara el proceso de electrodeposición empleando las aguas de rechazo y como testigo agua sintética manejando las mismas concentraciones de arsénico presentadas por las aguas de rechazo.

ENSAYOS DE ELECTRODEPOSICIÓN DE ARSÉNICO EN AGUA DE RECHAZO DE DEIONIZACIÓN CAPACITIVA Y OSMÓISIS INVERSA

Para proceder a la remoción del arsénico (ión arsenito, As^{III}) presente en las aguas de rechazo de deionización, ósmosis inversa y sintética como blanco, se utilizara el proceso electrodeposición variando las condiciones de concentración de arsénico, densidad de corriente (A/cm^2) y pH. Para ello se aplicó un diseño de experimentos del tipo factorial con tres niveles que representen los números +1, 0, -1. El número total de pruebas a realizar (N_T), se calculó a partir de la ecuación (Rigas, 2003):

$$NT = 2^k$$

Dónde: k es el número de variables.

Sustituyendo $k=3$ y considerando cuatro puntos centrales, obteniéndose $N_T = 12$ pruebas experimentales. El valor de los parámetros elegidos para el diseño del experimento se observan en la Tabla 12. Los valores empleados de concentración de arsénico se establecieron con base a tres calidades de agua obtenidas en cada proceso generador del agua de rechazo. Las concentraciones de arsénico empleadas en el proceso de electrodeposición con las aguas de rechazo de deionización serán de 1, 3 y 5 mg As/L en el proceso de deionización capacitiva. Se impondrán valores de densidad de corriente de 0.016, 0.0245 y 0.033 A/cm^2 y pH de 1, 2 y 3.

Tabla 11. Factores a considerar para el diseño estadístico factorial.

k=Factores	Dominio Experimental					
	Nivel (-)	Niveles centrales				Nivel (+)
		0	0	0	0	
X_1 : As (mg/L)	1	3	3	3	3	5
X_2 : Densidad de corriente (A/cm^2)	0.016	0.0245	0.0245	0.0245	0.0245	0.033
X_3 : pH	1	2	2	2	2	3

Para suministrar una densidad de corriente, se impondrá una corriente de 0.3, 1 y 2.0 A sobre las áreas de electrodos de cobre de 12, 40 y 60 cm^2 . Los valores pH que se usaran en el proceso serán de 1, 2 y 3. La evaluación estadística se realizara mediante el software estadístico Statgraphics Centurion XV.

OBSERVACIÓN MICROSCOPICA Y ANALISIS ELEMENTAL DE LOS ELECTRODEPOSITOS MEDIANTE MICROSCOPIA ELECTRONICA DE BARRIDO

Después de los ensayos de electrodeposición, se seleccionaran las placas que presentaron mejor eficiencia de remoción del arsénico en solución, así de esta manera se confirmará la deposición del arsénico *electroactivo* mediante la observación microscópica de las placas de cobre para caracterizar morfológicamente el depósito mediante microscopia electrónica de barrido (MEB), este análisis se realizara en el Instituto de Física de la UNAM.

3.4 DETERMINACIONES ANALITICAS

3.4.1 DETERMINACIONES EN PRUEBAS DE ELECTRODEPOSICIÓN PRELIMINARES

Para desarrollar la evaluación del proceso de electrodeposición en agua sintética con alta concentración de arsénico, se cuantificaron los parámetros: pH, temperatura, concentración de arsénico. Estos parámetros fueron determinados en el laboratorio de Química micro analítica de la facultad de Química en la UNAM. La medición de pH se realizó con base en la NMX-AA-008-SCFI-2000, temperatura NMX-AA-007-SCFI-2000 y finalmente se desarrolló un nuevo método de determinación de As(III) por retroceso por reacción química con yodo y monitoreo cronoamperométrico: método cronoamperométrico.

3.4.2 DETERMINACIÓN ELECTROQUÍMICA DE ARSÉNICO EN SOLUCIÓN

La detección electroquímica del arsénico se fundamenta mediante la oxidación del As^{III} , empleándose como medio donador de electrones el yodo-yodurado (I_3^-) en solución ácida 0.1 M, la cuantificación de arsénico se lleva a cabo mediante una titulación electroquímica mediante adiciones microvolumétricas del analito, hasta observar un cambio de pendiente en la corriente ($\mu\text{A}/\text{cm}^2$) contra volumen de adición de la muestra. La reacción teórica involucrada en la determinación es como sigue: $\text{As}^{\text{III}} \rightarrow \text{As}^{\text{V}} + 2 e^-$, $2\text{I}_2^- \rightarrow 2\text{I} + 2 e^-$.

La determinación del arsénico se realiza bajo la técnica de la química microanalítica donde las reacciones oxido-reducción se desarrollan de manera más eficiente en volúmenes pequeños y en regímenes de difusión pura. Para ello, se requiere de la construcción de una microcelda para llevar a cabo la reacción electroquímica, que en este trabajo se construyó

una celda de 15 mL y material de vidrio. La celda cuenta con tres orificios de inserción para los electrodos (trabajo, auxiliar y referencia) y uno para la toma de muestra.

Los electrodos empelados en la celda son tres: 1) el de trabajo (E.T.) fabricado de material de platino Pt^0 (largo de 70 mm y 6 mm de diámetro), 2) empleando como electrodo auxiliar (EA) grafito y por último 3) el electrodo de referencia (ER) de Plata-cloruro de plata. Además es necesario contar con un equipo potenciostato-galvanostato *Radiometer-Tacussel* para poder registrar los parámetros de corriente I contra tiempo (t) con el programa Voltmaster 1. El sistema potenciostato-galvanostato gráfica y registra los valores de corriente vs tiempo y poder determinar el tiempo de muestreo fijo durante la cuantificación, lo cual, es útil en la técnica. La función realizada por el equipo se fundamenta imposición de un pulso de potencial, en la cual es preciso fijar midiendo la corriente de electrólisis dentro de un intervalo de tiempo (t). En el caso del presente trabajo se ajustó en -50 mV y ajustando el tiempo de medida en 60 segundos, tiempo en el cual se observa una estabilización de la corriente ($\mu A/cm^2$), se alcanza el estado estacionario. En el presente trabajo para realizar el análisis de arsénico en las pruebas de electrodeposición con agua sintética, se empleó un equipo Potenciostato Galvanostato Radiometer Copenhagen Modelo PGP 201, en el cual se realizó la lectura y registro de I vs t a los 30 segundos mediante el software Voltmaster. Una vez terminado de evaluar I cronoamperometricamente durante la adición del yodo (titulación cronoamperometrica), se procedió a graficar I vs V (μL) para obtener el volumen de equivalencia y calcular las concentraciones de arsénico mediante el volumen de equivalencia obtenido (Figura 17).

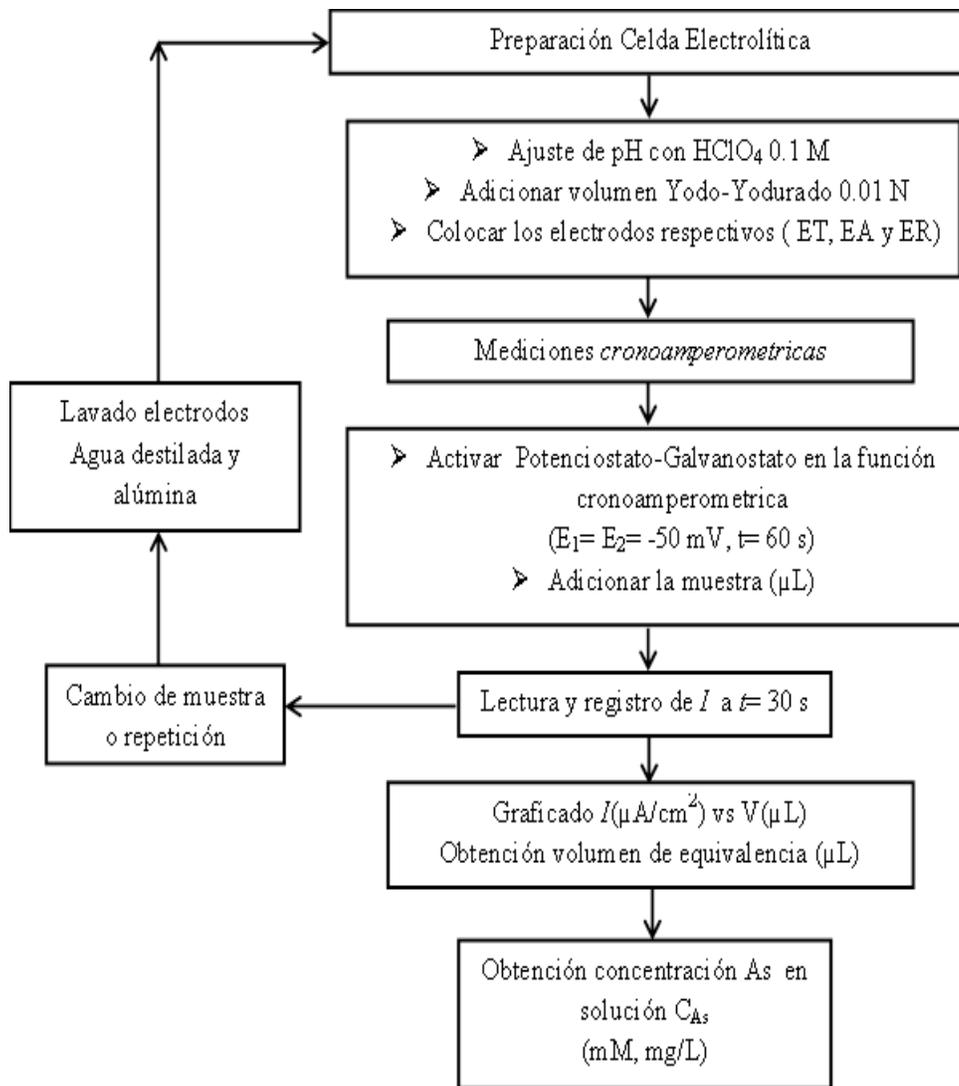


Figura 17. Diagrama de determinación cronoamperometrica de arsénico en agua.

3.4.3 DETERMINACIONES EN PRUEBAS DE ELECTRODEPOSICIÓN EN AGUAS DE RECHAZO

La muestra de agua a utilizar (agua de rechazo) se le medirán parámetros como: pH, potencial redox, sólidos disueltos totales, conductividad eléctrica, medición de los cationes mayoritarios y contenido de arsénico. Las determinaciones de los anteriores parámetros serán determinados de acuerdo a las Normas Mexicanas, Métodos Estándar (APHA, AWWA, WEF., 1998) y Métodos rápidos certificados (HACH). Ensayos realizados en los laboratorios del Instituto Mexicano de Tecnología del Agua (IMTA) Tabla 13.

Tabla 12. Relación parámetro y metodología utilizada en la experimentación.

Parámetro	Metodología
<i>Físicos</i>	
Temperatura	NMX-AA-007-SCFI-2000
Sólidos disueltos totales	Conductimetría
Conductividad	Conductimetría
Salinidad	Conductimetría
P.O.R	Conductimetría
<i>Químicos</i>	
Arsénico	Arsénico por el método Arsenator y Método Electroquímico
Potencial óxido-reducción	Potenciometría
Dureza total	Método HACH
Alcalinidad	Método HACH
Potencial hidrógeno (pH)	NMX-AA-008-SCFI-2000

La determinación de arsénico en el agua se realizará empleando los métodos: 1) Espectrofotometría de absorción atómica y 2) fotometría por comparación de color (Método Arsenator) y 3) el método cronoamperometrico anteriormente descrito.

1. El método de espectrofotometría de absorción atómica: se realizara en un equipo de marca Perkin Elmer Modelo 3100 con generación de hidruros MHF-10 marca Perkin Elmer, como lo respaldan otras investigaciones, está técnica genera resultados de mayor confianza, con un límite de detección menor a 0.005 mg/L, equipo ubicado en los laboratorios de Calidad del Agua del IMTA. La técnica se seguirá con base a la norma mexicana NMX-AA-051-SCFI-2001.
2. El método de fotometría y comparación de color, se realizara con la técnica del arsenator digital Wagtech, 2005, el equipo es un fotómetro de campo que calcula la coloración producida en la reacción química que generan los reactivos del kit, este equipo tiene mayor exactitud y precisión que los kits de la marca Hach y Merck. El fotómetro se utiliza en los rangos de arsénico total de 0 a 0.1 mg/L, en concentraciones de 0.1 a 0.5 mg/L, se debe realizar la comparación visual en una escala de colores. Este método es seleccionado por la UNICEF para la cuantificación de arsénico, por fácil manejo en campo.
3. El análisis del electrodeposición se realizara mediante un microscopio electrónico de barrido (M.E.B.) y microanálisis con rayos X. Las muestras metálicas son eficientes

conductoras y no necesitan recubrimiento conductor, por lo que su preparación es relativamente sencilla comparada con las muestras biológicas. Así, el método que se usa para preparar muestras metálicas para MEB es básicamente el mismo que en luz reflejada o en petrografía. El análisis elemental cualitativo se realizara identificando las energías de los picos presentes en el espectro comparando estas con energías conocidas de emisión de rayos X.

El análisis elemental cualitativo se realiza comparando la intensidad de las energías obtenidas contra las producidas por estándares de composición conocida. La metodología propuesta para el análisis es como sigue: 1) Cortar una sección con la zona de interés por medio de un disco de carburo de silicio enfriado en agua. 2) Si la muestra es demasiado pequeña para el paso de pulido, incluir la muestra metálica en una resina termo-resistente en un rango de presión de 24 a 31 MPa y en un rango de temperatura de 140 a 150 °C, o en resina epóxica a temperatura ambiente (elevando suavemente la temperatura para endurecerla). 3) Hacer un prepulido por fricción sucesiva de las muestras en lijas de carburo de silicio en rangos desde 75 a 15 μm (lijas #180 a 600). 4) Pulir la superficie a espejo con polvo de alúmina o pasta de diamante en el rango de 6 a 0.05 μm . 5) Finalmente, efectuar un sobre ataque en la superficie de la muestra con un reactivo químico para revelar su microestructura. Este procedimiento consiste en dejar el reactivo químico en contacto con la superficie del metal un mayor tiempo del normalmente empleado para microscopía de luz, ya que en el MEB el contraste de la imagen es producido por el relieve en la superficie de la muestra, a diferencia del microscopio de luz donde el contraste es dado por los diferentes colores. El análisis químico cuantitativo y cualitativo elemental en el electrodeposición, se realizara mediante la técnica de espectrometría por dispersión de energía de rayos X (EDS). Este proceso se efectúa determinado las energías e intensidad de los picos presentes en el espectro y, al comparar éstas, con energías conocidas de emisión de rayos X descritas en tablas (González y Noguez, 2009).

4. RESULTADOS OBTENIDOS

4.1 DESARROLLO DETERMINACIÓN As EN SOLUCIÓN VÍA ELECTROQUÍMICA (CRONOAMPEROMETRÍA)

Para evaluar los procesos de electrodeposición de forma rápida, precisa y económica; se desarrolló una técnica analítica para determinación de As en solución. La técnica analítica se desarrollo con fundamento en la reducción del yodo-yodurado (I_3^-) por el arsénico trivalente (AsIII) presente en solución.

Para evaluar la técnica de determinación de arsénico en agua se realizaron ensayos con diferentes concentraciones de arsénico iniciando con 38 mg As/L y 100.4 mg As/L.

Durante los ensayos de puesta a punto de la determinación se manejaron las misma condiciones de operación como material de los electrodos (E.T. = Pt^0 , E.A.= Grafito y E.R.= Ag|AgCl|, tiempo de reacción de 60 s, potencial de trabajo de -50 mV, concentración de $HClO_4$ de 0.1 M y I_3^- de 0.01 N (Tabla 14).

Tabla 13. Condiciones de trabajo en la determinación de arsénico vía cronoamperometrica.

<i>Electrodos</i>			<i>Tiempo de reacción</i>	<i>Potencial de trabajo</i>	<i>[HClO₄]</i>	<i>[I₃⁻]</i>
E.T.	E.A.	E.R.	(s)	(mV)	M	N
Pt^0	Grafito	Ag AgCl	60	-50	0.1	0.01

Los ensayos de determinación de As, se realizaron preparando seis soluciones con concentraciones de arsénico de 5, 10, 20, 25, 30 y 100 mg As/L. Los resultados obtenidos de la determinación cronoamperometrica se muestran en la tabla 15. Los valores de concentración obtenidos vía cronoamperometrica se promediaron de 10 repeticiones realizadas en cada nivel de concentración.

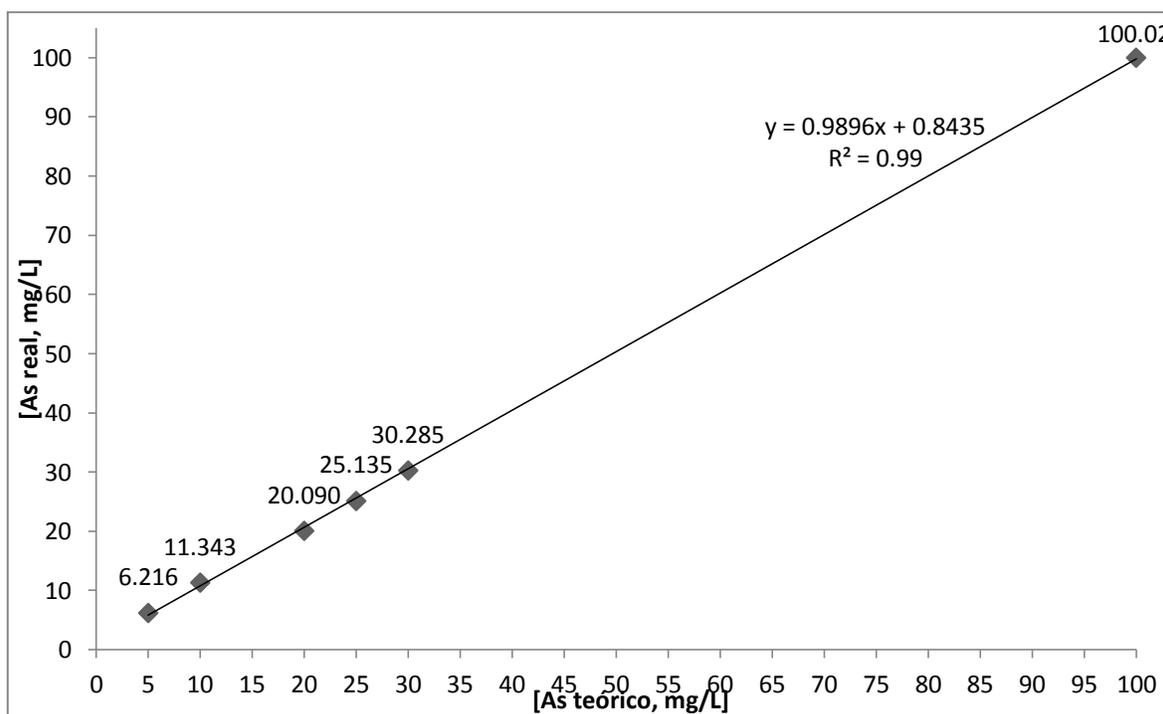
Tabla 14. Concentraciones de As obtenidas vía cronoamperometrica y su respectiva desviación estándar con respecto a la concentración teórica ensayada.

Ensayo	1	2	3	4	5	6
[As teórico, mg/L]	5	10	20	25	30	100
[As real, mg/L] (μ)	6.216	11.343	20.09	25.135	30.285	100.02
Desviación estándar (σ)	0.899	0.792	0.342	0.457	0.324	0.118

Las desviaciones estándar calculadas a partir de las concentraciones obtenidas vía cronoamperometrica oscilaron desde 0.899 hasta 0.118 mg/L.

En el primer ensayo cronoamperometrico realizado en la concentración teórica de As de 5 mg/L, se observó una desviación estándar de 0.899, esta variación se atribuye a la adición de volúmenes altos de la muestra y a la habilidad del analista, lo que resulta en una interferencia en la titulación.

En las consecutivas determinaciones se ajustaron los volúmenes de adición de la muestra en alícuotas de 20, 10 y 5 μL , observándose que la desviación estándar disminuyo, permitiendo obtener valores de la concentración de arsénico con mayor precisión.



Gráfica 1. Comparación de las concentraciones de arsénico cronoamperometricas contra la concentración teórica.

Los valores obtenidos de concentración de As vía cronoamperometría se muestran en la gráfica 1, se observa que existe un correlación del tipo lineal con una mínima variación, resultando un coeficiente de determinación $r^2 = 0.99$.

4.2 ENSAYOS ELECTRODEPOSICIÓN CON AGUA SINTÉTICA CON ALTA CONCENTRACIÓN DE As

Los ensayos de electrodeposición de arsénico con agua sintética se llevaron a cabo en cinco concentraciones altas de arsénico iniciando con una mínima de 120 mgAs/L, consecutivamente 230, 420, 510 y 1194 mgAs/L. La totalidad de los ensayos se realizaron en las mismas condiciones de temperatura, pH y calidad del agua empleada en la preparación del agua sintética. En resumen, el pH empleado en los ensayos fue de 1.81 ± 0.05 y temperatura de $22^\circ\text{C} \pm 0.28$ (Tabla 16).

Tabla 15. Condiciones experimentales utilizadas en los ensayos de electrodeposición de arsénico con agua sintética.

Ensayo	[As], (mg/L)	Compuesto	pH	T (°C)	Volumen agua sintética, (mL)	Electrodo	Potencial, (V)	Área, (cm ²)
1	120	NaAsO ₂	1.86	22	300	Cu	1.5	
2	230	NaAsO ₂	1.75	22.2	300	Cu	1.5	
3	420	NaAsO ₂	1.85	22.7	300	Cu	1.5	37.38
4	510	NaAsO ₂	1.8	22.2	300	Cu	1.5	
5	1194	NaAsO ₂	1.78	22.5	300	Cu	1.5	

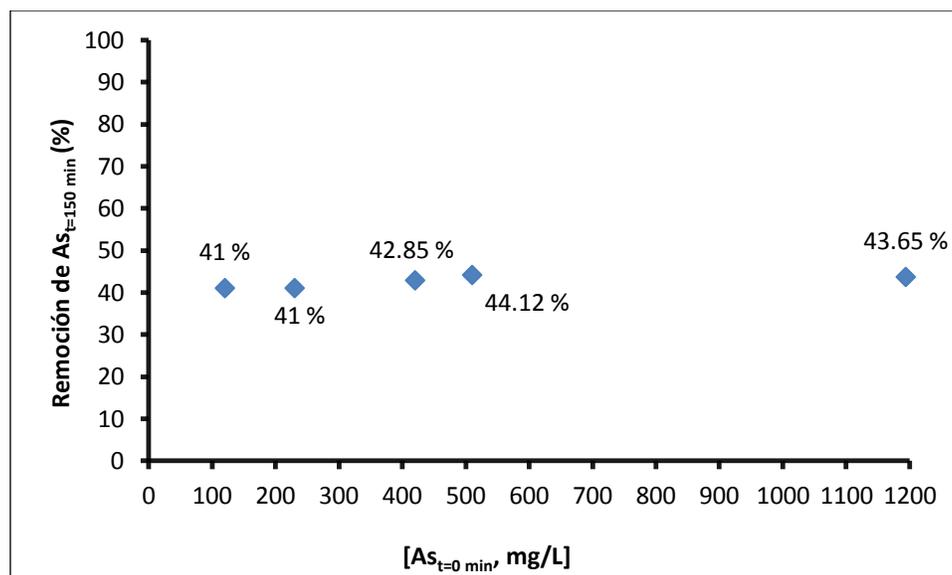
Una vez realizados los ensayos de electrodeposición, se procedió al análisis de las muestras mediante la técnica cronoamperometría, técnica de innovación para la medición de arsénico en agua. Se realizaron las mediciones con el equipo Potenciostato-Galvanostato, trabajando con tres electrodos: 1) El de trabajo de material de Pt, 2) El auxiliar de grafito y por último 3) el de referencia de plata cloruro de plata Ag|AgCl|.

Los cinco ensayos realizados de electrodeposición se resumen en la tabla 17, los ensayos de electrodeposición se realizaron hasta el tiempo 150 min, tiempo en el cual se obtuvieron eficiencias de 41 %, 41 %, 42.85 %, 44.12% y 43.65 %. Se observó que las eficiencias obtenidas son muy similares. Por lo tanto, se consideraran tres cambios de electrodo en los intervalos de tiempo de 0-60, 60-120 y 120 a 180 min, con esto se espera aumentar las eficiencias de remoción de arsénico en las aguas de rechazo de deionización capacitiva y ósmosis inversa.

Tabla 16. Eficiencias de remoción de As obtenidas en los ensayos de electrodeposición con agua sintética.

Ensayo	1	2	3	4	5
[As _{t=0 min} , mg/L]	120	230	420	510	1194
[As _{t=150 min} , mg/L]	70.8	135.7	240	285	673
Eficiencia de remoción de As (%)	41	41	42.85	44.12	43.65

En la gráfica 2, se muestra los valores de las eficiencias de remoción de arsénico al tiempo de electrodeposición de 150 min, se observa que en los cinco ensayos son muy similares las eficiencias todas ubicadas dentro del rango de 41 a 45 %.



Gráfica 2. Eficiencias de remoción de arsénico obtenidas en los ensayos de electrodeposición con agua sintética.

4.3 ENSAYOS DE ELECTRODEPOSICIÓN CON AGUA DE RECHAZO SINTÉTICA EN CONCENTRACIONES DE 1, 3 Y 5 mg As/L

Una vez ensayado la técnica de cronoamperometría en soluciones sintéticas con altas concentraciones de arsénico, se realizaron ensayos de electrodeposición factoriales en concentraciones de arsénico de 1, 3 y 5 mg/L en agua desionizada. Se realizaron 12 corridas experimentales al azar con cuatro puntos centrales, siguiendo el modelo 2^k , como se muestra en la tabla 17.

Tabla 17. Corridas experimentales de remoción de As empleando agua sintética en concentraciones de 1, 3 y 5 mg/L.

Corrida	[As]	J	pH
1	1	0.016	1.00
2	3	0.0245	2.00
3	5	0.016	1.00
4	1	0.033	1.00
5	3	0.025	2.00
6	5	0.033	1.00
7	1	0.016	3.00
8	3	0.025	2.00
9	5	0.016	3.00
10	1	0.033	3.00
11	3	0.025	2.00
12	5	0.033	3.00

Los resultados del experimento de electrodeposición se muestran en la tabla 18, las eficiencias de remoción se transformaron mediante la función arco seno, para poder ser utilizada como variable de respuesta en el análisis factorial. En la tabla, se observa que la mejor combinación de factores es la empleada en la corrida experimental número 2 (As= 1, J=0.0166 y pH= 1), es decir la reacción de remoción de As en el agua se favorece en condiciones ácidas y densidad de corriente baja.

Tabla 18. Corridas experimentales realizadas con los experimentos de electrodeposición con agua sintética.

Corrida	[As]	J	pH	Eficiencias de remoción (%)
1	5	0.033	1	80.56
2	1	0.0166	1	96.06
3	5	0.0166	1	95.23
4	3	0.0245	2	88.3
5	5	0.033	3	69.45
6	1	0.033	1	83.21
7	1	0.0166	3	94.46
8	3	0.0245	2	86.27
9	5	0.0166	3	89.46
10	1	0.033	3	71.25
11	3	0.0245	2	86.45
12	3	0.0245	2	84.13

Con el desarrollo del análisis estadístico, se realizó la figura 18, en esta figura se observa un diagrama de Pareto de los efectos para comparar la magnitud relativa y la significancia estadística tanto de los efectos principales como de las interacciones.

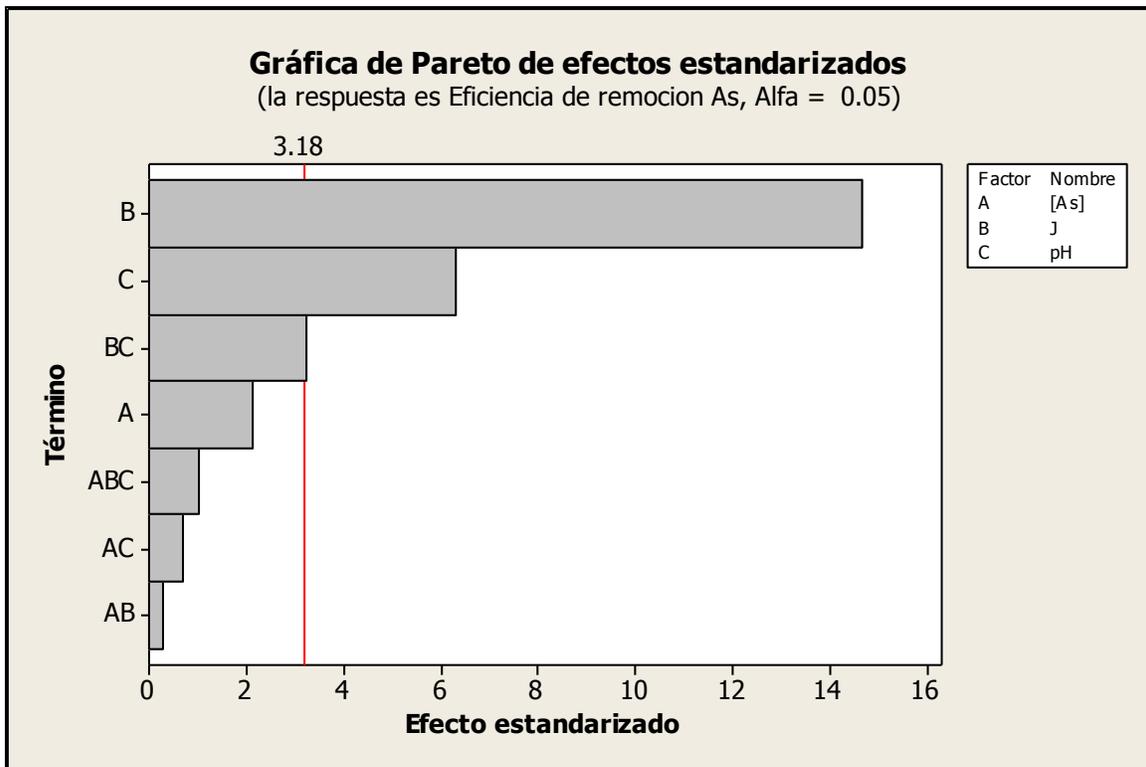


Figura 18. Diagrama de Pareto de efectos significativos encontrados en los ensayos con agua sintética con concentración de arsénico de 1, 3 y 5 mg/L.

En la figura 18, se muestra como el factor densidad de corriente J y pH, aparecen como el factor de mayor magnitud y significancia, siendo el de mayor significancia la densidad de corriente, la línea de referencia de color rojo posee un nivel de significancia de 0.05, lo cual indica que cualquier termino (factor) de la variable dependiente en la gráfica que sobrepase la línea posee una significancia estadística.

4.3.1 PARAMETROS REGISTRADOS EN LOS ENSAYOS DE ELECTRODEPOSICIÓN CON AGUA DE RECHAZO SINTETICA

4.3.1.1 Potenciales oxido-reducción en aguas de rechazo sintéticas

En los ensayos de electrodeposición con las aguas de rechazo sintética, se registraron los parámetros potencial oxido-reducción (POR), pH, conductividad y salinidad (%).

Los valores de potencial oxido-reducción registrados en la totalidad de los ensayos de electrodeposición se registraron en su totalidad valores positivos y con una media de 360.62 mV, después de finalizado los 120 minutos de los ensayos de electrodeposición se observaron valores positivos oxidantes y menor proporción valores reductores, como se muestra en la tabla 19.

Tabla 19. Valores de potenciales oxido-reducción en mV registrados en los ensayos con agua de rechazo sintética.

Corridas	Potencial Oxido Reducción	
	POR _{t₀} (mV)	POR _{t₁₂₀} (mV)
1	507	30
2	220.8	275.9
3	193.3	65
4	502	-60
5	318.5	-132
6	435.5	90
7	210.5	-45.5
8	426.1	230.5
9	312.5	-75.2
10	529	149
11	345.8	-29
12	326.5	-199.2

También en la figura 19, se observa como los potenciales oxido-reducción cambiaron de positivos a valores negativos, debidos al proceso de reducción de iones involucrados en la reacción.

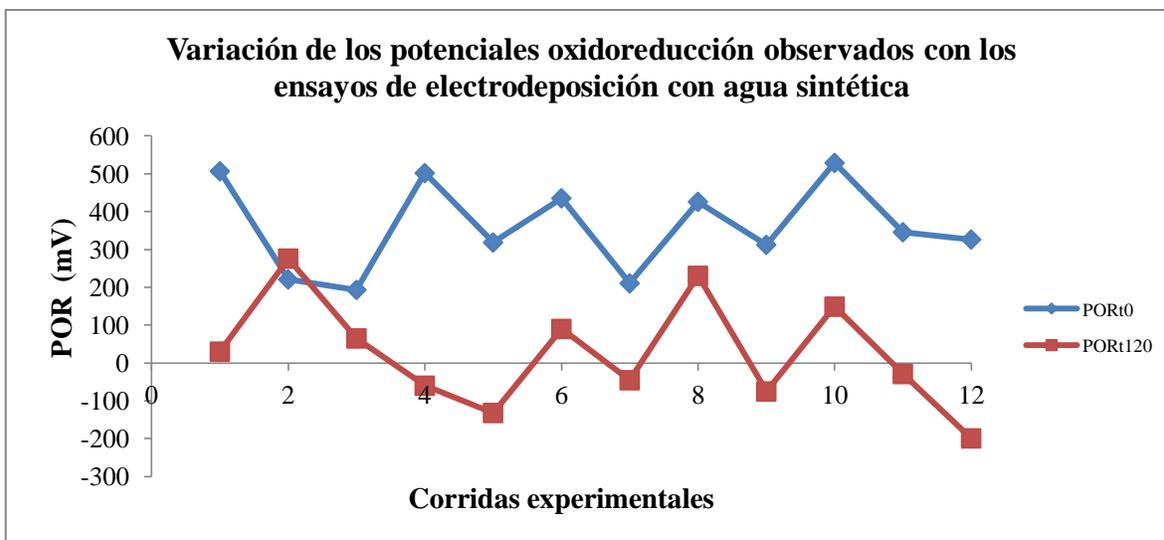


Figura 19. Variación de potenciales oxido-reducción iniciales y finales del proceso de electrodeposición con agua de rechazo sintética.

4.3.1.2 Medición de pH en el proceso de electrodeposición con agua de rechazo sintética

También se monitorea, el pH durante todo el proceso de electrodeposición observándose un ligero aumento durante los primeros cuatro ensayos, acentuándose un mayor incremento en el ensayo cinco y siete, estos incrementos se deben a la liberación de radicales hidróxidos debidos a la electrolisis del agua principalmente, como se muestra en la figura 20.

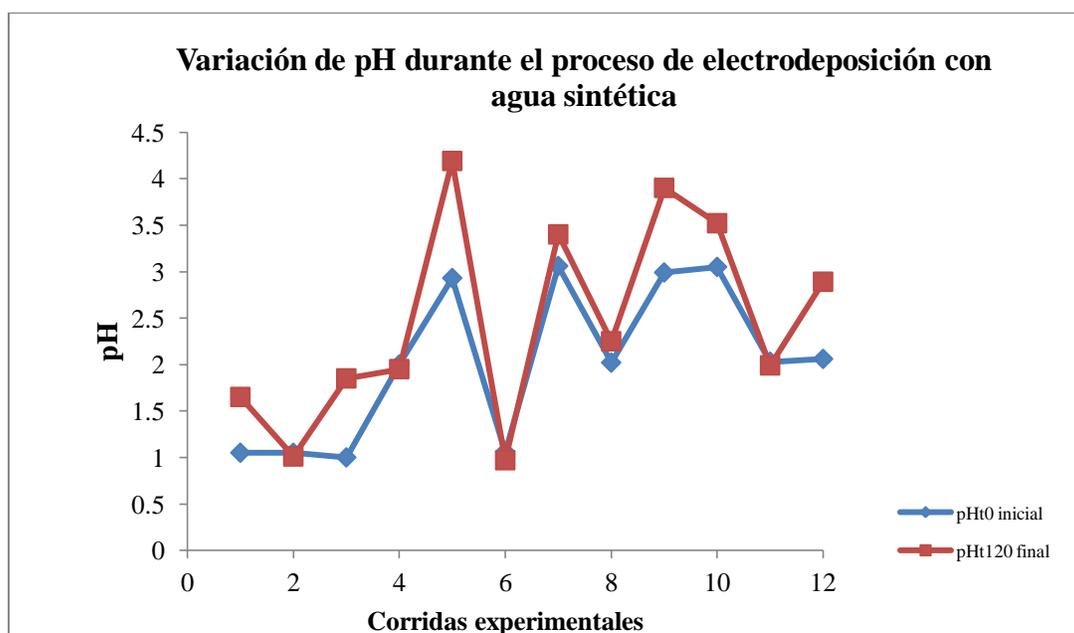


Figura 20. Variación de pH observada en los ensayos de electrodeposición con agua de rechazo sintética.

4.3.1.3 Conductividad durante el proceso de electrodeposición con agua de rechazo sintética

Los valores de conductividades registradas durante la evolución del proceso de electrodeposición fueron muy similares, excepto la primera y sexta corrida experimental, como se observa en la figura 21, en todos los ensayos se utilizó ácido perclórico concentrado para ajustar pH, lo que permitió manejar conductividades en mS. De la misma forma se observó un comportamiento similar con la salinidad medida en partes por mil en la solución.

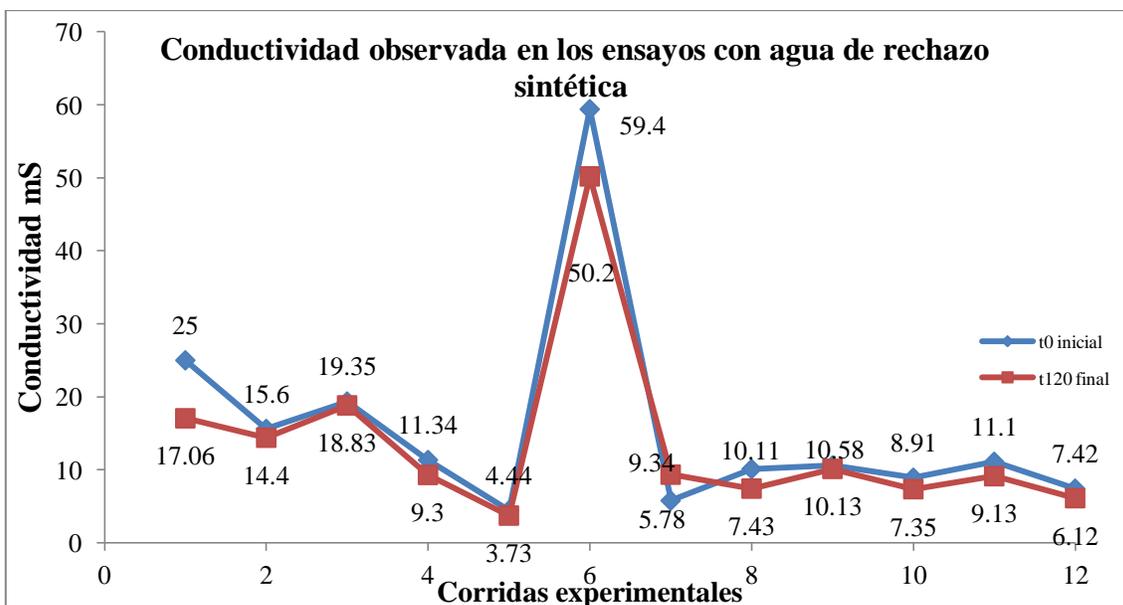


Figura 21. Valores de conductividad registrados en los ensayos de electrodeposición con agua sintética en la totalidad de experimentos ensayados desde tiempo inicial (t_0) hasta el tiempo 120 min (t_{120}).

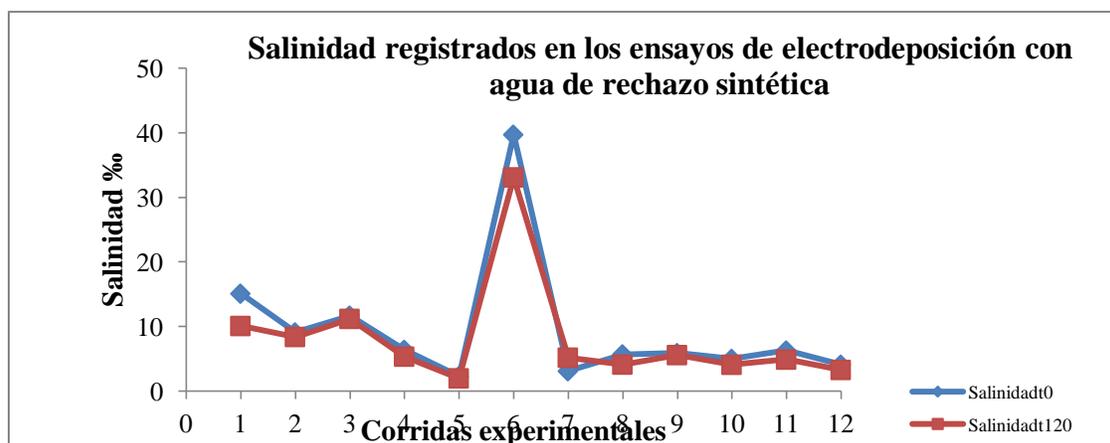


Figura 22. Valores de salinidad registrados en los ensayos de electrodeposición con agua sintética en la totalidad de los experimentos ensayados desde el tiempo inicial (t_0) hasta el tiempo 120 min (t_{120}).

4.3.1.4 Análisis de iones interferentes en el proceso de electrodeposición

Después de realizados los ensayos de electrodeposición, se analizó el contenido de iones sulfatos, fosfatos y nitratos, para observar la existencia de efectos de remoción simultáneos debidos al propio proceso de electrodeposición, en la tabla 20, se observa con precisión que existe una remoción del 49.8 % de remoción de los iones sulfatos, 35.24 % de fosfatos y 66.19 % de nitratos, lo cual nos indica no solo se remueve el As de la solución, sino también se observa que existe una disminución del contenido de los anteriores iones. En el ensayo cinco donde se presentó la remoción de arsénico más baja (69.45 %) de la misma forma se registro niveles altos de remoción de nitratos (69.95%), sulfatos (46.01 %) y una baja remoción de fosfatos (8.3 %).

Tabla 20. Remociones simultáneas de sulfatos, fosfatos y nitratos observadas en los ensayos dos y cinco.

Corridas	Máxima y mínima remoción de As (%)	Remoción de SO_4^{-2} (%)	Remoción de PO_4^{-3} (%)	Remoción de NO_3^- (%)
2	96.06	49.8	35.24	66.19
5	69.45	46.019	8.309	69.95

4.3.2 Comparaciones de determinaciones de contenido de arsénico total empleando el método Arsenator

Para las evaluaciones experimentales del proceso de electrodeposición fue necesario realizar mediciones bajo dos métodos: arsenator y absorción atómica, por ello se utilizaron muestras de los experimentos de electrodeposición para evaluar las técnicas analíticas, observándose que ambas técnicas de determinación son muy similares, como se muestra en la tabla 21.

Tabla 21. Comparaciones de las concentraciones de arsénico en muestras de agua, medidas por método arsenator y absorción atómica.

Corridas	Método Arsenator		Método Absorción atómica por generación de hidruros	
	Concentración inicial As (mg/L)	Concentración final As (mg/L)	Concentración inicial As (mg/L)	Concentración final As (mg/L)
1	5.0	0.972	4.89	0.953
4	3.0	0.351	3.25	0.4088
10	1.0	0.287	1.19	0.378

4.3.3 Análisis Microscópico de superficie mediante Microscopia Electrónica de Barrido

Por último, se realizó un análisis microscópico de las superficies de los electrodos de cobre empleados en la celda de electrodeposición durante los doce ensayos realizados con agua de rechazo sintética, para ello se selecciono el ensayo que presento mayor eficiencia de remoción de arsénico, que fue el número dos con una eficiencia de remoción del 96.06 %, la micrografía mediante microscopia electrónica observada en 3000X , reflejo una distribución del depósito irregular y de forma laminar como se muestra en la figura 23. También el análisis con rayos X, mostró la presencia de arsénico en la superficie (Figura 24).

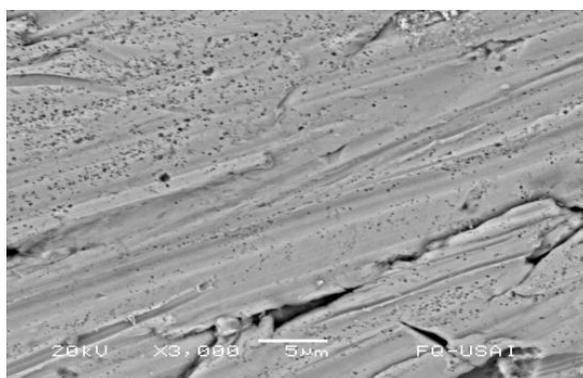


Figura 23. Fotografía de superficie de electrodo de cobre empleada en los ensayos de electrodeposición con agua de rechazo sintética.

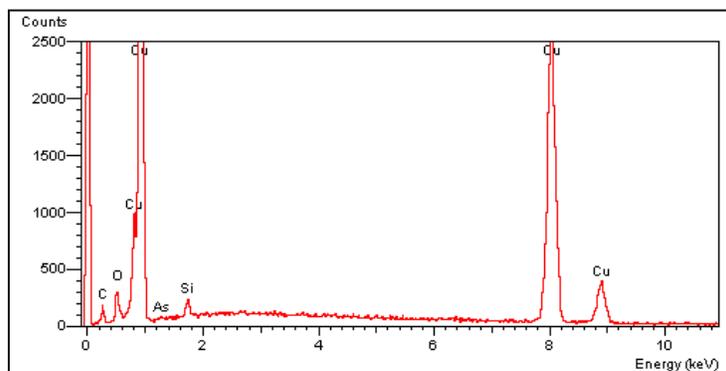


Figura 24. Microanálisis con rayos X de la superficie del depósito donde se observa La composición mayoritaria elemental.

4.4 ENSAYOS DE ELECTRODEPOSICIÓN CON AGUA DE RECHAZO DE DESIONIZACIÓN CAPACITIVA

Una vez terminados los ensayos con agua sintética, se procedió a evaluar el proceso pero ahora cambiando el agua del proceso por una agua de rechazo originada por el proceso de patente canadiense desionizador capacitivo, aguas de rechazo que se trabajaron de la misma modalidad de experimento factorial realizado con el agua sintética, un diseño 2^k con tres factores, realizando 8 corridas experimentales con 4 puntos centrales. Las combinaciones utilizadas fueron las de la tabla 22, realizado completamente al azar. En la tabla 23, se establecen las eficiencias de remoción de arsénico de cada uno de los doce ensayos realizados.

Tabla 22. Combinaciones de tratamientos utilizadas en la evaluación del proceso de electrodeposición con agua de rechazo de desionización capacitiva.

As	J	pH
1.0	0.033	1.0
5.0	0.016	1.0
5.0	0.033	1.0
3.0	0.024	2.0
5.0	0.016	3.0
3.0	0.024	2.0
3.0	0.024	2.0
1.0	0.016	1.0
1.0	0.016	3.0
1.0	0.033	3.0
3.0	0.024	2.0
5.0	0.033	3.0

Tabla 23. Eficiencias de remoción de arsénico de cada uno de los doce ensayos realizados con agua de rechazo de desionización capacitiva.

As	J	pH	Remoción As (%)
1	0.033	1	83.21
5	0.016	1	89.78
5	0.033	1	80.56
3	0.0245	2	86.45
5	0.016	3	89.39
3	0.0245	2	84.13
3	0.0245	2	88.3
1	0.016	1	91.42
1	0.016	3	91.16
1	0.033	3	71.25
3	0.0245	2	86.27
5	0.033	3	69.45

En la figura 25, se observa la gráfica de efectos de pareto, se demuestra como la densidad de corrientes probadas desempeña un papel importante en el proceso de electrodeposición, destacando en orden decreciente la densidad de corriente, el pH y la interacción densidad de corriente-pH (BC), con un nivel de significancia (α) del 0.05.

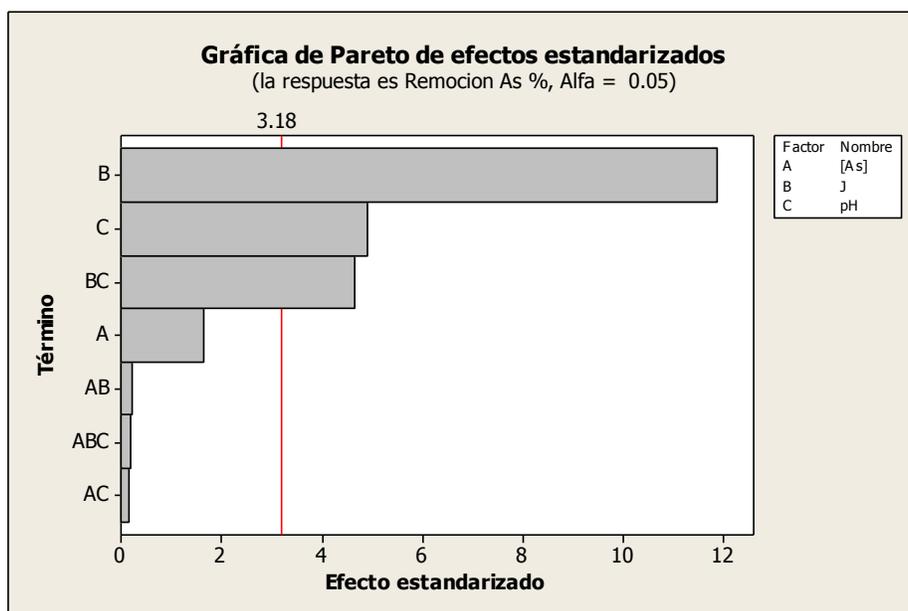


Figura 25. Diagrama de pareto de efectos significativos encontrados en los ensayos con agua de rechazo de desionización capacitiva.

4.4.1 PARAMETROS REGISTRADOS EN LOS ENSAYOS DE ELECTRODEPOSICIÓN CON AGUA DE RECHAZO DE DESIONIZACIÓN CAPACITIVA

4.4.1.1 Potenciales oxido-reducción en aguas de rechazo de desionización capacitiva

Los valores de potencial oxido-reducción registrados en la totalidad de los ensayos de electrodeposición se registraron en su totalidad valores positivos y con una media de 360.62 mV, después de finalizado los 120 minutos de los ensayos de electrodeposición se observaron valores positivos oxidantes y menor proporción valores reductores, como se muestra en la figura 26.

Los potenciales oxido-reducción (POR) registrados en los ensayos con agua de rechazo originaria del proceso de desionización capacitiva inicialmente fueron positivos centrándose los valores entre 310 a 570 mV, al término de cada ensayo los valores de POR fueron negativos demostrando una electroreducción de los iones presentes en la solución, como se muestra en la figura 26.

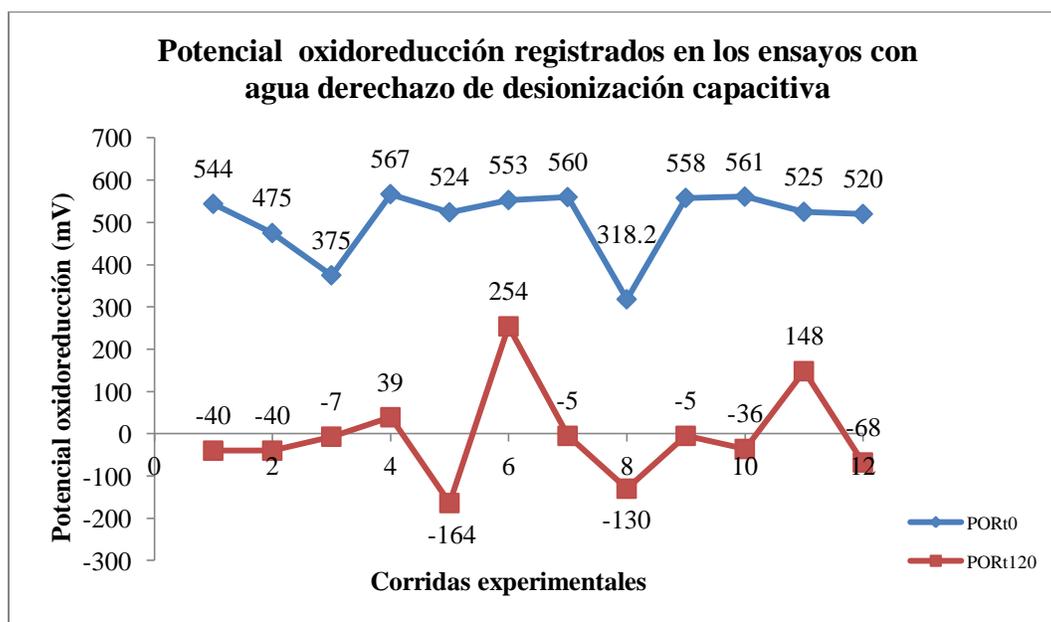


Figura 26. Potenciales oxido-reducción registrados en los ensayos de electrodeposición con aguas de rechazo de desionización capacitiva.

4.4.1.2 pH en el proceso de electrodeposición con agua de rechazo de desionización capacitiva

La variación de pH medida en los ensayos de electrodeposición con agua de rechazo de desionización capacitiva se muestra en la figura 27, la misma muestra como después del proceso de electrodeposición el pH se hace más alcalino, observándose valores máximos de 4.17 en la corrida número ocho.

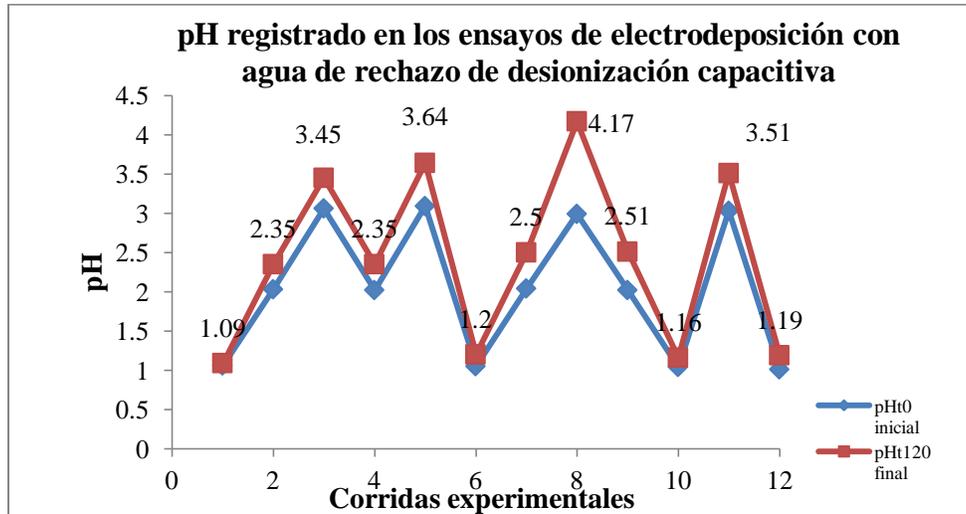


Figura 27. pH medidos en los doce ensayos con agua de rechazo de desionización capacitiva.

4.4.1.3 Conductividad en el proceso de electrodeposición con agua de rechazo de desionización capacitiva

La conductividad, al igual que los otros experimentos anteriores de electrodeposición, muestran la misma tendencia en el caso de la conductividad, posiblemente porque se está utilizando los mismos niveles de los factores, se observa en la figura 28, que la variación de la conductividad desde el proceso inicial de electrodeposición hasta el tiempo 120 min se presenta la misma forma de la grafica, es decir no hay un efecto de disminución de la conductividad.

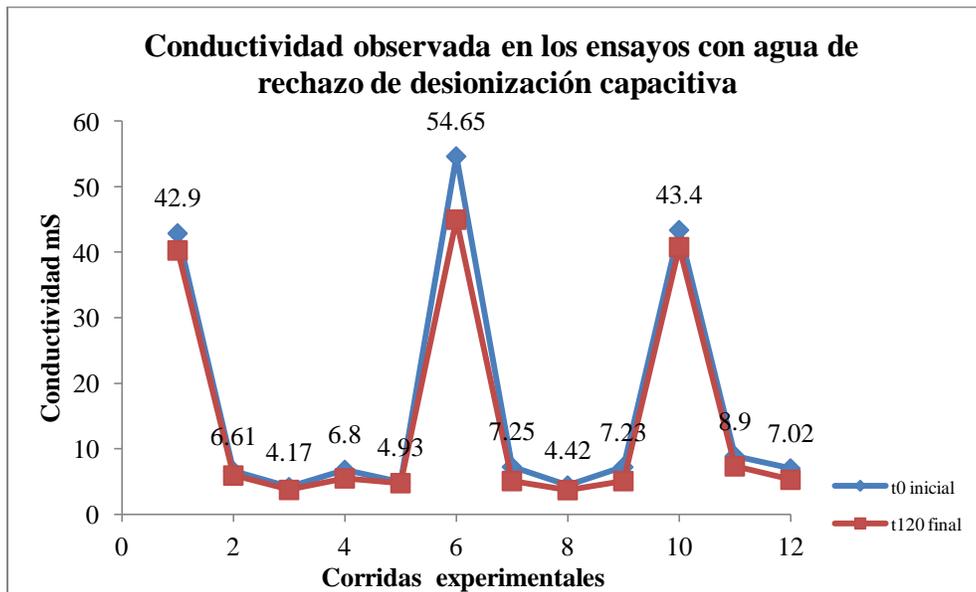


Figura 28. Variación de la conductividad en los ensayos con agua de rechazo de desionización capacitiva.

4.4.1.4 Análisis de iones interferentes en el proceso de electrodeposición con agua de rechazo de desionización capacitiva

Con el interés de conocer si el proceso de electrodeposición remueve otros iones de forma indirecta, se analizo el contenido de iones sulfatos, fosfatos y nitratos, para observar la existencia de efectos de remoción simultáneos debidos al propio proceso de electrodeposición, en la tabla 24, se observa con precisión que existe una remoción del 72.6 % de remoción de los iones sulfatos, 17.86 % de fosfatos y 70.36 % de nitratos, esto indica una remoción aleatoria, no selectiva de As, sino también se observa que existe una disminución del contenido de los anteriores iones. En el ensayo doce donde se presento la remoción de arsénico más baja (69.45 %) de la misma forma se registro niveles altos de

remoción de nitratos (74.46 %), sulfatos (45.48 %) y una baja remoción de fosfatos (19.77 %).

Tabla 24. Remociones simultaneas de sulfatos, fosfatos y nitratos observadas en los ensayos de electrodeposición con agua de rechazo de desionización capacitiva.

Corridas	Máxima y mínima remoción de As (%)	Remoción de SO_4^{-2}	Remoción de PO_4^{-3}	Remoción de NO_3^-
8	91.42	72.66	17.86	70.36
12	69.45	45.48	19.77	74.46

4.4.1.5 Comparaciones de determinaciones de contenido de arsénico total empleando el método Arsenator y absorción atómica

Se compararon las determinaciones analíticas de As con el método arsenato contra el método de absorción atómica, la tabla 26, muestra como el método de absorción atómica presenta una menor desviación estándar (0.003 y 0.013), en cambio las desviaciones de el Método Arsenator son mayores (0.052) en el caso de la primera corrida experimental, sin embargo con absorción atómica en el ensayo número seis, la desviación estándar aumenta hasta 0.065, ambos métodos son útiles, para el caso de estudio.

Tabla 25. Comparación de las concentraciones de arsénico mediante el método Arsenator y Absorción atómica.

Corridas	Método Arsenator		Método Absorción atómica por generación de hidruros	
	Concentración inicial As (mg/L)	Concentración final As (mg/L)	Concentración inicial As (mg/L)	Concentración final As (mg/L)
1	5.00	0.511	5.015	0.517
	4.960	0.508	5.011	0.514
	4.896	0.513	4.991	0.511
	X= 4.952	0.511	5.006	0.514
	σ= 0.052	0.003	0.013	0.003
6	5.000	0.351	4.898	0.966
	4.910	0.349	4.889	0.961
	4.940	0.35	4.981	0.957
	X= 4.925	0.350	4.935	0.959
	σ= 0.021	0.001	0.065	0.003

12	1.000	0.287	1.067	0.186
	1.012	0.289	1.065	0.191
	0.998	0.290	1.068	0.185
$\bar{X} =$	1.005	0.290	1.067	0.187
$\sigma =$	0.010	0.001	0.002	0.003

4.4.1.6 Análisis Microscópico de superficie mediante Microscopia Electrónica de Barrido

Se realizó un análisis microscópico de la superficie del electrodo de cobre, seleccionando dentro de los doce ensayos factoriales, el electrodo donde se alcanzó una mayor remoción de arsénico, para ello se seleccionó la corrida experimental que presentó mayor eficiencia de remoción de arsénico, que fue el número dos con una eficiencia de remoción del 91.42 %, la micrografía mediante microscopia electrónica observada en 3000X (Figura 29). También el análisis con rayos X, demostró la presencia de arsénico en la superficie (Figura 30).

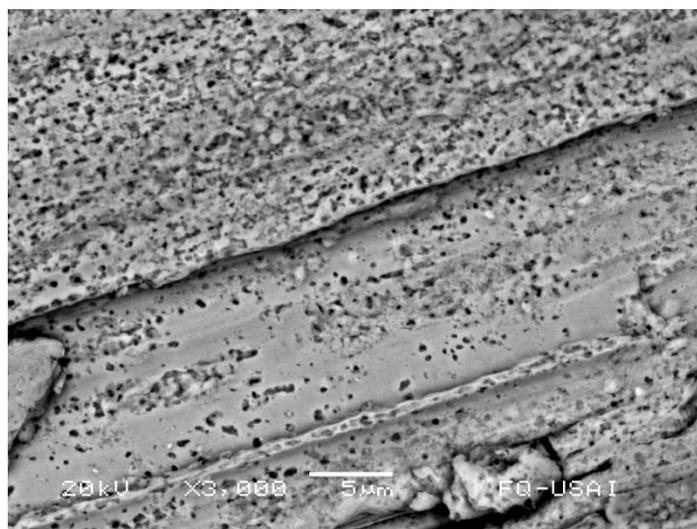


Figura 29. Microscopia realizada al electrodo usado en la corrida experimental ocho donde se registro una máxima remoción de arsénico (91.42%) con agua de rechazo de desionización capacitiva en 1 mg As/L, 0.0166 A/cm² y pH 1.

En la figura 30, se observa como el arsénico se encuentra presente en la superficie del electrodo analizado, el análisis confirma la presencia del metaloide en un 1.16 % del área de la superficie del electrodo.

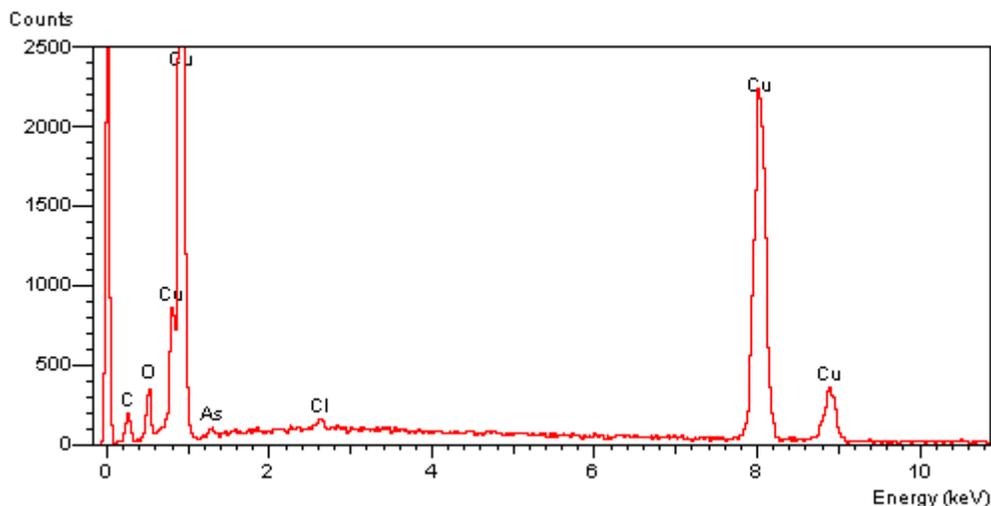


Figura 30. Análisis elemental de la superficie del electrodo de cobre de la corrida con máxima remoción de arsénico (corrida 8) con agua de rechazo de desionización capacitiva en 1 mg/L, 0.016 A/cm² y pH 1.

4.5 ENSAYOS DE ELECTRODEPOSICIÓN CON AGUA DE RECHAZO DE ÓSMOSIS INVERSA

4.5.1 Agua de Rechazo de Ósmosis Inversa originaria de Salamanca, Durango.

Una vez terminados los ensayos con agua de desionización capacitiva, se procedió a evaluar el proceso con agua de rechazo originada por el proceso de ósmosis inversa, el diseño experimental a usado fue el 2^k con dos factores, realizando 4 corridas experimentales. Las combinaciones utilizadas fueron las de la tabla 26, realizado completamente al azar. En la tabla 27, se establecen las eficiencias de remoción de arsénico de cada uno de los doce ensayos realizados.

Tabla 26. Diseño experimental para ensayar el proceso de electrodeposición con agua de rechazo originaria del Ejido Salamanca. Municipio Lerdo, Dgo.

Corrida experimental	[As, mg/L]	J[A/cm ²]	pH
1	0.1988	0.033	3
2		0.033	1
3		0.0166	1
4		0.0166	3

Tabla 27. Eficiencias de remoción de arsénico obtenidas del proceso de electrodeposición de las aguas de rechazo de Salamanca, Dgo.

Corrida experimental	[As]	J	pH	Remoción As (%)
1	0.1988	0.033	3	67.30
2		0.033	1	47.18
3		0.0166	1	64.79
4		0.0166	3	44.67

El diagrama de pareto, nos muestra como ninguno de los dos factores como pH y densidad de corriente son significativos, sin embargo, sigue la densidad de corriente desempeñando un papel relevante en el proceso (Figura 31).

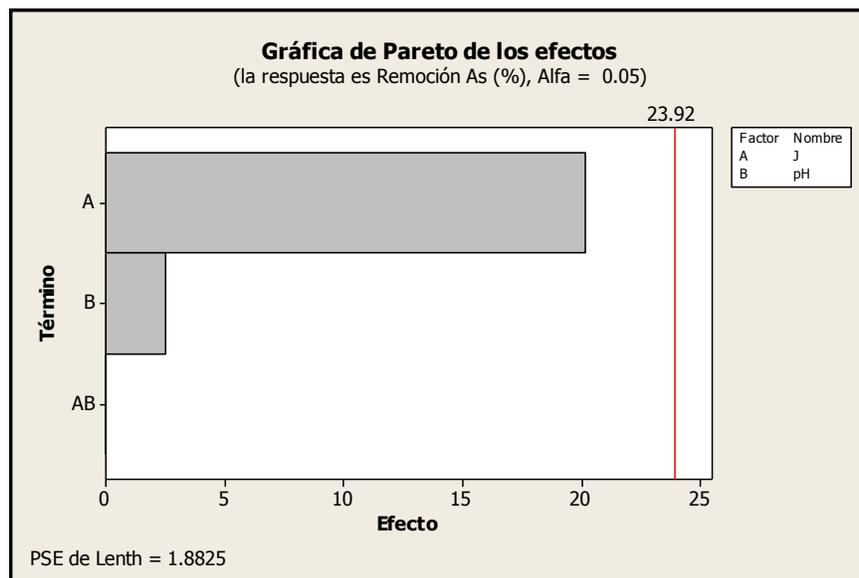


Figura 31. Diagrama de pareto de efectos significativos encontrados en los ensayos con agua de rechazo de ósmosis inversa de Salamanca, Dgo.

4.5.2 PARAMETROS REGISTRADOS EN LOS ENSAYOS DE ELECTRODEPOSICIÓN CON AGUA DE RECHAZO DE ÓSMOSIS INVERSA

4.5.2.1 Potenciales oxido-reducción en aguas de rechazo de ósmosis inversa de la planta Purificadora del Ejido de Salamanca, Dgo.

Los valores de potencial oxido-reducción registrados en la totalidad de los ensayos de electrodeposición se registraron en su totalidad valores positivos y con una media de 540.25

mV, después de finalizado los 120 minutos de los ensayos de electrodeposición se observaron valores positivos oxidantes y menor proporción valores reductores, como se muestra en la figura 32.

Los potenciales oxido-reducción (POR) registrados en los ensayos con agua de rechazo originaria del proceso de ósmosis inversa con valores promedio de 540 mV, los valores finales de POR muestran valores de -115 mV, 15.0 mV, 40.0 mV y -130 mV, demostrando una electroreducción de los iones presentes en la solución, como se muestra en la figura 32.

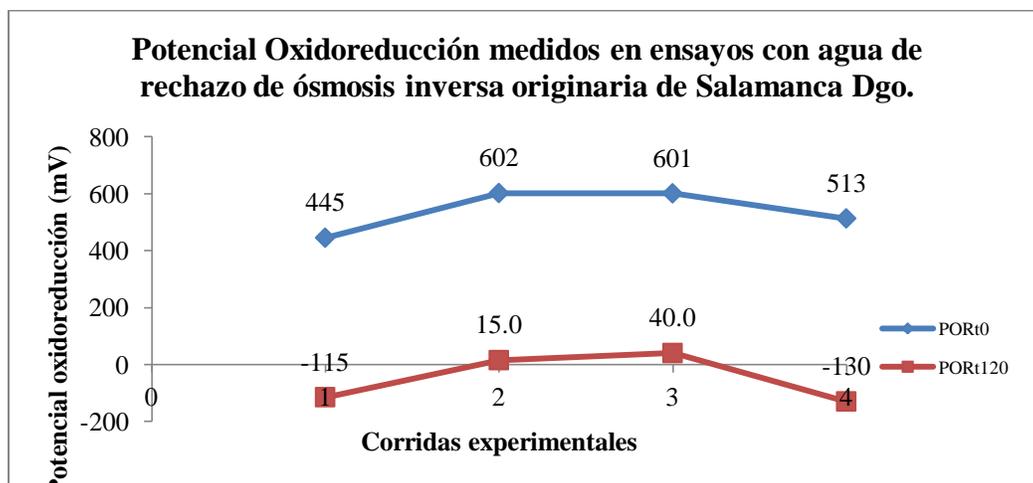


Figura 32. Valores de potenciales oxidoreducción ensayados con agua de rechazo de ósmosis inversa originaria de Salamanca Dgo.

4.5.2.2 pH en el proceso de electrodeposición con agua de rechazo de ósmosis inversa de Salamanca, Dgo.

El pH medida en los ensayos de electrodeposición con agua de rechazo de ósmosis inversa se muestra en la figura 33, la misma muestra como después del proceso de electrodeposición el pH se convierte ligeramente más alcalino, observándose valores máximos de 3.21.

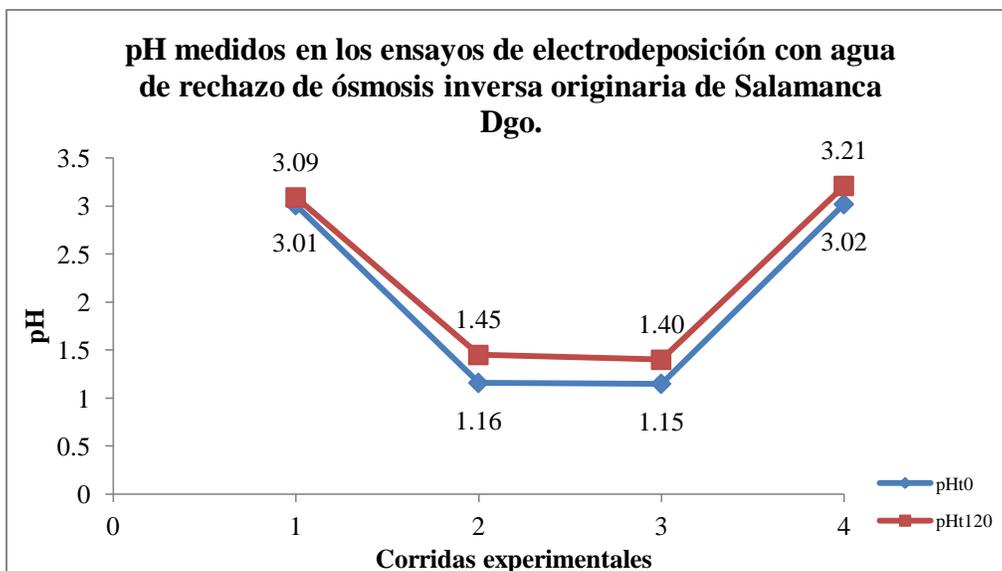


Figura 33. pH medidos en el agua de rechazo de ósmosis inversa originaria de Salamanca, Dgo.

4.5.2.3 Análisis Microscópico de superficie mediante Microscopia Electrónica de Barrido

Se realizó un análisis microscópico de la superficie del electrodo de cobre, seleccionando dentro de los cuatro ensayos factoriales, el electrodo donde se alcanzó una mayor remoción de arsénico, para ello se seleccionó la corrida experimental que presentó mayor eficiencia de remoción de arsénico, que fue el número tres, con una eficiencia de remoción del 67.30 %, la micrografía mediante microscopia electrónica observada en X3000 (Figura 34). Con espectro de rayos X, no evidencio la ausencia de arsénico en la superficie del electrodo, lo que puede suponerse es que el arsénico se haya escapado del sistema de solución–electrodo, pasando a la atmósfera en posible forma de arsina (Figura 35).

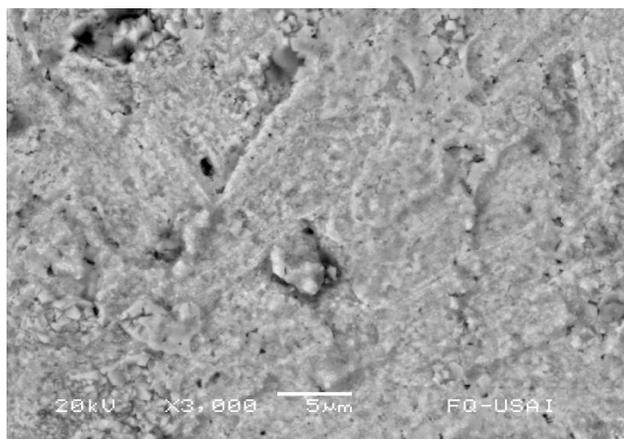


Figura 34. Fotografía tomada con microscopio electrónico de barrido, en el ensayo de más alta remoción de arsénico con agua de rechazo de ósmosis inversa.

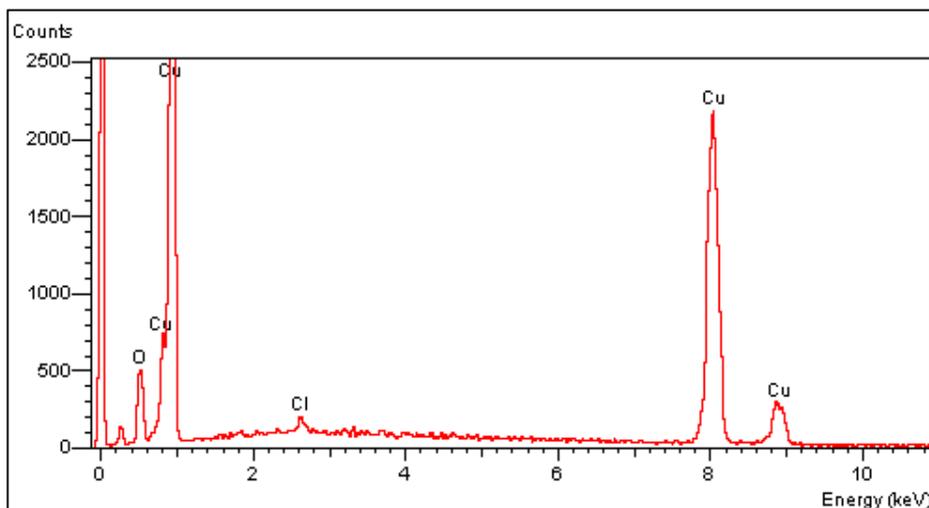


Figura 35. Análisis elemental de rayos X de la superficie del electrodo del ensayo de más alta eficiencia de remoción de arsénico en agua de rechazo de ósmosis inversa.

4.5.3 Agua de Rechazo de Ósmosis Inversa originaria de Batopilas, Coahuila.

4.5.3.1 Diseño experimental factorial y eficiencias de remoción arsénico.

En segunda parte, los experimentos de electrodeposición de arsénico se desarrollaron empleando agua de rechazo de ósmosis inversa del poblado de Batopilas, Coahuila, misma agua que posee 0.0734 mg As/L, el experimento se llevo a cabo como lo muestra la tabla 28, las más altas eficiencias fueron de 69.78% (Tabla 28).

Tabla 28. Configuración experimental de electrodeposición y eficiencias de remoción de arsénico obtenidas.

Corrida experimental	[As, mg/L]	J[A/cm ²]	pH	Remoción As (%)
1	0.0734	0.033	1	59.13
2		0.033	3	38.45
3		0.0166	1	69.78
4		0.0166	3	49.62

La gráfica 36, de efectos nos muestra que la magnitud y significancia de los factores como densidad de corriente y pH son este ensayo mínimas.

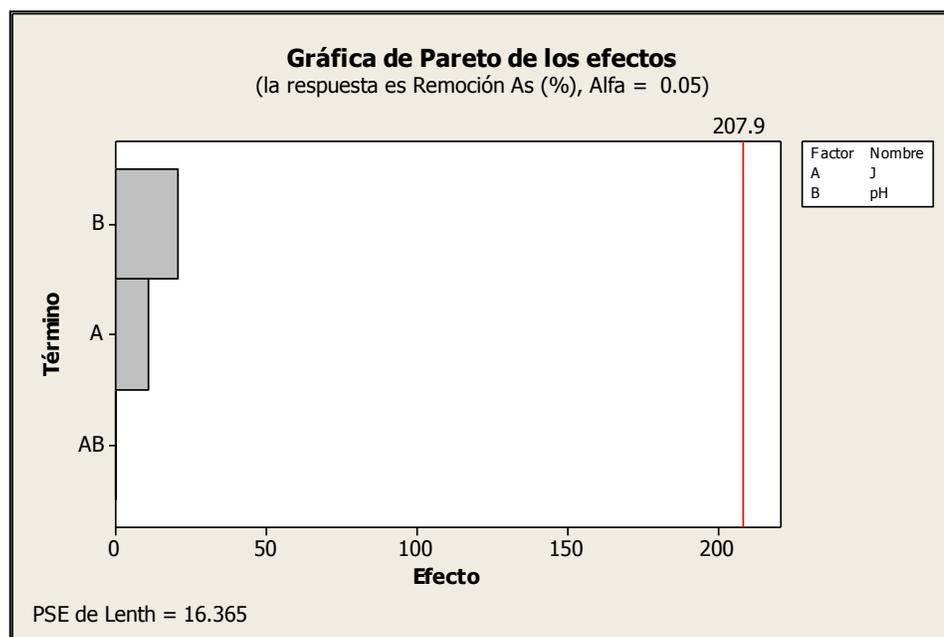


Figura 36. Gráfica de pareto de efectos de densidad de corriente y pH de los ensayos de agua de ósmosis inversa de Batopilas, Coahuila.

4.5.3.2 Potenciales oxido-reducción en aguas de rechazo de ósmosis inversa de la planta Purificadora de Batopilas, Municipio Francisco I. Madero, Coahuila.

Los valores de potencial oxido-reducción registrados en los ensayos con agua de rechazo de ósmosis inversa de la planta purificadora de Batopilas se muestran en la figura 37, los valores iniciales de POR se ubicaron en un promedio de 519.5 mV y en los valores finales (t=120 min) se alcanzo un mínimo de -111 mV.

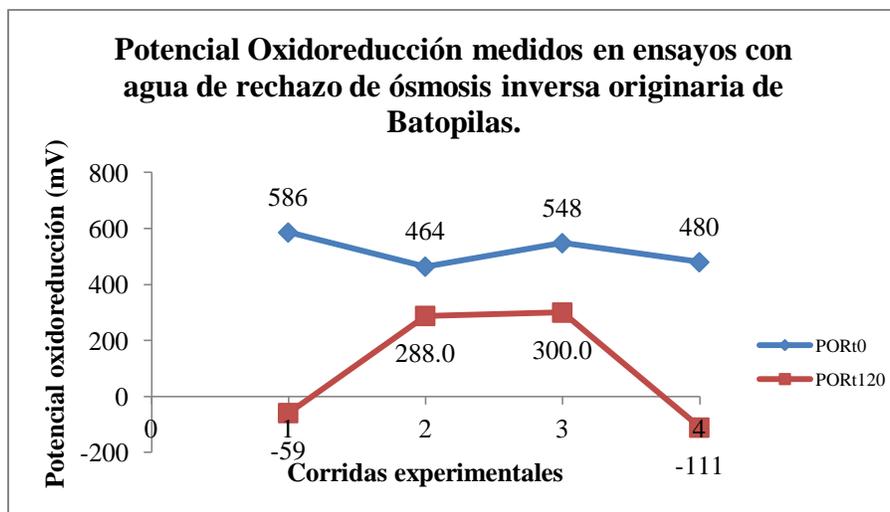


Figura 37. Valores de potenciales oxidoreducción obtenidos de los ensayos de agua de rechazo de ósmosis inversa.

En la tabla 29, se resume los valores de POR, pH, conductividad y salinidad resultado de los ensayos de electrodeposición de agua de rechazo de ósmosis inversa, se observa como el pH se alcaliniza desde tiempo $t=0$ hasta $t=120$ min, como la conductividad se reduce de 25.7 mS a 14.06 mS, de 2.5 a 1.4 mS y en forma directa también el contenido de salinidad.

Tabla 29. Resumen de parámetros de los experimentos de electrodeposición con agua de rechazo de ósmosis inversa Batopilas, Coahuila.

Potencial Oxidoreducción		pH		Conductividad (mS)		Salinidad (‰)	
POR _{t0}	POR _{t120}	pH _{t0}	pH _{t120}	Cond _{t0}	Cond _{t120}	Sal _{t0}	Sal _{t120}
586	-59	1.3	1.68	25.7	14.06	15.5	7.9
464	288.0	2.92	3.12	2.76	2.5	1.4	1.3
548	300.0	1.11	1.08	66.7	57.2	43.7	38.1
480	-111	3.05	3.16	2.63	2.6	1.3	1.3

4.5.3.3 Análisis de iones interferentes en el proceso de electrodeposición con agua de rechazo de ósmosis inversa de Batopilas, Coahuila.

Se seleccionaron dos corridas experimentales (máxima y mínima) remoción de arsénico; observándose en la corrida de máxima remoción de arsénico una remoción del 70 % de nitratos y en la corrida de menor remoción de arsénico de 16.11 %, 36.25 % de fosfatos y 20 % de sulfatos (Tabla 30).

Tabla 30. Otros iones sulfatos, fosfatos y nitratos removidos de las aguas de rechazo de ósmosis inversa.

Corrida	[SO ₄ ⁻²]			[PO ₄ ⁻³]			[NO ₃ ⁻]		
	inicial	final	Remoción %	inicial	final	Remoción %	inicial	final	Remoción %
3	740	296.2	59.97	0.16	0.08	50	18.5	5.55	70
2	740	592	20	0.16	0.102	36.25	18.5	15.52	16.11

El análisis de la superficie del electrodo de la corrida experimental 3, mediante microscopia reveló que no existe arsénico en la superficie del electrodo, quizás la existencia de materia orgánica, modifica el proceso de electrodeposición del arsénico (Figura 38).

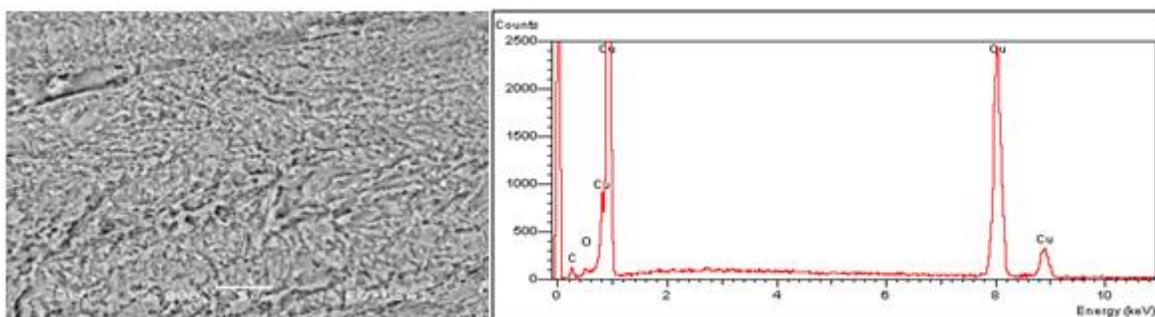


Figura 38. Microscopia y espectro de análisis elemental mediante microscopia electrónica de barrido, de agua de rechazo de la corrida experimental 3.

4.5.4 Agua de Rechazo de Ósmosis Inversa originaria de la Planta Potabilizadora de Bermejillo, Durango.

4.5.4.1 Diseño experimental factorial y eficiencias de remoción arsénico.

Por último se ensayo un agua de rechazo de ósmosis inversa, a través del procesos de electrodeposición mediante las siguientes condiciones de experimentación y se obtuvieron remociones máximas de 57.74 % y mínimas de 30.14 % (Tabla 31).

Tabla 31. Configuración experimental electrodeposición agua de rechazo de Bermejillo, Durango.

Corridas experimental	[As, mg/L]	J[A/cm ²]	pH	Remoción As (%)
1	0.168	0.033	3	30.14
2		0.0166	3	38.26
3		0.033	1	41.67
4		0.0166	1	57.74

Además, medir la concentración remanente de arsénico en solución, se monitoreo POR, pH, conductividad y salinidad, en la tabla 32, se observa como el potencial oxidoreducción promedio se mantuvo aproximadamente en 99.5 mV, el pH en general aumento en decimas de unidades de pH alcalinizando la solución al finalizar el tiempo de t=120 minutos, respecto a la conductividad, está disminuyo en algunos ensayos 40% y en otras se mantuvo.

Tabla 32. Resumen de los parámetros POR, pH, conductividad y salinidad obtenidas del experimento de electrodeposición de agua de rechazo de ósmosis de Bermejillo, Dgo.

Potencial Oxidoreducción		pH		Conductividad (mS)		Salinidad (‰)	
POR _{t0}	POR _{t120}	pH _{t0}	pH _{t120}	Cond _{t0}	Cond _{t120}	Sal _{t0}	Sal _{t120}
304	-101	2.94	2.46	1.685	2.12	0.8	1.1
311	-109.0	3.02	3.29	2.6	2.6	1.3	1.3
482	-60.0	1.05	1.70	25.7	14.92	15.3	8.8
499	-128	1.25	1.36	31.2	27.9	19.2	17.2

Respecto al análisis de remoción de otros iones como sulfatos, fosfatos y nitratos fueron de 53.27 %, 52.0 %, 69.17 %, respectivamente de sulfato, fosfato y nitratos, en el ensayo de la de la máxima remoción de arsénico.

Los análisis de microscopia electrónica de barrido muestra que en los ensayos de electrodeposición de arsénico en las aguas de rechazo de ósmosis de la potabilizadora de Bermejillo, no se depositó arsénico, posiblemente debido a la interferencia propias del agua original de rechazo que es producida por la misma potabilizadora (Figura 39).

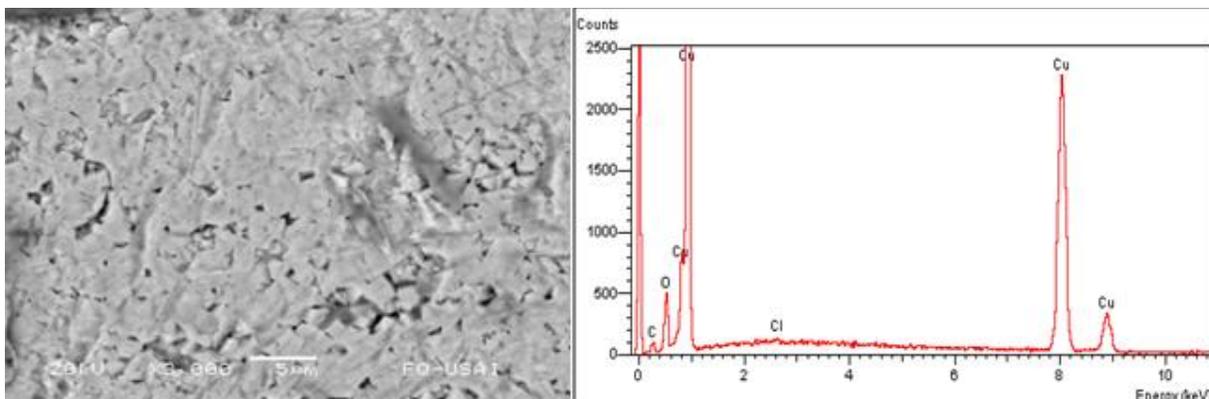


Figura 39. Microscopia electrónica de la superficie del electrodo y análisis elemental de la superficie del electrodo.

5. CONCLUSIONES

- 1.- La determinación electroquímica de arsénico en agua es posible y con alta precisión, solo si se está trabajando con aguas sintéticas, debido que las aguas reales de campo poseen muchas interferencias propias del origen de la muestra, resultando necesario proponer procedimientos de pretratamiento de la muestra para su posterior determinación.
- 2.- La obtención de las aguas de rechazo mediante desionización capacitiva y ósmosis inversa es relativamente sencillo. La tecnología de desionización te permite definir las características del agua de rechazo y agua tratada, sin embargo las aguas de rechazo de los equipos de ósmosis inversa solo pueden obtener un rango definido de las características del agua de rechazo, esto debido a la configuración de patente de los propios procesos.
- 3.- El proceso de electrodeposición es viable en soluciones con altas concentraciones de arsénico, principalmente y sin problemas si no existe algún ión interferente o por la presencia de materia orgánica.
- 4.- El proceso de electrodeposición es viable en muestras (aguas) reales, solo es necesario realizar más estudios para desarrollar optimas condiciones de operación del proceso, para obtener un arsénico más estable y no en forma gaseosa. Ensayos de determinación de

arsénico en agua mediante cronoamperometría demostraron que la presencia de materia orgánica interfiere en el proceso de electrodeposición resultando imposible de poder titular una muestra con fines de conocer las concentraciones de arsénico.

5.- Los análisis de microscopía electrónica revelaron que sí se deposita el arsénico en la superficie del electrodo en soluciones sintéticas, y no así en soluciones reales debido a las composición de la muestra.

6. REFERENCIAS

Amy G., Edwards M., Brandhuber P., Mcneill L., Benjamin M., Vagliasindi F., Carlson K., y Chwirka J. 1999. Arsenic treatability options and evaluation of residuals management issues. AWWA Research foundation y American Water Works Association.

Andrianisa H.A., Ito A., Sasaki A., Aizawa J. y Umita T. 2008. Biotransformation of arsenic species by activated sludge and removal of bio-oxidised arsenate from wastewater by coagulation with ferric chloride. En: *Water Research*, **42**: 4809-4817.

Armienta M.A., Rodríguez, R., Aguayo, A., Cenicerros, N., Villaseñor, G. y Cruz, O. 1997. Arsenic contamination of groundwater at Zimapán, México. En: *Hydrogeology Journal* **5**,2:39-46.

Ávila N.O. L. 2007. Remoción de arsénico presente en agua natural de la sierra de Huatla destinada al consumo humano. Tesis profesional. Universidad Autónoma del Estado de Morelos. pp.94.

Ballantyne B., Marrs T., Syversen, T. 2000. General and applied toxicology. Second edition. Mc-Graw Hill. USA.

Barakat M.A. 1999. Recovery of metal values from zinc solder dross. En: *Waste Management*, **19**, 503-507.

Biocatalysis Biodegradation Database. 2010. The Biochemical de periodic table. En: <http://umbbd.msi.umn.edu/periodic/> [en línea], 25 de Octubre de 2010.

Bedolla L., Aviles M., Tirado L., Cortés, J.M.C., 1999. Removal of Arsenic from Drinking Water by CoagulationFlocculation at Household Level. Instituto Mexicano de Tecnología del Agua (IMTA), Jiutepec, Morelos, México.

Belk J.A. 1967. Técnicas de vacío en metalurgia. Ediciones Urmo. España.

Bhattacharya P., Chatterjee D. y Jacks G. 1997. Occurrence of arsenic contaminated groundwater in alluvial aquifers from Delta Plains, Eastern India: options for safe drinking water supply. En: *Water Resources*, Dev. **13**: 79-92.

Bhattacharya P., Nordqvist S. y Jacks G. 1995. Status of arsenic contamination in soils around a former wood preservation facility at Konsterud, Kristinehamns Municipality, Varmlands County, Western Sweden. En: Proceedings of 5th Seminar on Hidrogeology and Environment Geochemistry. Report 95. **138**: 70-72.

Biocatalysis and Biodegradation Database. 2010. The biochemical periodic table. University of Minnesota. [<http://umbbd.msi.umn.edu/periodic/>] consultado en Octubre de 2010.

BioLogic, Science Instruments, 2011. http://www.bio-logic.info/potentiostat/electrodes.html#Working_electrode_and_accesories, [en línea].

Biswas B.K., Inoue J.I., Kawakita H., Ohto K., Inoue K. 2009. Effective removal and recovery of antimony using metal-loaded saponified orange waste. En: *Journal of Hazardous Materials*, **172**, 721-728.

Bundschuh J., Armienta M.A., Birkle P., Bhattacharya P., Matschullat J. y Mukherjee AB. 2009. Natural arsenic in groundwaters of Latin America. Editorial Taylor & Francis Group. UK.

Bundschuh J., Litter M., Ciminelli V.S.T.C., Morgada M.E., Cornejo L., Garrido H.S., Hoinkins J., Alarcón H.M.T., Armienta M.A. y Bhattacharya P. 2010. Emerging mitigation needs and suitable options for solving the arsenic problems of rurals and isolated urban áreas in Latin America-A critical analysis. En: *Water Research*, 1-18.

Brusciotti F. y Duby P. (2008). Co-deposition of arsenic and arsine and Pt, Cu y Fe electrodes. En: *Electrochemistry communications*, **10**: 572-576.

Cepriá G., Alexa, N., Cordos, E. y Castillo, J.R. 2005. Electrochemical screening procedure for arsenic contaminated soils. En: *Talanta*, **66**: 875-881.

Cui J. and Zhang L. 2008. Metallurgical recovery of metals from electronic waste: A review. En: *Journal of Hazardous Materials*, **158**, 228-256.

Chang R. 2002. Química séptima edición. Editorial Mc-GrawHill.

Chappell W. R., Abernethy C.O., Calderon R.L. y Thomas D.J. 2003. Arsenic exposure and health effects V. Editorial Elsevier. Amsterdam, The Netherlands.

- Chen H., Brindle I.D., Le X. 1992. En: *Analytical Chemical*, **64**: 667.
- Chen P.L. and Lim L.L. 2005. Recovery of precious metals by an electrochemical deposition method. En: *Chemosphere*, **60**: 1384-1392.
- Choong T.S.Y., Chuah T.G., Robiah Y., Koay G. F.L. y Azni I. 2007. Arsenic toxicity, health hazards and removal techniques from water: an review. En: *Desalination*, **217**, 139-166.
- Choudhury A. 1990. Vacuum metallurgy. Ed. ASM International.
- Day R.A. y Underwood A.L. 1989. Química analítica cuantitativa. Quinta edición. Editorial Prentice Hall.
- De Zuane J. 1997. Handbook of drinking water quality. Segunda edición. Editorial John Wiley and Sons, Inc. Canadá.
- Díaz Z., Colombo, M., Mann K. K., Su H., Smith K. N., Bohle D. S., Schipper H. M., Miller W. H. Jr. 2005. Trolox selectively enhances arsenic-mediated oxidative stress and apoptosis in APL and other malignant cell lines. *Blood*. 105: 1237-45.
- Elteren J.T., Stibilj, V., Slejkovec, Z. 2002. Speciation of inorganic arsenic in some bottled Slovene mineral waters using HPLC and selective coprecipitation combined with FI-HGAFS. En: *Water Research*, **36**: 2967-2974.
- Fattorini D., Hernández A. C. M., Díaz A. M., Muñoz C. A. 2004. Pannacciulli. Chemical speciation of arsenic in different marine organisms: Importance in monitoring studies. *Mar Environ Res*. **58**: 845-50.
- Fiella M., Belzile N., Lett M.C. 2007. Antimony in the environment: a review focused on natural waters. III. Microbiota relevant interaction. En: *Earth-Science*, **80**, 195–217.
- Figueira M.M., Volesky B., Ciminelli V.S.T. 2000. Biosorption of metals in brown seaweed biomass. En: *Water Research*, **34**: 196–204.
- Fourcade F., Tzedakis T., Bergel A. 2003. Electrochemical process for metal recovery from iodized silver derivatives in liquid/solid mixture: Experimental and theoretical approaches. En: *Chemical Engineering Science*, **58**: 3507-3522.

Garrido S., Aviles M., Ramirez A., Calderon C., Ramirez O. A., Nieto A., Shelp G., Seed L., Cebraín M.E. y Vera E. 2009. Arsenic removal from water of Huatla, Morelos, México using capacitive deionization. En: Natural arsenic in groundwaters of Latin American. Arsenic in the Environment, Volumen 1. CRC Press.

González M. G. y Noguez A. M.E. 2009. Principios de Microscopía Electrónica de Barrido y Microanálisis por Rayos X. Departamento de Ingeniería Química Metalúrgica. UNAM.

Gupta D. K., Tohyama H., Joho M., Inouhe M. 2004. Changes in the levels of phytochelatins and related metal-binding peptides in chickpea seedlings exposed to arsenic and different heavy metal ions. *J. Plant Res.* **117**: 253-6.

Harris, D.C. 1999. Análisis químico cuantitativo. Segunda edición. Editorial Reverté.

Harvey, D. Modern Analytical Chemistry. Mc Graw-Hill Companies, EE. UU. (2000) págs. 463, 496.

Henze G., Wagner W. y Sander S. 1997. Speciation of arsenic(V) and arsenic(III) by cathodic stripping voltammetry in fresh water sample. En: *Fresenius Journal Analytical*, **358**: 741-744.

Hering J.G. y Elimelech, M. 1995. International perspective on arsenic in groundwater: problems and treatment strategies. En: Proceedings of the American Water Works Association, Annual Conference, June 18-22.

Höll W.H., 2010. Mechanisms of arsenic removal from water. En: *Environmental Geochemical Health*, **32**: 287-290.

Howd R.A. y Fan A.M. 2008. Risk assessment for chemicals in drinking water. Editorial John Wiley and Sons, Inc. Canada.

Hughes M.F. 2002. Arsenic toxicity and potential mechanisms of action. En: *Toxicology Letters*, **133**: 1, 1-16.

Hung D.Q., Nekrassova, O., Compton, R.G. 2004. Analytical methods for inorganic arsenic in water: a review. En: *Talanta*, **64**: 269-277.

Itakura T., Sasai, R. y Itoh, H. 2006. Arsenic recovery from water containing arsenite ions by hydrothermal mineralization. En: *Chemistry Letters*, **35**, 11: 1270-1271.

Itakura T., Sasai, R. y Itoh, H. 2007a. Arsenic recovery from water containing arsenite and arsenate ions by hydrothermal mineralization. En: *Journal Hazardous Materials*, **146**: 328-333.

Itakura T., Sasai, R. y Itoh, H. 2007b. Detoxification of antimonite contaminated water and precipitation recovery of antimony by mineralization under hydrothermal condition. En: *Chemistry Letters*, **36**, 4: 524-525.

Jain C.K. y Ali, I. 2000. Arsenic: occurrence, toxicity and speciation techniques. *Water Research*. Vol. **34**, 17: 4304-4312.

Jebbink P., Stefan R., Neff D., Tomlinson M. 2006. Expanding the Cobalt Recovery Circuit at the Thompson Nickel Refinery. En: *JOM, Winning, Recycling and Applications*, October.

Kaminari N.M.S., Schultz D.R., Ponte M.J.J.S., Ponte H.A., Marino C.E.B., Neto A.C. 2007. Heavy metals recovery from industrial wastewater using Taguchi method. En: *Chemical Engineering Journal*, **126**, 139-146.

Kamiya M., Sasai R., Itoh H. 2006. Lead recovery from $PbZrO_3$ using wet ball-mill technique and hydrothermal synthesis of zirconium phosphate from wastewater for resource recovery. En: *Journal of Hazardous Materials*, **B134**: 67-73.

Kim M.J., Nriagu J. y Haack S. 2002. Arsenic species and chemistry in groundwater of southeast Michigan. En: *Environmental pollution*, **120**: 379-390.

Korte N.E. y Fernando Q. 1991. A review of arsenic (III) in groundwater. En: *Critical review of Environmental Control*, **21**: 1-11.

Leist M., Casey, R.J. y Caridi D. 2000. The management of arsenic wastes: problems and prospects. En: *Journal of Hazardous materials*, **B76**: 125-138.

Li H. y Smart R.B. 1996. Determination of sub-nanomolar concentration of arsenic(III) in natural waters by square wave cathodic stripping voltammetry. En: *Analytica Chimica Acta*, **325**, 25-32.

Loung J.H.T., Majid E. y Male K.B. 2007. Analytical tools for monitoring arsenic in the environment. En: *The Open Analytical Chemistry Journal*, **1**, 7-14.

Mack C., Wilhelmi B., Duncan J.R. 2007. Biosorption of precious metals. En: *Biotechnol. Adv*, **25** (3): 264-271.

Madkour L.H., Salem I.A. 1996. Electrolytic recovery of antimony from natural stibnite ore. En: *Hydrometallurgy*, **43**: 265-275.

Mantell C.L. 1980. Ingeniería electroquímica. Editorial reverté, s.a. España.

Mohan D. y Pittman J.C.U. 2007. Arsenic removal from water/wastewater using adsorbents A critical review. *Journal of Hazardous Materials*, **142**: 1–53.

Morin D., Lips A., Pinches T. 2006. BioMinE – Integrated project for the development of biotechnology for metal-bearing materials in Europe, En: *Hydrometallurgy*, **83**: 69–76.

Nishiyama S., Saito K., Saito K., Sugita K., Sato K., Akiba M., Saito T., Tsuneda S., Hirata A., Tamada M., Sugo T. 2003. High-speed recovery of antimony using chelating porous hollow-fiber membrane. En: *Journal of Membrane Science*, **214**: 275-281.

NMX-AA-051-SCFI-2001. Análisis de agua-Determinación de metales por absorción atómica en aguas naturales, potables, residuales y residuales tratadas- Método de Prueba (cancela a la NMX-AA-051-1981).

NMX-AA-007-SCFI-2000. Análisis de agua- Determinación de la temperatura en aguas naturales, residuales y residuales tratadas- Método de Prueba (cancela a la NMX-AA-007-1980).

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”. Diario Oficial de la Federación.

Oztekin Y. and Yazicigil Z. 2006. Recovery of metals from complexed solutions by electrodeposition. En: *Desalination*, **190**, 79-88.

Pethkar A.V. and Paknikar K.M. 1998. Recovery of gold from solutions using *Cladosporium cladosporioides* biomass beads. En: *Journal of Biotechnology*, **63** (2), 121–136.

Price E.R. y Pichler T. 2006. Abundance and mineralogical association of arsenic in the Suwanne Limestone (Florida): Implications for arsenic release during water-rock interaction. En: *Chemical Geology*, **228**: 44-56.

Ravenscroft P., Brammer H. y Keith R. 2009. Arsenic pollution: a global synthesis. Editorial Wiley-Blackwell. USA.

Rigas F. 2003. Experimental design and optimization. Applied to Environmental Engineering.

Robertson, G.R. Sublimation. 1932. En: *Journal of Chemical Education*. Octubre.

Robertson F.N. 1989. Arsenic in ground water under oxidizing conditions, south-west United States. En: *Environmental Geochemistry and Health*, **11**: 171-176.

Rodríguez P.C. 2011. Plating Electrolytic, modern techniques. First edition. Librería y editorial Alsina. Buenos Aires.

Ronkart S.N., Laurent, V., Carbonelle, P., Mabon, N., Copin, A. y Barthélemy, J.P. 2007. Speciation of five arsenic species (arsenite, arsenate, MMAA^V, DMAA^V and AsBet) in different kind of water by HPLC-ICP-MS. En: *Chemosphere*, **66**: 738-745.

Rossini G., Bernardes A.M. 2006. Galvanic sludge metals recovery by pyrometallurgical and hydrometallurgical treatment. En: *Journal of Hazardous Materials*, **131**, 210-216.

Salgado, A.L., Veloso, A.M.O., Pereira, D.D., Gontijo, G.S., Salum, A., Mansur, M.B., 2003. Recovery of zinc and manganese from spent alkaline batteries by liquid-liquid extraction with Cyanex 272. En: *Journal of Power Sources*, **115**, 367-373.

Salimi A., Hyde M.E., Banks C.E. 2008. Electrochemical detection of trace amount of arsenic(III) at glassy carbon electrode modified with cobalt oxide nanoparticles. En: *Sensors and Actuators B: Chemical*, **129**, 246-254.

Saunders J.A., Lee M.K., Shamsudduha M., Dhakal P., Uddin A. y Chowdury M.T. 2008. Geochemistry and mineralogy of arsenic in (natural) anaerobic groundwaters. En: *Applied Geochemistry*, **23**: 3205-3214.

Sayilgan E., Kukrer T., Civelekoglu G., Ferella F., Akcil A., Veglio F., Kitis M. 2009. A review of technologies for the recovery of metals from spent alkaline and zinc-carbon batteries. En: *Hydrometallurgy*, **97**: 158-166.

Sequeira C.A.C. 1994. Environmental oriented electrochemistry. Elsevier. Amsterdam.

Scott E.P. 1992. An analytical solution and sensitivity study of sublimation-dehydration within a porous medium with volumetric heating. En: *Fundamentals of Phase Change: Freezing, Melting and Sublimation*. ASME.

Smirnov Y.D., Vakher V.F., Knyazev B.A. y Tomilov A.P. 2005. Electrochemical extraction of arsenic from arsenous acid esters. En: *Inorganic Materials*, **41**, 8:819-821.

Sounderajan S., Udas, A.C. y Venkataramani, B. 2007. Characterization of arsenic (V) and arsenic (III) in water samples using ammonium molybdate and estimation by graphite furnace atomic absorption spectroscopy. En: *Journal of Hazardous Materials*, **149**: 238-242.

Steinmaus C.M., Yuan, Y. y Smith, A.H. 2005. The temporal stability of arsenic concentrations in well water in western Nevada. En: *Environmental research*, **99**: 164-168.

Seo T.; Urasaki Y., Takemura, H., Ueda T. 2005. Arsenic trioxide circumvents multidrug resistance based on different mechanisms in human leukemia cell lines. *Anticancer Res.* **25**: 991-8.

Sun Y.C., Mierzwa J., Yang M.H. 1997. New method of gold-film electrode preparation for anodic stripping voltammetric determination of arsenic (III and V) in seawater. En: *Talanta*, **44**, 1379-1387.

Svancara I., Vytoas K., Bobrowski A., Kalcher K. 2008. Determination of arsenic at a gold-plated carbon paste electrode using constant current stripping analysis. En: *Talanta*, **58**: 45-55.

Townsend A. T., O'Sullivan J., Featherstone A.M., Butler E.C.V. y Mackey D.J. 2001. The application of ICP-SMS, GF-AAS and HG-AFS to the analysis of water and sediment samples from a temperate stratified estuary. En: *Journal of Environmental Monitoring*, **3**, 113-120.

Tchounwou P.B., B. Wilson, and A. Ishaque. 1999. Important considerations in the development of public health advisories for arsenic and arsenic-containing compounds in drinking water. En: *Environmental Health*, **14**, 4: 211-29.

Treybal R.E. 1988. Operaciones de transferencia de masa. Segunda edición. Editorial McGraw Hill. México.

Ubal dini S., Veglio F., Fornari P., Abbruzzese C. 2000. Process flow-sheet for gold and antimony recovery from stibnite. En: *Hydrometallurgy*, **57**:187-199.

Vesilind, A. 2003. Wastewater treatment plant design. Editorial Water Environment Federation. Great Britain. http://books.google.com.mx/books?id=Ii9das-n4cUC&pg=PT285&dq=REVERSE+OSMOSIS+CONCEPT&hl=es&ei=h2x1TcL5L4y0sAOO173MBA&sa=X&oi=book_result&ct=bookthumbnail&resnum=5&ved=0CFcQ6wEwBA#v=onepage&q=REVERSE%20OSMOSIS%20CONCEPT&f=false

Viraraghavan T, Subramanian K.S. y Aruldoss J.A. 1999. Arsenic in drinking water problems and solutions. En: *Water Science Technology*, **40**, 2: 69-76.

Wang S. 2006. Cobalt—Its Recovery, Recycling, and Application. En: *JOM, Winning, Recycling and Applications*, October.

Welgemoed T.J. y Schutte C.F. 2005. Capacitive Deionization Technology™: an alternative desalination solution. En: *Desalination*, **183**, 327-340.

WHO. 2002. Arsenic and arsenic compounds. Editorial World Health Organization. Geneva.

Yang W., Ge J. B., Liu H. L., An Y., Liu X. B., Tian Y., Qu X. F., Li W. M., Huang Y. L. 2006. Arsenic trioxide eluting stents to prevent restenosis of injured iliac arteries in rabbits. *Zhonghua Xin Xue Guan Bing Za Zhi*. **34**: 14-8.