

Artículo publicado en el Repositorio Institucional del IMTA

<i>Título</i>	Estudio piloto para remoción del arsénico, Estado de Hidalgo, México.
<i>Autor / Adscripción</i>	Verguinia Petkova Simeonova Instituto Mexicano de Tecnología del Agua
<i>Publicación</i>	Ingeniería Hidráulica en México, 14(3): 65-77
<i>Fecha de publicación</i>	1999
<i>Resumen</i>	Varios minerales de alto contenido de hierro y carga superficial positiva se han identificado como sorbentes alternativos del arsénico. Estas propiedades son características de algunos minerales como hematita, goetita, lepodocrocita, maghemita, etc., los cuales se hallan distribuidos ampliamente en las rocas de todos los tipos y edades que hay en la corteza terrestre. El presente estudio fue hecho sobre la hematita por su alta capacidad de adsorción respecto al arsénico, evaluada a nivel de laboratorio, y por ser un mineral natural disponible en México. Fue aplicada en el agua de una fuente de abastecimiento en México. Los resultados obtenidos comprueban la eficacia de la hematita en la remoción del arsénico.
<i>Identificador</i>	http://hdl.handle.net/123456789/1226

Estudio piloto para remoción del arsénico, Estado de Hidalgo, México

Verguinia Petkova Simeonova

Instituto Mexicano de Tecnología del Agua

Varios minerales de alto contenido de hierro y carga superficial positiva se han identificado como sorbentes alternativos del arsénico. Estas propiedades son características de algunos minerales como hematita, goetita, lepidocrocita, maghemita, etc., los cuales se hallan distribuidos ampliamente en las rocas de todos los tipos y edades que hay en la corteza terrestre. El presente estudio fue hecho sobre la hematita por su alta capacidad de adsorción respecto al arsénico, evaluada a nivel de laboratorio, y por ser un mineral natural disponible en México. La hematita fue aplicada para remover el arsénico presente en el agua de una fuente de abastecimiento en México. Los resultados obtenidos en el campo comprueban la eficacia de la hematita en la remoción del arsénico, habiéndose registrado una concentración menor de 0.05 mg/l en el agua producida, lo cual satisface los requisitos de la normatividad para el consumo humano respecto a este contaminante.

Palabras clave: arsénico, hematita, remover.

Impacto del arsénico sobre la salud humana, normatividad y extensión en México

La toxicidad crónica, provocada por la acumulación de arsénico en el organismo, resulta en lesiones en la piel, ocasiona problemas vasculares afecta el sistema nervioso y el aparato respiratorio.

La oficina de protección del medio ambiente de los Estados Unidos (USEPA), clasifica el arsénico como cancerígeno del grupo "A", por lo que establece como límite máximo permisible (LMP) una concentración de 0.05 mg/l de arsénico en agua para el consumo humano 1976. El mismo límite se acepta actualmente en la Norma Oficial Mexicana, NOM-127-SSA1, para el agua de uso y consumo humano 1996.

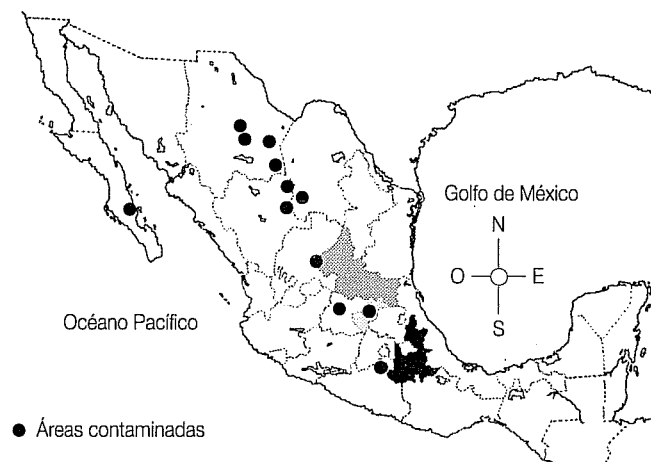
En los últimos años se han recabado suficientes evidencias (Pontius *et al.*, 1994; Smith *et al.*, 1992 y Chein *et al.*, 1992), para la carcinogenicidad del arsénico por ingestión de agua. Por esta razón la USEPA plantea reducir el LMP para el arsénico, estimando anticipadamente una concentración de 0.002 mg/l (Pontius, 1994, y Shank-Givens, 1995). La presencia de arsénico en el agua de las fuentes subterráneas, el grado de contaminación de la misma y la incidencia de enfermedades en el país se describen en varios estudios (Armienta *et al.*, 1996; Del Razo *et al.*, 1990; García Escobar y Ar-

mienta, 1996; Galvao y Corey. s.f., y Mendoza y Gómez, s.f.).

En la ilustración 1 se muestran los lugares de México donde la concentración de arsénico en los cuerpos subterráneos de agua utilizados para el abastecimiento de la población es mayor de 0.5 miligramos por litro.

Por ejemplo, en la comarca lagunera comprendida en los estados de Coahuila y Durango; en Zimapán, Hi-

1. Extensión de arsénico en México



dalgo; en Acámbaro, Guanajuato; en Zacatecas, Zacatecas; en Cuautla, Morelos; en Delicias, Meoqui, Camargo y Jiménez, Chihuahua y en San Antonio, Baja California. La concentración de arsénico en el agua de los pozos subterráneos de este último lugar alcanza hasta 2.5 miligramos por litro.

Técnicas para remoción del arsénico. Limitaciones, ventajas y desventajas

Las tecnologías utilizadas actualmente para la remoción del arsénico son coagulación, adsorción sobre alúmina activada, intercambio iónico, electrodiálisis y ósmosis inversa Cheng *et. al.*, 1994; Janet y Pen Juan, 1966; AWWA, 1990). El cuadro 1 muestra un resumen bibliográfico de varias técnicas utilizadas para la remoción del arsénico del agua potable y de las aguas residuales industriales.

La remoción del arsénico depende de sus formas presentes en el agua y del grado de oxidación del mismo. Como se puede apreciar, la remoción de los arsenatos, As(V), es mayor en comparación con la de arsenitos, As(III), no obstante la técnica utilizada. Lo anterior implica la necesidad de oxidación preliminar del agua antes de su tratamiento, con el fin de transformar las formas predominantes de los arsenitos en arsenatos para mejorar la eficiencia de remoción de este contaminante.

La coagulación con sales de Al(III) y Fe(III) ofrece una gran eficacia en la remoción de los arsenatos, lo que se puede apreciar en el cuadro 2, donde se presenta un resumen de varios resultados informados en la literatura.

La precipitación con cal se aplica en el ablandamiento del agua, donde la remoción del arsénico es un efecto secundario. Esta técnica se utiliza también para el control de los residuos tóxicos con alto contenido de arsénico, provenientes de la industria.

El proceso de coagulación, al igual que la precipitación con cal, es factible sólo para aguas superficiales donde además de arsénico se tienen que reducir la turbiedad, el color y otros indicadores de contaminación en el agua. Por otra parte, la dosis de coagulante requerida para reducir el arsénico a un nivel aceptable es muy alta, (cuadro 3), lo que origina grandes cantidades de lodos que a su vez deben ser tratados y dispuestos adecuadamente.

El agua de las fuentes subterráneas es de mejor calidad, por lo que el tratamiento convencional de coagulación no es recomendable, considerando la complejidad y el costo de la planta, la cantidad de los reagentes requeridos, y el volumen de los residuos tóxicos producidos en la operación de la propia planta.

En estos casos es preferible remover el arsénico por adsorción en alúmina activada o por intercambio iónico, o aplicando las técnicas de membranas como ósmosis inversa y electrodiálisis, a pesar de que el costo de las resinas y las membranas es muy alto.

El proceso de adsorción sobre alúmina activada es muy sensible al pH de agua, obteniéndose la mayor eficiencia a valores del pH comprendidos entre 5.5 y 6.0. Por esta razón, se requiere el ajuste del pH del agua a tratar a un valor en el rango antes mencionado. Por otra parte, contaminantes como mica o sílice, flúor, selenio, y sulfatos a altas concentraciones, bloquean los sitios activos de adsorción y causan rápida saturación de alúmina, reduciendo su eficiencia respecto a la remoción del arsénico. El agua producida por ésta técnica es de un pH < 6.5, por lo que se necesita reajustar éste con un reactivo alcalino.

En la regeneración de la alúmina activada, el arsénico adsorbido se recupera sólo entre el 50 y el 70%, por lo que la capacidad del medio sorbente disminuye entre el 5 y el 10% en cada ciclo de operación. Después de un periodo de explotación de la planta, surge la necesidad de un reemplazo completo de la alúmina activada.

Los procesos de intercambio iónico, ósmosis inversa y electrodiálisis utilizan resinas aniónicas o membranas específicas poco accesibles por su escasez su alto costo. Los dos últimos procesos se caracterizan por un elevado consumo de energía eléctrica, y además requieren un acondicionamiento posterior para restar el bajo contenido de sales en el agua, producto 15%, y un reajuste del pH. Por otra parte, la operación y el mantenimiento de este tipo de plantas debe de estar a cargo de personal calificado, lo que también repercute en el costo del agua producida.

Los procesos de tratamiento del arsénico descritos anteriormente resultan muy costosos, además no siempre aseguran la remoción del arsénico a una concentración menor de 0.05 mg/l, establecida actualmente por la NOM-127 para el consumo humano, como se muestra en las tablas 1 y 3.

Objetivos del estudio

El objetivo principal del estudio es el desarrollo de una técnica más eficiente en la remoción del arsénico, para poder satisfacer la norma actual; así mismo, para anticipar la nueva restricción que se está planteando (Pontius, 1994; Shank-Givens, 1995), respecto al LMP de arsénico. La implementación de mejores sorbentes en la práctica es de primordial importancia para el desarrollo y la optimización de las tecnologías de tratamiento.

1. Resumen de las técnicas aplicadas en la remoción de arsénico

Técnica	Forma de As	Concentración de arsénico (mg/l)		Fuente
		Inicial	Final	
Coagulación con sales de hierro	arsénico oxidado	56	0.01	Brewestwer, 1992
	arsenato	0.35	0.006	Logsdon, 1974
	arsenito	0.35	0.140	Logsdon, 1974
	arsenato	0.56	0.01	Shen, 1973
	arsenato	0.3	0.006	Sorg, 1978
	arsenito	0.3	0.138	Sorg, 1978
Coagulación con sales de alúmina	arsenato	0.35	0.074	Logsdon, 1974
	arsenito	0.35	0.263	Logsdon, 1974
	arsenato	0.30	0.030	Sorg, 1978
	arsenito	0.30	0.249	Sorg, 1978
Precipitación con cal	arsenato	500	4	Nishimura, 1985
	arsenito	500	2	Nishimura, 1985
	arsenato	2	0.02	Nishimura, 1985
	arsenito	2	0.160	Nishimura, 1985
Adsorción en alúmina activada	arsenato	0.10	0.004	Frank, 1986
	arsenito	0.10	inefectivo	Frank, 1986
	arsenato	0.057	no detectada pH = 6	Clifford, 1991
	arsenito	0.031	Inefectivo	Clifford, 1991
Intercambio iónico	arsenato	100	<0.80	Vance
	arsenato	68	de 0 a 12.2	Calmon, 1973
Ósmosis inversa	arsenito	0.037	0.007	Clifford, 1991
	arsenato	0.051	0.0015	Clifford, 1991
Electrodialísis	arsenito	0.188	0.136	Clifford, 1991

2. Eficiencia de coagulantes en la remoción de arsénico

Coagulante	Arsenato, As(V)		Arsenito, As(III)	
	Remoción (%)	pH	Remoción (%)	pH
Sulfato férrico, Fe ₂ (SO ₄) ₃	100	<9.0	20	<9.0
Sulfato de alúmina, Al ₂ (SO ₄) ₃	90	<7.0	50	<7.0

Las investigaciones preliminares de laboratorio (Petkova, 1998) identifican la hematita como un sorbente alternativo para la remoción del arsénico, obteniéndose hasta 100% de eficiencia, siempre y cuando se mantenga el pH del agua a tratar en el rango de 6.5 a 7.0 para evitar la solubilización del hierro, componente principal del mineral.

El presente estudio fue efectuado en Zimapán, Hidalgo, con el fin de validar los resultados obtenidos en el laboratorio y calibrar los parámetros operacionales para el control del proceso de adsorción en condiciones naturales. Para este fin, fueron evaluados a) la ef-

ciencia de la hematita en la remoción del arsénico, b) las concentraciones remanentes obtenidas en el campo que fueron comparados con las indicadas por la NOM-127- SSA1 para consumo humano, y c) el efecto del pH y la tasa de operación sobre la eficiencia del proceso.

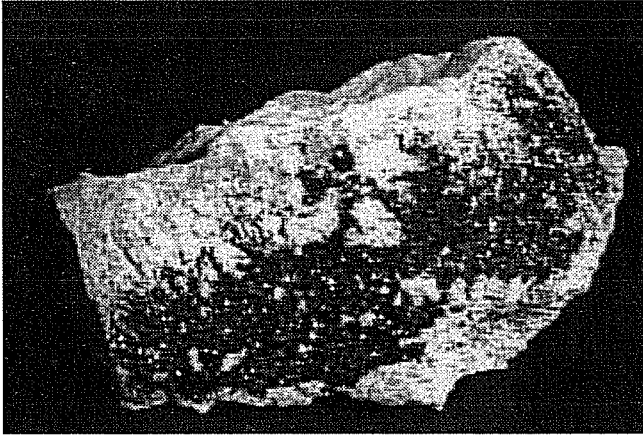
Descripción general de la fuente

El estudio se hizo en el pozo V de Zimapán, Hgo, el cual opera 24 horas al día con un gasto de 6 l/s, aportando un total de 47% del agua distribuida a la pobla-

3. Remoción de arsénico por coagulación-floculación

Tipo de agua	Concentración de Arsénico (mg/L)		Dosis de los reagentes (mg/l)				Referencias	
	Inicial	Final	Al ₂ (SO ₄) ₃	FeCl ₃	Fe ₂ (SO ₄) ₃	Polímero		Ca(OH) ₂
California	0.020	0.002-0.005	20	20		3	Cheng, 1994	
		0.002-0.005	10	10		3		
		0.0005-<0.002	20	20		3		
		0.0005-<0.002	20			3		
		0.0005-<0.002	10	10		3		
		0.0005	30			3		
Río Colorado	0.0035	0.002-0.005	10	10		3		
	0.0044	0.002-0.005	10	10		3		
	0.0133	0.002-0.005		10		3		
Agua superficial contaminada	9.8	3.6	500				*	Harper, 1992 * Hasta pH =12 ** Hasta pH =10 *** Hasta pH =8
		1.8	1000				*	
	9.8	0.16		500			**	
		0.12		1000			**	
		0.11		1000			***	
	31	4.3		200				
	31	2.4		500				
31	2.1		1000					
Agua sintética	1	0.18		20				Y. S. Shen, 1973
	1	0.68	20					
	1	0.8					20	
	1	0.76			20			
	1	0.47		10				
	1	0.18		20				
	1	0.08		30				
	1	0.12		40				
1	0.1		50					
Agua sintética	0.5	0.1			30		200	Ing sanitaria, 1970
	1	0.2			30		200	
	2	0.4			30		200	
	0.5	0.2			30		200	
	1	0.4						
	2	0.8						
	1	0.18			50		200	
	1	0.16			60		200	
	1	0.11			70		200	
	1	0.08			80		200	
	1	0.04			70		200	
	1	0.06			70		200	
	1	0.08			70		200	
	1	0.16			70		200	
	1	0.04			60		170	
	1	0.06			60		170	
	1	0.03			25		68	
	1	0.03			30		68	
	1	0.02			35		68	
	1	0.01			40		68	
	1	0.2			25		93	
	1	0.18			30		93	
	1	0.1			35		93	
	1	0.06			40		93	
	2	0.08			60			
	2	0			80			
	3	0.24			60			
1	0.25	100				200		
1	0.2	150				200		
1	0.16	200				200		
1	0.2			50*		200	* Mg ₂ (SO ₄) ₃	
1	0.04			100*		200		

2. Hematita natural



ción. Considerando el gasto y el contenido de arsénico, que varía de los 0.5 a los 0.9 mg/l, se estima que el pozo V es el mayor contribuidor de este contaminante al agua suministrada.

De acuerdo con los análisis proporcionados por el Departamento de Calidad del Agua e Impacto Ambiental del estado de Hidalgo, el agua de este pozo excede el límite de la NOM-127-SSA respecto al hierro y al arsénico, ambos contaminantes en concentración del orden de 0.6 mg/l cada uno. Los análisis muestran que el agua tampoco cumple la normatividad respecto al manganeso, cuya concentración varía de 0.164 a 0.3 mg/l (NOM<0.15 mg/l), de los nitritos, que es de 0.48 a 0.2 mg/l (NOM<0.05 mg/l).

Materiales utilizados en el estudio

Por su eficiencia, y por ser un mineral natural disponible en el país, la hematita fue dispuesto como medio sorbente para remover el arsénico presente en el agua de la fuente subterránea.

La hematita ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$) es la vena más importante de hierro; el mineral existe en varias formas de cristales tabulares, botroíde, micácea, y foliada maciza de color café rojizo a negro. La variedad terrosa, roja, se conoce como *ocre rojo*; la forma botroíde se llama mineral *arriñonado*; la forma micácea es el *hierro especular*, (ilustración 2).

Los principales yacimientos de hematita están ubicados en las minas de los estados de Hidalgo, San Luis Potosí y Puebla, marcadas en la gama de gris a negro en la ilustración 1. Actualmente en México la hematita se utiliza en la fabricación de pinturas y se puede adquirir en el mercado nacional a un precio accesible.

Para remover el hierro presente en el agua cruda del pozo, así como el hierro desorbido por el lecho de

la hematita, se agregó al sistema un filtro empacado con zeolita, recubierta ésta con óxidos de manganeso (Petkova, 1997), ilustración 3.

Los materiales fueron triturados, y las fracciones de 0.76 a 1.4 mm retenidas entre los tamices número 20 y número 14. Respectivamente, se utilizaron para empacar las columnas de filtración con las que se hicieron las pruebas.

Las propiedades físicas y la granulometría de los materiales de contacto fue evaluada según los procedimientos de la American Society for Testing and Materials: ASTM C 188 para la densidad y C 136 para la granulometría, ambos aprobados por la AWWA Standards for Filtering Material (ASTM, 1990). El análisis granulométrico se hizo con un agitador de tamices Rotap Testing Sieve Shaker, modelo B, Tyler Rotap.

En el cuadro 4 se muestran las características de los materiales utilizados para las pruebas de campo.

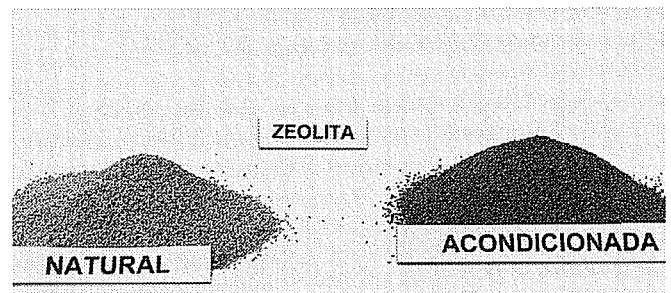
Con fines comparativos, en la misma fuente fue evaluada la remoción del arsénico por adsorción en alúmina activada. Tomando en cuenta las características del agua cruda donde además de arsénico fue detectada la presencia de flúor, sílice y sólidos disueltos totales en una concentración mayor de los 250 mg/l, se considera que esta técnica es la más apropiada para la remoción del arsénico en este caso.

La hematita y la alúmina activada fueron suministradas por Química Reactivos y Minerales, S.A. de C.V, a precio de 1.5 \$/kg y 28 \$/kg respectivamente. La zeolita fue suministrada en forma granular por Zeonat, a precio de 0.065 dólares estadounidenses por kilogramo.

Parámetros monitoreados y métodos analíticos

Los parámetros monitoreados durante el estudio fueron las concentraciones de arsénico, hierro, manganeso, cloro residual libre (como Cl_2), cloruros, fluoruros (como F^-), sílice (como SiO_2), sulfatos, la conductividad eléctrica, la concentración de sólidos disueltos totales, el pH, la dureza, y la alcalinidad.

3. Zeolita triturada y acondicionada



4. Características de los medios de contacto

Características ⇒ Material ↓	Diámetro mínimo (mm)	Diámetro máximo (mm)	Coefficiente de Uniformidad C.U.	Densidad de material, ρ (T/m ³)	Porosidad de empaque, ϵ (%)
Hematita	0.88	1.0	1.0	3.89	53.27
Zeolita	0.76	1.4	1.3	2.04	60
Alúmina activada (perlas)	5	7	N.D.	1.8	N.D.

Nota: N.D. no determinado

La concentración de arsénico en el campo fue determinada mediante el método semicuantitativo (Merckoquant). Los valores que pueden ser leídos con este método son 0, 0.1, 0.5, 1.0, 1.7 y 3.0 mg/l. Simultáneamente, se preservaron muestras a un pH < 2.0, sin filtrar las mismas, para su análisis por absorción atómica en el laboratorio.

Las concentraciones de hierro, manganeso y cloro libre fueron medidas usando un espectrofotómetro Hach Drel 2000, con los siguientes métodos colorimétricos: 1-10 fenantrolina (FerroVer), 1-(2-pirilidazo)-2-naftol (PAN), y N, N-dietil-p-fenilendiamina (DPD) respectivamente. La concentración de los fluoruros (como F⁻) fue determinada con el espectrofotómetro Hach, mediante el método colorimétrico (SPADNS); en el análisis de la concentración de sílice (SiO₂) fueron utilizados molibdato en polvo y ácido cítrico (Método Estándar). Los sulfatos fueron analizados con base en la reacción con el SulfaVer 4, método colorimétrico descrito en el manual del equipo para el campo, Hach Drel 2000.

La conductividad eléctrica y la concentración de sólidos disueltos totales se analizaron con un conductímetro marca Hach; para medir el pH de las muestras fue utilizado un potenciómetro Orión 420. La dureza y la alcalinidad se determinaron por métodos volumétricos mediante titulación con EDTA para la dureza, y titulación ácido-base para la alcalinidad.

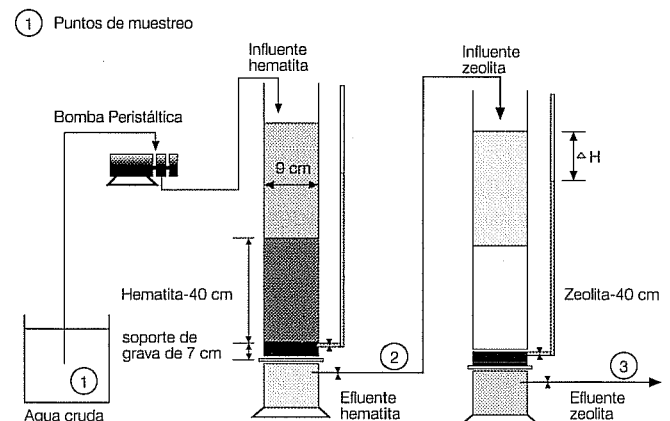
El segundo filtro fue conectado con el fin de remover el hierro presente en el agua cruda del pozo, así como el hierro desorbido por el lecho de la hematita. Esta columna fue empacada con 0.4 m de zeolita recubierta con óxidos de manganeso. La granulometría de los materiales y la porosidad del empaque se indican en el cuadro 4.

Las columnas se operaron en forma continua durante 93 horas consecutivas. El agua cruda extraída del pozo fue recolectada en un tanque de 400 l, donde el pH del agua fue ajustado con una solución de ácido clorhídrico, (HCl). Las columnas fueron alimentadas desde este tanque a través de una bomba peristáltica Masterflex. El flujo en las columnas fue ajustado manualmente mediante las válvulas de control acoplados en el efluente de las mismas.

En los efluentes de ambas columnas fueron monitoreados de continuo los siguientes parámetros: arsénico, hierro, pH y conductividad eléctrica; otros parámetros como sílice (SiO₂), flúor, manganeso, cloruros, sulfatos, dureza y alcalinidad fueron analizados con menor frecuencia, utilizando los métodos analíticos descritos en el punto anterior del presente documento. El esquema general del flujo y los puntos de muestreo están indicados la ilustración 4.

4. Modelo experimental

Columnas de filtración operando en serie



Pruebas con las columnas de filtración

*Procedimientos. Condiciones de la prueba.
Parámetros monitoreados y rango de variación*

El modelo experimental con el que se hicieron las pruebas consiste en dos columnas de acrílico, (ilustración 4), de 9 cm de diámetro y 1.8 m de altura, operando en serie. La primera columna fue empacada con 0.40 m de hematita colocada sobre una capa de 7 cm de gravilla, con el fin de asegurar la distribución uniforme del flujo.

5. Condiciones de la prueba, rango de variación de los parámetros

Parámetros	Desde	Hasta
Tasa de operación (m ³ /m ² h)	0.52	1.98
Tiempo de contacto con el sorbente (min)	46	12
pH ajustado (influyente - punto de monitoreo 1)	4.6	7.33
pH del agua producida (punto de monitoreo 3)	5.84	7.41
Concentración de arsénico en el agua cruda (mg/l) (punto de monitoreo 1)	0.619	0.875

La caracterización del agua cruda del Pozo V muestra los siguientes resultados: manganeso total = 0.038 mg/l; sílice = 17.03 mg/l, expresado como SiO₂; fluoruros = 0.85 mg/l, expresado como F⁻, y hierro total = 0.48 mg/l.

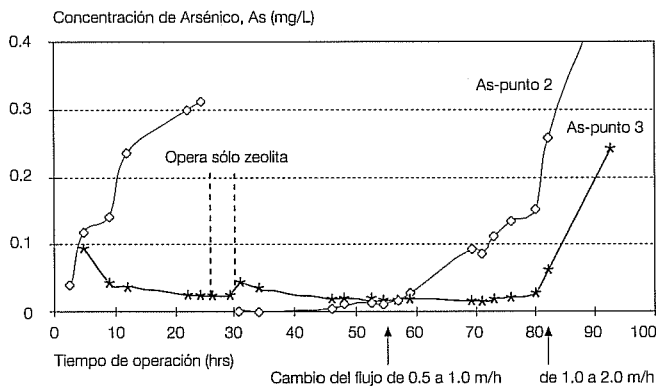
Durante la prueba se variaron el pH del influente y la tasa volumétrica de flujo (tasa de operación) con el fin de evaluar su efecto sobre la remoción del arsénico, y definir así cuál de los parámetros es el más importante para el manejo y el control del proceso. El rango de variación de estos parámetros está indicado en el cuadro 5. La concentración de arsénico en el agua cruda y el pH del agua producida se muestran en el mismo cuadro.

Resultados de la prueba

Remoción de arsénico

La ilustración 5 muestra la concentración de arsénico monitoreado a la salida de cada una de las columnas, (puntos 2 y 3), respecto al tiempo de operación. La concentración de arsénico en el tanque de alimentación (punto 1) fue monitoreada con menor frecuencia durante la prueba. El mismo varía en el rango de 0.62 a 0.875 mg/l. El aporte de cada columna en la remoción del arsénico se puede apreciar por la diferencia

5. Concentración de arsénico



de su concentración a la entrada y la salida de cada columna.

Como se puede observar, la hematita remueve gran parte del arsénico, y al paso del agua por la segunda columna de zeolita su concentración queda menor de los 0.05 mg/l, durante un total de 73 horas de operación (de 9 a 82). De tal manera, el agua producida por el sistema de las dos columnas cumple con la normatividad establecida respecto a la concentración de arsénico.

A continuación se describe el comportamiento de cada una de las columnas durante la prueba.

Columna de hematita

En las primeras horas de la prueba se observa un rápido agotamiento de la capacidad de la hematita, resultando en "fuga" de arsénico en el efluente de esta columna y una concentración de 0.311 mg/l, monitoreada en el punto 2 a las 24.5 horas de operación. Por este motivo, la columna fue retirada para efectuar la regeneración del medio, que consiste en cuatro pasos, donde se utilizan dos soluciones. El procedimiento para la regeneración señalada se describe a continuación.

- a) Solución de hidróxido de sodio al 4% de un volumen total, equivalente a cinco volúmenes de lecho, VL.
- b) Agua limpia con un mínimo de 11 VL.
- c) Solución de ácido clorhídrico 0.05 N con un total de un VL.
- d) Agua limpia con un mínimo de dos VL.

La operación de esta columna fue restablecida a las 29.5 horas, el efecto de su regeneración se puede apreciar por la concentración de arsénico en su efluente, que durante las próximas 28 horas (en el lapso de los 31 a los 59 horas de operación), queda en el rango de 0.003 a 0.028 mg/l, cumpliendo con la norma respectiva. La concentración de arsénico en la muestra tomada a las 69.3 horas de operación es de 0.096 mg/l, lo que rebasa la concentración establecida por NOM-127-SSA1 para el consumo humano.

Columna de zeolita

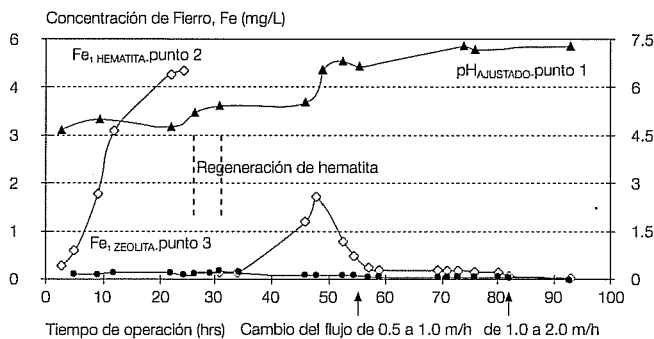
La zeolita remueve el arsénico durante las primeras 24.5 horas de operación, y sigue removiendo este contaminante aun cuando la columna de hematita está fuera de operación; este comportamiento continúa hasta las 29.5 horas de la prueba, como se observa en la ilustración 5. En el lapso de las 31 a las 59 horas se aprecia un desprendimiento de arsénico del lecho de zeolita, más significativo al inicio de dicho lapso. La columna de zeolita empieza a contribuir nuevo a la remoción de arsénico a partir de las 59 horas de operación, reduciéndose su concentración hasta valores menores a los 0.05 mg/l establecido como límite permisible en la NOM-127 SSA.

En la ilustración 5 se puede apreciar el efecto del cambio del flujo, que fue aumentado dos veces durante la prueba. El primer cambio, de 0.5 a 1 m/h, efectuado a las 55 horas de operación, ocasionó el aumento de la concentración de arsénico en el efluente de la hematita (punto 2); este efecto se hizo aún más notorio a las 81 horas de operación, cuando la tasa fue alterada a 2 m/h. El segundo aumento de la tasa de operación afectó además la eficiencia de la columna de zeolita, ocasionando una fuga de 0.244 mg/l del arsénico monitoreado en el punto 3, al final de la prueba.

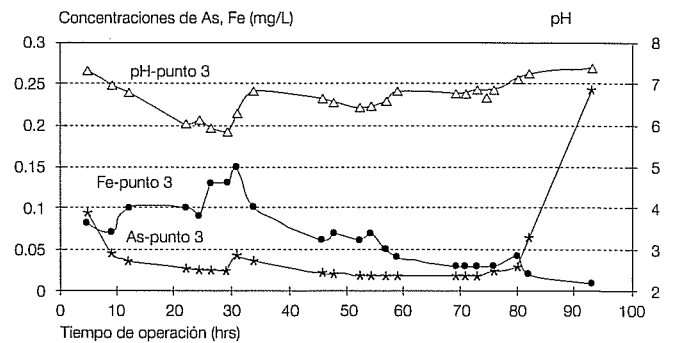
Potencial de hidrógeno, pH, y su efecto en el comportamiento de hierro

La ilustración 6 muestra la concentración de hierro a la salida de cada columna respecto al tiempo de operación, y el pH ajustado en el tanque (punto 1). Durante las primeras 24.5 horas de operación, el pH de influente (punto 1) fue mantenido a un valor menor de 5.0; este pH ácido provocó la solubilización de hierro de la hematita, obteniéndose una concentración de 4.34 mg/l de hierro, monitoreado a la salida de la columna de hematita (punto 2) a las 24.5 horas de operación.

6. Efecto de pH en la desorción de hierro



7. Parámetros finales en el agua producida



La regeneración de la hematita y el ligero aumento del pH en el influente (pH=5.5) reducen temporalmente la desorción del hierro, cuya concentración en el efluente (punto 2) fue de 1.76 mg/l a las 48 horas de operación.

Con el fin de evitar la desorción de hierro de la hematita a las 48 horas de operación, el pH del influente (punto 1), fue alterado de 5.5 a 6.6, ajustándolo con hidróxido de sodio. Este reajuste redujo significativamente la "fuga" de hierro, cuya concentración fue disminuyendo hasta el final de la prueba, cuando su concentración monitoreada en el efluente de la hematita (punto 2), fue de 0.05 mg/l. Los resultados obtenidos (ilustración 6), indican que a partir de 54.5 horas la hematita empieza a remover el hierro, presente en el agua cruda a una concentración de 0.48 miligramos por litro.

La columna de zeolita, (ilustración 6), reduce casi en el 100% el hierro, no obstante su concentración inicial, la variación del pH o la tasa de operación. En esta columna se remueven el hierro desorbido de la hematita, y el hierro presente en el agua cruda del pozo V, reduciéndose su concentración en el agua producida hasta valores muy por debajo de lo indicado por la norma.

Calidad del agua producida de las columnas operando en serie

La ilustración 7 muestra la concentración del hierro y el arsénico en el agua producida por las dos columnas operando en serie, así como el pH de la misma durante el proceso.

Como se puede apreciar, la concentración de hierro durante toda la prueba es menor de 0.15 mg/l, con lo cual se cumple la norma, que establece una concentración máxima de 0.3 mg/l para este contaminante en el agua para consumo humano.

La concentración de arsénico en el período de 9 a 82 horas de operación es menor de 0.05 mg/l; de tal modo, el agua producida satisface también los requisitos de la NOM-127-SSA1 para consumo humano respecto a este contaminante.

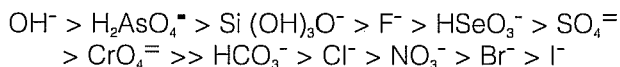
El pH del agua producida por las dos columnas se mantiene entre 6.5 y 7.5, y cumple con la normatividad, que establece un rango de 6.5 a 8.5 respecto a este parámetro. En el lapso de las 24.5 a las 29.5 horas, cuando la columna de zeolita opera sola, el pH en el efluente de esta columna varía de 6 a 6.5, que es un valor un poco inferior del indicado por la NOM-127-SSA.

Los resultados obtenidos comprueban la eficiencia de la hematita en la remoción del arsénico, y demuestran que el sistema de dos filtros operando en serie es una alternativa para la remoción del arsénico y el hierro, comúnmente presentes en las fuentes subterráneas de abastecimiento.

Por la eficiencia de la remoción descrita y la disponibilidad de los materiales sorbentes en el país, el sistema es muy atractivo para aplicarlo en la potabilización del agua de las fuentes que presentan problemas de contaminación por arsénico.

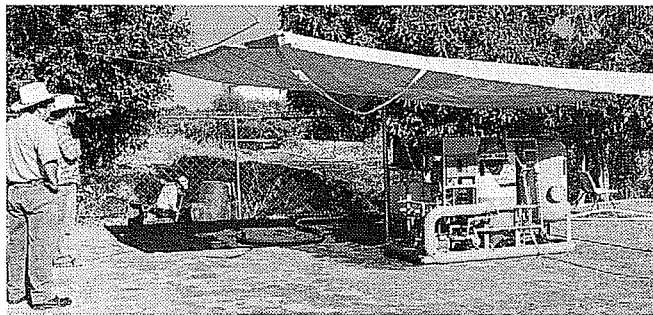
Pruebas con Alúmina Activada

Según la literatura respectiva, la alúmina activada es altamente selectiva a los arsenatos (H_2AsO_4^-) presentes en forma aniónica en el agua natural. La selectividad de alúmina a los aniones de los otros elementos se presenta en el siguiente orden (AWWA, 1990):



Cuando el pH del agua es mayor de 7.0, los iones OH^- compiten con el arsenato por los sitios capaces de adsorción de la superficie de la alúmina. Semejante competencia se observa cuando en el agua están presentes sustancias húmicas, mica o sílice. El sílice ($\text{Si}(\text{OH})_3\text{O}^-$), presente comúnmente en el agua en forma coloidal, satura la alúmina impidiendo el contacto del arsénico con los sitios de adsorción, reduciendo así la eficacia de la alúmina. La adsorción del sílice es favorable a un pH > 7.0, por lo que este rango se debe de evitar cuando se requiera remover el As(V) con alúmina activada. La presencia de sulfatos (SO_4^{2-}), a altas concentraciones ocasiona el mismo problema, mientras que los cloruros (Cl^-), y los sólidos totales disueltos STD, no afectan significativamente la eficiencia de la alúmina (AWWA, 1990) si el pH es igual que o menor de 6.0.

8. Planta piloto móvil



Lo anterior indica que el proceso de remoción del arsénico por alúmina activada es muy sensible al pH; para evitar la competencia de los otros aniones y obtener la mayor remoción posible de arsénico, es necesario ajustar el pH entre de 5.5 y 6.0. Además, es necesaria una oxidación preliminar con el fin de transformar los arsenitos, As(III), presentes en el agua subterránea como ácido arsenioso, H_3AsO_3 , a arsenatos, As(V), los cuales se remueven en mayor grado, (cuadro 1).

Procedimientos. Condiciones de la prueba.

Parámetros monitoreados y rango de variación

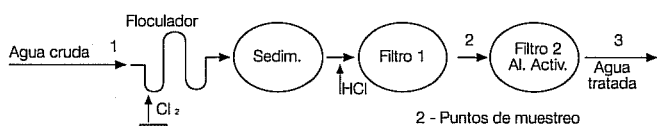
Los estudios se hicieron con una planta piloto móvil compuesta de un floculador, un tanque de sedimentación y dos filtros conectados en serie, ilustración 8. La planta cuenta con una celda electrolítica que produce gases oxidantes a partir de cloruro de sodio. Además, la planta está acoplada con válvulas para el ajuste del flujo y varios accesorios que permiten agregar el oxidante al agua cruda a la entrada de la planta, y reactivos para el ajuste del pH cuando esto sea necesario.

Sólo el segundo de los filtros de la planta fue empacado con 0.57 m de alúmina activada, como especifica en el cuadro 4.

La planta fue alimentada directamente del pozo, preoxidando el agua cruda con la mezcla de gases oxidantes generados por la celda electrolítica. El pH fue ajustado a la entrada del primer filtro, agregando solución de ácido clorhídrico a través de una bomba dosificadora.

Durante el estudio fueron monitoreados los siguientes parámetros: As, SiO_2 , F^- , pH, conductividad eléctrica, cloruros, sulfatos y dureza, utilizando los métodos analíticos descritos en "Parámetros monitoreados y métodos analíticos". El esquema general del flujo, los puntos de adición de los reactivos y los de muestreo están indicadas en la ilustración 9.

9. Flujograma, puntos de muestreo, oxidación y ajuste



Al empezar la prueba se analizaron nuevamente los siguientes parámetros en el agua cruda del pozo V: pH = 7.52, Conductividad Eléctrica, C.E.=493 μ S/cm, Sólidos Disueltos Totales, S.D.T.=268 mg/l, Dureza Total = 259 mg/l como CaCO₃, Sulfatos, SO₄⁼=71 mg/l, Cloruros, Cl⁻ = 4 mg/l, Mn = 0.028 mg/l, Sílice, SiO₂ =13.9 mg/l como SiO₂, Fluoruros, F⁻ = 0.64 mg/l, Hierro, Fe= 0.47 mg/l, Arsénico, As=0.882 miligramos por litro.

En esta prueba se variaron la tasa de operación y el pH del agua, con el fin de proporcionar las mejores condiciones recomendadas en la literatura y evaluar su efecto sobre la remoción del arsénico. El rango de los parámetros operacionales y la concentración del arsénico en el agua cruda se indican en el cuadro 6.

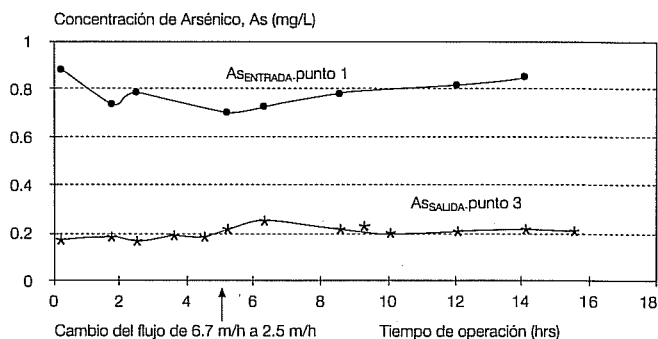
Resultados de las pruebas con alúmina activada

Remoción de arsénico

La ilustración 10 muestra la concentración de arsénico en el agua cruda del pozo y a la salida de la planta, respecto al tiempo de la prueba. Como se puede apreciar, la concentración de arsénico en el agua del pozo varía de 0.65 a 0.88 mg/l, obteniéndose en el efluente una concentración de 0.165 a 0.251 mg/l, lo que equivale a un grado de remoción del 65 al 80%.

A partir de las 4.5 horas de operación, fue reducido el flujo de 6.7 a 2.5 m/h. Este cambio no mejoró la remoción de arsénico, cuya concentración se mantuvo alrededor de 0.2 mg/l en el efluente de la planta hasta el final de la prueba.

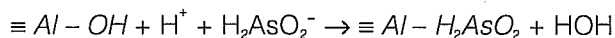
10. Concentración de arsénico



Verificación del rango de pH

El pH fue ajustado a la variación óptima recomendado de 5.5 a 6.0, con ácido clorhídrico, agregando, según se ve, en el punto 2 de la (ilustración 9). Durante la prueba fue efectuada por gases oxidantes, producidos por la celda electrolítica y agregados en el punto 1 (ilustración 9).

La ilustración 11 muestra el pH en el influente y el efluente de la alúmina activada, monitoreado en los puntos 2 y 3 respectivamente. Por la diferencia de estos valores se puede observar el aumento del pH al paso de agua por la alúmina activada. Este efecto es ocasionado por la neutralización del hidrógeno durante la adsorción del arsénico en el medio ácido, a pH < 6.0. Las reacciones que se producen en la superficie de la alúmina activada son en realidad un intercambio de ligaduras, y se pueden presentar en forma general con la siguiente reacción, lo que explica el aumento del pH observado en el efluente (punto 3).



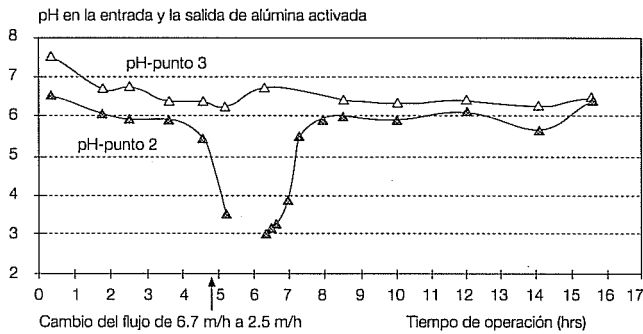
donde el símbolo \equiv indica superficie sólida.

A partir de 4.5 horas, cuando fue reducida la tasa de operación, el flujo de ácido clorhídrico no fue rea-

6. Condiciones de la prueba, rango de variación de los parámetros

Parámetros	Desde	Hasta
Tasa de operación (m ³ /m ² h)	2.46	6.72
Tiempo de contacto con el sorbente (min)	14	5
pH ajustado (punto de muestreo 2)	2.97	6.55
pH del agua producida (punto de muestreo 3)	6.25	7.53
Variación del pH del agua cruda (punto de muestreo 1)	7.03	7.19
Variación de arsénico en el agua cruda (mg/l) (punto 1)	0.489	0.882

11. Evolución del potencial de hidrógeno, pH, del agua



justado de inmediato, lo que provocó una fuerte caída del pH en el influente de la alúmina activada, obteniéndose valores de 3.5 y 3, monitoreados a las 5.25 y 6.33 horas respectivamente.

El pH ácido (<3.5) afecta ligeramente la remoción del arsénico, lo que se aprecia en la ilustración 10, por el aumento de su concentración en el efluente. En las próximas horas de operación, el pH del influente del filtro fue restablecido en la variación óptima de 5.5 a 6.0, sin obtener un mejoramiento en la remoción del arsénico.

Verificación de las condiciones de oxidación de arsénico

La oxidación de los arsenitos con el cloro procede casi de inmediato (AWWA, 1990) la variación del pH de 6 a 10, cuando se aplica con un exceso de 1.0 mg/l, expresado como cloro libre, Cl_2 .

Con el fin de evaluar las condiciones de oxidación del arsénico, proporcionados durante la prueba, se hizo un monitoreo del pH en el agua cruda (punto 1, donde se agrega el oxidante) y cloro residual libre a la entrada de la alúmina activada (punto 2). La ilustración 12 muestra los resultados obtenidos, en los cuales se aprecia que los dos parámetros favorecen la oxidación inmediata de los arsenitos, según lo planteado en la literatura.

El pH del agua cruda se mantiene alrededor 7.0, mientras que el cloro residual libre, monitoreado después de un tiempo de contacto de 30 minutos (al pasar el flujo desde el punto 1 hasta el punto 2), es del orden de 1 miligramo por litro.

Estos resultados muestran que el pH, la cantidad de oxidante y el tiempo de contacto son suficientes para que la oxidación de los arsenitos se complete durante el proceso, desde la entrada a la planta hasta el influente de alúmina activada (punto 2), donde se con-

sidera que todo el arsénico del agua es oxidado hasta sus formas de arsenatos, $As(V)$. Sin embargo, la remoción de arsénico obtenida durante la prueba es muy pobre y, como se observa en la ilustración 10, no satisface la NOM-127-SSA1.

En este caso, los resultados obtenidos se pueden atribuir a la competencia de los aniones de otros elementos presentes en el agua del Pozo V, los que compiten con los arsenatos por los sitios activos de adsorción de la alúmina activada.

La remoción de los fluoruros obtenida durante la prueba fue del orden del 100%, quedando así su concentración en 0 mg/l en el agua producida. Cabe anotar que una concentración de 0.4 a 1.0 mg/l de flúor en el agua favorece la formación del esmalte dental y protege los dientes de la caries, mientras que el exceso de flúor, a concentraciones mayores de 1.5 mg/l, causa el síndrome endémico conocido como fluorosis, originan manchas en los dientes, deformaciones dentales y molestias digestivas.

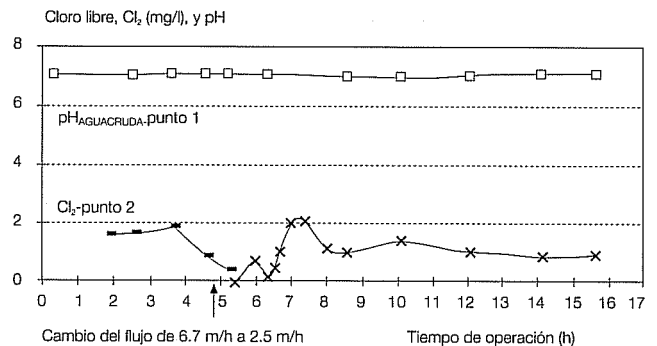
La concentración de sílice monitoreada en el efluente de la planta durante la prueba fue de 6.7 a 8 mg/l, lo que equivale respectivamente a una remoción del 35 y el 52 % de su concentración en el agua cruda del pozo V; la materia orgánica presente en el agua del pozo también afecta la remoción del arsénico.

Resumen de los resultados obtenidos

La hematita es aplicable a la remoción de arsénico, siempre y cuando se controle el pH entre 6.5 a 7.0, para minimizar la solubilización del hierro y controlar así la "fuga" del mismo. El hierro desorbido se puede retener en otro filtro, empacado éste con zeolita recubierta con óxidos de manganeso.

El sistema de dos filtros operando en serie es una opción alternativa para la remoción del arsénico y el hierro, comúnmente presentes en las fuentes subterráneas de abastecimiento. La calidad del agua produci-

12. Evaluación de las condiciones de oxidación de arsénico



da por este sistema cumple con la NOM-127-SSA1 para el consumo humano respecto a ambos contaminantes.

La hematita es un medio sorbente factible de aplicación práctica en la remoción de arsénico, por su eficacia y por ser un mineral que se encuentra en el país, a un precio accesible.

Los resultados obtenidos en el campo demuestran que la eficacia de la hematita en la remoción del arsénico es mucho mayor comparada con la de la alúmina activada que la literatura recomendada ampliamente para la remoción del arsénico en el agua subterránea que presenta un alto contenido de sales disueltas y sulfatos.

Recibido: 20/07/98
Aprobado: 11/02/99

Agradecimientos

Este trabajo fue financiado por la Subdirección General de Construcción de la Gerencia de Proyectos de Agua Potable y Saneamiento, de la CNA. Agradecemos a María de Lourdes Rivera Huerta y a Martín Piña Sobreros su trabajo de muestreo en el campo; a Laura Sánchez Guzmán, los análisis hechos en el laboratorio del IMTA, y a Alejandra Martín Domínguez el manejo administrativo de los recursos asignados para este estudio.

Referencias

- Armienta M., Rodríguez R., Cruz O., Ceniceros N., Aguayo A., Villaseñor G., Hernández E. 1996. Problemática ambiental del arsénico en el agua subterránea de Zimapán, Hidalgo. *Actas INAGEQ* (Instituto Nacional de Geoquímica, A.C., México) 2:313-316.
- ASTM. 1990. *Annual Book of ASTM*. Vol. 11.01
- AWWA. 1990. *Water Quality and Treatment*. Fourth Edition. McGraw Hill, Inc., N. Y.
- Chein C.J. et al. 1992. Cancer Potencial in Liver, Lung, Bladder and Kidney due to Ingested Inorganic Arsenic in Drinking Water. *Brit. Journal Cancer* 66:888.
- Cheng R., Liang S., Wang H., Beuhler M. 1994. Enhanced Coagulation for arsenic removal. *J. AWWA*. (Sep.):79-90.
- Cortés-Bejar F., Sosa-Estrada A., García L. 1986. Solución al problema de arsénico en la Comarca Lagunera por el ósmosis inversa. *Panorama*.
- Del Razo L.M., Arellano M.A., Cebrian M.E. 1990. The Oxidation States of Arsenic in Well-Water from a Chronic Arsenic Area of Northern Mexico. *Environmental Pollution* 64:143-153.
- Galvao L.A.C., Corey G. Arsénico, Serie vigilancia 3. Centro Panamericano de Ecología Humana y Salud, Metepec, México.
- García-Escobar A., Armienta-Hernandez M.A. 1996. Distribución de Arsénico en sedimentos fluviales a lo largo del río Tolimán, Zimapán, Hgo. México. *Actas INAGEQ* (Instituto Nacional de Geoquímica, A.C., México) 2:327-329.
- Hering Janet G., Chen Pen-Yuan, Wilkie Jennifer A., Elimelech Menachem, Liang Sun. 1996. Arsenic removal by ferric chloride. *J. AWWA* (abril):155-167.
- Mendoza-Gómez G., Gómez-Salas D. Remoción de arsénico de las aguas naturales. Instituto de Ingeniería, UNAM, México.
- Norma Oficial Mexicana NOM-127-SSA1-1994. Salud ambiental, agua para uso y consumo humano - Límites permisibles de calidad y tratamientos a que debe someterse el agua para su potabilización. Diario Oficial Mexicano 18-01-1996.
- Pontius F.W. 1994. Crafting a New Arsenic Rule. *J. AWWA* 86:9:6.
- Pontius F.W., Brown K.G., Chein C. J. 1994. Health Implications of Arsenic in Drinking Water. *J. AWWA* 86:9:52.
- Shank-Givens H. L. 1995. Arsenic: Proposed Drinking Water Standard. Informational Briefing Document for Senate Staff. Usepa Office of Ground Water and Drinking Water.
- Simeonova Petkova, V. et al. 1998. Evaluación de diversos minerales para la remoción de arsénico en agua para consumo humano. *Rev. Ingeniería y ciencias ambientales* 10:18-24.
- Simeonova Petkova, V. 1997. Uso de zeolitas naturales en la remoción de manganeso, *Ingeniería Hidráulica en México* 12:41-49.
- Smith A. H. et al. 1992. Cancer Risks From As in Drinking Water. *Envir. Health Perspect.* 97:259.
- USEPA, Office Water Supply. 1976. National Interim Primary Drinking Water Regulation EPA-570/9-76-003.

Abstract

Petkova-Simeonova, V. "Pilot study for arsenic removal in Hidalgo, México". *Hydraulic Engineering in Mexico (in Spanish)*. XIV(3):65-77.

Several materials with high content of iron oxides and positive electrostatic surface charge were identified as alternative arsenic sorbents. These properties are characteristic for minerals as hematite, goetite, lepidocrocite, maghemite, etc, widely distributed in the rocks of all this types and ages in the land bark. The natural hematite has been selected for a pilot experimental study conducted in one of the underground sources in Mexico. The obtained arsenic effluent concentration was less than 0.05 mg/l, assuring the current water-drinking standard. The effect of the operational rate and the influence of the silica and other contaminants present in the raw water over the removal efficiency of hematite were also evaluated. The obtained results prove the viability of the hematite for arsenic removal in the real field conditions.

Key words: arsenic, removal, adsorption, hematite.

Dirección institucional de autores:

Verginia Petkova Simeonova,

Instituto Mexicano de Tecnología del Agua
Paseo Cuauhnáhuac 8532, Col. Progreso,
Mor., México C.P. 62550
Tel. (73) 19 42 99
e-mail: vpetkova @ chac.imta.mx