



**CENTRO DE INVESTIGACIÓN EN MATERIALES AVANZADOS
DEPARTAMENTO DE ESTUDIOS DE POSGRADO**

**Evaluación de la interferencia de iones presentes en
aguas subterráneas sobre procesos de remoción de
Arsénico en condiciones sulfato reductoras**

Tesis que como Requisito para obtener el Grado

MAESTRÍA EN CIENCIA Y TECNOLOGÍA AMBIENTAL

Presenta:

Ana Laura Salinas Torres

DIRECTORA DE TESIS:

Dra. María Antonia Luna Velasco

CHIHUAHUA, CHIH.

FEBRERO, 2022.

AGRADECIMIENTOS

A mis papás, Laly y Paco. Gracias por darme las herramientas para cumplir mis sueños. Gracias por su amor infinito, por ser mi ejemplo, por abrazarme y darme palabras de ánimo cuando me quería rendir. Todo esto es por y para ustedes.

A mi Dani. Gracias por ser el primero en apoyar la idea de este proyecto personal. Gracias por confiar en mí, por esas citas pospuestas por mis horas de estudio. Eres el mejor compañero de vida que puedo tener.

A toda mi familia por preguntar: ¿y cómo va la tesis? ¿Ya falta poco? Por todas esas palabras de ánimo y comprensión.

A mis amigas: Marifer, Betty, Cristina, Marlene, Diana, Sarahí, Yohana, Cecy, Rosa, Larix, Debanhi y Marian. Gracias. De verdad. Gracias por motivarme a ser una mejor versión de mí, las quiero muchísimo.

A mi compañerita de Maestría y amiga, Jacquelin Portillo. Gracias por todo el apoyo tanto académico como anímico. Qué bonito fue compartir esta etapa profesional.

A mi asesora, la Dra. Antonia Luna. Gracias por compartir sus conocimientos conmigo y por apoyarme en la realización de mi Posgrado.

A mis amigas de laboratorio, Aurora y Andrea. Gracias por su paciencia cuando recién entré y por cuidar de mis bacterias de las inclemencias del clima. Definitivamente mi posgrado no hubiera sido igual sin ustedes.

TABLA DE CONTENIDO

LISTA DE FIGURAS.....	vi
LISTA DE TABLAS.....	viii
RESUMEN.....	9
ABSTRACT.....	11
INTRODUCCIÓN.....	13
I. MARCO TEÓRICO.....	15
1.1. Distribución de arsénico en el medio ambiente.....	15
1.2. Movilidad de arsénico en el medio ambiente.....	16
1.2.1. <i>Movilidad de arsénico en aguas.</i>	17
1.3. Contaminación de agua por arsénico a nivel mundial.....	19
1.4. Problemas de salud asociados a la exposición de As.....	20
1.4.1. <i>Efecto del As en procesos moleculares y celulares</i>	21
1.5. Problemática de arsénico en agua en México.....	22
1.6. Situación actual sobre la presencia de As en aguas de la región de Chihuahua.....	23
1.7. Composición y características de aguas subterráneas.....	24
1.7.1. Principales iones en aguas subterráneas.....	25
1.8. Tratamientos para la remoción de arsénico.....	27
1.9. Proceso anaerobio sulfato reductor para la remoción de arsénico en agua.....	29
1.10. Interferencia de iones en procesos de remoción de arsénico.....	34
II. ANTECEDENTES.....	37

III. JUSTIFICACIÓN	39
IV. HIPÓTESIS Y OBJETIVOS	40
Hipótesis.....	40
Objetivo general.....	40
Objetivos específicos.....	40
V. METODOLOGÍA	41
5.1 Fuente de microorganismos y medio de cultivo.....	41
5.2 Acondicionamiento del lodo proveniente de la PTAR Sur.....	41
5.3 Preparación de soluciones de iones	43
5.4 Evaluación del efecto individual y combinado de iones en procesos de remoción de As en condiciones sulfato reductoras.....	45
5.4.1 Evaluación del efecto individual de iones en procesos de remoción de As en condiciones sulfato reductoras.	45
5.4.2 Evaluación del efecto combinado de iones en procesos de remoción de As en condiciones sulfato reductoras.	46
5.5. Técnicas analíticas.....	47
5.5.1 Determinación de sólidos suspendidos volátiles (SSV).....	47
5.5.2. Determinación de sulfato	47
5.5.3. Determinación de arsénico.....	48
5.5.4. Determinación de fluoruros.....	48
VI. RESULTADOS	50
6.1. Acondicionamiento del lodo proveniente de la PTAR Sur.....	50
6.2. Determinación de sólidos suspendidos volátiles	51

6.3. Efecto individual y combinado de iones en procesos de reducción de sulfato y remoción de As.....	54
6.3.1 Efecto individual de iones en procesos de reducción de sulfato.	54
6.3.2 Efecto individual de iones en procesos de remoción de As.	62
6.3.3 Efecto combinado de iones en procesos de sulfato reducción.	65
6.3.4 Efecto combinado de iones en procesos de remoción de As.....	69
6.4 Determinación de fluoruros	70
CONCLUSIONES.....	73
RECOMENDACIONES.....	74
REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	75

LISTA DE FIGURAS

- Figura 1.** Diagrama Eh-pH de especies acuosas de arsénico en el sistema As-O₂-H₂O a 25°C y 1 bar de presión total (Lillo, 2008). 17
- Figura 2.** Especies de a) As⁵⁺ y b) As³⁺ en función del pH. (Peregrino, 2016). 18
- Figura 3.** Localidades con concentraciones altas de As en México (Adaptado de Alarcón, et al., 2013 y Nava, 2015). Los sitios enlistados son: 1) Comarca Lagunera, 2) Jiménez-Camargo, 3) Meoqui – Delicias, 4) Valle de Juárez, 5) Magdalena, 6) Caborca, 7) Etchojoa, 8) El Carrizal, 9) Los Planes, 10) Valle de Guadiana, 11) Los Azufres, 12) Los Humeros, 13) San Luis Potosí, 14) Río Verde, 15) Guanajuato – Distritos Mineros y, 16) Zimapán. 22
- Figura 4.** Calidad del agua en el estado de Chihuahua, Parámetro: As (CONAGUA, 2016). 24
- Figura 5.** Proceso de sulfato reducción disimilativa mediado por bacterias (Adaptado de Tran, et al., 2021). 30
- Figura 6.** Representación del recipiente que contiene el lodo para la activación de bacterias sulfato reductoras. 42
- Figura 7.** Concentración de sulfato (SO₄²⁻) en medio de lodo anaerobio de PTAR Sur. 51
- Figura 8.** A) Muestra 1 y B) Muestra 2 de Análisis de TGA-DSC de lodo anaerobio de PTAR Sur. 53
- Figura 9.** Concentración de sulfato con respecto a los días en lotes del ensayo uno de efecto individual. 55
- Figura 10.** Concentración de sulfato con respecto a los días en lotes del ensayo dos de efecto individual. 56

Figura 11. Velocidad de reducción de sulfato en fase inicial y re-adición del ensayo uno de efecto individual de iones	60
Figura 12. Velocidad de reducción de sulfato en fase inicial y re-adición en ensayo dos de efecto individual de iones	62
Figura 13. A) Concentración de As y B) Porcentaje de remoción con respecto al tiempo en el ensayo uno de efecto individual de los iones.....	63
Figura 14. A) Concentración de As y B) Porcentaje de remoción con respecto al tiempo en el ensayo dos de efecto individual de los iones.	65
Figura 15. Concentración de sulfato con respecto a los días en lotes de efecto combinado .	67
Figura 16. Velocidad de reducción de sulfato en fase inicial y re-adición en ensayo de efecto combinado de iones.....	68
Figura 17. A) Concentración de As y B) Porcentaje de remoción con respecto al tiempo en el ensayo uno de efecto combinado de los iones.	70

LISTA DE TABLAS

Tabla 1. Especies de arsénico presentes en sistemas biológicos y ambientales. (Adaptada Stoeppler, 2004).	16
Tabla 2. Principales procesos moleculares y celulares relacionados a la toxicidad del arsénico (Medina, et al., 2018).	21
Tabla 3. Factores que modifican la composición de aguas subterráneas (López, et al., 2009).	25
Tabla 4. Clasificación de elementos presentes en aguas subterráneas. (Freeze y Cherry, 1979).	25
Tabla 5. Valores de los intervalos máximos y mínimos de concentración de iones en aguas subterráneas de la región de Chihuahua.	26
Tabla 6. Eficiencia de remoción de As de aguas subterráneas (Modificada de Alam y McPhedran, 2019).	32
Tabla 7. Concentración de iones para evaluar el efecto individual y combinado en la reducción de sulfato y remoción de As.	44

RESUMEN

El agua subterránea contaminada con As es un problema de interés global debido a que es la principal fuente de consumo humano en zonas áridas y semi-áridas del planeta y puede provocar importantes efectos secundarios en la salud humana. El desarrollo de tecnologías fisicoquímicas y biológicas se ha implementado para la eliminación del As, sin embargo, la presencia de algunos iones disueltos en las aguas naturales, puede afectar la eficiencia de remoción como se ha observado en distintos estudios de adsorción, intercambio catiónico, electrocoagulación, etc. El objetivo del presente estudio fue evaluar el efecto individual y combinado de iones como el Na^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} , NO_3^- y F^- , en procesos de remoción de arsénico en condiciones sulfato reductoras, empleando hierro elemental como único donador de electrones.

Para ello, se obtuvo un lodo anaerobio procedente de la planta tratadora de aguas residuales de la localidad de Chihuahua, el cual fue acondicionado y activado durante 141 días, previos al montaje del experimento. La evaluación del efecto individual y combinado se realizó en ensayos en lote con agua subterránea sintética, donde se adicionaron 0.2 mg/L As^{5+} , la cantidad necesaria de soluciones patrón para obtener concentraciones similares a las reportadas en estudios de caracterización de agua en la región de Chihuahua, ZVI como donador de electrones y 10% v/v de lodo anaerobio. Durante los ensayos, se determinó el consumo de sulfato por precipitación con BaCl_2 , así como la concentración de arsénico total por ICP acoplado a un nebulizador ultrasónico para conocer la eficiencia de remoción. En los tratamientos con el ión F^- , también se determinó ese ion utilizando un potenciómetro acoplado a un electrodo de ion selectivo.

Del estudio del efecto individual, se observó que la presencia de iones como Na^+ y Ca^{2+} tienden a favorecer la sulfato reducción, asociada al posible aumento de la actividad enzimática, mientras que el Mg^{2+} y F^- mantienen la velocidad de reducción igual al control sin iones. Por el contrario, se observó que la presencia de altas concentraciones de NO_3^- (60 mg/L) disminuyeron la reducción de sulfato, debido a que el primer ion posee un potencial redox mucho mayor y por tanto su uso como aceptor de electrones es preferencial al del sulfato. En los ensayos con todos los iones, el comportamiento fue similar que con los iones individuales, los cuales mostraron una velocidad de reducción de sulfato disminuida en la presencia de mayor cantidad de nitrato (60 mg/L), en comparación de aquellos que contenían menor concentración (30 mg/L) y los controles.

Pese a las variaciones observadas en las velocidades de reducción de sulfato, en el estudio individual se logró la remoción total del As en un periodo de 3 a 10 días, y en el estudio del efecto combinado se logró dentro de los primeros 5 días. Por lo que se concluye que la presencia del Na^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} , NO_3^- y F^- no tuvo un efecto significativo en el proceso de remoción de As en condiciones sulfato reductoras utilizando el ZVI como único donador de electrones, proponiéndolo como una alternativa viable de tratamiento para aguas subterráneas contaminadas con As y también con sulfato, en zonas que cumplan características similares a las observadas en la región.

ABSTRACT

Groundwater contaminated with As is a problem of global concern because it is the main source of human consumption in arid and semi-arid areas of the planet and it can cause significant secondary effects on human health. The development of physicochemical and biological technologies has been implemented for the removal of As, however, the presence of some dissolved ions in natural water can affect the removal efficiency as has been observed in different studies of adsorption, cation exchange, electrocoagulation, etc. The objective of the present study was the evaluation of the individual and combined effect of Na^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} , NO_3^- and F^- in arsenic removal processes under sulfate-reducing conditions, using elemental iron as unique electron donor.

For that, an anaerobic sludge was obtained from a local wastewater treatment plant, which was conditioned and activated for 141 days, prior to setting up the experiment. The evaluation of the individual and combined effect was carried out in batch tests with synthetic groundwater, where 0.2 mg/L As^{5+} were added, the necessary amount of stock solutions to have concentrations similar to those reported in groundwater characterization studies in Chihuahua, ZVI as electron donor and 10% v/v of anaerobic sludge. During the tests, the consumption of sulfate was determined by precipitation with BaCl_2 , and the concentration of total arsenic was studied by ICP coupled to an ultrasonic nebulizer to determine the removal efficiency. In assays with the F^- ion, the determination of this ion was also carried out using a potentiometer coupled to a selective ion electrode.

In the study for the individual effect, it was observed that the presence of ions such as Na^+ and Ca^{2+} tend to favor the sulfate reduction, related to a possible increase of enzymatic activity, while Mg^{2+} and F^- had a similar rate of reduction than controls without ions. On the contrary, it

was observed that the presence of high concentrations of NO_3^- (60 mg/L) decreased the reduction of sulfate, because the former ion has a higher redox potential, therefore, its use as an electron donor is preferred than SO_4^{2-} . In the assays with the combined ions, similar results were obtained, where at the higher amount of nitrate (60 mg/L) a decreased rate of sulfate reduction was observed compared to those that contained around half the concentration and controls.

Despite the variations observed in the rates of sulfate reduction, in the individual study of ions, the total removal of As was achieved in a period of 3 to 10 days; and in the case of the combined ions, the As removal was achieved within the first 5 days. Thus, it is concluded that the presence of Na^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} , NO_3^- and F^- did not have a significant effect on the As removal process under sulfate-reducing conditions using ZVI as the only electron donor, proposing it as a suitable alternative for the treatment of arsenic and sulfate contaminated-groundwater in areas that meet characteristics similar to those observed in the region.

INTRODUCCIÓN

La presencia de As en aguas de consumo humano es un problema que se registra ampliamente a nivel mundial, sobre todo en fuentes de agua subterránea debido al tiempo de contacto con formaciones geológicas compuestas por minerales de As, Fe y S (NIHS, 2022). Países como Bangladesh, Chile, China, Vietnam, México, Estados Unidos y Argentina presentan altas concentraciones de As inorgánico, las cuales representan una amenaza importante para la salud pública debido a que el consumo crónico de alimentos y agua contaminada provoca problemas gastrointestinales, renales, hematológicos y cognitivos, y evolucionar incluso a procesos cancerígenos (World Health Organization, 2018). Debido a esto, organizaciones como la EPA (2001) decidieron disminuir el límite máximo permisible de As en agua de consumo humano de 50 a 10 $\mu\text{g/L}$, además de motivar la creación de tecnologías para tratar de disminuir las concentraciones del elemento de las fuentes de consumo.

Diversos tratamientos fisicoquímicos como adsorción, procesos de coagulación-floculación y filtración, por mencionar algunos, han sido desarrollados para reducir la cantidad de As en el medio ambiente, sin embargo, han presentado algunas desventajas como altos costos de operación, bajas eficiencias (<90%) y funcionamiento único en operaciones de pequeña escala (Lim, et al., 2014). Por otro lado, el uso de tratamientos biológicos ha ido al alza debido al aprovechamiento de la capacidad de los organismos de movilizar/inmovilizar, adsorber, precipitar y transformar al As (Beltrán y Gómez, 2016). Dentro de estos se encuentra el uso de bacterias sulfato reductoras (BSR) debido a su capacidad de reducir el sulfato a sulfuro, el cual puede precipitar el As del medio acuoso, formando minerales sulfurosos ligados a As (Jong & Parry, 2003). Para ello, se pueden emplear donadores de electrones de diferente naturaleza como

alcoholes y carbohidratos por parte de los orgánicos y el hierro elemental (ZVI), por parte de los inorgánicos, obteniendo eficiencias mayores al 98% (Zacarías, et al., 2015).

Además del As, existen diferentes iones presentes en las aguas subterráneas que pueden afectar el funcionamiento de los distintos procesos de remoción del metaloide. Algunos estudios referencian que la presencia de Ca^{2+} aumenta la remoción de As en sistemas donde se combina el uso de agentes oxidantes (KMnO_4) con elementos que trabajan como coagulantes (Fe^{2+}), debido a la formación de CaCO_3 y precipitado de calcita que puede co-precipitar As^{5+} en condiciones alcalinas o neutras (Guan, et al., 2009). Caso contrario, la presencia de iones como silicato y fosfato disminuyen la adsorción en materiales como óxidos de circonio, óxido de grafeno/espuma de ferrita de cobre, por citar algunos (Bortun, et al., 2010, Wu, et al., 2018). En procesos biológicos como la fitorremediación, se ha observado que la presencia del ion fosfato disminuye de manera importante la remoción de As al usar biomasa como adsorbente (Rahman, et al., 2008), sin embargo, no se ha registrado ningún estudio que considere el efecto que tiene la presencia de diferentes iones en el proceso biológico de remoción de arsénico en condiciones sulfato reductoras.

El objetivo del presente trabajo fue evaluar el efecto individual y en conjunto de iones comunes en aguas subterráneas como el Na^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} , NO_3^- y F^- , en procesos de remoción de arsénico con condiciones sulfato reductoras, utilizando al hierro elemental (ZVI) como donador de electrones. Todo esto con la finalidad de conocer y obtener información sobre las condiciones y limitaciones de su aplicación en campo.

I. MARCO TEÓRICO

1.1. Distribución de arsénico en el medio ambiente

El arsénico es un elemento natural de la corteza terrestre que se encuentra ampliamente distribuido en el medio ambiente, tanto en suelos, rocas, aire y agua, con una concentración media de 2mg/kg (Gómez, et al.,2001).

La forma en que este elemento se presenta, ya sea orgánica o inorgánica, posee influencia en su toxicidad (Hadiani, et al., 2019). Por un lado, las especies de As orgánico que se encuentran principalmente en productos marinos como peces, mariscos y moluscos, son menos tóxicas y pueden ser excretadas rápidamente después de ser ingeridas. Ejemplos de ellas son la arsenobetaína y la arsenocolina (Paiva, 2007).

Por otro lado, el arsénico inorgánico (iAs) puede ser encontrado en el ambiente de diversas formas como arseniato (As^{5+}), arsenito (As^{3+}), arsénico elemental (As^0) y arseniuro (As^{3-}). Este tiene la capacidad de participar en una amplia cantidad de reacciones químicas como de oxidación-reducción, ácido-base, reacciones de metilación, entre otras (Peregrino, 2016) y puede dar lugar a minerales sulfurados combinados con otros metales como cobre, plomo, zinc y oro, por mencionar algunos (Paiva, 2007); de hecho, existen registros de más de 200 especies minerales en las que se encuentra presente, de las cuales la más común es la arsenopirita (Alam y McPhedran, 2019). En la Tabla 1 se muestran algunas especies orgánicas como inorgánicas de As presentes en sistemas ambientales y biológicos.

Tabla 1. *Especies de arsénico presentes en sistemas biológicos y ambientales. (Adaptada Stoeppler, 2004).*

Nombre común o IUPAC	Fórmula
Ácido arsenioso	H_3AsO_3
Ácido arsénico	H_3AsO_4
Trióxido de arsénico	As_2O_3
Pentaóxido de arsénico	As_2O_5
Óxido trimetilarsina	$(CH_3)_3AsO$
Arsina	$(CH_3)_xAsH_{3-x}$ (x=0-3)
Arsenobetaína	$(CH_3)_3As^+CH_2-CH_2-COO^-$
Arsenocolina	$(CH_3)_3As^+CH_2-CH_2-OH$

1.2. Movilidad de arsénico en el medio ambiente

El arsénico puede ser movilizado hacia el medio ambiente por procesos naturales como meteorización, actividad biológica y emisiones volcánicas, o por procesos antropogénicos como actividades mineras, uso de combustibles fósiles, pesticidas, herbicidas, desecantes, conservadores de madera y aditivos de piensos (Lillo, 2008). En estudios recientes se ha registrado un aumento en la concentración de As nativo en aguas subterráneas provocado por los mecanismos de oxidación de arsenopirita, disolución reductiva en oxi-hidróxidos de hierro ricos en arsénico, meteorización de sulfuros metálicos y la disolución reductora de óxidos férricos que contienen arsénico por las actividades microbianas (Alam y McPhedran, 2019).

1.2.1. Movilidad de arsénico en aguas.

La distribución y movilidad de las especies del arsénico, ya sea As^{3+} o As^{5+} , en las aguas, van a depender principalmente del potencial redox y las condiciones de pH del medio, tal y como se representa en la Figura 1.

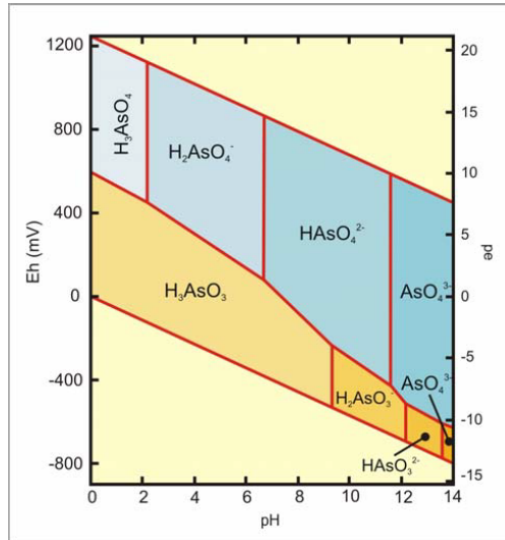


Figura 1. Diagrama Eh-pH de especies acuosas de arsénico en el sistema $\text{As-O}_2\text{-H}_2\text{O}$ a 25°C y 1 bar de presión total (Lillo, 2008).

En condiciones oxidantes como las que se registran en aguas superficiales, la especie predominante es el arsénico pentavalente (As^{5+}), la cual se encuentra en formas oxi-aniónicas como H_2AsO_4^- y HAsO_4^{2-} con $\text{pK}_a = 2.19$ y pK_b de 6.94, respectivamente. Por otra parte, en condiciones donde prevalecen condiciones reductoras, como en las aguas subterráneas, el arsénico trivalente (As^{3+}) es la forma más estable; en los rangos de pH más comunes de aguas naturales o subterráneas se presenta como ácido arsenioso (H_3AsO_3 , con un pK_a de 9.22)

(Zouboulis & Katsoyiannis, 2005). En la Figura 2 se describe el porcentaje de especies de As^{3+} y As^{5+} con respecto al pH del medio.

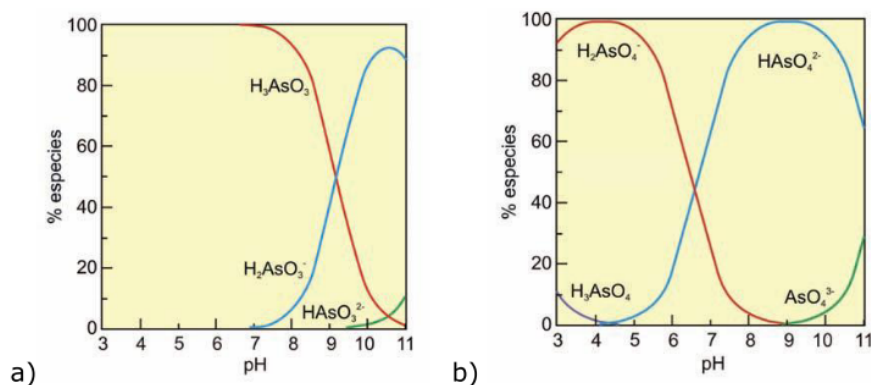


Figura 2. Especies de a) As^{5+} y b) As^{3+} en función del pH. (Peregrino, 2016).

Lillo (2020) describió que en casos donde se conoce que hay depósitos ricos en arsénico, la presencia y abundancia del metaloide de interés se controla en gran medida por la interacción del agua y la fase sólida por reacciones de adsorción-desorción y por reacciones de precipitación-disolución mineral. Las especies acuosas del arsénico (As^{3+} y As^{5+}) pueden ser adsorbidas en la superficie de una cantidad importante de materiales con carga en medios hidrogeológicos como los óxidos de hierro, manganeso y aluminio, arcillas y materia orgánica. Sin embargo, su capacidad absorbente es controlada por diferentes factores como el pH, ocurrencia de reacciones redox, presencia de iones competitivos y cambios en las estructuras de los minerales. Este mismo autor refirió que en estos medios existe el fenómeno de coprecipitación, donde los componentes menores se incorporan a estructuras minerales con características específicas, tal y como sucede con el As y la pirita. En caso contrario, la co-disolución da lugar a la movilización de As al agua, pero se encuentra condicionada a la

estabilidad del mineral y a su deterioro. Sus procesos más importantes son la oxidación de sulfuros y la disolución reductiva de óxidos.

1.3. Contaminación de agua por arsénico a nivel mundial

La contaminación natural de agua potable por arsénico se considera una amenaza con más de 140 millones de personas afectadas en 70 países de todo el mundo (UNESO, n.d.) y se estima que cerca de 94 millones de personas se encuentran expuestas a concentraciones superiores a 10 µg/L, límite máximo permisible por la OMS, en aguas subterráneas (Podgorski y Berg, 2020). En zonas áridas y semi áridas, las aguas subterráneas son extraídas y usadas ampliamente para el riego de cultivos, lo que da como resultado la acumulación en suelos y que exista la posibilidad de ser transferido a la cadena alimenticia (Alarcón, et al., 2013). La presencia continua y creciente del arsénico en las aguas subterráneas se deriva de la disolución del mineral del subsuelo que se encuentra sujeto a la exposición continua al agua, lo que resulta en un aumento de las concentraciones (Sepúlveda, 2009). A pesar de que se desconocen los mecanismos específicos de movilización, se ha reportado que las condiciones óxido-reductoras, así como el flujo lento de las aguas subterráneas favorecen la disolución de minerales con altos contenidos de arsénico (Espino, *et al.*, 2009).

Como se mencionó anteriormente, se ha registrado un número importante de sitios a nivel mundial con concentraciones altas de arsénico inorgánico en aguas subterráneas como Bangladesh, India, Nepal, China, Taiwán, Vietnam, Grecia, Hungría, Rumania y España, con valores superiores a 50 µg/L; en el caso particular del continente americano, los países con mayores concentraciones de arsénico son Argentina, Chile, México, Perú, El Salvador y Estados Unidos de América (OMS, 2018, Alarcón, et al., 2013), estimando que, al menos 4.5 millones

de personas en Latinoamérica se encuentran tomando de forma permanente aguas con niveles que ponen en riesgo la salud (Medina, et al., 2018).

1.4. Problemas de salud asociados a la exposición de As

El arsénico se encuentra enlistado como el contaminante ambiental de mayor prioridad de acuerdo a la Agencia de Sustancias Tóxicas y Registro de Enfermedades (ATSDR, 2007). En 2004 la Agencia Internacional para la Investigación sobre el Cáncer (IARC, por sus siglas en inglés), clasificó al arsénico inorgánico (iAs) dentro del Grupo 1 que corresponde a los carcinogénicos humanos. La exposición crónica a As por consumo de agua contaminada (≥ 500 μg As/día) se encuentra ligada a un síndrome complejo de toxicidad que se conoce como arsenicosis, el cual se caracteriza por múltiples desórdenes donde se incluyen las lesiones cutáneas que van desde hipo e hiper pigmentación hasta queratosis y pueden presentarse muchos años después de la exposición, siendo uno de los primeros signos visibles de la toxicidad crónica por iAs (World Health Organization, 2006).

Además, los seres humanos que se encuentran expuestos a concentraciones altas de As desarrollan daños respiratorios, gastrointestinales, hematológicos, hepáticos, renales, dérmicos, neurológicos e inmunológicos (Camacho, et al., 2011). Se ha reportado evidencia que la ingesta crónica de As puede aumentar el riesgo de enfermedades cardiovasculares, diabetes mellitus y función cognitiva deteriorada en la niñez temprana. Algunos trabajos referencian que el iAs y sus metabolitos afectan mecanismos como la secreción de la insulina y señalización, el metabolismo lipídico, inflamación sistémica y aterosclerosis (González, et al., 2015, Méndez, et al. 2016).

1.4.1. Efecto del As en procesos moleculares y celulares

El As^{5+} tiene la característica de ser molecularmente análogo al fosfato y puede inhibir la fosforilación oxidativa, lo cual afecta directamente en la vía principal de generación de energía celular provocando apoptosis. Por su parte, el As^{3+} posee la habilidad de unirse a los grupos sulfhidrilos, lo cual afecta en la función de un gran número de proteínas y afecta la respiración debido al enlace que realiza con los tioles presentes en la piruvato-deshidrogenasa y en la 2-oxoglutarato deshidrogenasa (Camacho, et al., 2011). En la Tabla 2 se presentan algunos ejemplos de las afectaciones celulares y moleculares provocadas por el arsénico.

Tabla 2. Principales procesos moleculares y celulares relacionados a la toxicidad del arsénico (Medina, et al., 2018).

Interferencias con múltiples sistemas enzimáticos. <ul style="list-style-type: none">• Unión de As^{3+} a los grupos sulfhidrilo (proteínas, glutatión, cisteína), afectando enzimas que participan en la respiración celular, gluconeogénesis, captación de glucosa y metabolismo del glutatión.• El As^{5+} se convierte en As^{3+} in vivo, y tiene efecto directo sobre el desacoplamiento de la fosforilación oxidativa.
Expresión alterada de factores de crecimiento
Supresión de las proteínas de punto de control del ciclo celular.
Promoción y resistencia a la apoptosis.
Aberraciones y anomalías cromosómicas.
Genotoxicidad <ul style="list-style-type: none">• Daño al ADN.• Inhibición de la reparación del ADN causando mutaciones• Activación de vías oncogénicas
Alteraciones de la regulación epigenética del ADN <ul style="list-style-type: none">• Metilación del ADN• Expresión de microARN• Modificaciones de las histonas
Estrés oxidativo

1.5. Problemática de arsénico en agua en México

Se estima que en el país hay cerca de dos millones de personas expuestas a As a través del agua de consumo con concentraciones superiores al límite permisible de arsénico (0.025 mg/L) (PROY-NOM-127-SSA1-2017).

Los riesgos asociados a la exposición de As se acentúan en zonas del semiárido en México donde el agua subterránea es la fuente principal de agua de consumo. La concentración de arsénico que se ha registrado en algunos pozos profundos de México es superior a 30 e incluso 100 µg/L. Las principales zonas que registran una fuerte contaminación de arsénico en aguas potables, se presentan en la Figura 3, y son la Comarca Lagunera (localizada en los estados de Coahuila y Durango), Chihuahua, Sonora, Jalisco, Hidalgo, Baja California Sur, San Luis Potosí y la zona geotérmica de Los Azufres en Michoacán, y Los Humeros en Puebla (Nava, 2015).



Figura 3. Localidades con concentraciones altas de As en México (Adaptado de Alarcón, et al., 2013 y Nava, 2015). Los sitios enlistados son: 1) Comarca Lagunera, 2) Jiménez-Camargo,

3) *Meoqui – Delicias*, 4) *Valle de Juárez*, 5) *Magdalena*, 6) *Caborca*, 7) *Etchojoa*, 8) *El Carrizal*, 9) *Los Planes*, 10) *Valle de Guadiana*, 11) *Los Azufres*, 12) *Los Humeros*, 13) *San Luis Potosí*, 14) *Río Verde*, 15) *Guanajuato – Distritos Mineros y*, 16) *Zimapán*.

La exposición de los minerales de As al medio ambiente como resultado de procesos de extracción de otros metales constituye una de las causas de su presencia en mantos acuíferos. Además, al ser México un país minero, se tiene la problemática del manejo de los minerales de arsénico, ya que los yacimientos de plata y oro se encuentran asociados a las especies de este metaloide (Nava, 2015).

1.6. Situación actual sobre la presencia de As en aguas de la región de Chihuahua.

La presencia de arsénico en aguas superficiales y subterráneas por encima de la norma (>0.025 mg/L) fue reportada en el estado, por la Comisión Nacional del Agua en 2016. En dicho estudio, se analizaron 76 sitios de monitoreo a lo largo del Río Bravo y sus afluentes, y en las principales presas el estado. Para aguas superficiales se obtuvo que en 20 de los 76 sitios monitoreados se encontraban valores superiores a la normatividad y ubicados en las presas Luis L. León y Francisco I. Madero, y en los ríos Chuvíscar y el Conchos. Por otra parte, la presencia de arsénico en aguas subterráneas con concentraciones superiores a la norma se registró en 15 de los 53 sitios monitoreados, resaltando que 9 de ellos se encontraron en el Acuífero de Meoqui-Delicias, afectando principalmente a los municipios de Meoqui, Delicias y Camargo (Espino, et al., 2009, CONAGUA, 2016); esto se considera de alto riesgo a la salud, ya que en regiones áridas como las que se presentan en el estado, es la principal o única fuente de agua

para uso doméstico (Alarcón, et al., 2020). Por lo anterior, se considera importante la aplicación de un tratamiento previo a su distribución para evitar el consumo pasivo del metaloide. En la Figura 4 se observa localización de los puntos de muestreo, así como las concentraciones presentadas.

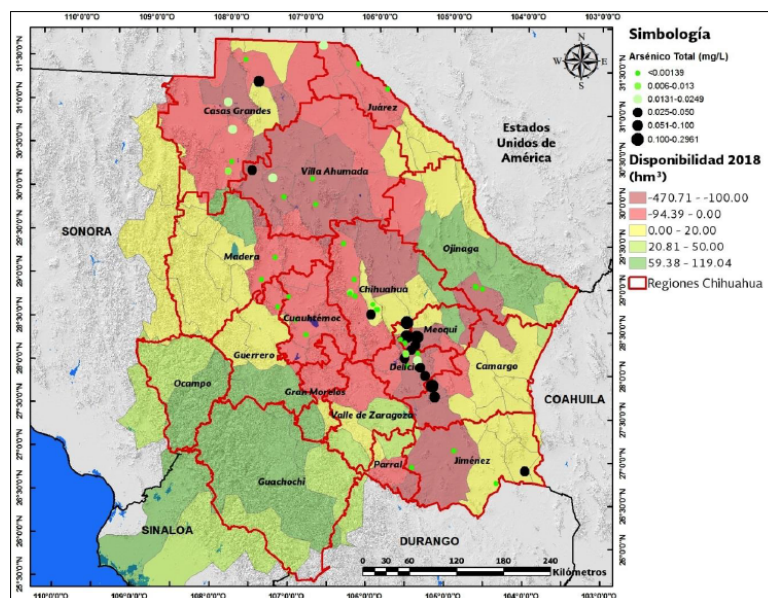


Figura 4. Calidad del agua en el estado de Chihuahua, Parámetro: As (CONAGUA, 2016).

1.7. Composición y características de aguas subterráneas

Las aguas subterráneas tienen mayor capacidad de disolver sales que las aguas superficiales debido a que poseen mayor tiempo de contacto con formaciones geológicas, resultando en un aumento en las concentraciones iónicas y las cuales, tienden a ser superiores a las de la escorrentía superficial del mismo origen (López, et al, 2009).

La composición química natural de las aguas subterráneas resulta de la evocentración de sales atmosféricas aportadas por polvos o de aquellas que se encuentran disueltas en aguas pluviales, la interacción del agua con minerales del suelo (ya sea por

hidrólisis o cambios de estado de óxido reducción) y por la incorporación de aguas residuales sin tratamiento. En la Tabla 3 se ejemplifican algunos factores que modifican la composición de las aguas (López, et al, 2009).

Tabla 3. Factores que modifican la composición de aguas subterráneas (López, et al., 2009).

Causas naturales	Factores antrópicos	Procesos modificadores
Clima	Introducción de solutos, tanto en agua como en suelos (sales, nitratos, etc.)	Precipitación química
Tipo de terreno	Cambio en la temperatura	Intercambio iónico (principalmente, catiónico).
Tiempo de residencia del agua en el acuífero		Reacciones de óxido-reducción
Temperatura		

1.7.1. Principales iones en aguas subterráneas

La mayoría de las especies disueltas se encuentran en estado iónico y pueden ser clasificadas de acuerdo a Freeze y Cherry (1979), la cual los agrupa conforme a la frecuencia de aparición y valor de concentración decrecientes, tal y como se muestra en la Tabla 4.

Tabla 4. Clasificación de elementos presentes en aguas subterráneas. (Freeze y Cherry, 1979).

Categoría	Constituyentes
Constituyentes mayoritarios o fundamentales	Aniones: HCO_3^- , CO_3^- , Cl^- , SO_4^{2-} , NO_3^- Cationes: Ca^{2+} , Mg^{2+} , Na^+ , K^+ , NH_4^+ Otros: CO_2 , O_2 , H_4SiO_4 , SiO_2
Constituyentes minoritarios o secundarios	Aniones: F^- , S^{2-} , SH^- , Br^- , I^- , NO_2^- , PO_4^{3-} , BO_3^- . Cationes: Mn^{2+} , Fe^{2+} , Li^+ , Sr^{2+} , Zn^{2+}

Constituyentes traza	Al ³⁺ , Ti ⁴⁺ , Co ²⁺ , Cu ²⁺ , Pb ²⁺ , Ni ²⁺ , Cr ³⁺ , etc.
-----------------------------	--

Varios estudios han reportado la caracterización de las aguas subterráneas presentes en los acuíferos de Chihuahua, encontrando que los cationes con mayor predominancia son el sodio, calcio, magnesio, hierro y potasio. Por parte de los aniones se encuentra el bicarbonato, sulfato, cloruro, fluoruro y nitrato (Cervantes-Trejo et al., 2018; Frayre, 2017; Mahlkecht et al., 2008; Reyes Gómez et al., 2017; Rubio Arias et al., 2017). En esos estudios la aparición de ciertos iones como nitrato, cloruro y sulfato se asoció con indicios de contaminación por actividad humana (Mahlkecht et al., 2008). Se puntualizó la presencia de niveles de As³⁺ y As⁵⁺ muy por encima de los límites nacionales establecidos, y se observaron cambios en la composición del agua de acuerdo a las épocas del año y al tipo de actividades que se realizan en zonas cercanas a los acuíferos (Reyes Gómez et al., 2017). En la Tabla 5 se muestra un resumen del intervalo de concentración de los principales iones presentes en aguas subterráneas de la región de Chihuahua.

Tabla 5. *Valores de los intervalos máximos y mínimos de concentración de iones en aguas subterráneas de la región de Chihuahua.*

Elemento	Valor mínimo (mg/L)	Valor máximo (mg/L)	Referencias
Na⁺	9.54	409	Mahlkecht et al., 2008; Reyes, et al., 2017; Rubio, et al., 2017
Ca²⁺	1.99	130	Mahlkecht et al., 2008; Reyes, et al., 2017; Rubio, et al., 2017; Chacón, et al., 2016

HCO₃⁻	60	550	Mahlknecht et al., 2008; Reyes, et al., 2017
SO₄²⁻	1.7	817	Mahlknecht et al., 2008; Reyes, et al., 2017
Mg²⁺	0.108	33.33	Mahlknecht et al., 2008; Rubio, et al., 2017; Chacón, et al., 2016
Cl⁻	0.54	157	Mahlknecht et al., 2008; Reyes, et al., 2017;
NO₃⁻	0.37	60.4	Mahlknecht et al., 2008; Reyes, et al., 2017
F⁻	0.0455	9.741	Mahlknecht et al., 2008; Reyes, et al., 2017
Si	5.5	53	Reyes, et al., 2017; Rubio, et al., 2017
Fe	0.83	0.85	Rubio, et al., 2017;
K⁺	5.39	5.82	Rubio, et al., 2017;

De esos iones, tanto Cl⁻, SO₄²⁻, Fe, Ca²⁺ y HCO₃⁻ se han reportado como interferentes en tratamientos de adsorción y coagulación para la remoción de As (Wu, et al., 2018; Biswas, et al., 2014; Bordoloi, et al., 2013), lo cual se detalla más adelante. Aunque su interferencia en tratamientos biológicos no se ha reportado, el conocer el efecto de los iones con mayor presencia en aguas subterráneas sobre la remoción de contaminantes como el As por procesos biológicos con BSR, es importante para determinar las capacidades y limitantes de ese tipo de tratamientos para su aplicación en campo.

1.8. Tratamientos para la remoción de arsénico

Debido a la creciente preocupación por la contaminación de aguas subterráneas por arsénico y los daños provocados a la salud humana, el desarrollar técnicas apropiadas para su remoción y control sigue siendo un tema importante. Las tecnologías convencionales aplicadas para la remediación de As³⁺ y As⁵⁺ incluyen procesos de oxidación (tanto química como

microbiológica), electrocoagulación, adsorción, intercambio iónico, procesos de membrana, coagulación y floculación, y tratamientos con organismos (Ghosh (Nath), et al., 2019).

Las tecnologías fisicoquímicas se utilizan ampliamente para el tratamiento de aguas contaminadas con As y su aplicación queda limitada por los altos costos de los materiales y de requerimientos energéticos, las grandes generaciones de lodos y problemas relacionados a la disposición de residuos.

Las técnicas biológicas para la remediación de aguas se presentan como una importante alternativa de tratamiento debido a su compatibilidad ambiental, así como por el posible costo-beneficio que pueden aportar. Éstas se basan en la actividad de diferentes microorganismos con la habilidad de reducir, movilizar o inmovilizar As a través de adsorción, complejación y procesos de óxido-reducción. (Wang & Zhao, 2009). La fitorremediación es un proceso en el cual se utilizan plantas para estabilizar o eliminar As del suelo y de aguas subterráneas poco profundas a través de la fitoestabilización y fitoextracción (Wang & Zhao, 2009). En un estudio se utilizó al jacinto de agua (*Eichhornia crassipes*) y la lenteja de agua menor (*Lemna minor*) para evaluar su capacidad de fitorremediación obteniendo densidades en las plantas de 1 kg/m² y 4 kg/m², respectivamente. De esos estudios se reportaron tasas de remoción de 140 mg As/ha·día para *L. minor* y de 600 mg As/ha·día para el jacinto de agua, logrando la eliminación del 5 y 18% de As total (Mkandawire & Dudel, 2005).

La biosorción es otra técnica usada para la eliminación de As en aguas subterráneas que involucra la adsorción directa del metaloide en biomasa microbiana y la adsorción y coprecipitación con hierro biogénico o hidróxidos de manganeso, lo cual lo convierte en una tecnología atractiva para la remoción de metales pesados, así como de formas acuosas de As (Wang & Zhao, 2009). En un estudio realizado por Pandey, et al, (2009), se empleó la biomasa

de *Momordica charantia* para la remoción de As^{3+} por adsorción de soluciones que contenían una mezcla de los iones que usualmente se encuentran presentes en aguas subterráneas, logrando una eficiencia de 88% en concentraciones de 0.5 mg/L, después de 45 min.

1.9. Proceso anaerobio sulfato reductor para la remoción de arsénico en agua

Los sistemas anaerobios utilizan las mismas vías de la respiración aeróbica (glucólisis, ciclo de los ácidos tricarboxílicos y cadena respiratoria) con la diferencia que no se emplea al oxígeno molecular como aceptor final de electrones, sino que utilizan moléculas inorgánicas como nitratos, sulfatos, carbonatos, dióxido de carbono y otros compuestos. (Viramontes y Portillo, 2011)

La sulfato-reducción biológica se basa en la oxidación de un donador de electrones, el cual suele ser un sustrato orgánico o hidrógeno molecular, acoplada a la reducción de sulfato, el cual actúa como aceptor final de electrones (Campos, 2015). Este proceso inicia con la activación del ion sulfato (SO_4^{2-}) por medio de ATP, donde la enzima ATP sulfurilasa cataliza la unión del ion sulfato a un fosfato de ATP, produciendo adenosin fosfosulfato (APS) y pirofosfato (PPi). Al ser una reducción disimilativa, el sulfato del APS se reduce directamente a sulfito (SO_3^{2-}) por la enzima APS reductasa, liberando también adenosin monofosfato (AMP). Por último, el sulfito se reduce catalíticamente por la enzima sulfito reductasa produciendo sulfuro (Tran, et al., 2021). En la Figura 5, se esquematizan los pasos en el proceso de sulfato reducción disimilatorio.

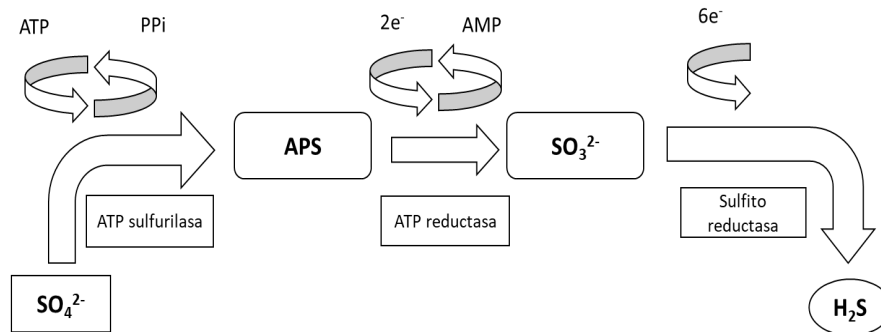
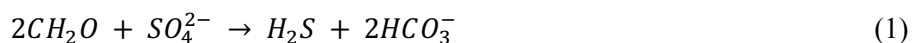


Figura 5. *Proceso de sulfato reducción disimilativa mediado por bacterias (Adaptado de Tran, et al., 2021)*

Los procesos de sulfato reducción se encuentran estrechamente ligados a la remoción de iones metálicos y metaloides por la formación de sulfuros de baja solubilidad, lo cual se conoce como bioprecipitación; y a la neutralización del agua, debido a la producción de bicarbonato durante la oxidación microbiana de la fuente de carbono. Como se observa en la ecuación 1, el primer paso consiste en la producción de sulfuro y alcalinidad, donde CH_2O representa la fuente de carbono.



Posteriormente, el sulfuro biogénico producido tiene la capacidad de reaccionar con metales disueltos, como Zn^{2+} , Ni^{2+} , Fe^{2+} , Hg^{2+} , Pb^{2+} , Cd^{2+} y As, precipitándolos en forma de sulfuros metálicos insolubles como se muestra en la ecuación 2, donde M^{2+} representa a los metal y MS al sulfuro con baja solubilidad.



Los productos de reacción provocan la acidificación del medio debido a la liberación de portones, por lo que el bicarbonato que se produjo en la oxidación del compuesto orgánico puede neutralizar la acidez (ecuación 3). (Aduvire, 2006)



La producción de sulfuro de hidrógeno en ambientes acuáticos a partir de bacterias sulfato reductoras (por sus siglas BSR) se ha registrado ampliamente en diversos trabajos de investigación. Estos microorganismos son anaerobios estrictos o facultativos, trabajan en rangos de pH de 6.0 a 8.0 y pueden ser encontrados en medios ausentes de oxígeno debido a la descomposición de materia orgánica, tanto terrestres como acuáticos (Gelvez, et al, 2008, Soledad, M. 2006); estos conforman a un grupo de más de 220 especies de 60 géneros, en los cuales destacan *Desulfovibrio vulgaris*, *Desulfobacterium autotrophicum*, *Desulfotalea psychrophila*, *Syntrophobacter fumaroxidans*, ente otros (Hussain et al., 2016).

La remoción eficiente de As bajo condiciones sulfato reductoras utilizando cultivos de BSR y diferentes sustratos orgánicos ha sido estudiado con anterioridad. Teclu et al., (2008) utilizaron un cultivo mixto de BSR para remover las diferentes especies de As de aguas subterráneas, obteniendo una eliminación de 77% para As^{5+} y de 55% para As^{3+} y en estudios realizados por Battaglia, et al., (2012) se registró la precipitación de sulfuro de As^{3+} utilizando un biorreactor de columna de película fija de BSR alimentado por una solución sintética de 100 mg/L de As^{5+} , glicerol y/o hidrógeno y a un pH bajo (2.7 a 5), con una tasa de remoción de 2.5 mg/L h, siendo una opción viable para procesos de remoción.

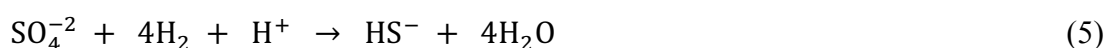
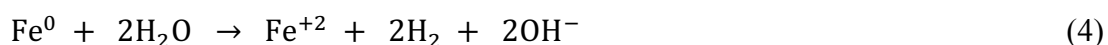
El crecimiento y metabolismo de estos microorganismos depende la disponibilidad de fuentes de carbono por lo que se han realizado algunos estudios para determinar la eficiencia de compuestos químicos de diferente naturaleza que pueden actuar como donadores de electrones como azúcares (lactosa, fructosa, glucosa), aminoácidos (glicina, serina, alanina), alcoholes (etanol o metanol), ácidos monocarboxílicos (incluyendo el acetato, propionato y butirato) y

compuestos fenólicos como benzoatos y fenoles (Hussain et al., 2016). En la Tabla 6 se muestran algunos ejemplos de tratamiento de As en aguas subterráneas utilizando BSR con diferentes parámetros como fuentes de carbono, pH y eficiencia de remoción. Se debe destacar que en los estudios que refieren ser realizados en campo, no considera la presencia de iones que pueden interferir en sus procesos.

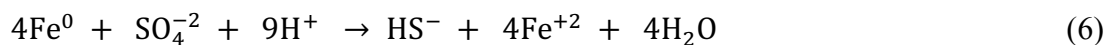
Tabla 6. Eficiencia de remoción de As de aguas subterráneas (Modificada de Alam y McPhedran, 2019).

Tipo de reactor	Fuente de carbono	pH	Fuente de BSR	Concentración inicial de As	Duración	% Remoción
Batch	Acetato	7.6	Materiales de vertedero	0.015 mg/L	79 días	85%
Batch	Lactato	6.9 y 8	Sedimentos anaeróbicos de un río	1.0 y 5.0 mg/L	24 h	77% para As ⁵⁺ y 55% para As ³⁺
Batch	Lactato	6.6	Muestras de sedimento de un acuífero	0.014 mg/L	115 días	80%
Batch	Etanol	6.0 a 8.1	Sedimentos de acuífero	3.6 mg/L	50 días	90%
Columna de flujo ascendente	Lactato	6.5 a 9.0	Estiércol de oveja	50 mg/L	N/A	94%
Cama fija	Ácido acético glacial	NA	Carbón biológicamente activo	0.3 mg/L	>387 días	>90%
Bioremediación en campo	Melaza	3.2 a 4.2	Compost de hojas	206 mg/L	42 meses	100%
Bioremediación en campo	Melaza	5.0 a 7.0	Acuífero	0.3 – 0.5 mg/L	12 meses	90%

Como una alternativa a los compuestos orgánicos, se ha evaluado el uso del hierro elemental (ZVI) como único donador de electrones, debido a que se ha registrado una mejora en los procesos anaeróbicos (Karri, et al, 2015). El ZVI puede pasar a Fe (II) con un pH controlado, dando como producto hidrógeno, el cual puede ser utilizado por las BSR en la reducción de sulfatos, tal y como se ejemplifica en las ecuaciones 4 y 5 (Frayre, 2017).



Posteriormente, en la ecuación 6 se muestran la cantidad de moles necesarios para la producción de un mol de sulfato, teniendo como productos sulfuros y Fe (II).



Zacarías y colaboradores (2020), evaluaron la actividad sulfato reductora de lodos anaerobios enriquecidos con BSR y la remoción de As utilizando ZVI como único donador de electrones, obteniendo eficiencias de remoción superiores al 98%; en este estudio se resalta que el uso de algunos donadores de electrones inorgánicos, tal y como lo es el ZVI, tiene de ventaja la reducción de los residuos orgánicos, siendo una estrategia económica y de liberación lenta para la descontaminación del agua a comparación de sus similares orgánicos. Complementando lo anterior, Ayala, et al., (2016) refirió que al ser un fuerte agente reductor, el ZVI posee la capacidad de promover la formación de iones Fe (II) capaces de secuestrar el sulfuro biogénico formado y simultáneamente precipitar el As, disminuyendo la movilidad de ambos metales y promoviendo un ambiente alcalino, siendo una ventaja frente otros donadores de electrones.

1.10. Interferencia de iones en procesos de remoción de arsénico

El arsénico, tal y como se vio en apartados anteriores, no es el único ion inorgánico existente en aguas naturales y los diferentes procesos de remoción pueden verse afectados por la presencia de iones como hidroxilo (OH^-), sulfatos (SO_4^{2-}), fosfatos (PO_4^{3-}), carbonatos (CO_3^{2-}), silicatos (SiO_4^{2-}) y materia orgánica natural (Meng et al., 2000).

En procesos de adsorción, los aniones tienen la capacidad de competir directamente con el arsénico por los sitios de enlace disponibles en la superficie del material e indirectamente, por la alteración de las cargas electrostáticas de la superficie. Estos son influenciados por el pH de la solución, la concentración relativa de los aniones y las afinidades intrínsecas de unión (Guan et al., 2009). Es por esto, que se han realizado diferentes estudios para evaluar el efecto de los iones competentes en la adsorción del metaloide.

Wu y colaboradores (2018) utilizaron óxido de grafeno/espuma de ferrita de cobre como adsorbente para la remoción de arsénico en aguas y se observó que en presencia del ion cloruro (Cl^-), por adición de NaCl , aumentó la eficiencia de remoción de un 44 y 42.5% a 95.9 – 99.4%; también se observó que en presencia de iones sulfato el porcentaje de remoción era superior al 90%. Por el contrario, la adición del ion fosfato (PO_4^{3-}) reduce drásticamente la capacidad de remoción hasta 10 y 20.8%. Este comportamiento puede observarse en otros materiales como oxihidróxido de hierro (Biswas et al., 2014), donde la presencia de fosfato reporta una gran afinidad por los sitios de adsorción e importante competencia con As en ambientes naturales. En este mismo estudio se observó que la presencia de Fe (II) disminuyó la remoción de As^{3+} en un 12.2%; para el H_2SiO_4 se registró un decremento de 7.4%. Por último, el ion bicarbonato (HCO_3^-) redujo en un 7.04% la eficiencia del proceso. En contraparte, el calcio en solución

(Ca^{2+}) puede aumentar la adsorción de As^{5+} en oxihidróxido de hierro en niveles de pH altos, reduciendo así la carga negativa de la superficie.

Bordoloi y colaboradores (2013) plantearon un proceso de tres pasos para el tratamiento de aguas con altas concentraciones de hierro y arsénico, en el cual se adicionó bicarbonato de sodio para el acondicionamiento de un pH alcalino; posteriormente se realizó la oxidación de arsenito y iones ferrosos con permanganato de potasio, precipitándose como óxido de manganeso (IV) insoluble y concluyendo con la coagulación por medio del cloruro férrico. En dicho trabajo se estudió el efecto de iones sulfato, fosfato y silicato en diferentes rangos de concentraciones que abarcaban de 0 a 500 mg/L, 0 a 3 mg/L y 0 a 10 mg/L, respectivamente. La remoción de arsénico disminuyó gradualmente con el aumento de la concentración de cada uno de los iones competentes, lo cual se cree que es principalmente a la competencia para los sitios de adsorción de los coagulados, por lo que al aumentar la dosis de coagulante puede ayudar a reducir este impacto.

Dentro de los tratamientos biológicos, Kao y colaboradores (2013) desarrollaron una tecnología alternativa de remoción de As^{3+} y As^{5+} de aguas subterráneas basada en la capacidad que poseen ciertos microorganismos nativos para oxidar al arsénico a su forma menos soluble y posteriormente utilizaron la biomasa microbiana como sorbente para remover el As^{5+} de aguas subterráneas; se logró aislar la cepa As7325 de la zona de estudio y se registró la oxidación de 15,000 $\mu\text{g/L}$ de As^{3+} a As^{5+} en tres días bajo condiciones aeróbicas a 25°C. En este mismo marco, se utilizaron pellets celulares de As7325 liofilizados como biosorbentes y se lograron porcentajes altos de eficiencia al día 6 del proceso (99-100%). Sin embargo, los autores referencian la importancia del estudio de las condiciones reales del ambiente como temperatura, pH y presencia de iones, ya que algunos como Co^{2+} y Zn^{2+} tienen la capacidad de inhibir la

actividad enzimática de la As^{3+} oxidasa y en otros casos, se puede comprometer el desempeño de la biosorción. En otro estudio realizado por Rahman, et al., (2008) se evaluó la influencia del ion fosfato en la absorción selectiva de especies de As por el helecho acuático (*Salvinia natans* L.). Se utilizaron soluciones con una concentración de 100 μM de fosfato y 4.0 μM de arseniato y ácido dimetilarsínico (DMAA) para cada ensayo, observando que *S. natans* acumuló 0.14 y 0.02 μmol (g en peso seco) de As, respectivamente, mientras que en condiciones deficientes de fosfato, se retuvieron 0.24 y 0.03 μmol (g en peso seco), concluyendo que la presencia del ion fosfato afectó significativamente la absorción del As por parte de la planta cuando se encontraba en forma de arseniato y que, por el contrario, no hay alteraciones significativas cuando la fuente de As era DMAA.

De acuerdo a estudios previos sobre la interferencia de iones en los diferentes procesos de remoción de arsénico, se plantea la evaluación del efecto que pueden tener en condiciones sulfato reductoras utilizando hierro elemental como donador de electrones en este estudio. Elementos como el Fe así como los iones SO_4^{2-} , Cl^- , K^+ y HCO_3^- presentes en aguas subterráneas son parte importante en el proceso sulfato reductor y se usan en concentraciones típicas en aguas subterráneas o incluso superiores por lo que no fueron considerados dentro de los iones a evaluar.

II. ANTECEDENTES

El uso de tecnologías que se basan en microorganismos, ha aumentado en los últimos años debido a la capacidad que poseen éstos de estabilizar y remover iones metálicos y metaloides de diferentes matrices. Dentro de estas tecnologías, se encuentran procesos que involucran el uso de bacterias sulfato reductoras (BSR), las cuales generan sulfuro de hidrógeno (H_2S) por la reducción de sulfatos (SO_4^{2-}), el cual posee la capacidad de eliminar iones metálicos o metaloides mediante precipitación. La reducción de sulfato a sulfuro de hidrógeno requiere de un donador de electrones, siendo los más comunes los sustratos orgánicos, como el lactato, acetato, entre otros. (Briones, *et al.*, 2017).

En un estudio reciente se reportó la remoción eficiente de As de aguas subterráneas sintéticas en condiciones sulfato reductoras con hierro elemental (ZVI) como donador de electrones (Zacariás-Estrada et al 2020). El proceso de remoción se asoció principalmente a la bioprecipitación de As con H_2S o sulfuros de hierro biogénicos, y en mucho menor proporción por adsorción en óxidos de hierro. En otro estudio previo se observó que la actividad sulfidogénica permanecía constante hasta concentraciones de 3 mg As/L, con la remoción total del metaloide en aguas subterráneas. Sin embargo, era primordial la adición de reguladores de pH, ya que, al omitirse este paso, se afectaba fuertemente la actividad sulfidogénica del lodo y por tanto la remoción de arsénico (Frayre, 2017). En ese estudio también se caracterizaron aguas naturales provenientes del municipio de Delicias en Chihuahua, destacando la presencia de altas concentraciones de sulfato (400 mg/L), las cuales, en condiciones reductoras, generarían sulfuro biogénico en concentraciones superiores al equivalente para remover el As presente en aguas subterráneas de esa región. También se determinó la presencia de iones como calcio, magnesio y silicio, y cantidades traza de boro, cobre, hierro, potasio, estroncio y zinc.

Considerando que los iones presentes en aguas subterráneas influyen en procesos de remoción de As por adsorción (Guan et al., 2009, Wu, et al., 2018, Biswas, et al., 2014), y que en el proceso en condiciones sulfato reductoras con ZVI como donador de electrones, una fracción menor de As se remueve por esta vía, se considera importante el estudio del posible efecto de los cationes y aniones presentes en aguas subterráneas en la remoción de As en este tipo de proceso. Esto podría brindar mayor información para consideraciones de la aplicación del proceso de estudio en condiciones más reales a campo.

III. JUSTIFICACIÓN

En regiones del norte del país con características de zonas áridas y semiáridas, el agua subterránea es la fuente principal disponible para consumo humano, lo cual constituye un riesgo hacia la salud por la contaminación del agua con As, (Nava, 2015). La remoción de As del agua mediante su bioprecipitación en condiciones sulfato reductoras es una estrategia que ha mostrado remover eficientemente el As de agua. Sin embargo, no hay estudios previos sobre la interferencia iones comunes en aguas subterráneas en este proceso. Considerando que algunos iones presentes en aguas subterráneas como sodio (Na^+), potasio (K^+), cloruro (Cl^-), calcio (Ca^{2+}), nitrato (NO_3^-) y fosfato (PO_4^{3-}) interfieren en procesos de remoción de arsénico como adsorción (Wu, *et al.*, 2018, Biswas, *et al.*, 2014, McDonald, *et al.*, 2015), intercambio iónico (Jadhav, *et al.*, 2015), electrocoagulación (Jadhav, *et al.*, 2015), y fitorremediación (Rahman, *et al.*, 2008, Mandal, *et al.*, 2007), en este estudio se considera importante conocer si los niveles de iones presentes en aguas subterráneas de la región de chihuahua interfieren en el proceso de bioprecipitación en condiciones sulfato reductoras con hierro elemental como donador de electrones. Esto con la finalidad de caracterizar mejor el funcionamiento de este proceso en condiciones más reales de las aguas subterráneas de la región y conocer la viabilidad que tendría el proceso al ser trasladado a campo en aguas de la región y en aquellas que compartan características similares.

Es importante destacar que durante la revisión de literatura se observó que no hay estudios relacionados a la evaluación de la interferencia de iones en procesos de remoción de arsénico de aguas subterráneas en condiciones sulfato reductoras, por lo que este trabajo deja un antecedente para futuros estudios en el área.

IV. HIPÓTESIS Y OBJETIVOS

Hipótesis

Las concentraciones típicas de iones presentes en aguas subterráneas de la región de Chihuahua no afectan significativamente al proceso de remoción de arsénico en condiciones sulfato reductoras empleando al hierro elemental (ZVI) como único donador de electrones.

Objetivo general

Evaluar el efecto de interferencia de Na^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} , NO_3^- y F^- sobre procesos de remoción de arsénico en condiciones sulfato reductoras, utilizando hierro elemental (ZVI) como único donador de electrones.

Objetivos específicos

1. Activar las bacterias sulfato reductoras en lodos anaerobios obtenidos de la PTAR Sur de Chihuahua.
2. Determinar el efecto individual de Na^+ , Mg^{2+} , Ca^{2+} , F^- y NO_3^- en aguas subterráneas en procesos sulfato reductores, utilizando hierro elemental (ZVI) como único donador de electrones.
3. Determinar el efecto combinado de Na^+ , Mg^{2+} , Ca^{2+} , F^- y NO_3^- en aguas subterráneas en procesos sulfato reductores, utilizando hierro elemental (ZVI) como único donador de electrones.

V. METODOLOGÍA

La investigación tuvo lugar en el laboratorio de Nanotoxicología del Centro de Investigación de Materiales Avanzados S.C. (CIMAV) en la ciudad de Chihuahua, Chih., México.

5.1 Fuente de microorganismos y medio de cultivo

Los ensayos se realizaron a partir de un lodo anaerobio obtenido de la Planta Tratadora de Aguas Residuales (Planta Sur) de la ciudad de Chihuahua, el cual se enriqueció con BSR tal y como se muestra en apartados posteriores.

5.2 Acondicionamiento del lodo proveniente de la PTAR Sur

Previo a los estudios de remoción de As, el lodo proveniente de la PTAR Sur fue acondicionado de acuerdo al método 301 de la OECD (1992), con la finalidad de eliminar materiales particulados y biomasa muerta para evitar interferencias por actividad endógena en los ensayos y competencia por el uso de los sustratos y donadores de electrones suplementados (ya sea glucosa o ZVI) .

El acondicionamiento consistió en el tamizaje del lodo para la eliminar la materia muerta y no sedimentable y se re-suspendió en medio mineral registrando un volumen inicial de 800 mL; este medio se preparó a partir de cuatro soluciones: la solución A, la cual contenía KH_2PO_4 (8.5g/L), K_2HPO_4 (21.75g/L), $\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (33.4g/L) y NH_4Cl (0.5g/L), con pH ajustado a 7.4 y, por otra parte, las soluciones B, C y D que contenían 27.5g/L de CaCl_2 , 22.5g/L de $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ y 0.25g/L de $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, respectivamente. Para su elaboración, se tomaron 10 mL de la solución A y se diluyeron con 800 mL de agua destilada; luego de esto se añadió un

mililitro de la solución B, C y D, y por último se agregaron 187 ml de agua destilada para completar 1L. El lodo con el medio se centrifugó en tubos Falcon de 50 mL a 3,400 rpm y 25°C por 10 minutos y se hizo lavado de sólidos en tres ocasiones con medio mineral. Finalmente, el lodo lavado fue re-suspendido en medio mineral hasta alcanzar el volumen inicial de 800 mL.

Se tomaron 400 mL del lodo preacondicionado y lavado para ser colocado en un recipiente de plástico con tres bocas, como se observa en la Figura 6 y se le añadió medio basal BSR en una relación 1:1 (inóculo:medio), obteniendo un volumen final de 800 mL. Luego se desplazó el O₂ del medio mediante un reflujo con una mezcla de gases N₂:CO₂ (80:20%) por 5 min para lograr condiciones anaeróbicas y se incubó en oscuridad, a 28.5°C con agitación constante de 80 rpm. El lodo restante fue almacenado en refrigeración a 4°C para tenerlo listo en caso de necesitarlo.



Figura 6. Representación del recipiente que contiene el lodo para la activación de bacterias sulfato reductoras.

La actividad de BSR se midió mediante la reducción de sulfato, para lo cual se cuantificó el sulfato en el medio por el método de precipitación con cristales de cloruro de bario, de acuerdo al Kit Hanna HI93751-03. El sulfato se midió en 1 mL de la muestra acuosa previamente centrifugada a 5,000 rpm y 25°C por 10 min, y se llevó a 10 mL con agua destilada, luego se adicionaron los cristales de BaCl₂ incluidos en el kit, se agitó por un minuto y se realizó su lectura.

Al observarse una disminución en las concentraciones de sulfato, se dedujo que el lodo poseía aún cierta fuente endógena que podía utilizar para realizar su metabolismo y que debía de esperarse a que las concentraciones permanecieran constantes, ya que sería el momento donde habría necesidad de un donador de electrones adecuado. Al suceder esto, se añadió glucosa como donador de electrones en una relación de 0.67 mol SO₄²⁻:glucosa con la finalidad de estimular su actividad y comenzó el monitoreo de consumo de sulfato respecto al tiempo para determinar el punto en el que lodo estuviera activo y listo para ser utilizado en los ensayos. Para mantener esta actividad, se re-adicionaron varias veces sulfato y glucosa. Al observar que los periodos de consumo del sulfato fueron más cortos, se concluyó que el lodo estaba en condiciones adecuadas para el montaje de los ensayos.

5.3 Preparación de soluciones de iones

De acuerdo a estudios registrados sobre la composición de aguas subterráneas de la región de Chihuahua, se eligieron los iones que no fueran parte del medio usado en el ensayo o las concentraciones de éstos fuera menor a la reportada en aguas de pozos, quedando Na⁺, Ca²⁺, Mg²⁺, F⁻ y NO₃⁻ para evaluar su posible interferencia en los procesos de remoción de As en condiciones sulfato reductoras, ya que fueron los que presentaban en mayor proporción con

respecto a otros elementos, además de mostrar efectos en tratamientos fisicoquímicos. Es importante resaltar que otros cationes y aniones como K^+ , HCO_3^- , Cl^- y SO_4^{2-} se han reportado como componentes importantes de las aguas, sin embargo, éstos son elementos básicos del medio de cultivo con el cual se realiza el ensayo, e incluso se encuentran en concentraciones superiores a las reportadas en aguas subterráneas.

Las soluciones de los iones individuales se prepararon a partir de las sales: NaCl, $CaCl_2$, $MgCl_2 \cdot 6H_2O$, NaF y $NaNO_3$ en diferentes concentraciones, considerando que se añadirían 8 mL de cada solución en cada frasco respectivo, para obtener la concentración máxima reportada en aguas subterráneas de cada ion (Tabla 8). Para el efecto combinado, se modificó la concentración de las soluciones patrón, debido a que se debían añadir 5 mL de cada una de ellas por frasco.

Tabla 7. *Concentración de iones para evaluar el efecto individual y combinado en la reducción de sulfato y remoción de As.*

Ion a evaluar	Na⁺	Ca²⁺	Mg²⁺	F⁻	NO₃⁻
Concentración (mg/L)	420	50	40	10	60

En el efecto individual se adicionaron 8 mL a partir de las soluciones patrón (mg/L): Na: 4,200; Ca: 500; Mg^{2+} :400; NO_3^- :600 y F: 100. Para el efecto combinado, se adicionaron 5 mL de cada una, a partir de las soluciones patrón (mg/L): Na: 6,720; Ca: 800; Mg: 640; NO_3^- : 640 y F: 160. En todos los ensayos, el volumen de medio de cultivo: 40 mL; 0.93g ZVI como donador de electrones; aprox. 300 mg/L SO_4^{2-} y 10% v/v de inóculo.

5.4 Evaluación del efecto individual y combinado de iones en procesos de remoción de As en condiciones sulfato reductoras.

Los ensayos de interferencia de iones y remoción de arsénico en aguas sintéticas se realizaron en botellas de vidrio de 120 mL y se estableció un volumen de trabajo de 80 mL. La descripción detallada de los ensayos se muestra a continuación.

5.4.1 Evaluación del efecto individual de iones en procesos de remoción de As en condiciones sulfato reductoras.

En cada frasco serológico de 120 mL, se añadieron 40 mL de medio basal de BSR descrito por Karry, et al., (2005) a doble concentración, el cual contenía NH_4Cl (560 mg/L), NaHCO_3 (10,000 mg/L), K_2HPO_4 (1,200 mg/L), $\text{Na-H}_2\text{PO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (1,407 mg/L), CaCl_2 (15 mg/L), $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (200 mg/L), Na_2SO_4 (887 mg/L) y extracto de levadura (40 mg/L). Además, se adicionaron 2 mL de una solución de elementos traza y el pH fue ajustado a 7.0-7.2, utilizando NaOH y/o HCl.

Posteriormente se adicionaron 800 μL de una solución madre de As^{5+} para alcanzar una concentración final aproximada de 0.2 mg/L. Enseguida, se añadieron 8 mL de la solución patrón del ion respectivo, 23.2 mL de agua destilada y 8 mL del lodo anaerobio enriquecido. Finalmente, se añadieron 0.93 g de ZVI, el cual funcionó como donador de electrones. Con la finalidad de movilizar el oxígeno e imponer condiciones anaerobias, se realizó un reflujo con una mezcla de gases (N_2 : CO_2 , 80:20% v/v) a una presión de 20 psi. Después de esto, todos los frascos se incubaron a 28-30°C con agitación constante de 80 rpm y en obscuridad.

Paralelamente, se utilizaron controles de referencia, uno sin As ni iones (CSA) y otro con As y sin iones (CSI), el último como referencia de los tratamientos con As e iones. Todos los tratamientos y controles se realizaron por duplicado.

Se tomaron muestras líquidas periódicamente de los ensayos con una jeringa (1000 a 1200 μ L) a diferentes tiempos de incubación para medir sulfato, arsénico total y fluoruros cuando fuera apropiado.

5.4.2 Evaluación del efecto combinado de iones en procesos de remoción de As en condiciones sulfato reductoras.

Para la evaluación del efecto combinado de los iones (lotes ION-A y ION-B), se utilizaron frascos serológicos de 120 mL a los cuales se añadieron 40 mL del medio basal de BSR descrito anteriormente, a doble concentración. Seguido a esto, se añadieron 800 μ L de la solución de As⁵⁺ 20 mg/L, 5mL de cada una de las soluciones patrón de los iones y 6.2 mL de agua destilada. Para finalizar, se añadieron 8 mL del lodo anaerobio y 0.93g de ZVI como donador de electrones para posteriormente ser cerrados y realizar un reflujo con mezcla de gases (N₂:CO₂, 80:20%) a una presión de 20 psi con el fin de imponer condiciones anaerobias. Se evaluó también una concentración más baja de nitrato (30 mg/L) para estudiar el efecto de la concentración de este ion en el proceso sulfato reductor y de remoción de As, por lo que en dichos lotes (ION-NB-A y ION-NB-B) se utilizaron 2.5 mL de la solución stock correspondiente y 8.7 mL de agua destilada.

Se prepararon dos controles de referencia: uno sin As ni iones (CSA) y otro con As y sin iones (CSI). Todos los tratamientos y controles se realizaron por duplicado, y se incubaron a 28-30°C con agitación constante de 80 rpm en oscuridad.

Al igual que en el efecto individual, se monitorearon diferentes parámetros como concentración de sulfato, arsénico total y fluoruros cuando fuera apropiado; esto se realizó tomando muestras (1000 – 1200 µL) con jeringas de insulina a diferentes tiempos de incubación.

5.5. Técnicas analíticas

5.5.1 Determinación de sólidos suspendidos volátiles (SSV)

La determinación de sólidos suspendidos volátiles fue realizada en el laboratorio de Análisis Térmicos de CIMAV en un Analizador simultáneo (TGA-DSC) SDT Q600 con la finalidad de conocer el contenido de materia orgánica e inorgánica en el lodo. Las condiciones utilizadas fueron el método de rampa, con una atmósfera de aire y flujo de 50 mL/min.

5.5.2. Determinación de sulfato

El sulfato se determinó por el método de precipitación con cristales de cloruro de bario, de acuerdo al Kit Hanna HI93751-03, en donde se extrajeron 1.2 mL de cada uno de los frascos y fueron centrifugadas a 5,000 rpm por 10 min. Posteriormente, se tomó 1 mL y se llevó a 10 mL con agua destilada en una celda especial para el equipo y fueron leídas como blancos. Seguido a esto, se añadieron los cristales de BaCl₂ que se incluyen en el kit, se agitaron por un minuto y se realizó su lectura en el equipo.

Para el cálculo de la concentración se considera la siguiente fórmula:

$$\frac{mg}{L} SO_4 = \text{Lectura del equipo} \left(\frac{mg}{L} \right) * \frac{\text{Aforo de celda (ml)}}{\text{Muestra (ml)}}$$

5.5.3. Determinación de arsénico

La concentración de arsénico se determinó en muestras de 1 mL que se tomaron de la fase acuosa de los ensayos a exposición de As; estas muestras fueron centrifugadas a 10,000 rpm por 10 min y se trasladaron a tubos Eppendorf de 2 mL los cuales contenían HNO₃ y cuya concentración final fue de 2% para su conservación. Estas fueron almacenadas a una temperatura de -20°C hasta su análisis.

Previo a la dilución de las muestras, se centrifugaron nuevamente a las condiciones ya mencionadas y fueron resuspendidas en HNO₃ al 2% en un volumen de 20mL.

La determinación de As se realizó en un espectrómetro con plasma de acoplamiento inductivo (ICP, por siglas en inglés), Thermo Scientific iCAP 7000 series unido a un nebulizador ultrasónico (UN) CETAC U5000AT+, con la finalidad de mejorar la sensibilidad del equipo; la concentración se determinó en base a la curva de calibración de 10 a 500 µg/L.

5.5.4. Determinación de fluoruros

En aquellos lotes donde se evaluaba tanto el efecto individual como combinado del fluoruro, se buscó cuantificar la concentración inicial y final del ion para observar si existía algún cambio. Para ello se utilizó un potenciómetro Orion Star A21 al cual fue acoplado un electrodo de ion selectivo para fluoruro marca Hanna HI-4110. Se tomaron 5 mL de muestra y fueron diluidos en 5mL de TISAB II, cuyo objetivo era mantener la función iónica constante y con ello prevenir interferencias; es importante resaltar que tanto los estándares como las muestras fueron diluidas 2x con esta solución. Posteriormente se realizaron las lecturas del voltaje, el cual es proporcional a la concentración de iones fluoruro en solución ya que el

electrodo sigue la ecuación de Nernst. La concentración de fluoruro se estimó por una curva de calibración de 0.09–90 mg/L.

VI. RESULTADOS

6.1. Acondicionamiento del lodo proveniente de la PTAR Sur

La actividad sulfato reductora del lodo preacondicionado se evaluó en un contenedor con 400mL de éste y 400 mL medio basal BSR sin glucosa (del día 0 al 15.81) y con glucosa como donador de electrones a partir del día 15.81 del montaje. En la Figura 7 se muestra el comportamiento de la concentración de sulfato con respecto al tiempo del lodo.

La concentración inicial de sulfato fue de 250 mg/L y se observó que, dentro de los primeros seis días, la concentración disminuyó a 170 mg/L, cantidad que se mantuvo durante los siguientes días 9 días, lo cual fue indicativo del consumo de material endógeno por parte de los microorganismos. A partir del día 15 comenzó la adición de glucosa como donador de electrones para las BSR en una relación de 0.67 mol SO_4^{2-} :glucosa, con la finalidad de estimular su actividad. El monitoreo continuo del consumo de sulfato con respecto al tiempo fue clave para determinar el punto en el que lodo estuviera activo y listo para ser utilizado en los ensayos. Para mantener esta actividad, se adicionó en diferentes ocasiones tanto sulfato como glucosa en el reactor de cultivo en lote.

Como se observa en el gráfico, después de la primera adición de glucosa (señalada con las flechas verdes), la reducción de sulfato comenzó a realizarse con mayor velocidad respecto a la inicial. Debido a que la glucosa se añadió en una relación 0.67mol glucosa: SO_4^{2-} , representó una limitación en la reacción de la reducción de sulfato, y por tanto la velocidad de reducción de sulfato no alcanzó la tasa de consumo esperada, ya que utilizó de 3.31 – 8.79 mg SO_4^{2-} /día. Al realizar el ajuste adecuado a la relación 0.67 SO_4^{2-} :glucosa, fue visible el aumento de la actividad SR del lodo, ya que la concentración de sulfato disminuía en periodos más cortos, a tasas de 37.84 a 60.28 mg/día. Con estos resultados, se concluyó que lodo estaba activo y que

podía ser utilizado como inóculo para el ensayo de remoción de As con un donador de electrones distinto, como lo es el hierro elemental (ZVI). Las leyendas de M1 y M2 corresponden a las tomas de muestras que se utilizaron para el montaje de ensayos de efecto individual y combinado, en los días 141.82 y 191.85, respectivamente.

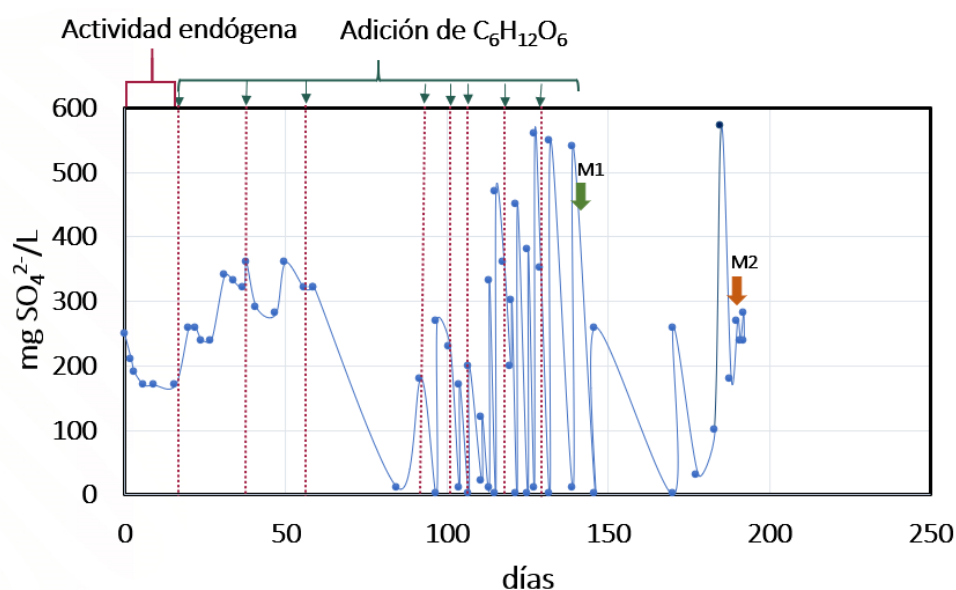


Figura 7. Concentración de sulfato (SO_4^{2-}) en medio de lodo anaerobio de PTAR Sur.

El reactor en lote con el lodo anaerobio permanece en incubación y es alimentado continuamente con glucosa y sulfato para continuar enriqueciendo las BSR y que permanezcan disponibles para futuros experimentos.

6.2. Determinación de sólidos suspendidos volátiles

En muestras de lodo correspondientes a las que se utilizaron como inóculo en los ensayos, se les determinaron los sólidos suspendidos volátiles por análisis termogravimétrico, con la finalidad de asociar la cantidad de humedad y de biomasa en el lodo inoculado. En la Figura 8.1

y 8.2 se muestra el análisis TGA-DSC de la degradación del lodo anaerobio proveniente de la PTAR Sur, antes de ser inoculado en los ensayos; la primera muestra (M1) fue tomada en el día 141.82 de acondicionamiento, mientras que la segunda (M2) fue en el día 191.85.

Acorde a lo revisado en la literatura, las curvas de TGA representan la pérdida de masa continua y se pueden distinguir, de forma general, tres etapas: el inicio de la descomposición, donde tiene lugar la deshidratación y proceso de secado de los lodos, alcanzando temperaturas desde 0 a 180°C; la descomposición principal, en la cual sucede la degradación de elementos orgánicos volátiles como carbohidratos y lípidos, y que ocurre de 180 a 580°C; y, por último, la descomposición final a temperaturas de 580 hasta 670°C donde existe la degradación de la materia orgánica restante así como de materia inorgánica (Magdziarz & Werle, 2014). De acuerdo a la Normatividad Mexicana (2015), los sólidos suspendidos volátiles son aquellos que se volatizan en la calcinación a 550°C por lo que, para fines de análisis, se acotó la región para estos de 180 a 550°C.

Conociendo esto, se tomaron 45.63 mg de la muestra M1 y de ellos, el 99.09% se eliminaron dentro de una temperatura de 0 a 180°C, temperatura correspondiente al contenido de agua; posteriormente, el 0.3338% fue consumida en el rango de 180 a 550°C y, por último, se eliminó el 0.579% de 550 a 790°C; con ello, se estimó que la muestra contenía 3.36g/L de SSV. Así mismo, para la muestra M2 se tomaron 70.33mg, de los cuales, el 99.09% correspondía a humedad, mientras que el 0.2765% se relacionó al contenido de SSV, equivalente a 2.79g/L. Como se puede observar, la mayor parte del lodo corresponde a agua, lo cual se esperaba debido la naturaleza del mismo; el porcentaje del agua, así como la cantidad de SSV puede variar dependiendo de los tratamientos que se llevan a cabo en la planta, además de la calidad del efluente (Gómez, et al., 2005).

Es importante destacar que la determinación de los sólidos suspendidos volátiles es una de las formas más comunes de conocer la concentración de biomasa en una muestra (Yucesoy, 2012), lo cual puede permitir establecer una relación entre la cantidad de contaminante removido por cantidad de microorganismos añadidos y evaluar en términos de eficiencia.

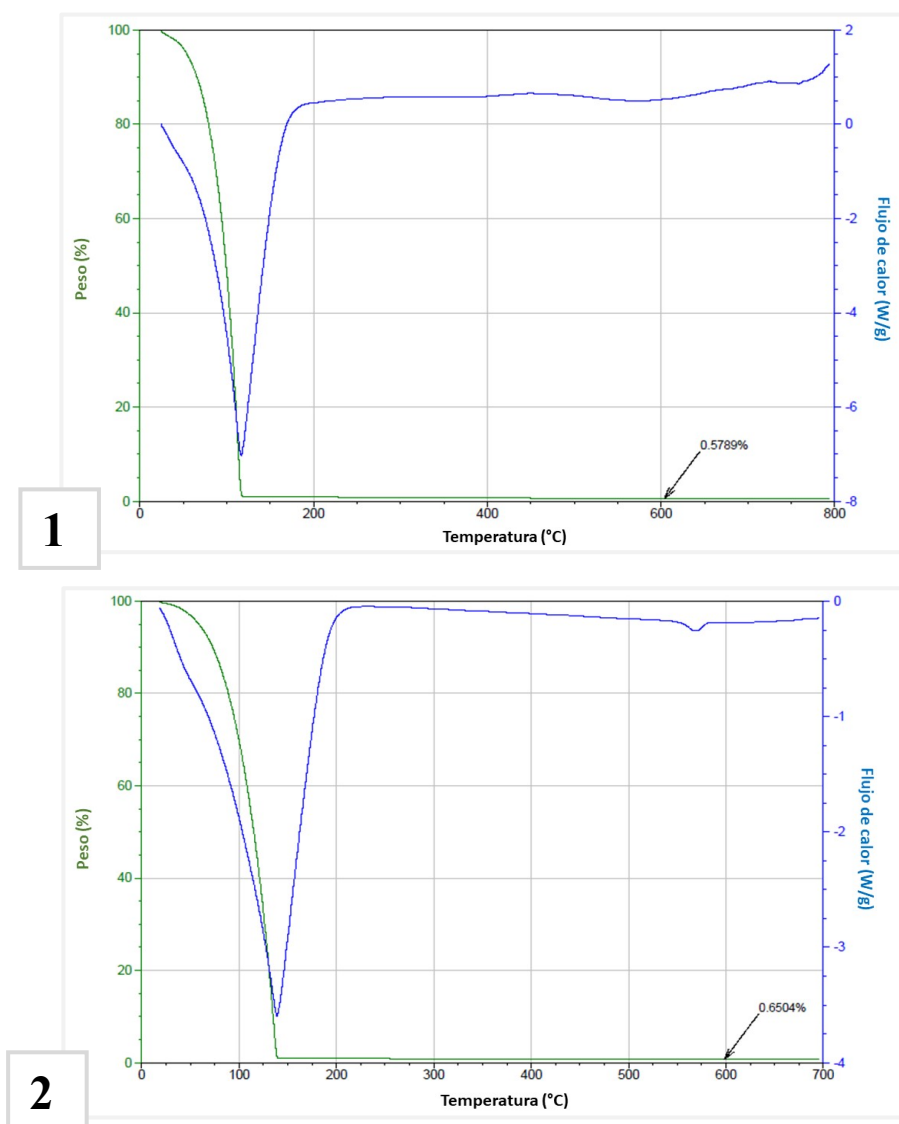


Figura 8. A) Muestra 1 y B) Muestra 2 de Análisis de TGA-DSC de lodo anaerobio de PTAR Sur.

6.3. Efecto individual y combinado de iones en procesos de reducción de sulfato y remoción de As.

6.3.1 Efecto individual de iones en procesos de reducción de sulfato.

La evaluación del efecto individual del Na^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} , NO_3^- y F^- en el proceso de remoción de As, se realizó en ensayos en lote. También se incluyó un control que no contenía As ni iones (CSA), dos controles con 0.2 mg/L As pero carentes de iones (CSI-A y CSI-B), los cuales fueron la base para evaluar los distintos tratamientos con iones y un duplicado para cada uno de los iones con la concentración más alta reportada en aguas subterráneas de la región de Chihuahua. Para el caso del Ca^{2+} , se seleccionó una concentración media de 50 mg/L debido a la presencia del fenómeno de precipitación.

En la Figura 9 se muestra el consumo de sulfato promedio en los tratamientos con respecto a los días. Se puede observar que hay un comportamiento muy similar entre todos los tratamientos, sin embargo, en algunos de ellos no se logra agotar la totalidad del sulfato en el medio. Para el caso del CSI, se observa una ligera disminución en consumo de sulfato a comparación del CSA; el lodo no había sido expuesto previamente a As, por lo que la exposición a éste pudo desarrollar mecanismos de adaptación como modificaciones en el intercambio de cationes esenciales para la vida, resultando en una ligera disminución de la actividad biológica (Dueñas, et al., 2021). Observando los controles de CSA, CSI y los tratamientos de Na^+ , Ca^{2+} y F^- se observa el consumo de la totalidad del sulfato al día 12 de su adición. Mientras que en los que contienen Mg^{2+} y NO_3^- no se alcanzó a reducir todo el sulfato en ese tiempo. Con la finalidad de confirmar el comportamiento en tiempos prolongados, se realizó una re-adición de sulfato, As y ZVI al día 15 del montaje y nuevamente se monitoreó la cantidad de sulfato consumida, encontrando que en el día 25 se había agotado la totalidad del sulfato en ambos controles, así

como los frascos de Na^+ y Ca^{2+} . En ese momento, en los ensayos del F^- , NO_3^- y Mg^{2+} quedaron sin consumir de 40 a 115 mg/L de sulfato, lo que presumiblemente podría ser por la presencia de estos iones.

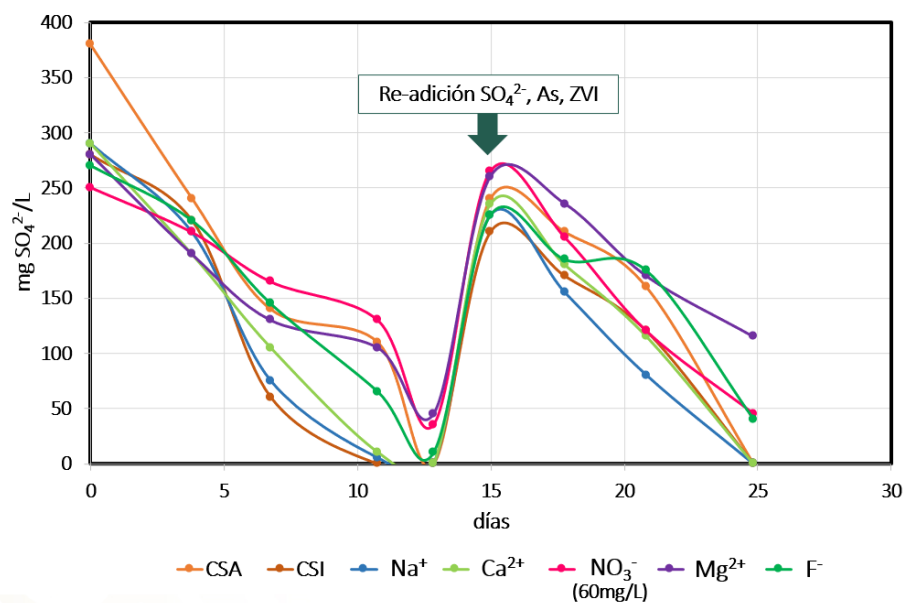


Figura 9. Concentración de sulfato con respecto a los días en lotes del ensayo uno de efecto individual.

Con el fin de confirmar los resultados observados particularmente para Mg^{2+} , F^- y NO_3^- , se realizó un segundo ensayo, en el que la concentración de NO_3^- se redujo a la mitad de la concentración (30 mg/L), dado que es muy probable que este puede utilizarse como aceptor de electrones en vez del sulfato. Los resultados obtenidos se presentan en la Figura 10, donde se observa un comportamiento muy parecido al del primer ensayo; en los controles se observó un consumo cercano de 200 mg/L de sulfato para el día 12.12, con una pequeña disminución en la utilización del sulfato en la fase inicial del experimento del control CSI a comparación del CSA, como se observó en la primera etapa.

A su vez, se puede observar que la presencia de F^- y NO_3^- agotaron casi en su totalidad el sulfato que se encontraba presente en el medio y, para el caso del Mg^{2+} , no se observaron alteraciones en la toma del sulfato. En este mismo día se realizó la re-adición de As, sulfato y ZVI, y se monitoreó nuevamente la concentración del SO_4^{2-} con respecto al tiempo. Se observó una prolongación en el tiempo del ensayo presumiblemente causado por las bajas temperaturas que se presentaron durante esos días; sin embargo, 20.67 días después de la re-adición, la cantidad de sulfato ya no fue detectable para los tres tratamientos, concluyendo así que los iones no tuvieron efecto importante en el proceso de sulfato reducción.

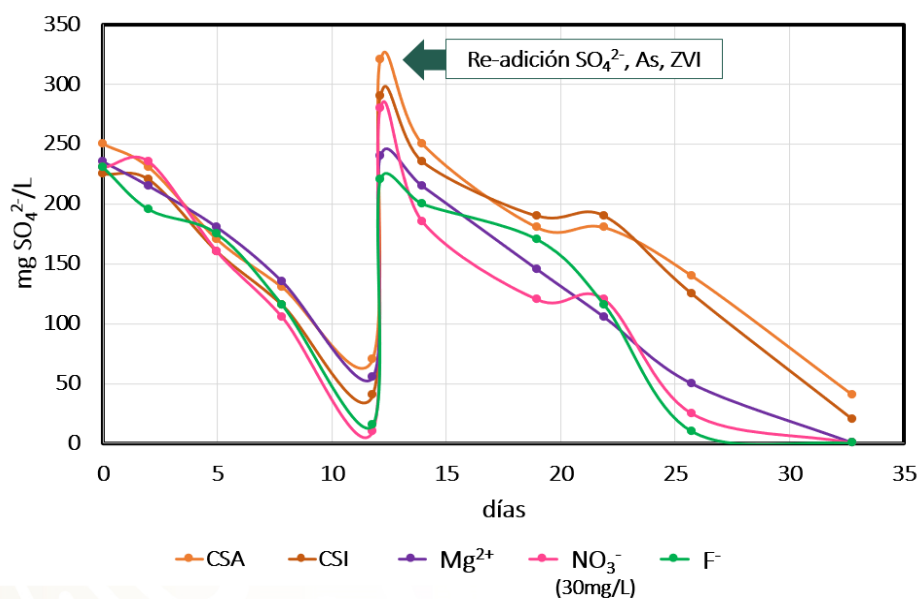


Figura 10. Concentración de sulfato con respecto a los días en lotes del ensayo dos de efecto individual.

Para cuantificar el efecto de los iones, se calculó la velocidad de reducción de sulfato por día, como se muestra en la Figura 11, donde se distingue una barra de tonalidad intenso, correspondiente a la primera etapa del experimento y una barra clara, propia de la re-adición. En esta figura, se observa que la máxima reducción de sulfato se obtuvo en el control CSA y

que la adición de As en el control CSI pudo ocasionar una ligera disminución en velocidad de consumo de SO_4^{2-} , ya que, como se mencionó anteriormente, el lodo no había sido expuesto al metaloide, lo cual pudo afectar un poco su funcionamiento.

Posteriormente, se registró que la presencia individual del Na^+ no afectó negativamente la velocidad de reducción de sulfato e, incluso, hubo un ligero aumento con respecto al CSI. En un estudio realizado por Pang y colaboradores (2020) se refirió que un ambiente con alta salinidad puede favorecer la supervivencia de algunos microorganismos y lograr la estimulación de enzimas como las proteasas en sistemas anaeróbicos, lo cual facilita la toma de sustratos para su metabolismo; en este mismo se menciona que la actividad relativa de este tipo de enzimas aumenta con la adición del Na^+ en un intervalo de 0 a 2,000 mg/L, pero una vez superado puede provocar daño por estrés osmótico, causando lesiones en estructura celular e inhibiendo su actividad, por lo que podría considerarse que las concentraciones añadidas pudieron estimular la actividad enzimática de los microorganismos presentes en el lodo, favoreciendo la reducción de sulfato.

De igual modo, en la fase inicial de la evaluación individual del Ca^{2+} no se observaron afectaciones en la reducción de sulfato por día, sin embargo, en la re-adición se registró un aumento significativo en la velocidad (t-student, $P < 0.05$) respecto a su CSI. Se ha encontrado que a concentraciones superiores de 80 mg/L de Ca^{2+} pueden existir daños en sistemas anaerobios utilizados en la remoción de nutrientes como PO_4^{3-}P y NO_3^-N , ya que inhiben la actividad metabólica de los microorganismos asociados, sin embargo, por debajo de ella el funcionamiento tiende a ser óptimo, pudiendo mejorar o agilizar procesos microbianos como la sulfato reducción (Dai, et al., 2017). De igual manera, Onoda y colaboradores (2000) propusieron que el calcio puede participar en la regulación del “enzoesqueleto bacteriano”, el

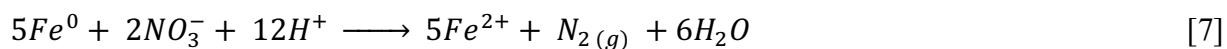
cual se encuentra constituido por proteínas tipo tubulina (FtsZ). Estas han registrado una polimerización estimulada por el ion, además de actividad de GTPasa, por lo que se convierten en un factor importante de la división celular; así, la presencia el calcio podría favorecer el aumento en el número de microorganismos presentes en el lodo y, como todos ellos compiten por el sulfato presente en medio, podría observarse una velocidad aumentada.

Por otro lado, el estudio del efecto individual de Mg^{2+} se registró una velocidad promedio de reducción ligeramente disminuida en la primera etapa del experimento con respecto al control CSI, la cual no fue significativa (t-student, $P>0.05$). Se encuentra ampliamente reportado que el Mg^{2+} funciona como cofactor enzimático, señalizador intracelular y estabilizador de compuestos celulares, sin embargo, en algunos casos se le pueden atribuir propiedades antimicrobianas. Demishtein y colaboradores (2019) sugieren que los iones divalentes tienen la capacidad de afectar las membranas celulares bacterianas, provocándoles curvaturas que eventualmente terminan haciéndolas vulnerables a cualquier tipo de estrés, además de interrumpir el potencial de la membrana, alterando su permeabilidad. Esto podría apoyar la idea de que la presencia del Mg^{2+} en el medio puede afectar el funcionamiento celular, lo cual se podría manifestar como una disminución de la velocidad de reducción de sulfato.

Por su parte, la presencia del ion NO_3^- (60 mg/L) registró una disminución significativa (t-student, $P<0.05$) en la velocidad de reducción con respecto al control en la primera etapa del experimento. Considerando que los ensayos se inocularon con un lodo anaerobio con consorcios de distintos microorganismos enriquecidos con bacterias sulfato reductoras, en las condiciones anaerobias pueden coexistir otro tipo de bacterias como las fermentadoras, metanogénicas y desnitrificadoras, las cuales pueden desenvolverse en este entorno al adicionar su receptor de electrones predilecto (Carmen, et al., 2011, Caumette, et al., 2015).

Es reconocido que en condiciones aerobias el oxígeno es el principal aceptor de electrones utilizado por los microorganismos debido a su amplia distribución y a que posee el mayor potencial de oxidación (E_0' : +0.82V). Sin embargo, en condiciones anaerobias es imposible su utilización y se han estudiado diferentes receptores que alcancen los mejores rendimientos energéticos como el caso del NO_3^- , ion que posee un potencial redox muy cercano al del oxígeno (+0.74V) y el cual participa en el proceso de desnitrificación, lugar donde es reducido en varias etapas hasta la producción de nitrógeno molecular (Kim & Gadd, 2019, Ucar, et al., 2017).

Este potencial es mucho mayor que el del sulfato (E_0' : -0.22V), por lo que, al adicionar una cantidad importante de NO_3^- como es en este caso, los microorganismos en el medio preferirán utilizarlo como aceptor de electrones y empleando al ZVI como donador, disminuyendo notablemente la velocidad de consumo del SO_4^{2-} (Bruslind, 2021; Viramontes y Portillo, 2011). La reacción global de la desnitrificación usando al ZVI como donador se muestra en la ecuación 7.



En la re-adición se observó una velocidad superior comparada a la inicial, lo cual puede deberse a la disminución o agotamiento del nitrato del medio por su reducción en los primeros días.

Por último, en esta etapa de la evaluación individual, el ion F^- mostró un comportamiento disminuido con respecto al control sin iones, sin embargo, se optó por repetir este ensayo para confirmar lo observado, dado que las desviaciones estándar fueron altas.

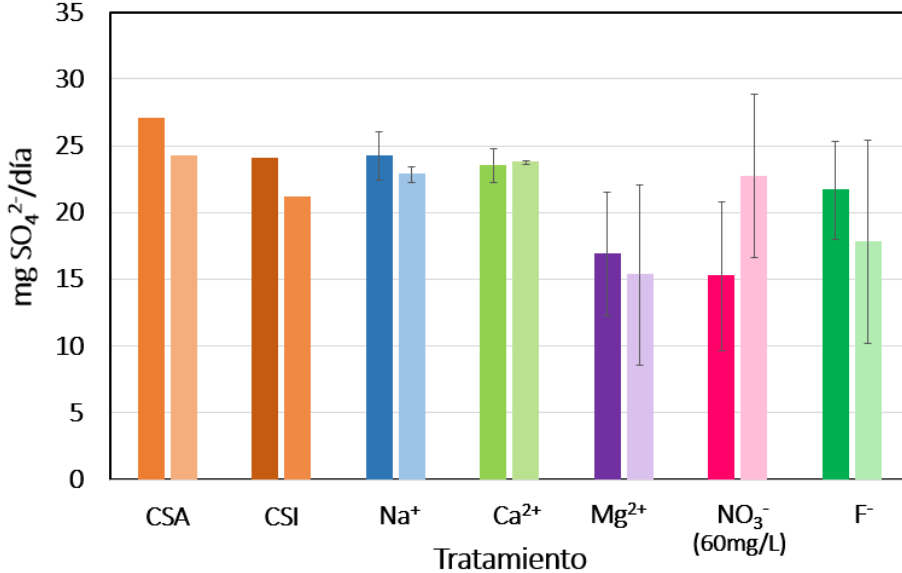


Figura 11. *Velocidad de reducción de sulfato en fase inicial y re-adición del ensayo uno de efecto individual de iones*

Las réplicas de los ensayos del efecto individual de Mg²⁺ y F⁻ y nitrato en concentración alta y media (60 y 30 mg/L) se realizaron para confirmar los resultados obtenidos y para evaluar si una concentración menor del ion NO₃⁻ disminuye el efecto sobre la reducción de sulfato. Los resultados se muestran en la Figura 12, donde se observa que la velocidad de reducción del sulfato es moderadamente menor que la del primer ensayo, lo cual puede estar relacionado a la cantidad de biomasa añadida. Acorde a los SSV en el inóculo, la cantidad de microorganismos añadidos en el segundo ensayo fue menor que la del primero, por lo que la velocidad con la cual se consumió el sulfato se encuentra disminuida con respecto a la inicial. Con respecto al ensayo con Mg²⁺, nuevamente presentaron desviaciones estándar grandes pero la velocidad promedio de reducción no es significativamente distinta al CSI, por lo que se concluye que la presencia de este ion no afecta de manera importante la reducción del sulfato.

Por otra parte, se encontró que la adición de 30 mg/L de NO_3^- produjo un aparente aumento en la reducción de SO_4^{2-} con respecto al control, pero no es significativo (t-student, $P > 0.05$). Como ya se ha mencionado, el nitrato puede funcionar como aceptor final de electrones en el metabolismo energético, pero además puede participar como fuente de nitrógeno para la síntesis de biomasa. He y colaboradores (2010) sugirieron que la supervivencia de las BSR y otros microorganismos en sitios con distintas concentraciones de nitrato puede deberse al desarrollo de mecanismos de resistencia y adaptación de los microorganismos, y demostraron que conforme va en aumento la concentración de NO_3^- (0 a 500 mM) se puede prolongar la fase lag del crecimiento bacteriano, disminuyendo la densidad celular final en los ensayos. Con esto, se puede sustentar que las bajas concentraciones de nitrato, no afectan significativamente el funcionamiento de las BSR y que inclusive puede ser utilizado para la construcción de elementos celulares durante su crecimiento.

Para concluir, se observó que en los ensayos con F^- la velocidad de reducción fue ligeramente superior al CSI. Aun cuando hay estudios que avalan que la presencia de este ion causa alteraciones en la biomasa provocando su inhibición, algunos microorganismos han desarrollado distintos mecanismos de tolerancia al F^- como el caso de *Acidithiobacillus ferrooxidans*, el cual posee la capacidad de mantener su balance fisiológico, crecimiento y metabolismo por la expresión de proteínas de resistencia, canales de transporte iónicos, entre otros (Ma, et al., 2013), lo cual permite el desarrollo adecuado de los microorganismos expuestos a este ion.

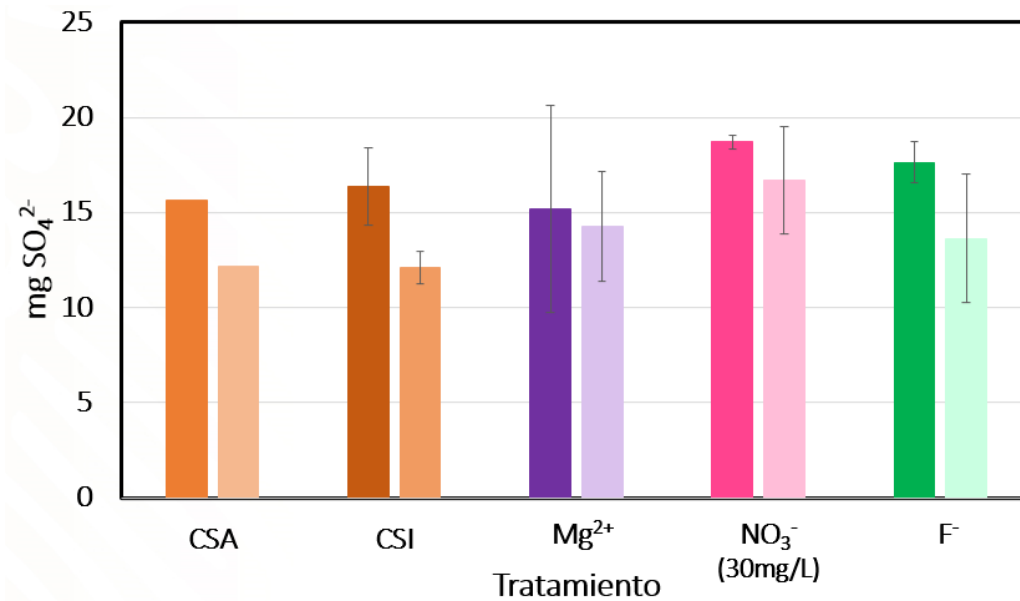


Figura 12. *Velocidad de reducción de sulfato en fase inicial y re-adición en ensayo dos de efecto individual de iones*

6.3.2 Efecto individual de iones en procesos de remoción de As.

Simultáneamente a la determinación de sulfato, se tomaron muestras para la determinación de As en ICP acoplado a un nebulizador ultrasónico. En la Figura 13 se esquematiza, A) la concentración de As en la muestra con respecto al tiempo y B) su respectivo porcentaje de remoción, en el primer ensayo de efecto individual. La cantidad promedio de As adicionada fue de 0.2 mg/L y se observó que, durante los primeros tres días del ensayo, hubo una remoción del 95 al 100% de As y su totalidad para el día 10. En el día 15 de ensayo se realizó la re-adición de SO₄²⁻, As y ZVI y se monitoreó nuevamente el proceso de remoción, registrando una remoción del 85 al 100% en los tres días posteriores a la adición y su totalidad para el día 10. Este resultado concuerda con lo observado por Zacarías, et al (2020), en donde se registró la remoción total de 0.1 y 0.5 mg/L de As (V) en un rango de 5 a 10 días.

Similarmente, Frayre (2017) reportó una remoción del 95 al 100% en un periodo de 9 días, utilizando en ambos casos el mismo donador de electrones en el proceso similar.

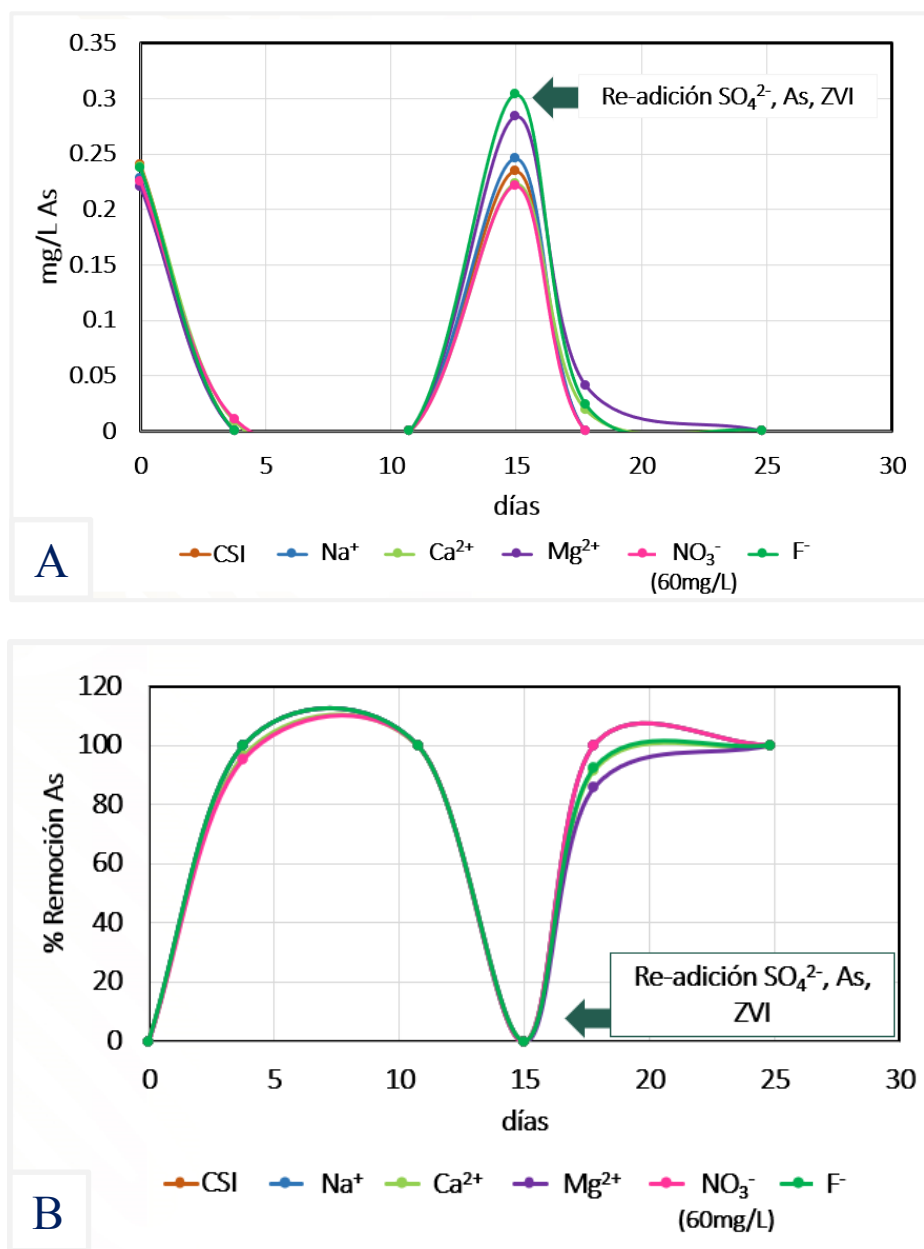
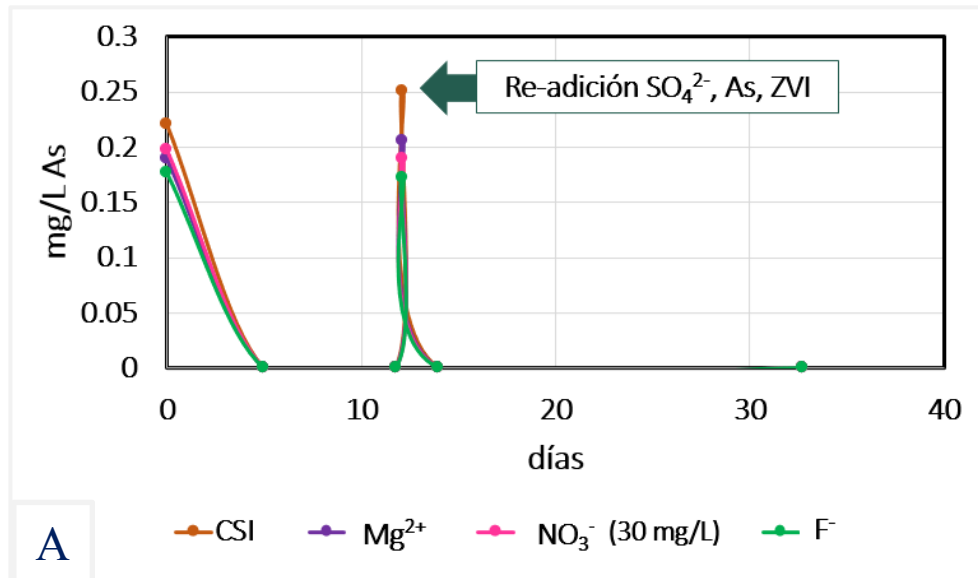


Figura 13. A) *Concentración de As* y B) *Porcentaje de remoción con respecto al tiempo en el ensayo uno de efecto individual de los iones.*

A su vez, se analizaron las muestras que fueron obtenidas de la réplica con Mg^{2+} y F^- , así como el de la concentración media de NO_3^- . Los resultados de la concentración de As (A) y el porcentaje de remoción con respecto al tiempo (B) se muestran en la Figura 14. La concentración inicial promedio de As fue de 0.2mg/L y en todos los casos se observó la remoción total del metaloide para el día 5 del ensayo; la re-adición fue realizada al día 12.12 del ensayo, mostrando la ausencia del metaloide tres días posteriores a esta, concordando con lo observado en el primer ensayo de efecto individual.



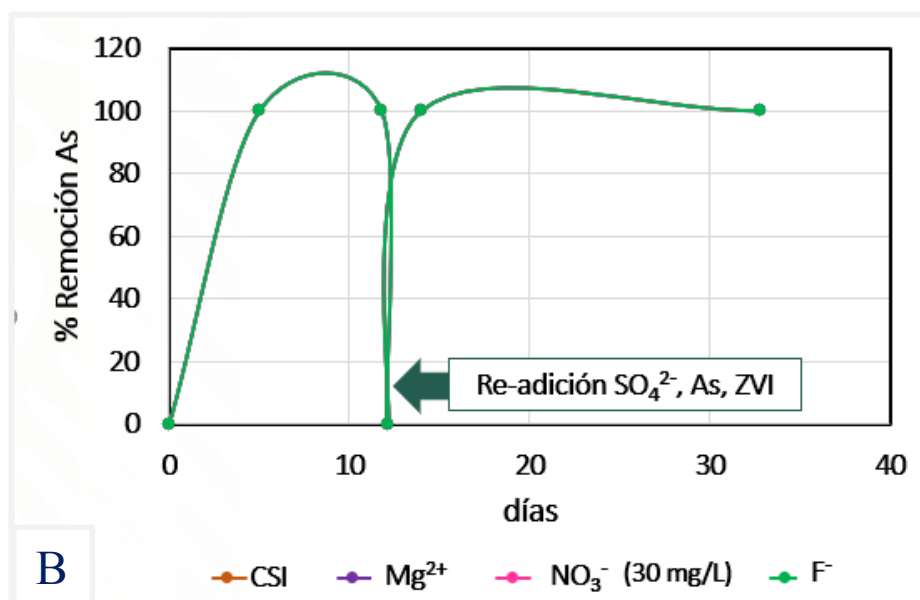


Figura 14. A) Concentración de As y B) Porcentaje de remoción con respecto al tiempo en el ensayo dos de efecto individual de los iones.

Es importante resaltar que, a pesar de los cambios que se registraron en las velocidades de reducción de sulfato en los ensayos con los diferentes iones e incluso en la presencia de la concentración alta de nitrato (60 mg/L), no existió afectación alguna en la capacidad del sistema para la remoción de As, lo cual atribuirse a que la cantidad de sulfuro producida en la reducción de sulfato es suficiente para interactuar con el metaloide añadido, provocando su precipitación y disminuyendo su disponibilidad en el medio.

6.3.3 Efecto combinado de iones en procesos de sulfato reducción.

Posterior al ensayo del efecto individual de los iones, se evaluó el efecto en conjunto de los iones Na^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} , NO_3^- y F^- , en el proceso de remoción de As en condiciones sulfato reductoras usando al ZVI como donador de electrones. Al igual que en el efecto individual, se

utilizó un control que no contenía As ni iones (CSA) y dos controles con 0.2 mg/L As, pero carentes de iones (CSI-A y CSI-B), los cuales fueron base para comparar con los tratamientos con todos los iones a la máxima concentración reportada en la región de Chihuahua (ION-NA-A y ION-NA-B). Asimismo, se incluyeron dos tratamientos con la concentración de nitrato reducida a 30 mg/L (ION-NB-A y ION-NB-B).

En la Figura 15 se ilustra la variación del consumo de sulfato con respecto al tiempo, observando un comportamiento muy similar que en el ensayo del efecto individual. Se añadieron aproximadamente 250 mg/L de SO_4^{2-} y se registró el consumo casi en su totalidad en el día 12.88 para los controles y los tratamientos con concentraciones bajas de NO_3^- (ION-NB); en cambio, en los frascos con alta concentración de NO_3^- (ION-NA) se detectaron 115 mg/L de SO_4^{2-} en el medio, evidenciando la disminución del consumo de sulfato en estos. Para verificar el comportamiento en el tiempo, en este mismo día se realizó una re-adición de sulfato, As y ZVI, observando en días posteriores que un consumo de sulfato más lento que en la primera adición. Esto fue consecuencia del descenso marcado en las temperaturas de incubación por factores climáticos; la temperatura ideal de trabajo para las BSR presentes en el lodo anaerobio es de 28 a 30°C y en dichos días se registró incluso por debajo de los 24°C. Teóricamente, los microorganismos poseen un intervalo de temperatura óptima para su crecimiento, sin embargo, por debajo de este rango, tanto la actividad enzimática como crecimiento bacteriano disminuye hasta dejarlos en un estado de “latencia”, lo cual puede provocar que exista poco o ningún consumo de los sustratos en el medio (Viramontes y Portillo, 2015). Si el periodo de exposición a esta temperatura no es muy prolongado, la actividad enzimática se reanuda al momento de volver a condiciones de temperatura favorables (Caumette, et al., 2015). A pesar de ello, es claro que la reducción de sulfato fue menor en los tratamientos con altos niveles de NO_3^- (60

mg/L), con respecto a aquellos con menor cantidad de nitrato (30 mg/L, ION-NB) y con los controles (CSI), concordando con los resultados obtenidos en el ensayo de efecto individual.

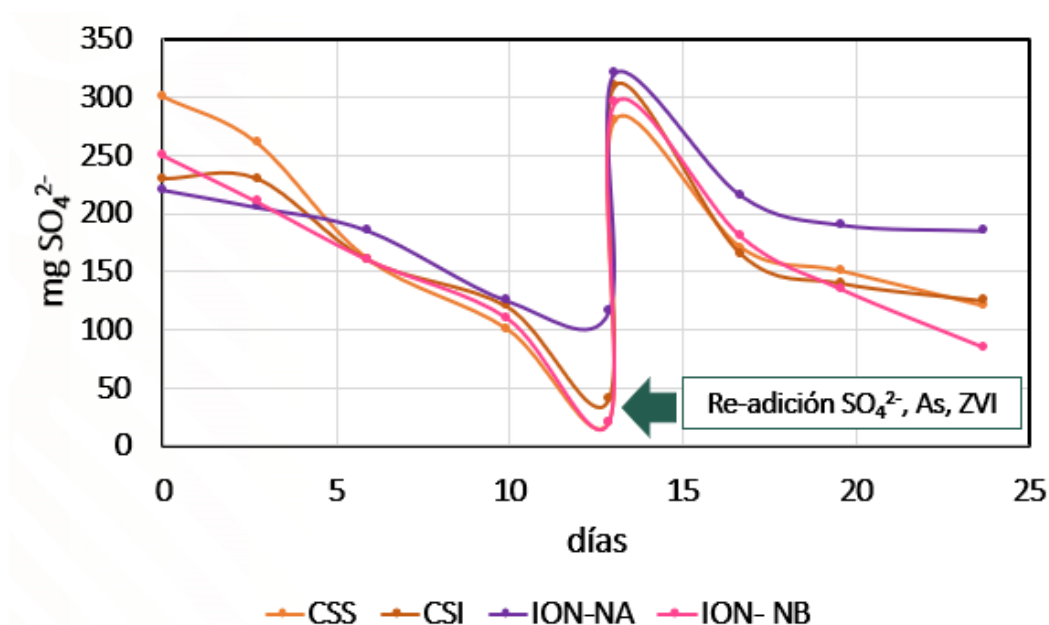


Figura 15. Concentración de sulfato con respecto a los días en lotes de efecto combinado .

A su vez, se estimó la velocidad de reducción de sulfato tanto en la fase inicial del ensayo como para la re-adición, (Figura 16) En esta se observa que el control CSA tuvo el mayor consumo de sulfato de 18.63 mg/día; seguido de los controles CSI-A y CSI-B, que presentan una ligera disminución, relacionada con la adición del metaloide. En los tratamientos con 60 mg/L de NO₃⁻, se observó una disminución significativa de la velocidad de reducción de sulfato con respecto al control CSI, mientras que en presencia de 30mg NO₃⁻/L, la reducción fue similar que el control. Estos resultados concuerdan con lo observado en los ensayos de efecto individual; la reducción de nitrato puede llevarse a cabo por mecanismos de desnitrificación, disimilación o asimilación, siendo este último en el cual se involucran distintas reacciones

anabólicas donde se produce biomasa (Rajta, et al., 2019). Al existir bajas concentraciones de este ion, puede favorecerse la producción de componentes celulares para formación de nuevos microorganismos y, con ello, que la velocidad de reducción de sulfato sea similar o ligeramente superior a la del control. En cambio, al aumentar la cantidad de nitrato disponible en el medio de cultivo (60mg/L), se favorecen los procesos de desnitrificación donde el NO_3^- funciona como aceptor de electrones, sustituyendo el uso del sulfato y disminuyendo así su velocidad de consumo. Esto también se demuestra al considerar la energía libre de la oxidación del NADH acoplada a los aceptores de electrones usada por microorganismos, donde la semirreacción de reducción del NO_3^- a N_2 posee un $\Delta G^{0'}$ de $-206.12\text{kJ}/2e^-$, mientras que la reducción del SO_4^{2-} a HS^- registra un $\Delta G^{0'}$ igual a $-20.24\text{kJ}/2e^-$, indicando que la reducción de nitrato es favorecida termodinámicamente (Kim & Gadd, 2019).

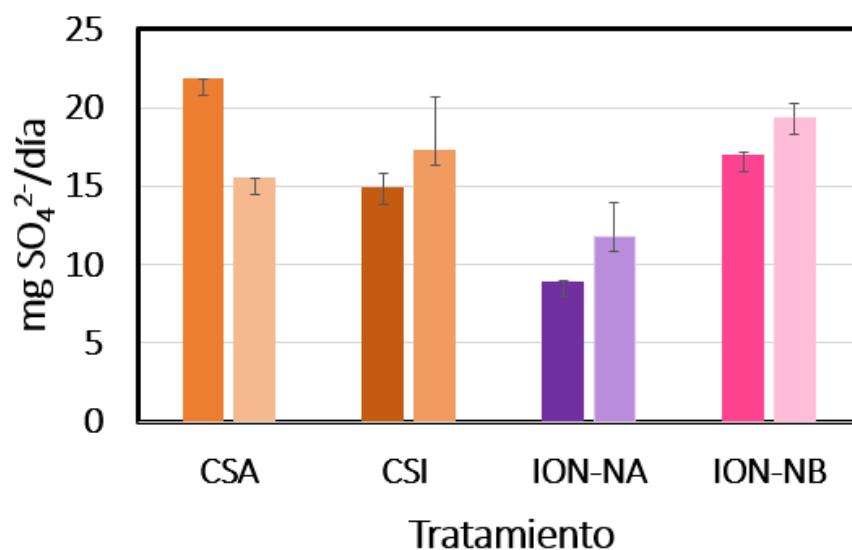
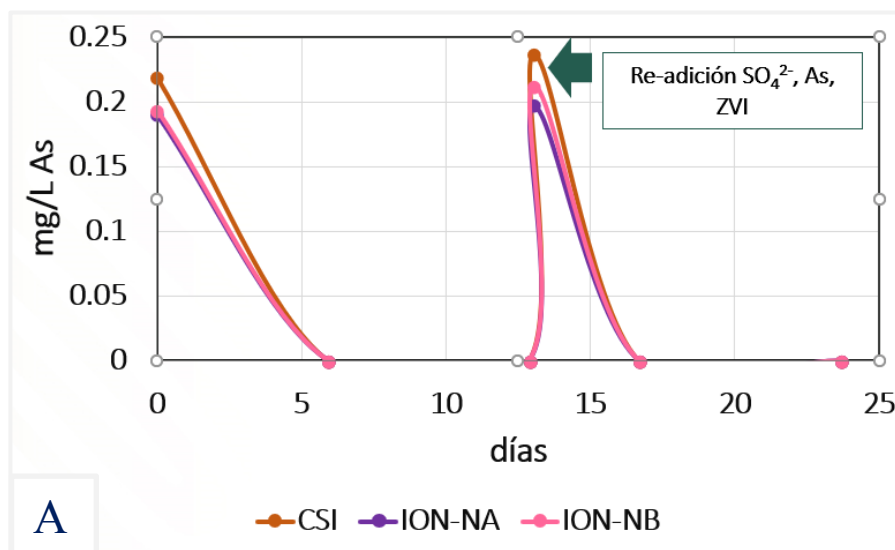


Figura 16. *Velocidad de reducción de sulfato en fase inicial y re-adición en ensayo de efecto combinado de iones.*

6.3.4 Efecto combinado de iones en procesos de remoción de As.

En muestras de todos los tratamientos del ensayo del efecto combinado, se midió el contenido de As en el transcurso del tiempo para estimar la reducción del As y el porcentaje de remoción (Figura 17-A y Figura 17-B, respectivamente). En cada tratamiento se añadió aproximadamente 0.20mg/L de As^{5+} y en todos se observó la remoción del metaloide en su totalidad para el día 5 del experimento. En el día 13 se realizó la re-adición de SO_4^{2-} , As y ZVI, observando una remoción del 100% tres días después. Esto concuerda con estudios previos con aguas sintéticas con 0.2, 1.0 y 3.5 mg As/L, en los que se reportó la remoción del 100% del metaloide, en condiciones sulfato reductoras similares (Frayre, 2017).



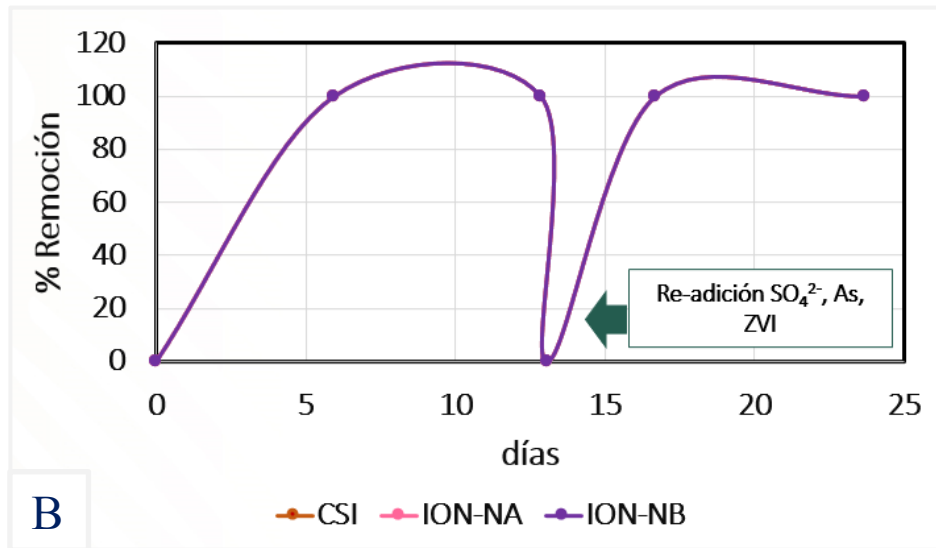


Figura 17. A) Concentración de As y B) Porcentaje de remoción con respecto al tiempo en el ensayo uno de efecto combinado de los iones.

A pesar de haber presentado variaciones en la velocidad de reducción de sulfato, así como en el desarrollo de los microorganismos por efectos de temperatura, se puede concluir que no existió afectación alguna en la capacidad del sistema de remoción de As en presencia tanto individual como en conjunto del Na^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} , NO_3^- y F^- , por lo que puede considerarse una opción viable de tratamiento para aguas subterráneas en regiones que cumplan características similares a las observadas en la región.

6.4 Determinación de fluoruros

Como parte del análisis de la interferencia de iones, tanto de manera individual como en conjunto, se buscó cuantificar la concentración inicial y final del ion fluoruro.

En el ensayo de efecto individual, la cantidad de fluoruro que se añadió al inicio fue de 10 mg/L y al final del experimento se obtuvo una concentración promedio de 3.42 mg/L, observando que el sistema pudo remover el 65.77% del ion presente en la matriz acuosa. Hay que recordar que en este estudio se emplea un lodo anaerobio como fuente de microorganismos, el cual también puede participar en la remoción de iones presentes en la fase acuosa por adsorción. Anteriormente se han realizado estudios con otros lodos para la remoción de este ion. Pigatto y colaboradores en 2020 obtuvieron un lodo de la planta tratadora de la localidad de Santa María en Río Grande, Brasil y este fue calcinado antes de evaluar su capacidad de remover fluoruros de aguas subterráneas (3.60 mg/L) y aguas sintéticas (5.37mg/L). En este estudio se observó que, a un pH de 5.5 y una dosis de 5 g/L de adsorbente, se removi6 cerca del 60 y 70% del fluoruro, respectivamente, permitiendo alcanzar el límite máximo permisible por la OMS (1.5 mg/L). La diferencia en la remoci6n pudo ser a causa de la presencia de otros iones en el agua subterránea como el cloruro, bromuro y sulfato, los cuales compiten con el fluoruro por los sitios de adsorción, así como la naturaleza del mismo. Por otro lado, Li y colaboradores (2018) emplearon un lodo obtenido de una planta de agua potable y fue tratado con métodos de pirólisis, oxidaci6n y adici6n de HCl y H₂SO₄, reportando una eficiencia de remoci6n de 81.15% para una concentraci6n de 2.4 mg/L de F⁻, utilizando 14.10g/L de adsorbente y un pH de 6.12. Al igual que en estudio anterior, la presencia de iones sulfato, fosfato, silicato y nitrato afectan negativamente la remoci6n del ion. Tambi6n se ha reportado el uso de ciertos minerales como la calcita para la remoci6n del F⁻ de fase acuosa, esto debido a que el material posee capacidad adsorbente y, adem6s, al ser disuelto el Ca²⁺, tiene la facultad de formar compuestos insolubles con el F⁻, como lo es el CaF₂ (Turner, et al., 2005).

Con esto, puede justificarse la disminución del fluoruro en la fase acuosa del presente estudio y queda como antecedente para trabajos a futuro, ya que a altas concentraciones como las reportadas en algunas regiones de México, pueden provocar alteraciones en huesos, dientes e incluso procesos cancerígenos (Pillai, et al, 2021).

Por otro lado, no fue posible la determinación del fluoruro en los ensayos de efecto combinado de iones debido a que se presentaron interferencias en la medición. De acuerdo al método 9214 de la EPA (1996) las principales fuentes de interferencia en este tipo de estudio son la presencia de cationes polivalentes como el hierro y aluminio, ya que se pueden formar complejos con los fluoruros; el pH de la muestra, debido a la presencia de iones OH^- .

CONCLUSIONES

La activación de las BSR en el lodo anaerobio proveniente de la Planta Tratadora de Aguas residuales Sur, se logró con la relación 0.67 mol sulfato: glucosa, mostrado por la reducción constante de sulfato.

La presencia de iones Na^+ y Ca^{2+} en concentraciones típicas en aguas subterráneas de la región, puede favorecer la sulfato reducción, ya sea por la estimulación de la actividad enzimática de los microorganismos o por promoción del crecimiento celular.

En el caso del Mg^{2+} , este no afectó significativamente el proceso sulfato reductor, mientras que el F^- incrementó ligeramente la reducción de sulfato, que podría asociarse con mecanismos de tolerancia al ion como los canales de transporte iónicos o con la capacidad del lodo o componentes de adsorber/precipitar el F^- .

La presencia de 30 mg/L de NO_3^- no afectó la velocidad de reducción de sulfato, mientras que 60 mg NO_3^- /L si la disminuyeron significativamente, lo que se explica por su uso preferencial como aceptor de electrones. Esto se confirmó en el ensayo con los iones en simultáneo.

La remoción del arsénico en condiciones sulfato reductoras utilizando el ZVI como único donador de electrones, no se afectó por la presencia individual o simultánea de iones típicos (Na^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} , NO_3^- y F^-) en aguas subterráneas, pese a que exista una moderada disminución de la reducción el sulfato por el nitrato en concentraciones altas.

También se observó la remoción de más de la mitad del ion F^- , atribuida a la capacidad de adsorción del lodo anaerobio y, posiblemente, por su precipitación con el calcio. En el ensayo

con los iones en simultáneo, no fue posible determinar el F^- , debido a posibles interferencias por los otros iones.

En general se concluye que no existen afectaciones en la capacidad del sistema evaluado para remover eficientemente el As en presencia individual o simultánea de iones comunes en aguas subterráneas, por lo que se puede considerar como una opción viable de tratamiento de aguas contaminadas con As que cumplan características similares a las observadas en la región.

RECOMENDACIONES

- Estudiar de la capacidad del sistema para la remoción de fluoruros en aguas subterráneas.
- Realizar la determinación de NO_3^- durante los experimentos de efecto individual y combinado para dar seguimiento al nivel de reducción.

REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- Aduvire, O. (2006). Drenaje Ácido de Mina. Generación y Tratamiento. *Instituto Geológico y Minero de España, 51*.
- Alam, R., & McPhedran, K. (2019). Applications of biological sulfate reduction for remediation of arsenic – A review. *Chemosphere, 222(1)*, 932–944. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2019.01.194>
- Alarcón, M., Leal, L., Martín, I., Miranda, S., & Benavides, A. (2013). Arsénico en Agua: presencia, cuantificación analítica y mitigación. In *Cimav (Vol. 2)*. https://cimav.repositorioinstitucional.mx/jspui/bitstream/1004/1056/1/Libro_2013-Arsenico_en_el_Agua_con_ISBN.pdf
- Alarcón, M., Martín, D., Gutiérrez, M., Reynoso, L., Martín, A., Olmos, M., & Bundschuh, J. (2020). Co-occurrence, possible origin, and health-risk assessment of arsenic and fluoride in drinking water sources in Mexico: Geographical data visualization. *Science of the Total Environment, 698*, 134168. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2019.134168>
- ATSDR (2000). Arsenic toxicity. Atlanta, GA, USA: *ATSDR*. Recuperado de <https://www.atsdr.cdc.gov/HEC/CSEM/arsenic/docs/arsenic.pdf>
- ATSDR, (Agency for Toxic Substances and Disease Registry). (2007). Toxicological Profile for Arsenic; U.S. Department of Health and Human Services, Public Health Service. Recuperado de <https://www.atsdr.cdc.gov/toxprofiles/tp2.pdf>

Battaglia-brunet, F., Crouzet, C., Morin, D., & Jouliau, C. (2012). Precipitation of arsenic sulphide from acidic water in a fixed-film bioreactor. *Water research* (6). <https://doi.org/10.1016/j.watres.2012.04.035>

Beltrán-Pineda, M. E., & Gómez-Rodríguez, A. M. (2016). Biorremediación de metales pesados cadmio (Cd), cromo (Cr) y mercurio (Hg), mecanismos bioquímicos e ingeniería genética: una revisión. *Revista Facultad de Ciencias Básicas*, 12(2), 172–197. <https://doi.org/10.18359/rfcb.2027>

Biswas, A., Gustafsson, J. P., Neidhardt, H., Halder, D., Kundu, A. K., Chatterjee, D., Berner, Z., & Bhattacharya, P. (2014). Role of competing ions in the mobilization of arsenic in groundwater of Bengal Basin: Insight from surface complexation modeling. *Water Research*, 55, 30–39. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2014.02.002>

Bordoloi, S., Nath, S. K., Gogoi, S., & Dutta, R. K. (2013). Arsenic and iron removal from groundwater by oxidation-coagulation at optimized pH: Laboratory and field studies. *Journal of Hazardous Materials*, 260, 618–626. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2013.06.017>

Bortun, A., Bortun, M., Pardini, J., Khainakov, S., & García, J. (2010). Effect of competitive ions on the arsenic removal by mesoporous hydrous zirconium oxide from drinking water. *Materials Research Bulletin*, 45, 1628–1634. <https://doi.org/10.1016/j.materresbull.2010.07.011>

- Briones, R., Escot, V., & Cervantes, E. (2017). Removing arsenic and hydrogen sulfide production using arsenic-tolerant sulfate-reducing bacteria. *International Journal of Environmental Science and Technology*, 14(3), 609–622. <https://doi.org/10.1007/s13762-016-1174-1>
- Bruslind, L. (2021). Energetics and redox reactions. California, USA: Biology Libre Texts. Recuperado de [https://bio.libretexts.org/Bookshelves/Microbiology/Book%3A_Microbiology_\(Bruslind\)/12%3A_Energetics_and_Redox_Reactions](https://bio.libretexts.org/Bookshelves/Microbiology/Book%3A_Microbiology_(Bruslind)/12%3A_Energetics_and_Redox_Reactions)
- Camacho L., Gutiérrez M, Alarcón, M., Villalba, M., Deng, S. (2011), Occurrence and treatment of arsenic in groundwater and soil in northern Mexico and southwestern USA. *Chemosphere* 83(3):211-25. doi: 10.1016/j.chemosphere.2010.12.067.
- Campos, N. (2015). *Enriquecimiento y cultivo de un consorcio sulfato-reductor acidotolerante con capacidad de consumir acetato*. [Tesis de Maestría, Instituto Potosino de Investigación Científica y Tecnológica A.C.]. San Luis Potosí, México. <https://repositorio.ipicyt.edu.mx/handle/11627/2948>
- Carmen, J., Ramírez, R., Ulloa, P. R., Velázquez, M. Y., Ulloa, J. A., & Romero, F. A. (2011). Bacterias lácticas: Importancia en alimentos y sus efectos en la salud. *Revista Fuente*, 7.
- Caumette, J. B. P., Lebaron, P., & Matheron, R. (2015). Environmental Microbiology: Fundamentals and Applications. <https://doi.org/10.1007/978-94-017-9118-2>

- Cervantes, A., Pinedo, C., Santellano, E., Cortes, L., & Rentería, M. (2018). Distribution of chemical species in the water-soil-plant (*Carya illinoensis*) system near a mineralization area in Chihuahua, Mexico—health risk implications. *International Journal of Environmental Research and Public Health*, *15*(7). <https://doi.org/10.3390/ijerph15071393>
- Chacón, K., Pinedo, C., & Rentería, M. (2016). Evaluación de elementos traza en agua de río y manantial del área minera de Ocampo, Chihuahua, México. *Revista internacional de contaminación ambiental*, *32*(4), 375-384. <https://doi.org/10.20937/rica.2016.32.04.01>
- Chiavola, A., D'Amato, E., Sirini, P., Caretti, C., & Gori, R. (2019). Arsenic Removal from a Highly Contaminated Groundwater by a Combined Coagulation-Filtration-Adsorption Process. *Water, Air, and Soil Pollution*, *230*(4). <https://doi.org/10.1007/s11270-019-4142-9>
- Cuéllar Luna, L., & García Melián, M. (2003). El fluoruro en aguas de consumo y su asociación con variables geológicas y geográficas de Cuba. *Revista Panamericana de Salud Pública*, *14*(5), 341–349. <https://doi.org/10.1590/s1020-49892003001000009>
- Dai, H., Wu, Y., Peng, L., Dai, Z., Li, X., & Lu, X. (2017). Effects of calcium on the performance, bacterial population and microbial metabolism of a denitrifying phosphorus removal system. *Bioresource Technology*, *243*, 828–835. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2017.07.039>

- Demishtein, K., Reifen, R., & Shemesh, M. (2019). Antimicrobial properties of magnesium open opportunities to develop healthier food. *Nutrients*, *11*(10), 1–8. <https://doi.org/10.3390/nu11102363>
- Difeo, G., Farfan, M., Herkovits, J., Scientific, N., & Olmos, V. (2018). Arsénico en agua. August. <https://doi.org/10.13140/RG.2.2.29582.20800>
- Dueñas, J., Ramírez, M., Menéndez, C., & Pérez, J. (2021). Efecto inhibitorio provocado por metales pesados a los microorganismos de un lodo activado. *Ingeniería Hidráulica y Ambiental*, *42*(1), 3–13.
- EPA (1996). Potentiometric determination of fluoride in aqueous samples with ion-selective electrode (Núm. 9214). <https://www.epa.gov/sites/default/files/2015-12/documents/9214.pdf>
- EPA (2001). Arsenic treatment technology demonstrations. USA: EPA. Recuperado de <https://www.epa.gov/water-research/arsenic-treatment-technology-demonstrations>
- Espino-Valdés, M. S., Barrera-Prieto, Y., & Herrera-Pedraza, E. (2009). Presencia de arsénico en la sección norte del acuífero Meoqui-Delicias del estado de Chihuahua, México. *TECNOCENCIA Chihuahua Vol. III, No. 1, III*(1), 8–18.
- Frayre, L. (2017) *Biorremediación de aguas contaminadas con arsénico por medio de un lodo anaerobio aclimatado*. [Tesis de Maestría, Centro de Investigación en Materiales Avanzados S.C.]. Chihuahua, México.

- Freeze, A., & Cherry, J. (1979). *Groundwater*. (1ª. Edición). Prentice-Hall. Estados Unidos.
- Galindo, D. G., Luis, J., & Turiel, F. (2005). Arsénico en aguas: origen, movilidad y tratamiento. Digital CSIC: España. Recuperado de https://digital.csic.es/bitstream/10261/4019/1/Galindo_et_al-Arsenico-2005.pdf
- Gélvez, G. A., & Laverde, D. A., & Escalante, H. (2008). Remoción de metales pesados de drenajes ácidos de minas de carbón usando bacterias sulfato reductoras. *Revista ION*, 21(1),71-78. Disponible en: <https://www.redalyc.org/articulo.oa?id=342030279009>
- Ghosh (Nath), S., Debsarkar, A., & Dutta, A. (2019). Technology alternatives for decontamination of arsenic-rich groundwater—A critical review. *Environmental Technology and Innovation*, 13, 277–303. <https://doi.org/10.1016/j.eti.2018.12.003>
- Gobierno del estado, C. (2018). *Contrato 060-207-e75-jcas-prodder plan estatal hídrico 2040 de chihuahua Informe final octubre de 2018*.
- Gómez-Caminero, A, P Howe, M Hughes, E Kenyon, DR Lewis, m Moore, J Ng, A. A. and G. B. (2001). *Environmental Health Criteria 224 ARSENIC AND ARSENIC COMPUNDS (Second Edition)*. 1–66.
- González-Horta, C., Ballinas-Casarrubias, L., Sánchez-Ramírez, B., Ishida, M. C., Barrera-Hernández, A., Gutiérrez-Torres, D., Zacarias, O. L., Jesse Saunders, R., Drobná, Z., Mendez, M. A., García-Vargas, G., Loomis, D., Stýblo, M., & Del Razo, L. M. (2015). A concurrent exposure to arsenic and fluoride from drinking water in Chihuahua, Mexico.

International Journal of Environmental Research and Public Health, 12(5), 4587–4601.

<https://doi.org/10.3390/ijerph120504587>

Gómez-Rico, M. F., Font, R., Fullana, A., & Martín-Gullón, I. (2005). Thermogravimetric study of different sewage sludges and their relationship with the nitrogen content. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 74(1–2), 421–428.
<https://doi.org/10.1016/j.jaap.2004.11.029>

Guan, X., Dong, H., Ma, J., & Jiang, L. (2009). Removal of arsenic from water: Effects of competing anions on As (III) removal in KMnO₄-Fe (II) process. *Water Research*, 43(15), 3891–3899. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2009.06.008>

Hadiani, M. R., Khosravi-Darani, K., & Rahimifard, N. (2019). Optimization of As (III) and As (V) removal by *Saccharomyces cerevisiae* biomass for biosorption of critical levels in the food and water resources. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 7(2), 102949.
<https://doi.org/10.1016/j.jece.2019.102949>

He, Q., He, Z., Joyner, D. C., Joachimiak, M., Price, M. N., Yang, Z. K., Yen, H. C. B., Hemme, C. L., Chen, W., Fields, M. M., Stahl, D. A., Keasling, J. D., Keller, M., Arkin, A. P., Hazen, T. C., Wall, J. D., & Zhou, J. (2010). Impact of elevated nitrate on sulfate-reducing bacteria: A comparative Study of *Desulfovibrio vulgaris*. *ISME Journal*, 4(11), 1386–1397. <https://doi.org/10.1038/ismej.2010.59>

Hussain, A., Hasan, A., Javid, A., & Qazi, J. I. (2016). Exploited application of sulfate-reducing bacteria for concomitant treatment of metallic and non-metallic wastes: a mini review. *3 Biotech*, *6*(2), 1–10. <https://doi.org/10.1007/s13205-016-0437-3>

IARC (2014) Monographs on the Evaluation of Carcinogenic Risks to Humans. World Health Organization. IARC: Lyon, Francia Recuperado de <http://monographs.iarc.fr/ENG/Monographs/vol84/mono84.pdf>

IGME (¿?) Composición química de las aguas subterráneas naturales. IGME. Recuperado de https://aguas.igme.es/igme/publica/libro43/pdf/lib43/1_1.pdf

Jadhav, S. V., Bringas, E., Yadav, G. D., Rathod, V. K., Ortiz, I., & Marathe, K. V. (2015). Arsenic and fluoride contaminated groundwaters: A review of current technologies for contaminants removal. *Journal of Environmental Management*, *162*, 306–325. <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2015.07.020>

Jong, T., & Parry, D. L. (2003). Removal of sulfate and heavy metals by sulfate reducing bacteria in short-term bench scale upflow anaerobic packed bed reactor runs. *Water Research*, *37*, 3379–3389. [https://doi.org/10.1016/S0043-1354\(03\)00165-9](https://doi.org/10.1016/S0043-1354(03)00165-9)

Kao, A., Chu, Y., Hsu, F., & Liao, V. H. (2013). Removal of arsenic from groundwater by using a native isolated arsenite-oxidizing bacterium. *Journal of Contaminant Hydrology*, *155*, 1–8. <https://doi.org/10.1016/j.jconhyd.2013.09.001>

Kim, B., & Gadd, G. (2019). Anaerobic respiration. In *Prokaryotic Metabolism and Physiology* (pp. 268-320). Cambridge: Cambridge University Press. doi:10.1017/9781316761625.009

Le Pape, P., Battaglia-Brunet, F., Parmentier, M., Jouliau, C., Gassaud, C., Fernandez-Rojo, L., Guigner, J. M., Ikogou, M., Stetten, L., Olivi, L., Casiot, C., & Morin, G. (2017). Complete removal of arsenic and zinc from a heavily contaminated acid mine drainage via an indigenous SRB consortium. *Journal of Hazardous Materials*, 321, 764–772. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2016.09.060>

Li, Y., Yang, S., Jiang, Q., Fang, J., Wang, W., & Wang, Y. (2018). The Adsorptive Removal of Fluoride from Aqueous Solution by Modified Sludge: Optimization Using Response Surface Methodology. *International Journal of Environmental Research and Public Health*, 15(4), 826. MDPI AG. <http://dx.doi.org/10.3390/ijerph15040826>

Lillo, J. (2008). Peligros geoquímicos: arsénico de origen natural en las aguas. Aulados. Recuperado de http://www.aulados.net/GEMM/Documentos/Peligros_geoquimicos_As/Peligros_As_2.pdf

Lillo, J. (2020) Contaminación geogénica de arsénico en las aguas subterráneas. iAgua. Recuperado de <https://www.iagua.es/blogs/javier-lillo/contaminacion-geogenica-arsenico-aguas-subterraneas>

Lim, K. T., Shukor, M. Y., & Wasoh, H. (2014). Physical, Chemical and Biological Methods for the Removal of Arsenic Compounds. *BioMed Research International*, 2014.

- Liu, F. (2017). Bioremoval of arsenic and antimony from wastewater by a mixed culture of sulfate-reducing bacteria using lactate and ethanol as carbon sources. *International Biodeterioration & Biodegradation*. <http://dx.doi.org/10.1016/j.ibiod.2017.10.011>
- López, M., Alarcón, M., Irigoyen, J., Torres, L., & Reynoso, L. (2019). Simultaneous removal of fluoride and arsenic from well water by electrocoagulation. *Science of the Total Environment*, 678, 181–187. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2019.04.400>
- López, J., Fornés, J., Ramos, G., Villaroya, F. (2009). *Las aguas subterráneas: Un recurso natural del subsuelo* (4a ed.). Instituto Geológico y Minero de España.
- Ma, L. Y., Li, Q., Xiao, Y. H., Wang, Q. L., Yin, H. Q., Liang, Y. L., Qiu, G. Z., & Liu, X. D. (2013). Comparative study of fluoride-tolerance of five typical bioleaching microorganisms. *Advanced Materials Research*, 825, 214–218. <https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/AMR.825.214>
- Magdziarz, A., & Werle, S. (2014). Analysis of the combustion and pyrolysis of dried sewage sludge by TGA and MS. *Waste Management*, 34(1), 174–179. <https://doi.org/10.1016/j.wasman.2013.10.033>
- Mahlknecht, J., Horst, A., Hernández-Limón, G., & Aravena, R. (2008). Groundwater geochemistry of the Chihuahua City region in the Rio Conchos Basin (northern Mexico) and implications for water resources management. *Hydrological Processes*, 22(24), 4736–4751. <https://doi.org/10.1002/hyp.7084>

- Matthew F. Kirk; Thomas R. Holm; Jungho Park; Qusheng Jin; Robert A. Sanford; Bruce W. Fouke; Craig M. Bethke (2004) Bacterial sulfate reduction limits natural arsenic contamination in groundwater. *Geology* 32 (11): 953–956. <https://doi.org/10.1130/G20842.1>
- Mandal, S. M., Mondal, K. C., Dey, S., & Pati, B. R. (2007). Arsenic biosorption by mucilaginous seeds of *Hyptis suaveolens* (L.) Poit. *Journal of Scientific and Industrial Research*, 66(7), 577–581.
- McDonald, K. J., Reddy, K. J., Singh, N., Singh, R. P., & Mukherjee, S. (2015). Removal of arsenic from groundwater in West Bengal, India using CuO nanoparticle adsorbent. *Environmental Earth Sciences*, 73(7), 3593–3601. [https://doi.org/10.1007/s12665-014-3645-](https://doi.org/10.1007/s12665-014-3645-3)
- Medina, M., Robles, P., Mendoza, M., & Torres, C. (2018). Artículo de Revisión Arsenic Intake : Impact in Human Nutrition and Health. *Rev Peru Med Exp Salud Publica*, 35(1), 93–102. <https://doi.org/10.17843/rpmesp.2018.351.3604.93>
- Mendez, M. A., González-Horta, C., Sánchez-Ramírez, B., Ballinas-Casarrubias, L., Cerón, R. H., Morales, D. V., Baeza Terrazas, F. A., Ishida, M. C., Gutiérrez-Torres, D. S., Saunders, R. J., Drobná, Z., Fry, R. C., Buse, J. B., Loomis, D., García-Vargas, G. G., Del Razo, L. M., & Stýblo, M. (2016). Chronic exposure to arsenic and markers of cardiometabolic risk: A cross-sectional study in Chihuahua, Mexico. *Environmental Health Perspectives*, 124(1), 104–111. <https://doi.org/10.1289/ehp.1408742>

- Meng, X., Bang, S., & Korfiatis, G. P. (2000). Effects of silicate, sulfate, and carbonate on arsenic removal by ferric chloride. *Water Research*, 34(4), 1255–1261. [https://doi.org/10.1016/S0043-1354\(99\)00272-9](https://doi.org/10.1016/S0043-1354(99)00272-9)
- National Institute of Environmental Health Sciences (NIHS) (2022). Arsenic. NIH: USA. Recuperado de <https://www.niehs.nih.gov/health/topics/agents/arsenic/index.cfm>
- Nava, F. (2015) ¿Arsénico en agua potable? *Ciencia y desarrollo* (2015) Recuperado de <https://www.cyd.conacyt.gob.mx/?p=archivo&n=549>
- OECD (1992) OECD Guideline for tasting of chemicals 301. Recuperada de <https://www.oecd.org/chemicalsafety/risk-assessment/1948209.pdf>
- OMS (2018) Arsénico: datos y cifras. Organización Mundial de la Salud: Francia. Recuperado de <https://www.who.int/es/news-room/fact-sheets/detail/arsenic>
- Onoda, T., Enokizono, J., Kaya, H., Oshima, A., Freestone, P., & Norris, V. (2000). Effects of calcium and calcium chelators on growth and morphology of *Escherichia coli* L-form NC-7. *Journal of Bacteriology*, 182(5), 1419–1422. <https://doi.org/10.1128/JB.182.5.1419-1422.2000>
- Paiva, L. (2007) Estudio de biomonitorización de una población de trabajadores expuestos a arsénico y caracterización de los posibles factores moduladores del daño genotóxico. [Tesis doctoral, Universidad Autónoma de Barcelona]. Barcelona, España.

- Pamila, I. (2019) Remoción de arsénico y flúor del agua subterránea de Chihuahua mediante hidrogeles de quitosano sintetizados con radiación gamma. [Tesis de Maestría, Universidad Autónoma de Chihuahua]. Chihuahua, México.
- Pandey, K., Chouby, S., Verma, Y., Pandey, M., Chandrashekhar, K., (2009). Biosorptive removal of arsenic from drinking water. *Bioresour. Technol.* 100, 634–637. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2008.07.063>
- Pang, H., Xin, X., He, J., Cui, B., Guo, D., Liu, S., Yan, Z., Liu, C., Wang, X., & Nan, J. (2020). Effect of NaCl Concentration on Microbiological Properties in NaCl Assistant Anaerobic Fermentation: Hydrolase Activity and Microbial Community Distribution. *Frontiers in Microbiology*, 11, 1–10. <https://doi.org/10.3389/fmicb.2020.589222>
- Peregrino, C. (2016) Caracterización y cuantificación de las especies de arsénico presentes en acuíferos que abastecen de agua potable a la ciudad de Chihuahua. [Tesis de Maestría, Centro de Investigación en Materiales Avanzados S.C.]. Chihuahua, México.
- Pérez, F., Prieto, F., Rojas, A., Marmolejo, Y., Salinas, E., & Patiño, F. (2006). Estudio de eliminación de arsénico con resinas de intercambio iónico en agua potable de Zimapán, Estado de Hidalgo, México. *Revista de Metalurgia*, 42(5), 391–395. <https://doi.org/10.3989/revmetalm.2006.v42.i5.36>
- Pigatto, R. S., Franco, D. S. P., Netto, M. S., Carissimi, É., Oliveira, L. F. S., Jahn, S. L., & Dotto, G. L. (2020). An eco-friendly and low-cost strategy for groundwater defluorination:

- Adsorption of fluoride onto calcinated sludge. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 8(6). <https://doi.org/10.1016/j.jece.2020.104546>
- Pillai, P., Dharaskar, S., Pandian, S., & Panchal, H. (2021). Overview of fluoride removal from water using separation techniques. *Environmental Technology and Innovation*, 21, 101246. <https://doi.org/10.1016/j.eti.2020.101246>
- Podgorski, J., & Berg, M. (2020). Global threat of arsenic in groundwater. *Science*, 368(6493), 845–850. <https://doi.org/10.1126/science.aba1510>
- Polyudova, T. V, Eroshenko, D. V, & Korobov, V. P. (2018). Plasma , serum , albumin , and divalent metal ions inhibit the adhesion and the biofilm formation of Cutibacterium (Propionibacterium) acnes. *AIMS Microbiology* 4(1): 165-172. doi: 10.3934/microbiol.2018.1.165
- Rahman, M. A., Hasegawa, H., Ueda, K., Maki, T., & Rahman, M. M. (2008). Influence of phosphate and iron ions in selective uptake of arsenic species by water fern (*Salvinia natans* L.). *Chemical Engineering Journal*, 145(2), 179–184. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2008.03.014>
- Rajta, A., Bhatia, R., Setia, H., & Pathania, P. (2019). Role of heterotrophic aerobic denitrifying bacteria in nitrate removal from wastewater. *Journal of Applied Microbiology*, 128, 1261–1278. <https://doi.org/10.1111/jam.14476>
- Rangel, E., Montañez, L., Luévanos, M., & Balagurusamy, N. (2015). Impacto Del Arsénico En El Ambiente Y Su Transformación Por Microorganismos. *Terra Latinoamericana*, 88

33(2), 103-118. Recuperado de
http://www.scielo.org.mx/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S0187-57792015000200103&lng=es&tlng=es.

Reyes Gómez, V. M., Gutiérrez, M., Nájera Haro, B., Núñez López, D., & Alarcón Herrera, M. T. (2017). Groundwater quality impacted by land use/land cover change in a semiarid region of Mexico. *Groundwater for Sustainable Development*, 5, 160–167. <https://doi.org/10.1016/j.gsd.2017.06.003>

Rubio Arias, H., Ochoa Rivero, J., Ortiz Delgado, R., Manuel Quintana, R., Saucedo Terán, R., & de Lourdes Villalba, M. (2017). Calidad de agua en términos físico-químico-metales en tres sitios contrastantes del río Conchos en Chihuahua, México. *Investigación y Ciencia: De La Universidad Autónoma de Aguascalientes*, 70, 13–22.

Sahu, O., Mazumdar, B., & Chaudhari, P. K. (2014). Treatment of wastewater by electrocoagulation: A review. *Environmental Science and Pollution Research*, 21(4), 2397–2413. <https://doi.org/10.1007/s11356-013-2208-6>

Sandoval, M. A., Fuentes, R., Thiam, A., & Salazar, R. (2020). Arsenic and fluoride removal by electrocoagulation process: A general review. *Science of The Total Environment*, 142108. doi:10.1016/j.scitotenv.2020.142108

Sanyal, T., Bhattacharjee, P., Paul, S., & Bhattacharjee, P. (2020). Recent Advances in Arsenic Research: Significance of Differential Susceptibility and Sustainable Strategies for Mitigation. *Frontiers in Public Health*, 8, 1–16. <https://doi.org/10.3389/fpubh.2020.00464>

- Sarkar, A., & Paul, B. (2016). The global menace of arsenic and its conventional remediation - A critical review. *Chemosphere*, *158*, 37–49. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2016.05.043>
- Secretaría de Comercio y Fomento Industrial (2015). Análisis de Agua – Medición de sólidos y sales disueltas en aguas naturales, residuales y residuales tratadas – Método de prueba (034). <https://www.gob.mx/cms/uploads/attachment/file/166146/nmx-aa-034-scfi-2015.pdf>
- Sepúlveda Saa, R. (2009). El arsénico en la contaminación de aguas subterráneas. *Ciencia-UANL*, *12*(3), 239–244.
- Soledad, M. (2006). Uso de bacterias sulfato-reductoras inmovilizadas para la precipitación de metales pesados. Universidad Nacional de La Plata. Argentina.
- Stoeppler, M. (2004). Arsenic. In *Elements and Their Compounds in the Environment*. 1321-1364. <https://doi.org/10.1002/9783527619634.ch57>
- Teclu, D., Tivchev, G., Laing, M., & Wallis, M. (2008). Bioremoval of arsenic species from contaminated waters by sulphate-reducing bacteria. *Water Research*, *42*(19), 4885–4893. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2008.09.010>
- Tran, T. T. T., Kannoopatti, K., Padovan, A., & Thennadil, S. (2021). Sulphate-reducing bacteria's response to extreme ph environments and the effect of their activities on microbial corrosion. *Applied Sciences (Switzerland)*, *11*(5), 1–19. <https://doi.org/10.3390/app11052201>

- Trueper, H., Schlegel, H. (1964) Sulphur metabolism in thiorhodaceae. I. Quantitative measurements on growing cells of chromatium okenii. *Antonie van Leeuwenhoek*. 30(1), 225-238. Doi: 10.1007/bf02046728.
- Turner, B. D., Binning, P., & Stipp, S. L. S. (2005). Fluoride removal by calcite: Evidence for fluorite precipitation and surface adsorption. *Environmental Science and Technology*, 39(24), 9561–9568. <https://doi.org/10.1021/es0505090>
- Tuutijärvi, T., Repo, E., Vahala, R., Sillanpää, M., & Chen, G. (2012). Effect of competing anions on arsenate adsorption onto maghemite nanoparticles. *Chinese Journal of Chemical Engineering*, 20(3), 505–514. [https://doi.org/10.1016/S1004-9541\(11\)60212-7](https://doi.org/10.1016/S1004-9541(11)60212-7)
- Ucar, D., Zhang, Y., & Angelidaki, I. (2017). An overview of electron acceptors in microbial fuel cells. *Frontiers in Microbiology*, 8, 1–14. <https://doi.org/10.3389/fmicb.2017.00643>
- UNESCO (n.d.) Programa mundial de evaluación de los recursos hídricos. UNESCO. Recuperado de <http://www.unesco.org/new/es/natural-sciences/environment/water/wwap/facts-and-figures/all-facts-wwdr3/fact-41-natural-arsenic-pollution/>
- USON (n.d.) Capítulo 2. Revisión bibliográfica. BSR. USON: Sonora, México. Recuperado de <http://tesis.uson.mx/digital/tesis/docs/22284/Capitulo2.pdf>
- Viramontes, S., & Portillo, M. (2011). *Metabolismo microbiano* (1st ed.). Textos Universitarios.

World Health Organization. (2006) Guidelines for Drinking-Water Quality, 1st addendum to Vol. 1, Recommendations, 3rd ed.; World Health Organization: Geneva, Switzerland, p. 595.

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

Wu, L. K., Wu, H., Zhang, H. Bin, Cao, H. Z., Hou, G. Y., Tang, Y. P., & Zheng, G. Q. (2018). Graphene oxide/CuFe₂O₄ foam as an efficient absorbent for arsenic removal from water. *Chemical Engineering Journal*, 334, 1808–1819. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2017.11.096>

Zacarias, O., Ballinas, L., Orrantia, E., Luna, A. (2015). Bioprecipitation of Arsenic from Water under Sulfidogenic Conditions Promoted by Elemental Iron. En Actas 4ta. Conferencia IWA México YWP. https://207.249.123.218/jspui/bitstream/1004/1188/1/311_Zacarias-Estrada-extenso.pdf

Zacarias, O. , Ballinas, L., Montero, M. , Loreda, R., Orrantia, E., & Luna, A. (2020). Arsenic removal and activity of a sulfate reducing bacteria-enriched anaerobic sludge using zero valent iron as electron donor. *Journal of Hazardous Materials*, 384. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2019.121392>

Zouboulis, A. I., & Katsoyiannis, I. A. (2005). Recent advances in the bioremediation of arsenic-contaminated groundwaters. *Environment International*, 31(2), 213–219. <https://doi.org/10.1016/j.envint.2004.09.018>