



**UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DEL ESTADO DE HIDALGO**

---

**INSTITUTO DE CIENCIAS BÁSICAS E INGENIERÍA**

**ÁREA ACADÉMICA DE QUÍMICA**

**“Remoción de arsénico presente en el agua subterránea de Zimapán Hgo., mediante el uso de absorbentes naturales y modificados”**

**TESIS PARA OBTENER EL GRADO DE  
MAESTRA EN QUÍMICA**

**PRESENTA:**

**Ing. Liliana del Refugio Rodríguez Flores**

**DIRECTORA DE TESIS:**

**Dra. Yolanda Marmolejo Santillán**

**CODIRECTOR:**

**Dr. Fidel Pérez Moreno**

**Mineral de la Reforma, Hgo., junio de 2014.**



UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DEL ESTADO DE HIDALGO  
INSTITUTO DE CIENCIAS BÁSICAS E INGENIERÍA  
DIRECCIÓN

**M. en C. Julio César Leines Médico**  
Director de Administración Escolar  
Universidad Autónoma del Estado de Hidalgo  
PRESENTE

Por este conducto le comunico que el jurado asignado al Candidato a Maestro en Química, **I. Q. Liliana del Refugio Rodríguez Flores**, quien presenta el trabajo **"Remoción de arsénico presente en el agua subterránea de Zimapán Hgo., mediante el uso de adsorbentes naturales y modificados"**, después de revisar el trabajo en reunión de sinodales, ha decidido **autorizar la impresión** del mismo, una vez realizadas las correcciones que fueron acordadas.

A continuación se anotan las firmas de conformidad de los integrantes del jurado:

PRESIDENTE: Mtra. Araceli Sierra Zenteno (AAQ)

SECRETARIO: Dra. Araceli Castañeda Ovando (AAQ)

VOCAL: Dra. Yolanda Marmolejo Santillán (AAQ)

SUPLENTE: Dra. Fidel Pérez Moreno (AACTyM)

Sin otro particular, reitero a Usted la seguridad de mi atenta consideración.

ATENTAMENTE

"Amor, Orden y Progreso"  
Mineral de la Reforma, Hgo., a 29 de mayo de 2014



**Dr. Orlando Ávila Pozos**  
Director del ICBI



Ciudad Universitaria Carretera Pachuca-Tulancingo  
Km. 4.5. s/n Col. Carboneras C.P. 42184  
Mineral de la Reforma, Hidalgo, México.  
Tel: (771)7172000 ext. 2230, 2231



## AGRADECIMIENTOS

---

*A mi **comité tutorial**, por sus valiosas sugerencias y acertados comentarios que ayudaron al mejoramiento de este trabajo:*

*Dra. Yolanda Marmolejo Santillán*

*Dr. Fidel Pérez Moreno*

*Dra. Araceli Castañeda Ovando*

*Mtra. Araceli Sierra Zenteno*

*A los Doctores Kinardo y Miguel, por su apoyo y comentarios durante el desarrollo de esta investigación.*

*A mis amigos Juan y Pamela, y demás compañeros de la maestría por brindarme su apoyo y amistad.*

---

*Dedico este trabajo con todo mi cariño*

*A **Dios** por derramar siempre sus bendiciones sobre mí y mi familia.*

*A mis padres **Alberto y Eugenia** por ser los mejores padres que una hija pudiera tener.*

*A mis hermanas **Eve y Mayra, sus esposos e hijos** quienes con su optimismo me impulsan a seguir siempre adelante.*

*A mi esposo **Guadalupe** por fomentar en mí el deseo de superación y brindarme todos los días su amor incondicional y apoyo constante.*

*A mi hijo **Héctor** quien es la luz de mi vida y mi mayor motivación para conseguir mis metas.*

---

---

Este trabajo de investigación se realizó en las Áreas Académicas de Química y Ciencias de la Tierra y Materiales de la Universidad Autónoma del Estado de Hidalgo.

---

---

**Este trabajo de investigación se ha presentado en los siguientes congresos:**

- 48° Congreso Mexicano de Química y 32 Congreso Nacional de Educación Química celebrados en Guanajuato Gto., del 31 de agosto al 4 de septiembre de 2013 con el trabajo “Evaluación de la capacidad de adsorción de arsénico por materiales pétreos”.
- XXIII Congreso Nacional de Geoquímica celebrado en Cuernavaca Mor., del 14 al 17 de octubre de 2013 con el trabajo “Evaluación de la capacidad de adsorción de arsénico por materiales pétreos”.

---

<b>As</b>	Arsénico
<b>b</b>	Constante de Langmuir
<b><math>\beta</math></b>	Coeficiente de actividad referente a la energía de adsorción
<b>C</b>	Concentración del elemento o ion en la fracción analizadas
<b>C<sub>0</sub></b>	Concentración inicial de As en la solución
<b>CIA</b>	Índice de Alteración Química
<b>CNA</b>	Comisión Nacional del Agua
<b>C<sub>mi</sub></b>	Concentración en la muestra inicial
<b>C<sub>r</sub></b>	Concentración real de As en la fracción analizada
<b>C<sub>t</sub></b>	Concentración de As en la solución en el tiempo t
<b>DRX</b>	Difracción de Rayos X
<b>DKR</b>	Modelo de Dubinin-Kaganer-Radushkevich
<b><math>\epsilon</math></b>	potencial Polanyi
<b>E</b>	Energía libre de retención media
<b>EAA</b>	Espectroscopía de Absorción Atómica
<b>EDS</b>	Espectrometría de energía dispersiva de rayos X
<b>E<sub>h</sub></b>	Potencial redox
<b>F<sub>d</sub></b>	Factor de dilución
<b>g</b>	Gramo
<b>°C</b>	Grados Celsius
<b>h</b>	Hora
<b>IA</b>	Índice de Alteración
<b>ICP</b>	Plasma de acoplamiento inductivo

<b>INEGI</b>	Instituto Nacional de Estadística, Geografía e Informática
<b>KF</b>	Constante de Freundlich
<b>keV</b>	Kilo electrón Volts
<b>k<sub>p1</sub></b>	Constante de velocidad de pseudo-primer orden
<b>k<sub>p2</sub></b>	Constante de velocidad de pseudo-segundo orden
<b>kV</b>	Kilovolts
<b>L</b>	Litro
<b>mA</b>	Miliamperio
<b>MEB</b>	Microscopía Electrónica de Barrido
<b>µg</b>	Microgramo
<b>µS</b>	Microsiemens
<b>min</b>	Minuto
<b>mL</b>	Mililitro
<b>NMX</b>	Norma Mexicana
<b>NOM</b>	Norma Oficial Mexicana
<b>OMS</b>	Organización Mundial de la Salud
<b>pH</b>	Potencial de hidrógeno
<b>pK<sub>a</sub></b>	Logaritmo negativo de la constante de disociación ácida
<b>%DER</b>	Porcentaje de desviación estándar relativo
<b>%R</b>	Porcentaje de retención
<b>Q</b>	Cantidad de iones adsorbidos por unidad de peso del adsorbente
<b>q<sub>e</sub></b>	Concentración del adsorbato sobre el adsorbente en el equilibrio
<b>Q<sub>max</sub></b>	Capacidad máxima de adsorción

<b>q<sub>t</sub></b>	Capacidades de adsorción en el tiempo t
<b>TAS</b>	Índice álcali sílice total
<b>V<sub>af</sub></b>	Volumen de aforo
<b>V<sub>agua</sub></b>	Volumen de agua
<b>V<sub>m</sub></b>	Volumen de muestra
<b>W</b>	Peso del adsorbente
<b>WHO</b>	Siglas en inglés de la Organización Mundial de la Salud

<b>I.</b>	<b>INTRODUCCIÓN</b> .....	1
<b>II.</b>	<b>ANTECEDENTES</b>	
II.1	El arsénico como contaminante del agua .....	3
II.2	Contaminación del agua subterránea por arsénico en Zimapán Hgo., México.....	5
II.3	Toxicidad del arsénico .....	7
II.4	Especiación de arsénico en aguas subterráneas.....	9
II.4.1	Efecto del pH.....	10
II.4.2	Efecto del $E_h$ .....	12
II.5	Tratamientos de agua contaminada con arsénico.....	14
II.5.1	Precipitación.....	14
II.5.2	Coagulación-floculación .....	15
II.5.3	Membrana de filtración.....	15
II.5.4	Resinas de intercambio iónico.....	17
II.5.5	Tecnologías electroquímicas.....	18
II.5.6	Tecnologías fotoquímicas.....	19
II.5.7	Métodos biológicos.....	20
II.5.8	Métodos basados en adsorción.....	22
II.6.	Modelos teóricos de adsorción .....	26
II.6.1	Modelo de Langmuir.....	28
II.6.2	Modelo de Freundlich.....	29
II.6.3	Modelo de Dubinin-Kaganer-Radushkevich (DKR).....	30
II.6.4	Modelos cinéticos de adsorción.....	31
II.6.4.1	Ecuación de Lagergren de pseudo-primer orden.....	31
II.6.4.2	Ecuación de Lagergren de pseudo-segundo orden .....	32
<b>III.</b>	<b>OBJETIVOS</b>	
III.1	Objetivo general .....	34
III.2	Objetivos particulares .....	34
<b>IV.</b>	<b>MATERIALES Y MÉTODOS</b>	
IV.1	Muestreo y caracterización del agua .....	36
IV.1.1	Muestreo .....	36

---

IV.1.2	Caracterización de las muestras de agua de los pozos de Zimapán .....	38
IV.1.3	Determinación de arsénico.....	40
IV.1.4	Determinación de la concentración de los elementos y iones en la muestra.....	41
IV.2	Materiales pétreos utilizados en la remoción de arsénico .....	42
IV.2.1	Obtención de los materiales pétreos .....	42
IV.2.2	Caracterización .....	43
IV.2.3	Tratamientos .....	44
IV.2.3.1	Tratamiento con cloruro de sodio .....	44
IV.2.3.2	Calentamiento a 900°C .....	45
IV.2.3.3	Tratamiento con óxido de magnesio.....	45
IV.2.3.4	Tratamiento con óxido de magnesio y calentamiento a 700°C.....	46
IV.2.4	Pruebas en batch para la remoción de arsénico en agua.....	47
IV.2.5	Cálculo del porcentaje de retención de arsénico .....	47
IV.3	Pruebas en batch del material pétreo seleccionado.....	48
IV.3.1	Capacidad de adsorción de arsénico en función del tiempo de contacto .....	48
IV.3.2	Isoterma de adsorción.....	48
IV.3.3	Influencia del pH de la solución en la adsorción de arsénico.....	49
IV.4	Pruebas de adsorción en columna.....	50
<b>V.</b>	<b>RESULTADOS Y DISCUSIÓN</b>	
V.1	Caracterización del agua .....	52
V.2	Caracterización de los materiales pétreos .....	54
V.2.1	Composición en elementos traza y óxidos mayoritarios .....	54
V.2.2	Clasificación de los materiales pétreos basado en diagramas.....	57
V.2.2.1	Diagrama Álcali-Silice total y SiO <sub>2</sub> & K <sub>2</sub> O .....	57
V.2.2.2	Determinación del índice de meteorización .....	60
V.2.3	Principales fases cristalinas de los materiales pétreos.....	62
V.2.4	Caracterización por Microscopia Electrónica de Barrido (MEB).....	65
V.3	Selección del material para la adsorción de As.....	68

V.4	Pruebas en batch de para la adsorción de arsénico sobre toba dacítica de Aguas Blancas en Zimapán, Hidalgo .....	73
V.4.1	Influencia del tiempo de contacto en la adsorción de arsénico .....	73
V.4.2	Isoterma de adsorción de arsénico sobre la toba dacítica .....	74
V.4.2.1	Modelo de Langmuir y Freundlich .....	76
V.4.2.2	Modelo de Dubinin-Kaganer-Radushkevich (DKR).....	79
V.4.2.3	Modelos cinéticos de Lagergren.....	81
V.4.3	Influencia del pH de la solución en la adsorción de arsénico sobre el material .....	83
V.5	Adsorción de arsénico en una columna empacada con la toba dacítica de Aguas Blancas en Zimapán Hidalgo .....	86
<b>VI.</b>	<b>CONCLUSIONES</b> .....	<b>88</b>
<b>VII.</b>	<b>PERSPECTIVAS</b> .....	<b>90</b>
<b>VIII.</b>	<b>REFERENCIAS</b> .....	<b>91</b>

<b>Tabla 1.</b> Concentraciones de As en pozos de Zimapán Hgo. del año 1995. ....	7
<b>Tabla 2.</b> Métodos aplicados en la caracterización del agua. ....	39
<b>Tabla 3.</b> Resultados de análisis químicos en las muestras de agua de los pozos II y V de la Cd. de Zimapán y del pozo de la localidad El Muhí.....	52
<b>Tabla 4.</b> Composición en elementos traza de los materiales pétreos.....	55
<b>Tabla 5.</b> Composición de los materiales pétreos en óxidos mayoritarios. ....	56
<b>Tabla 6.</b> Capacidad de adsorción de As sobre la toba dacítica tratada con MgO (qe) y su % de retención. ....	75
<b>Tabla 7.</b> Tipo de isoterma en función de parámetro de equilibrio adimensional RL.....	77
<b>Tabla 8.</b> Parámetros de los modelos de Langmuir y Freundlich para la adsorción de As sobre la toba dacítica tratada con MgO. ....	81

<b>Figura 1.</b> Ubicación geográfica de Zimapán Hgo., México.....	5
<b>Figura 2.</b> Diagramas de distribución de Especies de As(III) y As(V) en función del pH a 25°C .....	11
<b>Figura 3.</b> Diagrama de $E_h$ -pH del sistema As-H <sub>2</sub> O .....	13
<b>Figura 4.</b> Principio Básico de eliminación de As por el método SORAS .....	20
<b>Figura 5.</b> Representación del modelo de Langmuir en forma lineal. ....	29
<b>Figura 6.</b> Esquema del distribuidor general de agua potable de Zimapán, Hgo. Sitios de muestreo: entrada pozo II y entrada pozo V. ....	36
<b>Figura 7.</b> Mapa de ubicación del Muhí.....	37
<b>Figura 8.</b> Ubicación del sitio de muestreo en Aguas Blancas municipio de Zimapán Hgo., México y fotografías de la zona. ....	42
<b>Figura 9.</b> Materiales pétreos utilizados para la remoción de As: a) Aguas Blancas, b) La Cañada y c) Huichapan. ....	43
<b>Figura 10.</b> Diagrama del tratamiento de los materiales con MgO. ....	46
<b>Figura 11.</b> Pruebas en batch de los materiales para la remoción de As. ....	47
<b>Figura 12.</b> Columna empacada con la toba dacítica de Aguas Blancas tratada con MgO. ...	50
<b>Figura 13.</b> Esquema del montaje para las pruebas de adsorción en columna. ....	51
<b>Figura 14.</b> Clasificación de los materiales de acuerdo a su contenido en SiO <sub>2</sub> , Na <sub>2</sub> O, y K <sub>2</sub> O. .....	58
<b>Figura 15.</b> Clasificación de los materiales pétreos de acuerdo a su contenido de SiO <sub>2</sub> y K <sub>2</sub> O. .....	59
<b>Figura 16.</b> Diagrama de Índice de Alteración Química (CIA) de los materiales pétreos. ....	61
<b>Figura 17.</b> Difractograma de rayos X del material pétreo de Aguas Blancas, Hidalgo, México. .....	62
<b>Figura 18.</b> Difractograma de rayos X del material pétreo de La Cañada. ....	63
<b>Figura 19.</b> Difractograma de rayos X del material pétreo de Huichapan.....	64
<b>Figura 20.</b> Fotomicrografías y espectro EDS para el material de Huichapan.....	65
<b>Figura 21.</b> Fotomicrografías y espectro EDS para el material de La Cañada. ....	66
<b>Figura 22.</b> Fotomicrografías y espectro EDS para el material de Aguas Blancas. ....	67
<b>Figura 23.</b> Retención de As en los materiales pétreos naturales. Condiciones de trabajo:0.5 mg·L <sup>-1</sup> de As, 2.0 g de material, pH 7 y 20 °C de temperatura. ....	68

<b>Figura 24.</b> Retención de As en la toba riolítica de La Cañada tratada bajo diferentes condiciones fisicoquímicas. Condiciones de trabajo: 0.5 mg·L <sup>-1</sup> de As, 2.0 g de material, pH 7 y 20 °C de temperatura. ....	69
<b>Figura 25.</b> Retención de As en la toba dacítica de Huichapan tratada bajo diferentes condiciones fisicoquímicas. Condiciones de trabajo:0.5 mg·L <sup>-1</sup> de As, 2.0 g de material, pH 7 y 20 °C de temperatura. ....	70
<b>Figura 26.</b> Retención de As en la toba dacítica de Aguas Blancas tratada bajo diferentes condiciones fisicoquímicas. Condiciones de trabajo:0.5 mg·L <sup>-1</sup> de As, 2.0 g de material, pH 7 y 20 °C de temperatura. ....	72
<b>Figura 27.</b> Efecto del tiempo de contacto en la retención de As sobre toba natural y tratada con MgO. Condiciones de trabajo:0.5 mg·L <sup>-1</sup> de As, 2.0 g de toba, pH 7 y 20 °C de temperatura. ....	73
<b>Figura 28.</b> Adsorción de As sobre la toba dacítica de Aguas Blancas tratada con MgO. ....	75
<b>Figura 29.</b> Modelo lineal de Langmuir para la adsorción de As en la toba dacítica de Aguas Blancas tratada con MgO. ....	76
<b>Figura 30.</b> Parámetro de equilibrio adimensional $R_L$ en función de la concentración inicial de As. ....	78
<b>Figura 31.</b> Modelo lineal de Freundlich para la adsorción de As en la toba dacítica de Aguas Blancas tratada con MgO. ....	79
<b>Figura 32.</b> Modelo lineal de Dubinin-Kaganer-Radushkevich (DKR) para la adsorción de As en la toba dacítica de Aguas Blancas tratada con MgO. ....	80
<b>Figura 33.</b> Modelos cinéticos de Lagergreen de a) pseudo-primero orden, b) pseudo-segundo orden para la adsorción de As en la toba dacítica de Aguas Blancas tratada con MgO.....	82
<b>Figura 34.</b> Retención de As en la toba dacítica de Aguas Blancas tratada con MgO en función del pH. Concentración inicial de As 500 µg·L <sup>-1</sup> , 1g de toba tratada con MgO, 24 h de contacto, agitación 120 rpm, pH de 2 a 9 y 20 °C. ....	83
<b>Figura 35.</b> Tendencia del porcentaje de As retenido (%R) en columna con toba dacítica tratada con MgO. Concentración inicial de As en el agua 1450 µg L <sup>-1</sup> . ....	87

## I. INTRODUCCIÓN

---

El arsénico (As) es un elemento que se encuentra ampliamente distribuido de forma natural en la atmósfera, suelos, rocas, aguas naturales y seres vivos.

La contaminación del agua subterránea por As ocurre generalmente por la composición geológica y geoquímica del subsuelo que se encuentra en contacto con el vital líquido. Asimismo, la concentración de este contaminante en el agua se ha incrementado debido a actividades antropogénicas tales como la minería, refinación del petróleo, uso de combustibles fósiles y fabricación de pesticidas y herbicidas.

El As es altamente tóxico en los humanos, siendo de los pocos elementos que provoca cáncer en la piel, vejiga y pulmón, a través del consumo de agua.

En la actualidad, el contenido de As en aguas naturales representa una problemática a nivel mundial, ya que afecta a un gran número de habitantes en países como China, Bangladesh, México, Estados Unidos, Chile, India y Japón. Debido a su alta toxicidad en la salud humana, la Organización Mundial de la Salud (OMS) ha disminuido el límite máximo permisible de As en el agua de 0.05 a 0.01 mg L<sup>-1</sup>.

Por su parte, la Secretaría de Salud en México, ha establecido como límite permisible de este contaminante la concentración de 0.025 mg L<sup>-1</sup> en agua para uso y consumo humano. Sin embargo, estados como Sonora, Durango, Zacatecas, Chihuahua, Baja California Sur, Guanajuato e Hidalgo presentan concentraciones muy por encima de este valor. En el caso de Hidalgo, en la ciudad de Zimapán se han encontrado concentraciones de As de 0.55 mg L<sup>-1</sup>.

Las consecuencias en la salud por el consumo de agua contaminada con As, en concentraciones altas o bajas, determinan la necesidad de investigar y desarrollar

procesos tecnológicos que eliminen el problema o lo disminuyan. Entre los métodos más utilizados se encuentran la coagulación/floculación, el uso de membranas, el intercambio iónico y la adsorción. Para la selección del tratamiento es necesario considerar factores tales como un bajo costo de los materiales, tecnología de fácil manejo, eficiencia en la remoción, uso de materiales accesibles y fácil disposición de los residuos.

La adsorción como alternativa de tratamiento, es un método que tiene la ventaja de utilizar una tecnología de fácil manejo, la cual resulta atractiva cuando los materiales adsorbentes son de bajo costo, como en el caso de las zeolitas. Asimismo, en la actualidad las investigaciones científicas se han enfocado en obtener mejores adsorbentes mediante la modificación de los materiales naturales utilizando tratamientos físicos y/o químicos.

En el agua subterránea del estado de Hidalgo existe una elevada concentración de As y particularmente en el municipio de Zimapán; por lo anterior, en el presente trabajo de investigación se presenta un proceso que permite disminuir la concentración de As mediante el método de adsorción, empleando materiales pétreos de la región e incluyendo la modificación de dichos materiales a través de tratamientos físicos y químicos, con la finalidad de mejorar la capacidad de remoción del contaminante.

### II.1 El arsénico como contaminante del agua

El As es un elemento que se encuentra de manera natural en la corteza terrestre, ocupa el número: veinte en abundancia en la naturaleza, catorce en el agua marina y doce en el cuerpo humano (Sharma & Sohn, 2009). Más de 200 minerales lo contienen en su forma elemental o como arseniuros, sulfuros, óxidos, arseniatos y arsenitos (Smedley & Kinniburgh, 2002), algunos de ellos son la pirita arsenical ( $\text{FeAsS}$ ), löllingita ( $\text{FeAs}_2$ ), pirita roja de níquel ( $\text{NiAs}$ ), rejalgar ( $\text{As}_4\text{S}_4$ ) y oropimente ( $\text{As}_4\text{S}_6$ ) (Christen, 1986).

La fuente principal de As es de origen geológico, sin embargo, actividades humanas, como la minería, la quema de combustibles fósiles y la aplicación de pesticidas, han incrementado la contaminación del ambiente por este metaloide (Baskan & Pala, 2011).

El As puede contaminar el agua como resultado de procesos naturales, o bien por el uso o manejo inadecuado de compuestos y residuos que lo contengan. Aunque presenta los estados de oxidación +5 (arseniato), +3 (arsenito), 0 (arsénico elemental) y -3 (arsina), en los sistemas acuosos naturales se encuentra mayoritariamente en sus formas inorgánicas As(III) y As(V) (Rubinos, 2008).

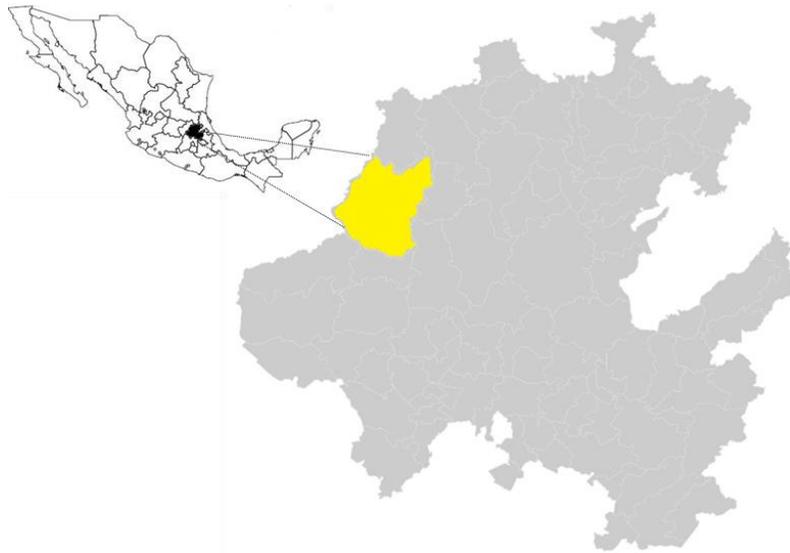
En el agua subterránea, la concentración de As está controlada principalmente por interacciones sólido-líquido (Smedley & Kinniburgh, 2002) debido a la composición geológica y geoquímica del subsuelo que se encuentra en contacto directo con el vital líquido.

Se ha reportado que la concentración de As en aguas naturales varía en un intervalo menor de  $0.5 \mu\text{g L}^{-1}$  hasta más de  $5000 \mu\text{g L}^{-1}$  (Smedley & Kinniburgh, 2002). Los niveles típicos de As en agua no contaminada tanto superficial como subterránea se encuentran entre  $1-10 \mu\text{g L}^{-1}$  (Sharma & Sohn, 2009). Sin embargo, países como Taiwán, China, Japón, Bangladesh, Tailandia, México, Argentina, Chile, Hungría, Rumania, Italia, Estados Unidos, entre otros, presentan actualmente concentraciones elevadas de As en el agua subterránea (Lina, Sunge, Cheng & Guo, 2013), poniendo en riesgo aproximadamente entre 60 y 100 millones de personas a nivel global que la ingieren (Sharma & Sohn, 2009), constituyendo así una problemática a nivel mundial. Debido a las afectaciones que provoca en la salud, en 2003 la OMS, estableció como límite máximo permisible una concentración de  $0.010 \text{ mg L}^{-1}$  de As en el agua potable.

Actualmente en México, se ha encontrado As en el agua suministrada a la población en 13 de los 31 estados que lo integran, incluyendo Durango, Coahuila, Zacatecas, Morelos, Aguascalientes, Chihuahua, Sonora, Puebla, Nuevo León, Jalisco Oaxaca, Guanajuato y San Luis Potosí; estimándose que aproximadamente 450,000 personas se encuentran expuestas a una concentración de As superior a  $0.05 \text{ mg L}^{-1}$ . Sin embargo, debido a que el límite máximo permisible establecido en la NOM-127-SSA1-1994 es de  $0.025 \text{ mg L}^{-1}$  para agua de consumo humano, el número de gente expuesta se incrementa de manera significativa (Bundschuh *et al.*, 2012).

## **II.2 Contaminación del agua subterránea por arsénico en Zimapán Hgo., México**

El municipio de Zimapán se ubica en el estado de Hidalgo, México (Figura 1), entre los paralelos 20°34' y 20°58' de latitud norte y los meridianos 99° 11' y 99° 33' de longitud oeste, a una altitud entre 900 y 2 900 msnm. La región se caracteriza por un clima semiárido con una temperatura media anual de 18.3°C y una precipitación pluvial de 391 mm año<sup>-1</sup> (Instituto Nacional para el Federalismo y el Desarrollo Municipal, Gobierno del estado de Hidalgo, 2014).



**Figura 1.** Ubicación geográfica de Zimapán Hgo., México.

Desde 1576, ha sido considerada como una importante zona minera donde se explotan minerales de Pb, Zn y Ag. La mena contiene una cantidad considerable de As, en algunos casos por encima del 16 %, algunos de estos minerales son la arsenopirita, la tenantita, la lolingita y la escorodita (Armienta, Villaseñor, Rodríguez,

Ongley & Mango, 2001). Asimismo, la explotación de los minerales ha generado una gran cantidad de residuos del mineral de beneficio.

En 1992, durante una campaña contra el cólera, la Comisión Nacional de Agua (CNA) realizó diversos análisis de agua determinando la presencia de As en Zimapán. A partir de esta fecha, se han realizado diversos estudios para conocer los niveles, la distribución, los procesos geoquímicos y el origen del As en la región (Armienta *et al.*, 1997; Armienta *et al.*, 2001; Pérez *et al.*, 2003; Rodríguez *et al.*, 2004; Armienta *et al.*, 2012).

Las concentraciones de As en algunos de los pozos monitoreados en 1995, se muestran en la Tabla 1 (Rodríguez *et al.*, 2004), otros pozos localizados cerca de los residuos mineros muestran concentraciones de As relativamente altas, superiores a  $0.44 \text{ mg L}^{-1}$ .

De acuerdo a los estudios realizados, se han identificado tres fuentes de contaminación del agua por As en la región; una fuente natural debido a la oxidación de minerales con alto contenido de As que contaminan las aguas profundas y dan lugar a las mayores concentraciones y dos fuentes antropogénicas que contaminan los pozos superficiales. Estas últimas, corresponden al lixiviado de los residuos de minas y a la percolación de los gases de altos hornos, con un cierto contenido de As que se depositaron en el suelo durante 40 años (Armienta *et al.*, 1997). Sin embargo, la presencia del As en el agua subterránea está relacionada principalmente con la existencia de los minerales que lo contienen y que están en contacto directo con ella (Rodríguez *et al.*, 2004). Este proceso se lleva a cabo de acuerdo a dos

condiciones hidrogeoquímicas; la primera es un proceso de oxidación que comienza durante un periodo de secas en la base rocosa mineralizada, debido a las oscilaciones del nivel en el agua subterránea y la segunda, a una rápida disolución de los productos de oxidación debido a la recarga en el agua subterránea después de las lluvias (Rodríguez *et al.*, 2004). Este mismo proceso también provoca variaciones en la concentración de As en el agua subterránea de acuerdo a los cambios estacionales.

**Tabla 1.** Concentraciones de As en pozos de Zimapán Hgo., año 1995

Pozo	Concentración de As (mg L <sup>-1</sup> )
El Muhí	1.001
Batallón 28	0.321
Zimapán 5	0.395
Detzaní	0.595

### **II.3 Toxicidad del arsénico**

El As es un elemento tóxico tanto para animales como para plantas (Sharma & Sohn, 2009); en el ser humano es altamente tóxico, no únicamente a concentraciones altas donde causa efectos letales, sino cuando existe una exposición durante un largo período a concentraciones relativamente bajas como por ingestión de agua (Jain & Ali, 2000). En esta situación, puede conducir a una gran cantidad de enfermedades no oncológicas como hipertensión, diabetes mellitus, conjuntivitis, gangrena y perturbación en los sistemas nervioso y vascular periférico (Jain & Ali, 2000). Los primeros efectos de exposición de As a través del consumo de agua incluyen cambios en la pigmentación de la piel y la hiperqueratosis (engrosamiento de la capa

externa de la piel, principalmente en las palmas de las manos y plantas de los pies), que aparece después de 5 a 10 años de exposición (Yunus, Sohel, Hore & Rahman, 2011).

La Agencia de Protección Ambiental de los Estados Unidos clasifica al As como un elemento cancerígeno en el grupo A (U.S Environmental Protection Agency, 2012), debido a sus efectos adversos a la salud humana, ya que provoca cáncer en órganos como el cerebro, pulmón, hígado, riñón y estómago (Sharma & Sohn, 2009).

Diversos estudios sugieren que el As tiene propiedades que contribuyen a la aparición de tumores, ya que actúa induciendo señales intracelulares de transducción, activando factores de transcripción y cambiando la expresión de genes, lo cual promueve el crecimiento celular, la proliferación y la transformación maligna (Chouhan & Flora, 2010).

Estudios como los realizados en Matlab, Bangladesh (Yunus *et al.*, 2011), indican que durante el embarazo el As pasa fácilmente de la placenta al feto, produciendo efectos en la sobrevivencia durante el periodo postnatal, estimándose que un 10% de la mortalidad de infantes en Matlab es atribuido a la exposición de As durante el embarazo.

Biológicamente el As(III) es aproximadamente 60 veces más tóxico que el As(V), debido a su alta afinidad por los grupos sulfhidrilos de las biomoléculas, tales como glutatión, ácido lipoico y residuos cisteinílicos de muchas enzimas (Jain & Ali, 2000). La formación de enlaces As(III)-azufre provoca efectos perjudiciales por inhibición de las actividades de las enzimas glutatión reductasa, glutatión peroxidasa, tioredoxina

reductasa y la tioredoxina peroxidasa (Sharma & Sohn, 2009); asimismo, bloquea el ciclo de Krebs e interrumpe la fosforilación oxidativa, resultando en una disminución del trifosfato de adenosina (ATP) celular provocando eventualmente la muerte celular (Chouhan & Flora, 2010).

#### **II.4 Especiación de arsénico en aguas subterráneas**

La existencia del As en aguas naturales depende en su mayoría de la geología local, hidrogeología y características geoquímicas de los materiales del acuífero (Baskan & Pala, 2011). Generalmente, el As se encuentra en aguas naturales en su forma inorgánica en los estados de oxidación trivalente y pentavalente, dependiendo del pH y  $E_h$  del sistema (Sharma & Sohn, 2009). Las formas orgánicas de As pueden ser producidas por la actividad biológica, principalmente en aguas superficiales, pero raramente se encuentra en cantidades importantes (Smedley & Kinniburgh, 2002).

El As(V) tiende a predominar frente al As(III) en el agua superficial más oxigenada que el agua subterránea. Sin embargo, en el agua subterránea no siempre predomina la forma trivalente, pudiéndose encontrar ambos estados de oxidación. La cantidad de As(III) y As(V) dependen de la entrada de As en el sistema, las condiciones redox y la actividad biológica (Smedley & Kinniburgh, 2002). En el agua subterránea, el As se combina con el oxígeno para formar el As(V) y el As(III) (Chiban, Zerbet, Carja & Sinan, 2012). Los oxianiones del As a diferencia de los formados con otros metaloides pesados, pueden ser movilizados a valores de pH

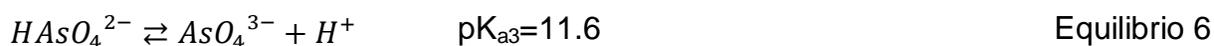
típicos en aguas superficiales y subterráneas (pH 6.5-8.5) y bajo condiciones tanto oxidantes como reductoras (Smedley & Kinniburgh, 2002).

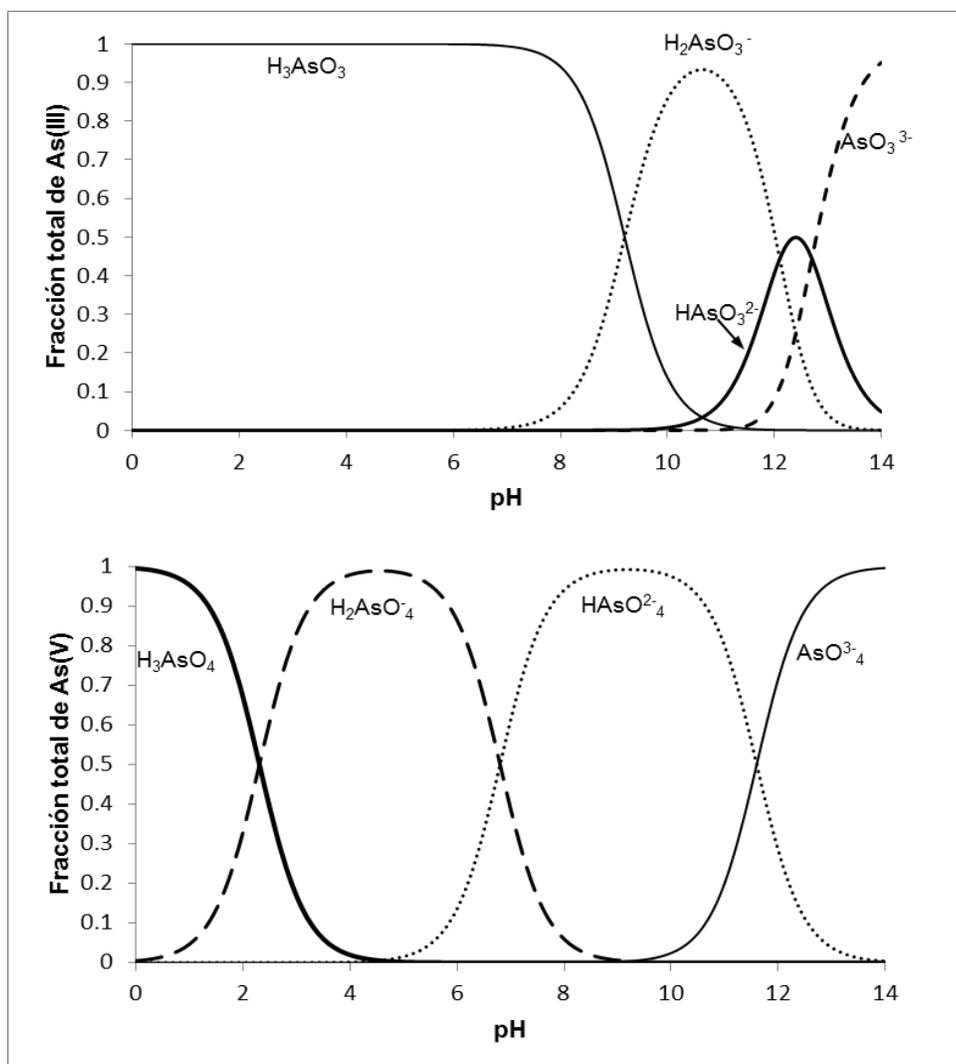
#### **II.4.1 Efecto del pH**

El potencial redox ( $E_h$ ) y el pH son los factores más importantes que controlan la especiación del As en el agua. En la Figura 2 se muestra el comportamiento del As(III) y As(V) con respecto al pH. Para el As(III) en medio acuoso se tiene la disociación secuencial del  $H_3AsO_3$  de acuerdo a los equilibrios 1-3 (Sharma & Sohn, 2009).



El As (**V**) es un ácido triprótico y su disociación se lleva a cabo de acuerdo a los equilibrios 4-6 (Sharma & Sohn, 2009).





**Figura 2.** Diagramas de distribución de Especies de As(III) y As(V) en función del pH a 25°C, elaborados con información de Sharma & Sohn (2009).

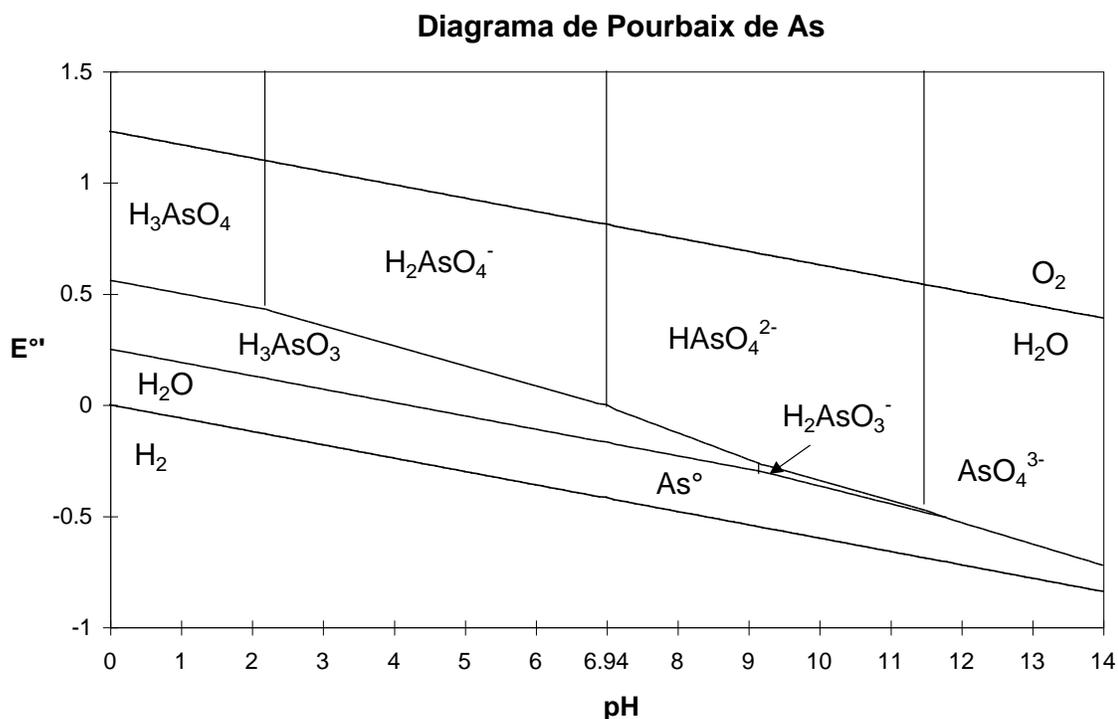
En la Figura 2 se observa que en el intervalo de pH 6.5 a 8.5 (pH de las aguas naturales) el  $\text{H}_3\text{AsO}_3$  es la especie dominante del As(III), mientras que en este mismo intervalo el  $\text{H}_2\text{AsO}_3^-$  representa una pequeña fracción (<1%) y la contribución del  $\text{HAsO}_3^{2-}$  y del  $\text{AsO}_3^{3-}$  es insignificante. Para el As(V), se observa en la misma figura que a un pH próximo a 7 (pH 6.8), las concentraciones de  $\text{H}_2\text{AsO}_4^-$  y  $\text{HAsO}_4^{2-}$  son

iguales, predominando por debajo de este pH el  $\text{H}_2\text{AsO}_4^-$  y por encima del mismo el  $\text{HAsO}_4^{2-}$ .

#### **II.4.2 Efecto del $E_h$**

La Figura 3 muestra el diagrama de  $E_h$ -pH para compuestos inorgánicos de As(III) y As(V) (Pérez, 2004), donde se observa que en condiciones oxidantes (valores de  $E_h$  elevados), el As se encuentra como As(V). A un pH menor a 2 la especie predominante es  $\text{H}_3\text{AsO}_4$  y en el intervalo de 2 a 10 las especies que predominan son el  $\text{H}_2\text{AsO}_4^-$  y el  $\text{HAsO}_4^{2-}$ . En condiciones reductoras, el As se encuentra como As(III) predominando la especie neutra ( $\text{H}_3\text{AsO}_3$ ).

En presencia de concentraciones extremadamente altas de azufre reducido, la concentración de especies As-sulfuro puede llegar a ser significativa. En condiciones reductoras y ácidas se favorece la precipitación del oropimente ( $\text{As}_2\text{S}_3$ ), realgar ( $\text{AsS}$ ) y otros minerales de azufre que contienen As; sin embargo, no se espera encontrar agua con alto contenido de As y altas concentraciones de azufre libre (Smedley & Kinniburgh, 2002).



**Figura 3.** Diagrama de E<sub>h</sub>-pH del sistema As-H<sub>2</sub>O (Pérez, 2004).

Si bien la concentración de As total en agua ha sido medido en varias partes del México, pocos estudios reportan su estado de oxidación. Tal es el caso de la Comarca Lagunera, donde aproximadamente el 90% del As del agua subterránea corresponde a As(V) (Rosas, Belmont, Armienta & Baez, 1999). Un predominio similar del As(V) (más del 95 %) fue medido en la mayoría de las muestras obtenidas en el acuífero del Valle de Zimapán (acuífero fracturado aluvial de calizas), a diferencia de la Comarca Lagunera y el Valle de Zimapán, en la cuenca de Río Verde, cuyo acuífero contiene depósitos lacustres se encontró una alta proporción de As(III) (Bundschuh *et al.*, 2012).

## **II.5 Tratamientos de agua contaminada con arsénico**

Debido a la afectación que provoca en la salud y a la baja disponibilidad de agua subterránea, se han propuesto diferentes procesos para eliminar o disminuir la concentración de As como: reacciones de óxido-reducción, precipitación, procesos de separación sólido-líquido, adsorción y reacciones de intercambio iónico, procesos de exclusión física y procesos de remoción biológica (Vaclavikova, 2008). Las características principales de los métodos más utilizados en la remoción de As se mencionan a continuación.

### **II.5.1 Precipitación**

La precipitación es un método que utiliza la formación de ciertos compuestos insolubles para separar contaminantes del agua. En el caso del As, mediante adición de sales de Ca, Mg, Mn(II) o Fe(III) al agua, se forman compuestos inorgánicos arsenicales insolubles como el sulfuro de As(III), arsenato de calcio y el arsenato férrico, los cuales son removidos por filtración o sedimentación (Litter, Morgada & Bundschuh, 2010). El proceso depende de la naturaleza de la sal utilizada, el pH del agua, la concentración inicial de As y la presencia de otros solutos en el agua (Pirnie, 2000). Sin embargo, el método no es muy adecuado por la inestabilidad de los sólidos, los cuales no pueden ser dispuestos de manera directa.

### **II.5.2 Coagulación-floculación**

Este método de tratamiento se lleva a cabo en dos etapas, la primera es la coagulación que consiste en la desestabilización de las partículas coloidales con la finalidad de reducir las fuerzas de separación entre ellas y la segunda, es la floculación, que implica la formación de puentes químicos entre partículas, de modo que se forma una malla, llamadas redes de flóculos. Cuando el floculo es lo suficientemente grande y pesado, sedimenta (Manahan, 2007). Además de la remoción de As, este tratamiento puede ser muy efectivo para remover otros constituyentes del agua, suspendidos o disueltos: turbiedad, hierro, manganeso, fosfatos, fluoruros, entre otros. Esta técnica de remoción es altamente dependiente de la concentración inicial de As, dosificación del coagulante, pH y valencia de las especies de As (Chiban *et al.* 2012). Principalmente se utiliza en la coagulación de sales de hierro, aluminio y ablandamiento con cal (Mohan & Pittman, 2007). Sin embargo, los problemas con esta técnica son la separación segura, filtración, manipulación y disposición de los lodos contaminados (Chiban *et al.* 2012).

### **II.5.3 Membrana de filtración**

Los procesos de membrana son considerados como una tecnología prometedora para la remoción de As en agua subterránea y producir agua para consumo humano (Mondal *et al.*, 2013). Ciertas membranas sintéticas son permeables a algunos compuestos disueltos pero excluyen otros, debido a su permeabilidad selectiva. Tales membranas pueden actuar como filtro molecular para remover As disuelto

(Chiban *et al.*, 2012). Generalmente, se utilizan cuatro tipos de estos procesos para el tratamiento de agua contaminada con As: microfiltración (MF), ultrafiltración (UF), nanofiltración (NF) y osmosis inversa (OI). La separación por este tipo de proceso depende del tamaño de poro de la membrana mientras que la selectividad de la membrana se incrementa con el incremento de la presión (Mondal *et al.*, 2013).

Las membranas de microfiltración (MF) son solamente capaces de remover las formas particuladas de As del agua, no así el As soluble, ya que este puede atravesar los poros de la membrana. Para mejorar la eficiencia de remoción, se incrementa el tamaño de las partículas mediante técnicas tal como la coagulación y floculación (Mondal *et al.*, 2013). Sin embargo, por el tamaño de poro, la MF es frecuentemente cuestionada para la remoción de As en agua contaminada.

Al igual que las membranas de microfiltración, las membranas de ultrafiltración (UF) no son capaces de remover especies disueltas de As debido al tamaño de poro, cuando esta técnica es combinada con otra, puede mejorar la remoción. Sin embargo, la eficiencia de separación depende de diversos factores los cuales dificultan su optimización especialmente para agua natural contaminada (Mondal *et al.*, 2013).

La nanofiltración (NF) y la osmosis inversa (OI), son técnicas de alta presión que a diferencia de las anteriores (MF y UF), son capaces de remover el As disuelto del agua a un nivel considerable, con la condicionante de que el agua alimentada debe contener una cantidad de sólidos suspendidos muy baja (Mondal *et al.*, 2013). Tanto el As(V) y el As(III) pueden ser efectivamente removidas del agua (por encima del

99%) por membranas de NF y OI (Waypa, Hering & Elimelech, 1997). Comparando las membranas de NF y OI, la separación ocurre con el consumo de menor energía para la NF (21% menos que para OI) un mayor flujo de agua puede ser obtenido a una menor presión en la membrana (Mondal *et al.*, 2013).

Las membranas de OI, no presentan poros, el flujo a través de la membrana se lleva a cabo por difusión (Mendoza & Palomares, 1998). Estas membranas son usualmente utilizadas en la desalinización de agua obteniéndose una eliminación elevada (superior al 99%) de compuestos con baja masa molecular. Sin embargo, el rechazo de As(V) es mayor al del As(III), lo que representa un inconveniente para OI (Mondal *et al.*, 2013). Adicionalmente, la tecnología de OI es muy costosa, consume mucha energía y requiere de un continuo mantenimiento (Mohan & Pittman, 2007).

#### **II.5.4 Resinas de intercambio iónico**

El tratamiento con resinas de intercambio iónico es una tecnología basada en un proceso fisicoquímico donde un ion de la resina es intercambiado por un ion del agua alimentada. Estas resinas constan generalmente de una matriz polimérica, que contienen grupos funcionales encargados de la remoción de As; las aminas cuaternarias  $\text{—N}^+(\text{CH}_3)_3$  son los grupos más utilizados. Esta tecnología es muy efectiva en la remoción de arsenato, produciendo efluentes con concentraciones inferiores a  $1 \mu\text{g L}^{-1}$  de As, mientras que el arsenito no es removido; por lo que, es necesario una oxidación previa (Litter *et al.*, 2010). Para la remoción de As, las resinas son pretratadas con ácido clorhídrico, para colocar iones cloruro en la

superficie de la resina, los cuales son fácilmente desplazados por el ion As(V). El As removido del agua tratada es posteriormente eluido de la resina de intercambio iónico cuando ésta es regenerada utilizando una sal, comunmente cloruro de sodio (Kartinen & Martin, 1995).

Si bien, las resinas de intercambio iónico son ampliamente utilizadas, presentan las desventajas de interferentes como sulfatos, sólidos disueltos, fluoruros y nitratos, los cuales compiten por los sitios activos de la resina. Además, los sólidos suspendidos y el hierro precipitado pueden causar obstrucciones durante el proceso (Litter *et al.*, 2010).

### **II.5.5 Tecnologías electroquímicas**

Existen en la actualidad algunas tecnologías electroquímicas simples que son empleadas para remover el As del agua, ejemplo de ello es la desionización capacitiva utilizada en la región Lagunera en México. El sistema electroquímico trabaja con una celda de carga electrostática constituida por electrodos de carbono la cual actúa como un capacitor (Litter *et al.*, 2012). El proceso se lleva a cabo en tres etapas:

*Etapas* 1. El capacitor es energizado con corriente directa, creando superficies positivas y negativas, las especies iónicas de As son atraídas y adsorbidas sobre la superficie de los electrodos.

*Etapas* 2. La polaridad de la celda se invierte automáticamente, causando que el capacitor libere los contaminantes de los canales de la celda.

*Etap*a 3. Los contaminantes son removidos de la celda enjuagando con una pequeña cantidad de líquido formando una solución concentrada.

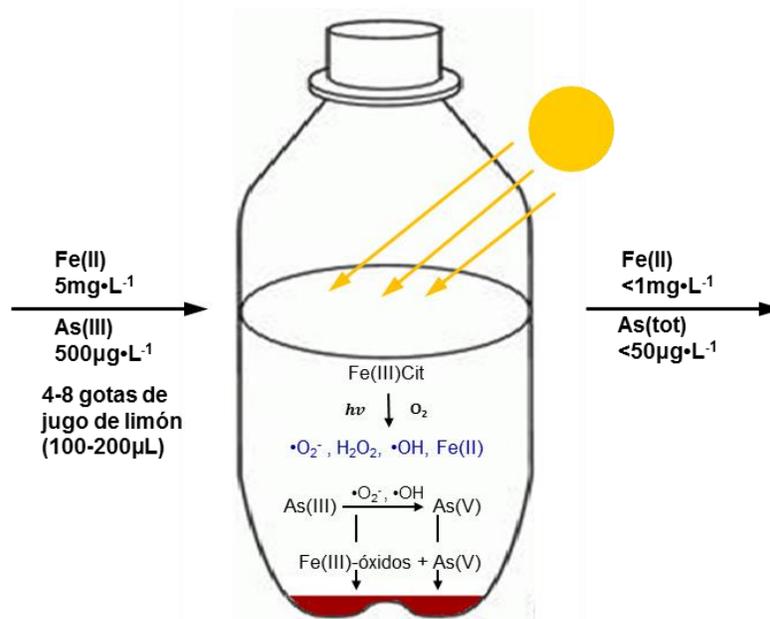
Esta tecnología es recomendada para agua que contiene menos de 3000 mg L<sup>-1</sup> de sólidos disueltos totales. Algunas de sus ventajas son: 1) el uso de una pequeña cantidad de reactivos químicos para la limpieza de celdas o membranas; 2) tanto As(V) como As(III) son removidos; 3) el volumen de agua rechazada es bajo (entre el 3 y 7% del volumen tratado); 4) bajos costos de operación y mantenimiento (Litter *et al.*, 2010).

### **II.5.6 Tecnologías fotoquímicas**

Este tipo de tecnología se basa en el uso de luz solar o artificial y hierro disuelto para facilitar la oxidación de As(III) a As(V). Los diferentes procesos fotoquímicos se han diseñado en dos etapas: una para la oxidación de As(III) y la segunda para la eliminación del As(V) producido, estos pasos pueden ser simultáneos o consecutivos. Otra posibilidad es la reducción fotoquímica de As(V) o As(III) a As elemental, una forma no móvil y relativamente estable, la cual puede ser removida de la fase acuosa (Litter *et al.*, 2012).

El método SORAS (Solar Oxidation and Removal of Arsenic); por ejemplo, consiste en colocar el agua a tratar en envases transparentes de PET con jugo de limón (ácido cítrico) e irradiar con luz solar durante varias horas (Figura 4) (Wedelin, Gechter, Hug, Mahmud & Motoleb, 1999). Si el agua contiene una cantidad suficiente de hierro, se forman complejos Fe(III)-citrato, tomando lugar el proceso foto-Fenton

con la generación de especies oxidantes. Entonces, el As(III) es transformado a As(V) junto con la precipitación de óxidos e hidróxidos de Fe(III); posteriormente, se lleva a cabo la adsorción de As(V) y su coprecipitación. Durante la noche los envases son colocados de manera vertical para promover la sedimentación de los flóculos y el agua clarificada es obtenida mediante una decantación o filtración. Pruebas de este método han sido realizadas en Nicaragua, Bangladesh, Perú, Chile y Argentina. Sin embargo, en regiones donde el agua subterránea no contiene suficiente hierro, la tecnología de SORAS no resulta muy eficiente (Litter *et al.*, 2010).



**Figura 4.** Principio Básico de eliminación de As por el método SORAS (Wedelin, Gechter, Hug, Mahmud & Motoleb, 1999).

### II.5.7 Métodos biológicos

Actualmente, los métodos biológicos para la remoción de As en el agua son poco conocidos; sin embargo, poseen un gran potencial por su compatibilidad con el

ambiente y su posible costo beneficio. Estos métodos se basan en el uso de la actividad microbiana para remover, movilizar o inmovilizar As a través de adsorción, biometilización-dimetilación, complejación, coprecipitación y procesos óxido reducción (Litter *et al.*, 2012).

Ejemplo de esta metodología es la fitofiltración, que consiste en la selección de plantas capaces de remover el contaminante del agua y retenerlo en sus raíces. Las plantas son transplantadas en un humedal construido, donde el As del agua contaminada puede ser removido. Las plantas en este proceso absorben y concentran los metales en sus raíces (principalmente), pero pueden translocar algunas cantidades bajas en sus brotes.

En México se han realizado experimentos para remoción de As a través de la rizofiltración por *Eleocharis machrostachya* (Olmos-Marquez, Alarcón-Herrera & Martín- Dominguez, 2012). En estos estudios, la *E. machrostachya* fue capaz de acumular y tolerar cantidades significativas de As. Asimismo, se obtuvo una eficiencia en la remoción de As del 99% para un agua de alimentación de 500 µg L<sup>-1</sup> y un 89% para una concentración de 100 µg L<sup>-1</sup> de As, lo que indica que a concentraciones altas de As se incrementa la eficiencia en la remoción.

Una de las desventajas del uso de este tipo de humedales es que cuando el sistema se satura, pueden producir cantidades considerables de residuos contaminados en forma de biomasa y lodos, lo que convierte el problema de agua contaminada en uno de manejo de residuos sólidos, por lo que el tratamiento y la disposición de residuos sólidos representa el mayor costo del proceso (Litter *et al.*, 2012).

### **II.5.8 Métodos basados en adsorción**

El término adsorción, se refiere a la acumulación de una sustancia en la interfase de dos fases tal como la sólida y líquida o sólida y gaseosa (Bhatnagar & Sillanpää, 2010). En el tratamiento de agua, la adsorción utiliza sólidos para remover sustancias de la fase líquida y acumularlas en la superficie de la fase sólida (Chiban *et al.*, 2012). Los procesos de adsorción han sido utilizados por mucho tiempo para la remoción de contaminantes orgánicos e inorgánicos de aguas naturales y aguas residuales industriales; en contraste con otras tecnologías, es considerada muy prometedora, porque es fácil de operar, amigable con el medio ambiente, versátil, robusta, eficiente y económica.

Actualmente, las investigaciones se dirigen a la obtención de nuevos materiales adsorbentes para la remoción de As en el agua, algunos incluyen zeolitas, goetita, arcillas, caolinitas, carbón activado, cáscara de coco, hierro (II), alúmina, óxido de circonio, barro rojo, residuos de petróleo, cáscara de arroz, cabello humano, aserrín, arena verde de manganeso, entre otros (Choong, Chuah, Robiaha, Gregory Koaya & Aznib, 2007). En cuanto a los materiales naturales, Mohan y Pittman (2007) indican que la pérdida de iones metálicos de las soluciones puede deberse a la adsorción sobre la superficie y los poros, así como a la composición de los materiales.

Un ejemplo de materiales biológicos utilizados como adsorbentes es la cáscara de coco (*Cocos nucifera L.*) la cual ha sido estudiada para la remoción de As(III) en solución acuosa. Okafor *et al.* (2012), demostraron que este material es un adsorbente de metales pesados como Pb(II), Cu(II), Cd(II) y As(III) en solución

acuosa; aunque la cáscara de coco es un material de bajo costo, es efectivo únicamente a concentraciones bajas de los contaminantes. Otro material biológico utilizado como adsorbente es el carbón activado, comúnmente empleado en su forma granular o en polvo para el tratamiento de agua con As, su capacidad de adsorción depende de las propiedades del carbón, propiedades químicas del adsorbato, temperatura, pH, etc. (Mohan & Pittman, 2007). Fierro y colaboradores (2009), doparon un carbón activado con hierro para mejorar su capacidad de adsorción. El proceso de dopaje se realizó por medio de una hidrólisis forzada, que resultó un buen método para incrementar el contenido de hierro en el carbón activado, logrando remover el 94% del As presente en el agua subterránea obtenida del estado de Chihuahua, México, donde el carbón activado comercial usado removió únicamente un 14%. Muchos carbones activados se encuentran disponibles en el mercado; sin embargo, pocos son selectivos y tienen un costo elevado (Chiban *et al.*, 2012). Esta limitante ha provocado que se investiguen materiales alternativos que sean eficientes en la remoción de As en agua (Chiban *et al.*, 2012).

Asimismo, materiales geológicos también han sido utilizados como adsorbentes, tal es el caso de diferentes tipos de rocas y minerales como óxidos e hidróxidos de hierro, arcillas, calizas y feldespatos, los cuales tienen la capacidad de retener el As al pH de las aguas naturales (Litter *et al.*, 2012). La remediación con materiales geológicos naturales es una solución emergente para personas de bajos recursos, especialmente si dichos materiales se ubican en la zona de afectación. Investigaciones recientes se han enfocado en este tipo de materiales y su uso como

adsorbentes en la remoción de As del agua. Ruggieri y colaboradores (2008) evaluaron la adsorción de As por el método batch de unas rocas zeolíticas naturales colectadas en depósitos de Italia, Cuba, Grecia y Argentina, las cuales contenían principalmente chabazita, filipsita, clinoptilolita y vidrio volcánico. Los experimentos se llevaron a cabo empleando una concentración de As de  $100 \mu\text{g L}^{-1}$  en agua con diferente grado de mineralización (agua desionizada, de manantial y de río). Los resultados mostraron que: 1) la remoción de As es mayor cuando se utilizan rocas zeolíticas que contienen chabazita y filipsita que las que contienen principalmente clinoptilolita y 2) que la eficiencia en la remoción de As en cada roca utilizada se incrementa al aumentar el grado de mineralización del agua. Asimismo, Mamindy-Pajany y colaboradores (2011) estudiaron la adsorción de As(V) presente en una solución acuosa sobre óxidos de hierro. En su investigación utilizaron cuatro materiales comerciales: la hematita ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ), la goetita ( $\text{FeOOH}$ ), la magnetita ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ) y el hierro metálico (Fe). Los resultados obtenidos indican que la adsorción es dependiente de contenido de Fe en el material adsorbente; es decir, la adsorción se incrementa en el siguiente orden: goetita<hematita<magnetita<hierro. Sin embargo, concluyen que la hematita es el material más adecuado, por ser más efectivo en un intervalo amplio de pH y de concentración de As.

Además del estudio de materiales geológicos naturales como adsorbentes, algunos de ellos han sido modificados para incrementar su capacidad de retención de As. Baskan y Pala (2011) trataron una clinoptilolita proveniente de los depósitos de Gördes–Manisa al oeste de Anatolia en Turquía con  $\text{FeCl}_3$  incrementando con ello la

capacidad de adsorción de As(V) de  $1.5 \mu\text{g g}^{-1}$  a  $9.2 \mu\text{g g}^{-1}$ . Además, concluyeron que la cantidad de As adsorbido sobre el adsorbente no depende únicamente de la concentración de hierro en la clinoptilolita sino que también depende de las concentraciones iniciales de As(V) en el agua. De la misma forma, Li y colaboradores (2011) trataron una toba rica en clinoptilolita con  $\text{FeCl}_3$  logrando incrementar la capacidad de adsorción del material; sin embargo, al tratar agua subterránea con un alto contenido de materia orgánica (bajo potencial oxido-reducción), el material adsorbente no es efectivo ya que el As se encuentra en su forma reducida (As (III)). Se han realizado diversos estudios modificando zeolitas con Fe principalmente con clinoptilolita (Elizalde-González, Mattusch, Wennrich & Morgenstern, 2001; Payne & Abdel-Fattah, 2005; Doušová *et al.*, 2006; Dávila-Jiménez *et al.*, 2008; Stanic *et al.*, 2009; Jiménez-Cedillo, Olgúin & Fall, 2009).

Otro ejemplo de modificación de zeolitas es utilizando polímeros, Ramesh, Hasegawa, Maki, y Ueda (2007) modificaron una montmorillonita con un polímero de Al y Fe para utilizarla en la adsorción de As orgánico e inorgánico. El material modificado resulta ser un adsorbente eficiente de As(III), As(V) y DMA (dimetilarsina) de soluciones acuosas. Asimismo, los investigadores concluyen que el adsorbente tiene las siguientes ventajas: (1) alta capacidad de adsorción de DMA comparada con otros adsorbentes reportados en la literatura; (2) alta eficiencia de regeneración; (3) el adsorbente podría ser utilizado en más de cinco ciclos de adsorción-desorción sin un cambio significativo de la capacidad de adsorción (<5%).

Por otro lado, algunas sustancias surfactantes también han sido utilizadas en la modificación de materiales geológicos, siendo las aminas cuaternarias los agentes modificantes más comunes, como el hexadeciltrimetilamonio (HDTMA), octadeciltrimetilamonio (ODTMA) y la N-cetilpiridinina; estas sustancias forman en la superficie de zeolita una estructura bicapa alterando su carga superficial (de negativa a positiva), resultando exitosas en la adsorción de especies aniónicas como el arsenato (Misaelides, 2011). Mendoza-Barrón y colaboradores (2011) modificaron una clinoptilolita de San Luis Potosí con HDTMA, el surfactante mejoró la capacidad aniónica de la zeolita, incrementando la capacidad de adsorción de As(V), 12.5 veces la capacidad de la clinoptilolita natural.

Otras investigaciones, dirigidas a la remoción de As en el agua han demostrado que el MgO y el Mg(OH)<sub>2</sub> son excelentes adsorbentes (Moore *et al.*, 2002). Esta propiedad ha sido utilizada para tratar zeolitas naturales como la chabazita, que resulta ser un excelente adsorbente al ser tratada con MgO, obteniendo una remoción de As(V) superior al 90% (Mejía, Valenzuela García, Aguayo Salinas & Meza Figueroa, 2009).

## **II.6. Modelos teóricos de adsorción**

En el proceso de adsorción, las moléculas se adhieren a una superficie en determinados sitios, la fuerza de la adsorción de estos sitios es medida por la cantidad de energía que se desprende. Cuando la adsorción se produce

experimentalmente se reporta en términos de calores de adsorción; de acuerdo con estos valores, la adsorción se clasifica como fisisorción o quimisorción (Fraga, 1991).

La fisisorción o adsorción física tiene lugar debido a las fuerzas de van der Waals, el término se ha aplicado en los casos donde la molécula adsorbida no está fija en un lugar específico de la superficie, sino que está libre de trasladarse dentro de la interfase (Weber, 1979). La adsorción física es siempre reversible y se caracteriza por una energía de adsorción relativamente baja; es decir, el adsorbato no está adherido tan fuertemente al adsorbente como en la adsorción química (Weber, 1979). En cambio, en la quimisorción se produce un enlace químico entre el adsorbato y el adsorbente teniendo una energía de adsorción mucho mayor que en la fisisorción (Fraga, 1991).

La adsorción positiva en el sistema líquido-sólido, ocurre cuando el soluto se separa de la solución y se concentra en la superficie del sólido hasta que se establece un equilibrio dinámico entre la concentración de soluto en la solución y la concentración del soluto en la superficie. En el equilibrio existe una distribución definida de soluto entre las fases líquida y sólida (Weber, 1979).

Una forma de expresar esta distribución consiste en expresar la cantidad  $q_e$  que es la cantidad de soluto adsorbido por unidad de peso de adsorbente sólido en función de  $C_e$  que es la concentración del soluto que permanece en la solución en el equilibrio a una temperatura fija, conocido como isoterma de adsorción (Weber, 1979).

Los modelos más comunes que se utilizan para describir el proceso de adsorción son los modelos de Langmuir y de Freundlich.

### II.6.1 Modelo de Langmuir

El modelo de monocapa de Langmuir está basado en algunos supuestos entre los cuales se considera que los iones metálicos son adsorbidos químicamente (quimisorción), que la adsorción solamente puede ocurrir en un número fijo de sitios localizados definidos y que cada sitio sólo puede retener una molécula de adsorbato (monocapa), todos los sitios son energéticamente equivalentes y no existe interacción entre las moléculas adsorbidas, incluso entre sitios adyacentes (Chutia, Kato, Kojima & Satokawa, 2009).

El modelo de Langmuir está representado por (1) (Ramesh *et al.*, 2007):

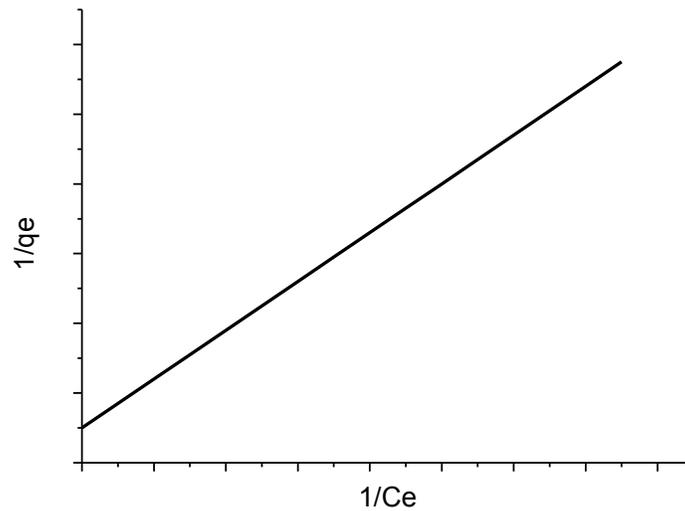
$$q_e = \frac{Q_m b C_e}{1 + b C_e} \quad (1)$$

Donde  $q_e$  y  $C_e$  son las concentraciones de As en el equilibrio en el adsorbente ( $\text{mg g}^{-1}$ ) y en la fase líquida ( $\text{mg L}^{-1}$ ) respectivamente,  $Q_m$  y  $b$  son las constantes de Langmuir. La máxima capacidad de adsorción  $Q_m$  representa la cubierta de la monocapa del adsorbente con el adsorbato ( $\text{mg g}^{-1}$ ) y  $b$  ( $\text{L mg}^{-1}$ ) implica la entalpía de adsorción la cual varía con la temperatura (Chutia *et al.*, 2009).

Una forma linearizada de la ecuación de Langmuir está representada (2):

$$\frac{1}{q_e} = \frac{1}{Q_m} + \left(\frac{1}{b Q_m}\right) \left(\frac{1}{C_e}\right) \quad (2)$$

El tipo de gráfico utilizado por la ecuación anterior se muestra en la Figura 5. Donde la ordenada al origen es  $1/Q_m$  y la pendiente  $1/bQ_m$



**Figura 5.** Representación del modelo de Langmuir en forma lineal.

### II.6.2 Modelo de Freundlich

Otro modelo comúnmente utilizado es el de Freundlich, el cual es un caso especial para energías superficiales heterogéneas (Weber, 1979). Este modelo se aplica a sistemas con un número de sitios de adsorción grande respecto al número de moléculas contaminantes, describiendo únicamente una adsorción física del adsorbato. En contraste con el modelo de Langmuir de monocapa, el modelo de Freundlich es un modelo que implica una capa consecutiva, la cual no predice ninguna saturación del adsorbente por el adsorbato (Chutia *et al.*, 2009).

El modelo de Freundlich está representado por la ecuación (3)

$$q_e = K_F C_e^{1/n} \quad (3)$$

Donde al igual que el modelo de Langmuir  $q_e$  y  $C_e$  son las concentraciones en el equilibrio y  $K_F$  ( $\text{mg g}^{-1}$ ) y  $n$  son las constantes de Freundlich.

La linearización de la ecuación de Freundlich se realiza aplicando logaritmos, obteniéndose la recta expresada en (4), con pendiente  $1/n$  y ordenada al origen  $\log K_F$ .

$$\log q_e = \log K_F + \frac{1}{n} \log C \quad (4)$$

### **II.6.3 Modelo de Dubinin-Kaganer-Radushkevich (DKR)**

El modelo de Dubinin-Kaganer-Radushkevich proporciona información sobre el tipo de retención que se lleva a cabo y ha sido utilizada para describir la adsorción de As (Rubinos, 2008). El modelo está basado sobre una superficie heterogénea del adsorbente la cual puede ser expresada de acuerdo a la expresión (5) (Chutia *et al.*, 2009).

$$\ln Q = \ln Q_m - \beta \varepsilon^2 \quad (5)$$

Donde Q es la cantidad de iones adsorbidos por unidad de peso del adsorbente ( $\text{mg g}^{-1}$ ),  $Q_m$  es la máxima capacidad de adsorción ( $\text{mol g}^{-1}$ ),  $\beta$  es el coeficiente de actividad ( $\text{mol}^2 \text{J}^{-2}$ ) referente a la energía de adsorción y  $\varepsilon$  es el potencial Polanyi el cual es calculado de acuerdo a (6).

$$\varepsilon = RT \ln \left( 1 + \frac{1}{C_f} \right) \quad (6)$$

Donde R es la constante de los gases ( $0.00831447 \text{ kJ K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$ ), T es la temperatura (293K) y  $C_f$  implica la concentración del adsorbato en la fase líquida al equilibrio ( $\text{mg L}^{-1}$ ).

Las constantes  $\beta$  y  $Q_m$  son calculadas de la pendiente y el intercepto de la gráfica  $\ln Q$  vs  $\varepsilon^2$ . Adicionalmente,  $\beta$  puede ser utilizado para calcular la energía libre de retención media,  $E$  para el sistema adsorbato-adsorbente de acuerdo a (7).

$$E = \frac{1}{\sqrt{2\beta}} \quad (7)$$

La magnitud de  $E$  indica el tipo retención, si el valor de  $E$  se encuentra entre 8 y 16  $\text{KJ mol}^{-1}$ , el tipo de retención se puede explicar como un proceso de quimisorción; mientras que, valores menores corresponden a un proceso de retención física atribuida principalmente a fuerzas de van der Waals (Rubinos, 2008).

#### **II.6.4 Modelos cinéticos de adsorción**

La cinética de adsorción es una herramienta de gran importancia para evaluar el rendimiento de un adsorbente y obtener una perspectiva de cómo se lleva a cabo el mecanismo de adsorción. En la actualidad existen varios modelos matemáticos para describir los datos de adsorción, los más utilizados son las ecuaciones de Lagergren (Qiu *et al.*, 2009).

##### **II.6.4.1 Ecuación de Lagergren de pseudo-primer orden**

Es considerado como el primer modelo de velocidad de adsorción basado en la capacidad de adsorción de los materiales. El modelo está representado en la ecuación (8) (Qiu *et al.*, 2009).

$$\frac{dq_t}{dt} = k_{p1}(q_e - q_t) \quad (8)$$

Donde  $q_e$  y  $q_t$  ( $\text{mg g}^{-1}$ ) son las capacidades de adsorción en el equilibrio en el tiempo  $t$  (min) respectivamente y  $k_{p1}$  ( $\text{min}^{-1}$ ) es la constante de velocidad de pseudo-primer orden. Convirtiendo la ecuación (8) a una forma lineal se obtiene (9).

$$\log(q_e - q_t) = \log q_e - \frac{k_{p1}}{2.303} t \quad (9)$$

Al graficar  $\log (q_e - q_t)$  vs  $t$  se obtiene el valor de la constante de velocidad. La ecuación de Lagergren ha sido utilizada en años recientes para describir la adsorción de contaminantes de agua residual; asimismo, algunos estudios de adsorción de As se ajustan a esta ecuación (Chutia *et al.*, 2009; Salameh, Al-Lagtah, Ahmad, Allen & Walker, 2010).

#### **II.6.4.2 Ecuación de Lagergren de pseudo-segundo orden**

La ecuación fue utilizada para describir el proceso de adsorción de un ion metálico divalente sobre turba, donde existía un enlace químico entre el ion metálico divalente y los grupos funcionales de la turba, los cuales eran responsables de la capacidad de intercambio iónico. Los supuestos para la creación de este modelo fueron que la adsorción era de segundo orden debido a las fuerzas de valencia o intercambio de electrones entre la turba y el ion metálico divalente, además de seguir la ecuación de Langmuir. La ecuación de pseudo segundo orden es:

$$\frac{dq_t}{dt} = k_{p2}(q_e - q_t)^2 \quad (10)$$

Donde  $k_{p2}$  ( $\text{g} \cdot \text{mg}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$ ) es la constante de velocidad de pseudo segundo orden de adsorción, y  $q_e$  y  $q_t$  ( $\text{mg g}^{-1}$ ) son las capacidades de adsorción en el equilibrio y al tiempo  $t$  (min) respectivamente (Qiu *et al.*, 2009).

Integrando con las condiciones límite de  $q_t=0$  al  $t=0$  y  $q_t=q_t$  al tiempo  $t=t$  se tiene (11).

$$\frac{1}{(q_e - q_t)} = \frac{1}{q_e} + k_{p2}t \quad (11)$$

Convirtiendo la ecuación a una forma lineal se obtiene:

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_{p2}q_e^2} + \frac{1}{q_e}t \quad (12)$$

Donde la constante  $k_{p2}$  puede ser determinada experimentalmente graficando  $t/q_t$  contra  $t$ .

Esta ecuación ha sido aplicada de manera exitosa a la adsorción de iones metálicos, herbicidas, aceites y sustancias orgánicas de soluciones acuosas. Asimismo, en la adsorción de As de una solución acuosa (Ramesh *et al.*, 2007; Fierro *et al.*, 2009; Baskan y Pala, 2011; Li *et al.*, 2012).

### III.1 Objetivo general

Evaluar la retención de As en materiales pétreos naturales y tratados, mediante procesos en batch y columna, para valorar su posible aplicación en el tratamiento de agua subterránea contaminada con este elemento, en el Municipio de Zimapán, Hgo.

### III.2 Objetivos particulares

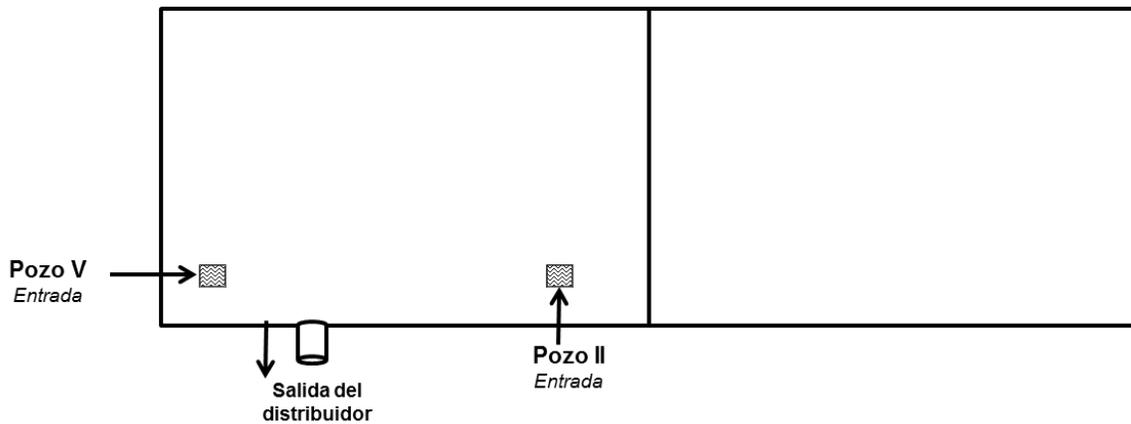
1. Caracterizar el agua subterránea extraída de pozos profundos en el municipio de Zimapán, Hgo., para determinar la concentración de As en el agua que se suministra a la población.
2. Caracterizar fisicoquímicamente los adsorbentes, mediante técnicas de espectroscopia de emisión y absorción atómica (ICP y EAA), difracción de rayos X (DRX) y microscopia electrónica de barrido (MEB) para conocer su composición química, mineralogía y morfología.
3. Evaluar los materiales adsorbentes mediante pruebas en batch para determinar el material más apropiado a ser utilizado en pruebas de flujo continuo en columna para la retención de As.
4. Optimizar la capacidad de adsorción y/o intercambio de los materiales pétreos naturales seleccionados, mediante tratamientos físicos y químicos para incrementar su capacidad de retención de As.

5. Establecer el mecanismo de interacción entre el adsorbente seleccionado y el ion arseniato, mediante la aplicación de modelos de adsorción para evaluar su capacidad de retención.

### IV.1 Muestreo y caracterización del agua

#### IV.1.1 Muestreo

Se realizó el muestreo de agua de los pozos II y V en el tanque de almacenamiento (distribuidor) general de agua potable de la Ciudad de Zimapán (Figura 6), el cual tiene una capacidad de 530 m<sup>3</sup> y se localiza al norte de la cabecera municipal (Pérez, 2004). Otro punto de muestreo fue el pozo El Muhí ubicado en la localidad del mismo nombre (Figura 7), cuyas coordenadas geográficas son longitud: 20°44'19'' y latitud: 99°21'33'' Este pozo fue muestreado debido a su concentración de As superior a 1mg L<sup>-1</sup> (Armienta *et al.*, 1997; Armienta *et al.*, 2001; Pérez, 2004).



**Figura 6.** Esquema del distribuidor general de agua potable de Zimapán, Hgo. Sitios de muestreo: entrada pozo II y entrada pozo V.



**Figura 7.** Mapa de ubicación del Muhí.

El muestreo de agua se realizó conforme a lo establecido en la NOM-230-SSA1-2002. Se utilizaron frascos de polipropileno lavados cuidadosamente y enjuagados con agua corriente, luego con  $\text{HNO}_3$  (50%) y finalmente con agua destilada. Antes de la toma de muestra, el recipiente nuevamente se enjuagó con agua del sitio de muestreo.

Para la determinación de los parámetros fisicoquímicos se tomaron los volúmenes requeridos por cada método de análisis (Tabla 2) y para la determinación de metales y metaloides 100 mL adicionando a este último 1 mL de  $\text{HNO}_3$  concentrado. Las muestras tomadas se colocaron en una hielera con bolsas refrigerantes para su transporte al laboratorio a una temperatura entre 4 y 10°C.

#### **IV.1.2 Caracterización de las muestras de agua de los pozos de Zimapán**

Si bien, el agua de la Ciudad de Zimapán ha sido caracterizada con anterioridad en diversos estudios (Armienta, *et al.*, 1997; Pérez *et al.*, 2003, 2004; Rodríguez *et al.*, 2004), en el presente trabajo se realizaron nuevamente las diferentes determinaciones con el objeto de verificar la estabilidad de los parámetros analizados. Las determinaciones se realizaron de acuerdo a la normatividad especificada en la Tabla 2.

**Tabla 2.** Métodos aplicados en la caracterización del agua.

Determinación Analítica	Metodología aplicada
<b>Temperatura</b>	<b>NMX-AA-007-SCFI-2000.</b> Análisis de agua- Determinación de temperatura en aguas naturales, residuales y residuales tratadas-Método de prueba.
<b>pH (potencial de hidrógeno)</b>	<b>NMX-AA-008-SCFI-2011</b> Análisis de agua - Determinación del pH - Método de prueba.
<b>Nitrógeno amoniacal (como N)</b>	<b>NMX-AA-026-SCFI-2010</b> Análisis de agua - determinación de nitrógeno total kjeldahl en aguas naturales, residuales y residuales tratadas - Método de prueba.
<b>Alcalinidad</b>	<b>NMX-AA-036-SCFI-2001</b> Análisis de agua - Determinación de acidez y alcalinidad en aguas naturales, residuales y residuales tratadas - Método de prueba.
<b>Sustancias activas al azul de metileno (SAAM)</b>	<b>NMX-AA-039-SCFI-2001</b> Análisis de aguas - Determinación de sustancias activas al azul de metileno (SAAM) en aguas naturales, potables, residuales y residuales tratadas - Método de prueba.
<b>Dureza total (como CaCO<sub>3</sub>)</b>	<b>NMX-AA-072-SCFI-2001</b> Análisis de agua - determinación de dureza total en aguas naturales, residuales y residuales tratadas - Método de prueba.
<b>Cloruros (como Cl<sup>-</sup>)</b>	<b>NMX-AA-073-SCFI-2001</b> Análisis de agua –Determinación de cloruros totales en aguas naturales, residuales y residuales tratadas - Método de prueba.
<b>Sulfatos (como SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>)</b>	<b>NMX-F-518-1992.</b> Alimentos. Determinación turbidimétrica de sulfatos en agua.
<b>Fluoruros (como F<sup>-</sup>)</b>	<b>NMX-AA-077-SCFI-2001</b> Análisis de aguas-Determinación de fluoruros en aguas naturales, residuales y residuales tratadas.
<b>Nitratos (como N)</b>	<b>NMX-AA-079-SCFI-2001</b> Análisis de aguas -Determinación de nitratos en aguas naturales, potables, residuales y residuales tratadas - Método de prueba.
<b>Conductividad</b>	<b>NMX-AA-093-SCFI-2000</b> Análisis de agua - Determinación de la conductividad electrolítica - Método de prueba.
<b>Nitritos (como N)</b>	<b>NMX-AA-099-SCFI-2006</b> Análisis de agua–Determinación de nitrógeno de nitritos en aguas naturales y residuales – Método de prueba.
<b>As</b>	<b>NOM-117-SSA1-1994,</b> Bienes y servicios. Método de prueba para la determinación de cadmio, arsénico, plomo, estaño, cobre, hierro, zinc y mercurio en alimentos, agua potable y agua purificada por espectrometría de absorción atómica.
<b>Cd, Cu, Cr total, Mn, Pb, Na, Zn</b>	<b>Método EPA 200.7 Rev. 5.0 Enero 2001</b> Elementos traza en agua, sólidos y biosólidos por espectrometría atómica de emisión de plasma.

Las mediciones de pH, temperatura y conductividad fueron realizadas en el sitio de muestreo. Para el pH y conductividad se utilizó un medidor multiparámetros marca Thermo Scientific modelo Orion 4. Para medir el pH el equipo se calibró a dos puntos, utilizando soluciones amortiguadoras de pH 7.00 y 10.01 marca Thermo Orion Corporation y para la conductividad con una solución estándar de  $1413 \mu\text{S cm}^{-1}$  de la misma marca. La temperatura fue medida utilizando un termómetro de mercurio en vidrio con graduaciones de  $0.1^{\circ}\text{C}$ .

Las determinaciones de nitrógeno (como nitritos y nitratos), sulfatos y sustancias activas al azul de metileno (SAAM), fueron realizadas utilizando el espectrofotómetro de UV-VIS marca Perkin Elmer, modelo Lambda 40, la determinación de fluoruros se realizó mediante la técnica de ion selectivo utilizando un equipo marca Thermo Scientific modelo Orion 4.

Para la cuantificación de cadmio, cobre, cromo total, manganeso, plomo, sodio, zinc, se utilizó un espectrofotómetro de emisión atómica con plasma inductivo marca Perkin Elmer modelo 3000XL, la curva de calibración de los metales se hizo a partir de una solución estándar multielemental marca Perkin Elmer Pure.

#### **IV.1.3 Determinación de arsénico**

La determinación de As fue realizada por espectroscopia de absorción atómica (EAA) mediante la técnica de generación de hidruros. Previo al análisis por EAA, se llevó a cabo una pre-reducción de las muestras (o de las diluciones de éstas) para convertir

el As presente a su estado de oxidación +3. En este estudio la pre-reducción se realizó con yoduro de potasio (KI) al 5%, ácido ascórbico 5% y HCl concentrado (Davidowski, 1993), dejando reposar la muestra durante 20 min antes de ser analizada en un espectrofotómetro de absorción atómica marca Varian, modelo Spectr AA 880.

La curva de calibración se realizó empleando una solución estándar de As marca Perkin Elmer de 1000 mg L<sup>-1</sup>.

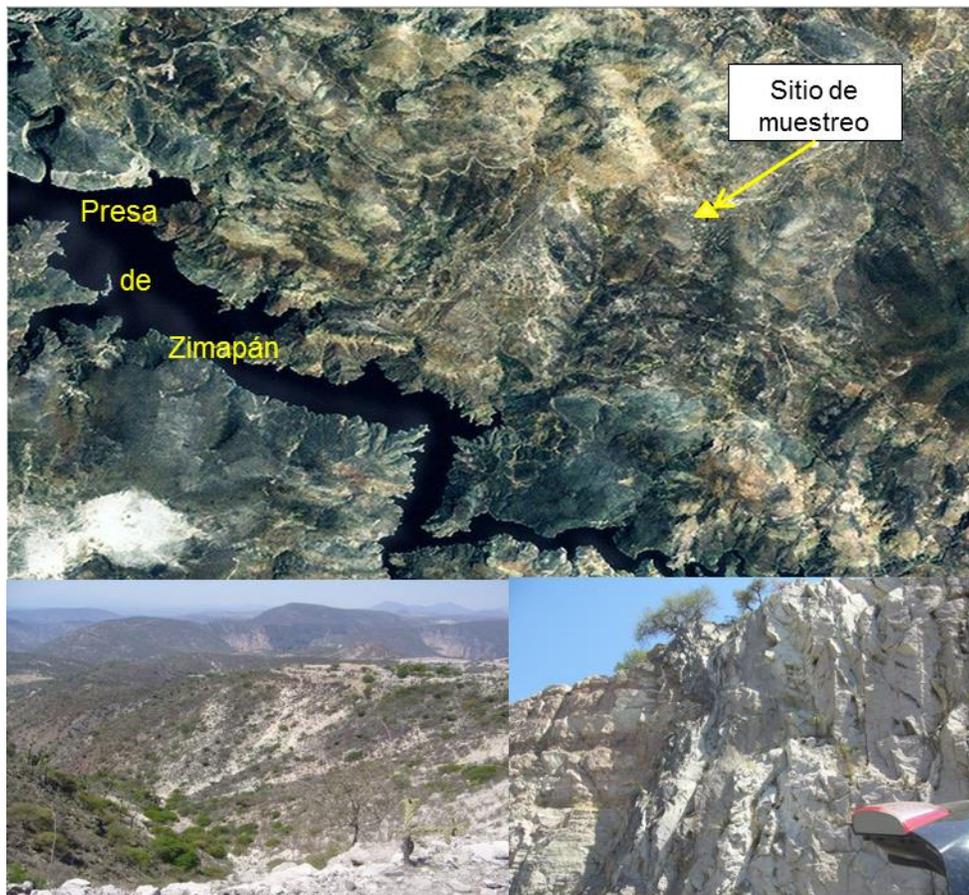
#### **IV.1.4 Determinación de la concentración de los elementos y iones en la muestra**

Las concentraciones de los elementos y iones de las muestras analizadas por técnicas espectrofotométricas, se calcularon por la interpolación en la curva de calibración respectiva multiplicado por su factor de dilución. Debido a que determinaciones analíticas se realizaron por triplicado se reporta la media aritmética y su desviación estándar.

## IV.2 Materiales pétreos utilizados en la remoción de arsénico

### IV.2.1 Obtención de los materiales pétreos

Los materiales pétreos seleccionados en el estudio para la remoción del As fueron obtenidos en la localidad de Aguas Blancas, municipio de Zimapán, en la localidad de La Cañada (municipio de Huichapan) y en la ciudad de Huichapan, los tres en el estado de Hidalgo. Los materiales pétreos de la Cañada y de Huichapan fueron adquiridos en plantas dedicadas a su explotación y el material de Zimapán fue colectado en el sitio con coordenadas geográficas 20° 39' 27" de Longitud Oeste y 99° 24' 54" de Latitud Norte (**Figura 8**).



**Figura 8.** Ubicación del sitio de muestreo en Aguas Blancas municipio de Zimapán Hgo., y fotografías de la zona.

Los materiales pétreos se muestran en la Figura 9, siendo el material de la localidad de Aguas Blancas de una ligera coloración verdosa, el de la localidad de La Cañada color rosa y el Huichapan amarilla (los materiales de La Cañada y de Huichapan fueron obtenidos de manera granulada).



**Figura 9.** Materiales pétreos utilizados para la remoción de As: a) Aguas Blancas, b) La Cañada y c) Huichapan.

Se redujo el tamaño de los materiales utilizando un molino de quijadas y posteriormente un mortero, finalmente se tamizaron para obtener un tamaño de partícula de 0.24 a 0.424 mm.

#### **IV.2.2 Caracterización**

La caracterización se realizó por espectroscopia de emisión atómica con plasma de acoplamiento inductivo (ICP), para lo cual la muestra se fusionó con tetraborato y metaborato de litio en un horno de inducción y la sal fundida se disolvió en ácido nítrico conteniendo un estándar interno y utilizando el sistema secuencial/simultáneo en un equipo Jarrel-Ash ENVIRO II ICP. Las concentraciones de los elementos mayoritarios se convirtieron en porcentaje de sus respectivos óxidos. Por otra parte, las fases principales se determinaron por espectroscopia de difracción de rayos X

con un equipo marca INEL, modelo Equinox 2000 a un voltaje de 35 kV y una corriente de 25 mA. La morfología del material se determinó en una muestra con un rango de tamaño de partícula de 0.24-0.424 mm, previamente recubierta con Au; utilizando un microscopio electrónico de barrido (MEB), marca Jeol, modelo JSM 6300, a 20 kV.

### **IV.2.3 Tratamientos**

Los materiales tamizados se enjuagaron con agua destilada y se secaron a 80°C por 24h; posteriormente, se tomaron cuatro porciones de cada material y cada una fue tratada bajo las siguientes condiciones:

- Tratamiento con cloruro de sodio
- Calentamiento a 900°C
- Tratamiento con óxido de magnesio
- Tratamiento con óxido de magnesio y calentamiento a 700°C.

#### **IV.2.3.1 Tratamiento con cloruro de sodio**

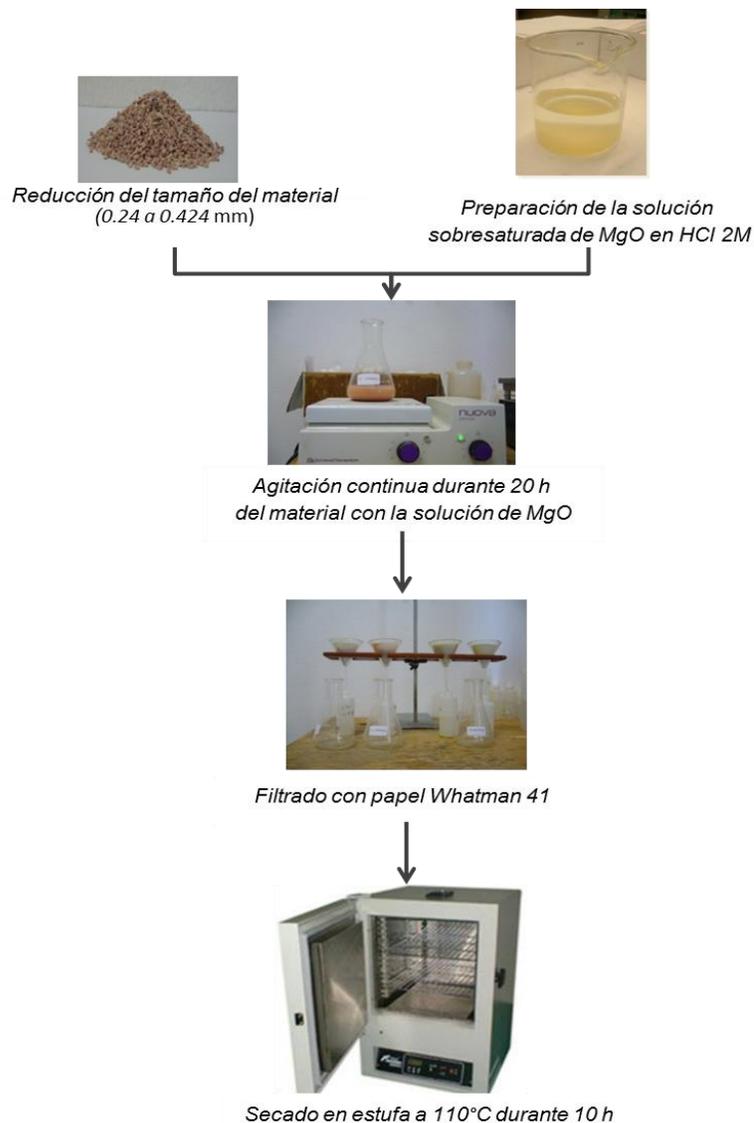
Se pesaron 20 g de cada material, se les adicionó 200 mL de solución de NaCl al 4% y se mantuvo en agitación magnética durante 2h. Posteriormente, la mezcla se filtró para separar el sólido de la solución. Para eliminar los iones cloruro de los materiales, se enjuagaron con agua destilada de manera repetida hasta que los iones cloruro no fueron detectados mediante la prueba con AgNO<sub>3</sub>. Finalmente, los materiales fueron secados a 80°C por 24h.

#### **IV.2.3.2 Calentamiento a 900°C**

Se pesaron 20 g de cada material y se colocaron en una mufla marca Felisa a 900°C durante 1h, los materiales se sacaron de la mufla y colocaron en un desecador hasta alcanzar la temperatura ambiente.

#### **IV.2.3.3 Tratamiento con óxido de magnesio**

Se preparó una solución sobresaturada de óxido de magnesio (MgO) en ácido clorhídrico (HCl) 2 M, se separó el exceso de MgO de la solución para utilizar esta última en el tratamiento del material; se mezclaron 20 g de los materiales con 200 mL de la solución de MgO y se mantuvieron en agitación magnética durante 20h. Posteriormente, se filtraron y secaron a 110°C (Mejía *et al.*, 2009). En la Figura 10 se muestra el tratamiento seguido.



**Figura 10.** Diagrama del tratamiento de los materiales con MgO.

#### **IV.2.3.4 Tratamiento con óxido de magnesio y calentamiento a 700°C.**

Otra muestra de 20 g de material se trató con MgO (Sección V.2.3.3); posteriormente la mezcla se colocó en una mufla marca Felisa a 700°C durante 1h.

#### **IV.2.4 Pruebas en batch para la remoción de arsénico en agua**

Se preparó una solución estándar de As de  $500 \mu\text{g L}^{-1}$  para realizar las pruebas de adsorción en batch, se colocaron 2 g de cada uno de los materiales naturales y tratados en matraces Erlenmeyer de 125 mL, se adicionaron 25 mL de solución de As y se colocaron en el agitador horizontal durante 180 min a 118 rpm (Figura 11); finalmente, se tomaron alícuotas de la disolución cada 30 min durante 3h para ser analizadas por EAA con generación de hidruros.



**Figura 11.** Pruebas en batch de los materiales para la remoción de As.

#### **IV.2.5 Cálculo del porcentaje de retención de arsénico**

Para obtener el porcentaje de As retenido en el material adsorbente se utilizó la Ecuación (13).

$$\% \text{ retención de As} = \frac{C_0 - C_t}{C_0} \times 100 \quad (13)$$

Dónde:

% retención As= porcentaje de As retenido en el adsorbente

$C_0$  = Concentración inicial de As en la solución ( $\mu\text{g L}^{-1}$ )

$C_t$  = Concentración de As en la solución en el tiempo  $t$  ( $\mu\text{g L}^{-1}$ )

### **IV.3 Pruebas en batch del material pétreo seleccionado**

Los estudios de adsorción se llevaron a cabo en matraces Erlenmeyer de 125 mL a una velocidad de 120 rpm y temperatura ambiente (aproximadamente 20°C). Los análisis se realizaron por triplicado y se utilizó una solución de As sin adsorbente, como blanco de cada uno de los experimentos.

#### **IV.3.1 Capacidad de adsorción de arsénico en función del tiempo de contacto**

Para determinar la influencia del tiempo en la adsorción de As, se utilizó una solución de 0.5 mg L<sup>-1</sup> de As con 2 g del material y se ajustó a pH 7.0 con HCl y/o NaOH, un matraz con la solución y el material se retiró de la agitación cada 30 min durante 2.5 h, las soluciones se filtraron utilizando papel filtro Whatman 41 para posteriormente determinar la concentración de As mediante espectrofotometría de absorción atómica con generación de hidruros.

#### **IV.3.2 Isotherma de adsorción**

La isoterma de adsorción de As sobre el material seleccionado se obtuvo utilizando soluciones de As con concentraciones desde 0.1 hasta 20 mg L<sup>-1</sup> con un 1 g del

material a pH 7 con agitación constante durante 24 h, las soluciones se filtraron y analizaron por AA para determinar la concentración de As.

Para la elaboración de la isoterma de adsorción se determinó la capacidad de adsorción del material en el equilibrio de acuerdo a (14) (Weber, 1979).

$$q_e = \frac{(C_0 - C_e) \times V}{W} \quad (14)$$

Donde

$q_e$ = Cantidad de iones As adsorbidos en el material ( $\mu\text{g g}^{-1}$ )

$C_0$ = Concentración inicial de As en la solución ( $\mu\text{g L}^{-1}$ )

$C_e$ = Concentración de As en el equilibrio ( $\mu\text{g L}^{-1}$ )

$V$ = Volumen de la solución de As (L)

$W$ = Peso del adsorbente (g)

### **IV.3.3 Influencia del pH de la solución en la adsorción de arsénico**

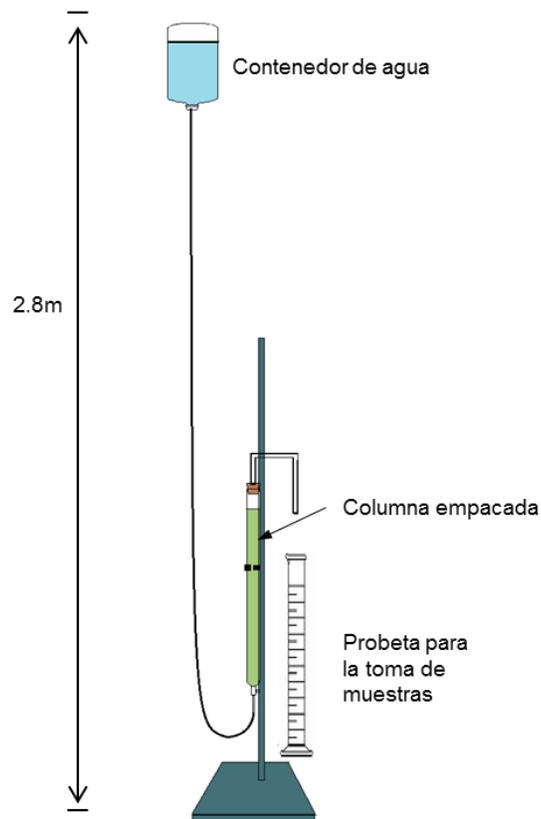
Para evaluar la influencia del pH en la adsorción de As sobre el material, se colocaron soluciones de As de  $0.5 \text{ mg L}^{-1}$  con 1 g de toba, se ajustó el pH de las soluciones de 2 a 9 con HCl o NaOH se mantuvieron en agitación constante durante 24 h, se filtraron y analizaron por EAA con la técnica de generación de hidruros.

#### **IV.4 Pruebas de adsorción en columna**

Para realizar las pruebas de adsorción en columna, se empacó una columna de vidrio de 19 mm de diámetro y 30 cm de altura con 76 g de la toba dacítica de Aguas Blancas tratada con el MgO (Figura 12). Las pruebas se realizaron a flujo ascendente de acuerdo al esquema de la Figura 13. Previo a la realización de las pruebas, la columna se enjuagó con agua destilada, posteriormente las pruebas de adsorción en columna se realizaron con agua del pozo del Muhí con una concentración de As de  $1450 \mu\text{g L}^{-1}$  a un flujo de aproximadamente  $4 \text{ mL min}^{-1}$ . Se colectaron fracciones de 160 mL ( $2 V_{\text{agua}} V_{\text{material}}^{-1}$ ), desechando la fracción impar y analizando la fracción par de manera consecutiva; es decir, cada fracción analizada equivale a haber pasado 320 mL de agua por la columna. Los experimentos se llevaron a cabo a temperatura ambiente, determinando la concentración de As, de acuerdo a la sección V.1.3.



**Figura 12.** Columna empacada con la toba dacítica de Aguas Blancas tratada con MgO.



**Figura 13.** Esquema del montaje para las pruebas de adsorción en columna.

La eficiencia del tratamiento de agua en la columna empacada fue determinada con la Ecuación (15).

$$\%R = \frac{C_{mi} - C_{fe}}{C_{mi}} \times 100 \quad (15)$$

Dónde:

% R = porcentaje de retención de As sobre la toba dacítica tratada con el MgO.

$C_{fe}$  = concentración de la fracción eluída  $\mu\text{g L}^{-1}$

$C_{mi}$  = concentración de la muestra inicial  $\mu\text{g L}^{-1}$

## V. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

### V.1 Caracterización del agua

Los resultados obtenidos en la caracterización del agua de los pozos II, V de la ciudad de Zimapán y de la Localidad de El Muhí se muestran en la Tabla 3.

Tabla 3. Resultados de análisis químicos en las muestras de agua de los pozos II y V de la Cd. de Zimapán y del pozo de la localidad El Muhí

PARÁMETRO	*LÍMITE PERMISIBLE (mg L <sup>-1</sup> )	Pozo II	Pozo V	Pozo El Muhí
Aluminio	0.20	0.06	0.06	0.15
Arsénico	0.025	0.040	0.082	1.450
Bario	0.70	0.09	0.03	0.01
Conductividad	No normado	484	520	485
Cadmio	0.005	0.005	0.010	0.001
Cloruros (como Cl <sup>-</sup> )	250.00	15.08	16.01	4.23
Cobre	2.00	<LOQ	<LOQ	<LOQ
Cromo total	0.05	0.01	0.02	0.01
Dureza total (como CaCO <sub>3</sub> )	500.00	264.32	297.36	150.80
Hierro	0.30	0.25	0.09	1.20
Fluoruros (como F <sup>-</sup> )	1.50	0.70	1.40	N.D
Manganeso	0.15	<LOQ	0.02	0.21
Nitrógeno de Nitratos (NO <sub>3</sub> <sup>2-</sup> )	10.00	1.30	0.10	0.10
Nitrógeno de Nitritos (NO <sub>2</sub> <sup>-</sup> )	1.00	<LOQ	<LOQ	0.001
Nitrógeno amoniacal	0.50	0.14	0.21	0.10
pH (potencial de hidrógeno)	6.5-8.5 **	7.5	7.3	8.0
Plomo	0.01	0.02	0.02	0.01
Sodio	200.00	13.96	9.00	10.00
Sólidos disueltos totales	1000.00	216.00	232.00	237.00
Sulfatos (SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> )	400.00	30.50	62.40	54.84
Sustancias activas al azul de metileno (SAAM)	0.50	<LOQ	<LOQ	<LOQ
Zinc	5.00	0.01	0.01	0.02

\* Límite permisible especificado por la norma NOM-127-SSA1-1994

\*\*En unidades de pH

<LOQ menor al límite de cuantificación

Las concentraciones de metales como Al, Ba, Cu, Cr total, Na, y Zn, se encuentran dentro de los límites establecidos en la normatividad mexicana, lo mismo sucede para los iones Cl<sup>-</sup>, F<sup>-</sup>, SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>, N-NO<sub>2</sub><sup>-</sup>, N-NO<sub>3</sub><sup>-</sup>, N-NH<sub>4</sub><sup>+</sup>, y para parámetros como la

dureza, sólidos disueltos totales, sustancias activas al azul de metileno, pH y conductividad.

Las concentraciones de Pb en los pozos II y V se encuentran por encima del límite permisible ( $0.01 \text{ mg L}^{-1}$ ) de la normatividad mexicana (NOM-127-SSA1-1994). La presencia de este elemento en el agua subterránea de Zimapán se debe a la mineralogía de la zona, que como ya se mencionó, es una zona de explotación de Pb, que se encuentra presente en la galena (PbS), mimetita  $[\text{Pb}_5(\text{AsO}_4)_3\text{Cl}]$  e hidalgoita  $[\text{PbAl}_3(\text{AsO}_4)\text{SO}_4\text{OH}_6]$  (Armienta *et al.*, 1997). El Pb por ser un elemento tóxico representa un riesgo a la salud de quien consume agua que lo contiene.

En cuanto al As, los pozos presentaron concentraciones que variaron de 1.6 a 58 veces los límites permisibles de la norma (NOM-127-SSA1-1994). La concentración elevada de As en estos pozos está relacionada con su localización y profundidad, ya que están ubicados sobre roca caliza, a la que se le asocian minerales arsenopiríticos, la cual se localiza a profundidades superiores a los 120 m (Pérez *et al.*, 2003). Las variaciones en la concentración de As de los pozos respecto a otros estudios se atribuye a los periodos del monitoreo, Rodríguez y colaboradores (2004) sugieren que estas variaciones en la concentración de As están relacionadas a los cambios estacionales, debido a los procesos de oxidación y dilución de los minerales que se encuentran en contacto con el agua. Asimismo, indican que cuando se tuvo un periodo con alta cantidad de lluvia la concentración de As es baja y cuando la precipitación fue baja la concentración de As tiende a ser alta.

Los niveles de concentración de Mn y Fe en el agua del pozo de El Muhí no están dentro de los límites normados, lo que podría estar relacionado con la dilución de los minerales presentes que los contienen.

## **V.2 Caracterización de los materiales pétreos**

### **V.2.1 Composición en elementos traza y óxidos mayoritarios**

La concentración de elementos traza en los materiales pétreos se muestra en la Tabla 4, donde se puede observar que el material de Aguas Blancas presenta la mayor cantidad de Cu, Hg, Ag y Pb, debido a su proximidad con la zona de explotación minera de Ag y Pb en Zimapán. Sin embargo, el material de La Cañada presenta las mayores concentraciones en Cr, Hf, Th, Y, Zn, La, Ce, Sm, Tb, Yb, Lu y de manera especial en Zr con una concentración de  $1194 \text{ mg kg}^{-1}$ , seis veces por encima de los otros materiales.

Tabla 4. Composición en elementos traza de los materiales pétreos.

Elemento	Concentración mg kg <sup>-1</sup>		
	Aguas Blancas	La Cañada	Huichapan
Au *	< 5	< 5	6 ± 0.21
Ag	2.9 ± 0.10	1.9 ± 0.067	0.5 ± 0.018
As	4 ± 0.14	4 ± 0.14	8 ± 0.28
Ba	843 ± 29.50	131 ± 4.58	646 ± 22.61
Be	6 ± 0.21	10 ± 0.35	3 ± 0.105
Bi	< 2	< 2	< 2
Br	< 1	2 ± 0.07	< 1
Cd	< 0.5	0.6 ± 0.021	< 0.5
Co	4 ± 0.14	< 1	< 1
Cr	18 ± 0.63	57 ± 1.99	10 ± 0.35
Cs	7.9 ± 0.27	< 0.5	19.7 ± 0.69
Cu	35 ± 1.22	13 ± 0.45	11 ± 0.39
Hf	4.8 ± 0.17	31.6 ± 1.11	5.2 ± 0.18
Hg	4 ± 0.14	< 1	< 1
Ir*	< 5	< 5	< 5
Mo	7 ± 0.24	< 2	2 ± 0.07
Ni	3 ± 0.10	4 ± 0.14	< 1
Pb	80 ± 2.8	30 ± 1.05	12 ± 0.42
Rb	340 ± 11.90	310 ± 10.85	250 ± 8.75
S **	0.050 ± 0.002	0.005 ± 0.0002	0.007 ± 0.0002
Sb	1.8 ± 0.060	0.4 ± 0.014	0.5 ± 0.018
Sc	8.3 ± 0.29	3.4 ± 0.12	7.5 ± 0.27
Se	< 3	< 3	< 3
Sr	715 ± 25.03	79 ± 2.76	367 ± 12.85
Ta	< 1	3 ± 0.11	< 1
Th	11.0 ± 0.38	37.6 ± 1.32	14.8 ± 0.52
U	13.5 ± 0.470	2.3 ± 0.081	2.4 ± 0.084
V	63 ± 2.20	78 ± 2.73	19 ± 0.67
W	< 3	< 3	< 3
Y	32 ± 1.12	165 ± 5.77	32 ± 1.12
Zn	100 ± 3.50	256 ± 8.96	81 ± 2.84
Zr	203 ± 7.10	1194 ± 41.79	212 ± 7.42
La	51.1 ± 1.79	66.7 ± 2.33	35 ± 1.23
Ce	88 ± 3.08	141 ± 4.93	56 ± 1.96
Nd	37 ± 1.29	88 ± 3.08	35 ± 1.22
Sm	5.5 ± 0.19	20.3 ± 0.71	5.1 ± 0.18
Eu	0.8 ± 0.028	0.9 ± 0.031	1 ± 0.035
Tb	0.7 ± 0.025	3.6 ± 0.130	0.6 ± 0.021
Yb	2.8 ± 0.098	15.4 ± 0.540	2.6 ± 0.091
Lu	0.15 ± 0.005	0.76 ± 0.027	0.13 ± 0.005

NOTA: \*µg kg<sup>-1</sup>, \*\*%

La composición de los materiales en óxidos mayoritarios se muestran en la Tabla 5, estos resultados fueron calculados a partir de los análisis por ICP, la pérdida por ignición (LOI), es la cantidad de volátiles perdidos por la muestra al ser sometida a una temperatura de 100 a 950°C.

El SiO<sub>2</sub> y el Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> se encontraron presentes en mayor porcentaje en los tres materiales pétreos; el material de La Cañada de coloración ligeramente rosada contiene un mayor porcentaje de Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, al que se le atribuye esta característica. Asimismo, presenta un 3.87% de Na<sub>2</sub>O, cantidad considerablemente superior respecto a los materiales de Aguas Blancas y Huichapan con un 0.14 y 0.71%, respectivamente.

**Tabla 5.** Composición de los materiales pétreos en óxidos mayoritarios.

Óxidos mayoritarios	Concentración (% m/m)		
	Aguas Blancas	La Cañada	Huichapan
SiO <sub>2</sub>	69.73 ± 3.16	70.87±3.21	64.97±2.94
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	13.14 ± 0.42	11.48±0.37	12.04±0.38
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (T)	2.84 ± 0.17	3.78±0.23	2.25±0.13
MnO	0.03 ± 0.001	0.04±0.001	0.06±0.002
MgO	0.96 ± 0.06	0.59±0.37	0.95±0.06
CaO	0.27 ± 0.004	1.19±0.017	2.47±0.036
Na <sub>2</sub> O	0.14 ± 0.006	3.87±0.165	0.71±0.030
K <sub>2</sub> O	4.23 ± 0.19	4.45±1.99	3.92±0.18
TiO <sub>2</sub>	0.62 ± 0.020	0.273±0.009	0.2±0.006
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0.19 ± 0.010	0.02±0.001	0.05±0.003
*LOI	6.59 ± 0.27	2.62±0.11	13.11±0.54

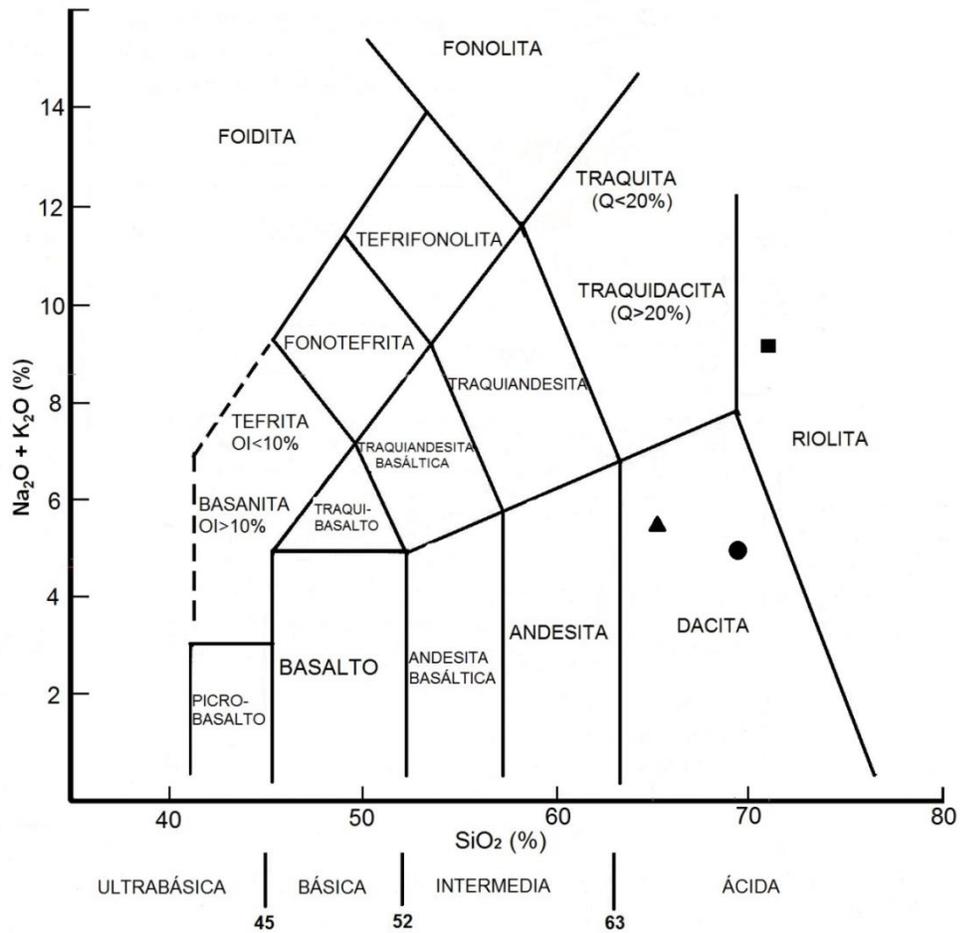
(T) Hierro total

\*LOI = pérdida de peso por ignición de 100 a 950°C

## **V.2.2 Clasificación de los materiales pétreos basado en diagramas**

### **V.2.2.1 Diagrama Álcali-Silice total y $\text{SiO}_2$ & $\text{K}_2\text{O}$**

El contenido de  $\text{Na}_2\text{O}$ ,  $\text{K}_2\text{O}$ ,  $\text{SiO}_2$  en los materiales (Tabla 5) son utilizados para realizar su clasificación mediante el Diagrama Álcali-Silice Total propuesto por Le Maitre (1989), el cual permite definir una roca volcánica en base a la relación entre el contenido de minerales alcalinos ( $\text{Na}_2\text{O}$  y  $\text{K}_2\text{O}$ ) y el contenido de silicatos ( $\text{SiO}_2$ ). De esta forma, en el diagrama de la Figura 14, se observa que los tres materiales corresponden a rocas ácidas debido a su alto contenido  $\text{SiO}_2$ . Siendo clasificadas como tobas dacíticas los materiales de Huichapan y Aguas Blancas y el material de La Cañada con un contenido mayor en los tres óxidos como una toba riolítica.

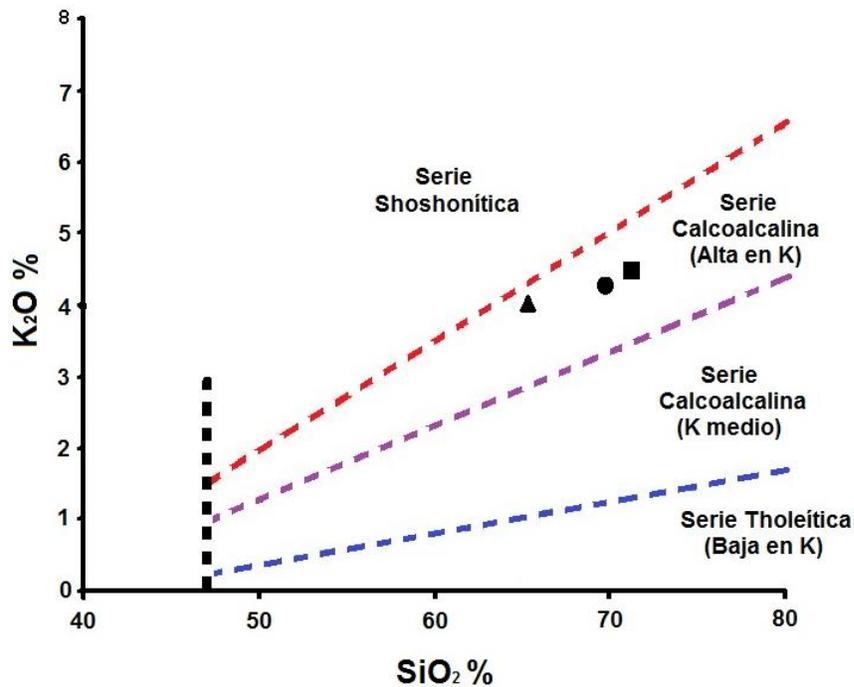


**Figura 14.** Clasificación de los materiales de acuerdo a su contenido en SiO<sub>2</sub>, Na<sub>2</sub>O, y K<sub>2</sub>O.  
 ● Aguas Blancas, ■ La Cañada, ▲ Huichapan.

El término toba se aplica al tipo de roca blanda, porosa y ligera, fácil de pulverizar, y de tipo volcánico, es una masa compactada o cementada de cenizas finas o polvos volcánicos con otras partículas volcánicas pequeñas (Tejada, 1994). Cuando la toba es dacítica contiene entre el 63 y 71% en peso de SiO<sub>2</sub> y se encuentra como miembro de la serie calco-alcalina típicamente desarrolladas como productos eruptivos en el lado continental de las zonas de subducción entre placas oceánicas y

continentales (Oxford University, 2004), cuando es riolítica es una roca de grano fino densa y está formada esencialmente por feldespato alcalino y cuarzo, pero gran parte de la sílice puede presentarse como tridimita o cristobalita (Klein & Hurlbut, 2003).

Asimismo, otra clasificación de los materiales se realizó utilizando el Diagrama de Le Maitre  $\text{SiO}_2$  &  $\text{K}_2\text{O}$  (LeMaitre *et al.*, 1989). Para realizar esta clasificación se utilizan únicamente los valores obtenidos en la cuantificación química de  $\text{SiO}_2$  y  $\text{K}_2\text{O}$ . De acuerdo a esto, los tres materiales quedan clasificados dentro de la serie calcoalcalina alta en potasio (Figura 15).



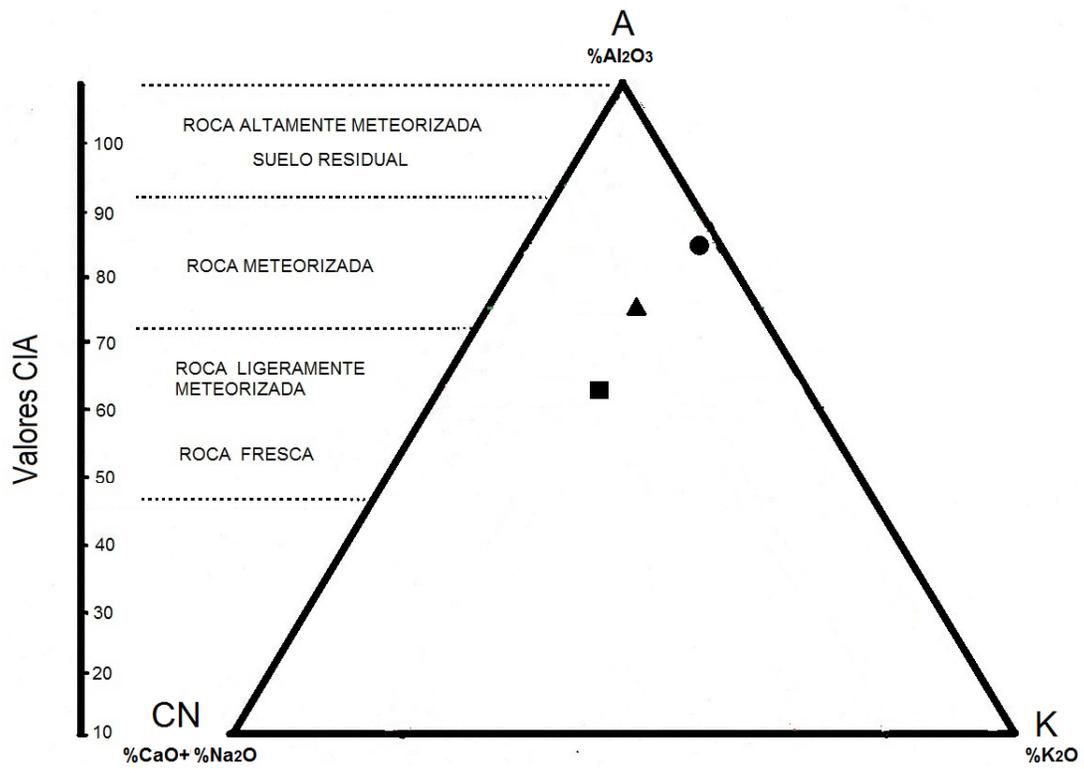
**Figura 15.** Clasificación de los materiales pétreos de acuerdo a su contenido de  $\text{SiO}_2$  y  $\text{K}_2\text{O}$ .  
● Aguas Blancas, ■ La Cañada, ▲ Huichapan.

**V.2.2.2 Determinación del índice de meteorización**

La degradación de feldespatos y la formación de arcilla son los procesos dominantes durante la meteorización química en la parte alta de la corteza, siendo calcio, sodio y potasio generalmente removidos de los feldespatos, incrementando la proporción de alúmina y álcalis en los productos de la meteorización (Aristizábal, Roser & Yok, 2009).

El índice determinado a partir de la composición en óxidos de Al, Ca, Na y K, se utiliza frecuentemente para determinar su grado de meteorización.

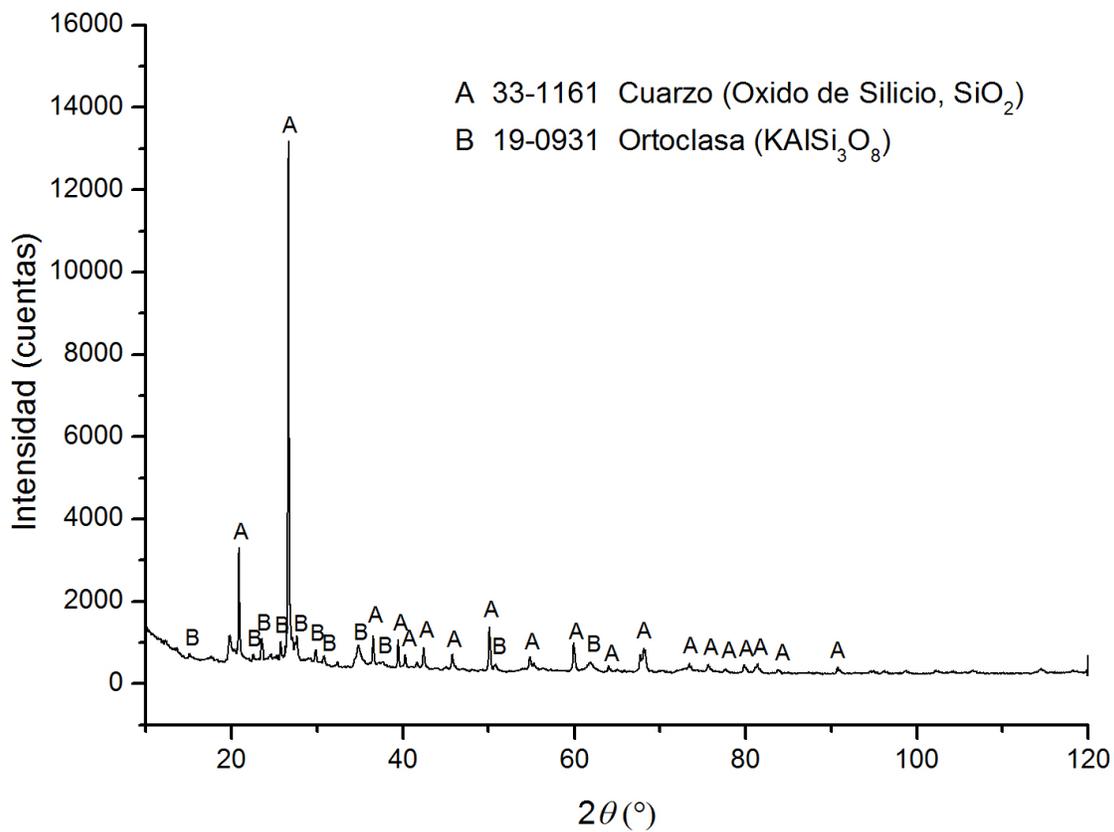
Para el uso del diagrama A-CN-K (Figura 16) propuesto por Nesbitt y Young (1982) se utilizan los contenidos de  $Al_2O_3$ , CaO,  $Na_2O$  y  $K_2O$  en los materiales pétreos; de acuerdo a esta clasificación, el material de Aguas Blancas es el que presenta una mayor meteorización respecto a los otros dos, debido a su alto contenido en  $Al_2O_3$ . Su cercanía con el eje A-K indica una mayor proporción de feldespatos potásicos que de plagioclasas. El material de Huichapan, aunque resulta una roca meteorizada, no presenta el mismo grado de meteorización que el de Aguas Blancas; el material de La Cañada es el de menor meteorización y queda clasificado como roca ligeramente meteorizada.



**Figura 16.** Diagrama de Índice de Alteración Química (CIA) de los materiales pétreos.  
● Aguas Blancas, ■ La Cañada, ▲ Huichapan.

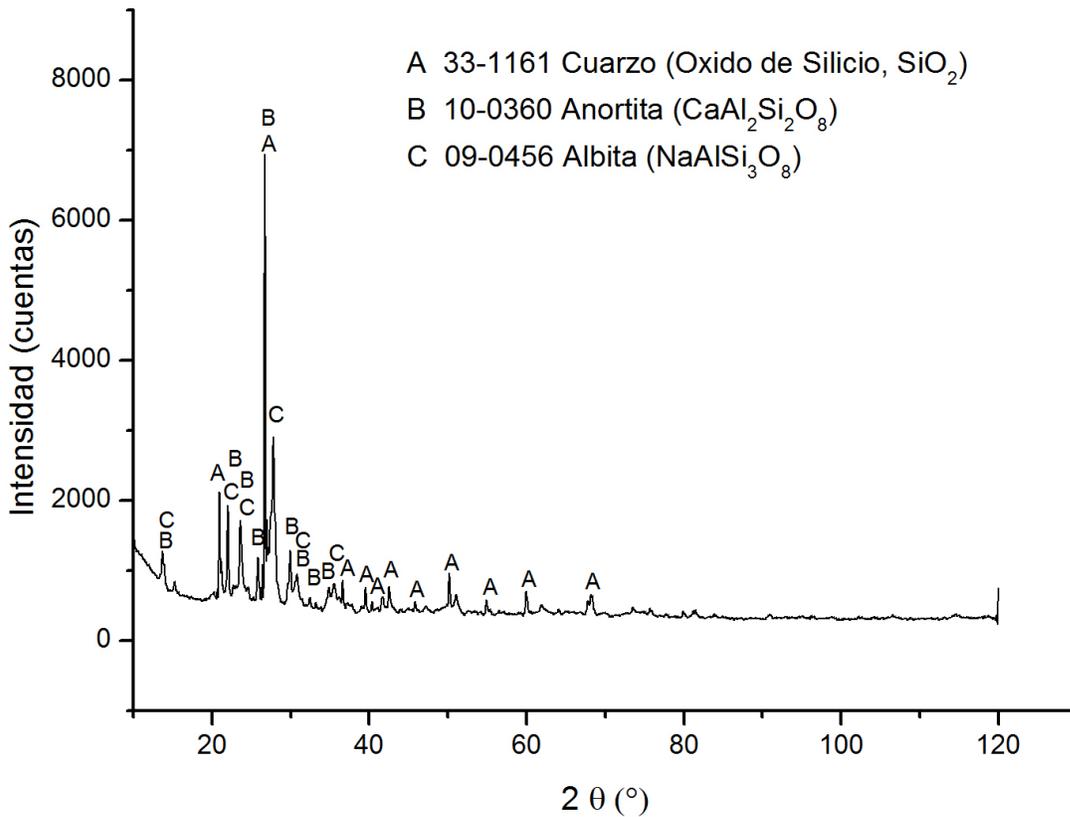
### V.2.3 Principales fases cristalinas de los materiales pétreos

Como se muestra en la Figura 17, la fase más abundante en el material de Aguas Blancas es el cuarzo ( $\text{SiO}_2$ ) lo que coincide con el análisis químico de la Tabla 5. La otra fase determinada es la ortoclasa ( $\text{KAlSi}_3\text{O}_8$ ), un feldespato de potasio perteneciente al grupo de los tectosilicatos el cual posee una distribución Al-Si parcialmente ordenada (Klein & Hurlbut, 2003).



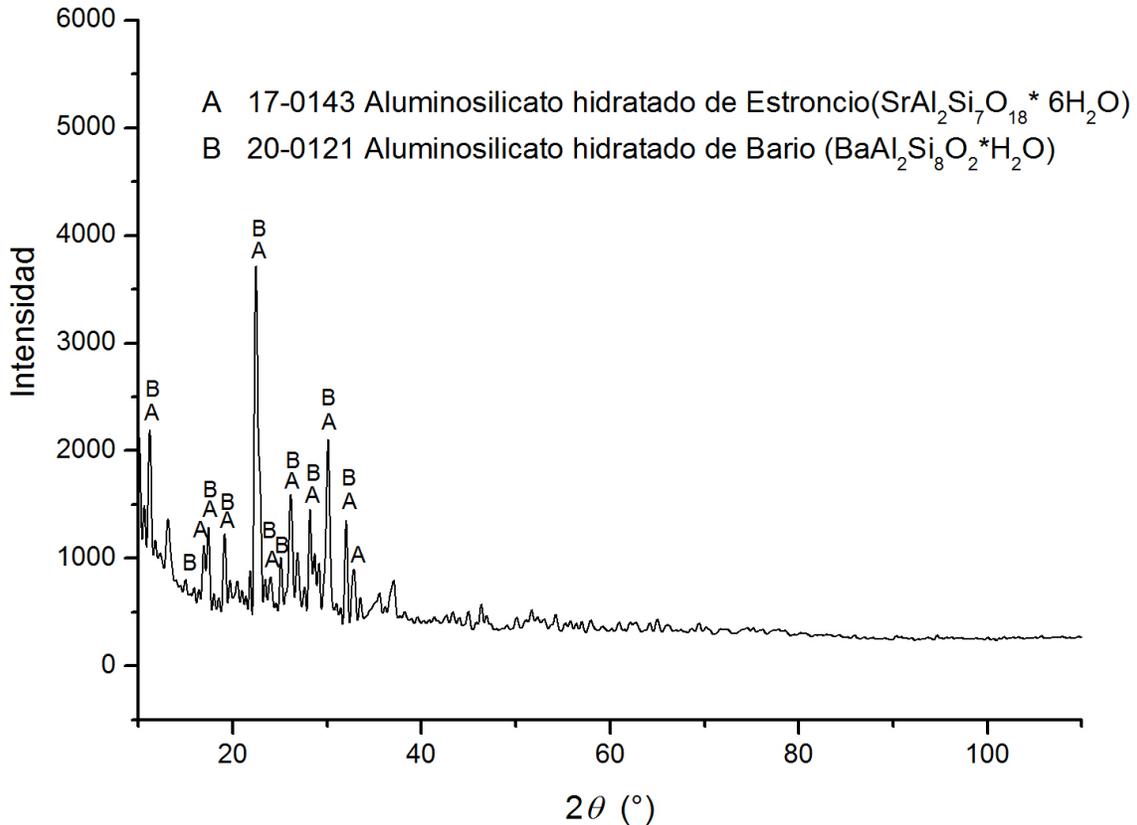
**Figura 17.** Difractograma de rayos X del material pétreo de Aguas Blancas, obtenida en un Difractómetro de Rayos X marca INEL, modelo Equinox 2000, a 35 kV y 25mA.

El difractograma del material de La Cañada (Figura 18) indica que la fase cristalina más abundante es el cuarzo, otras fases que se encuentran presentes son anortita ( $\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$ ) y albita ( $\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$ ) pertenecientes al grupo de los feldespatos plagioclasas (Klein & Hurlbut, 2003). La presencia de albita, coincide con la alta concentración de  $\text{Na}_2\text{O}$  en el material.



**Figura 18.** Difractograma de rayos X del material pétreo de La Cañada obtenida en un Difractómetro de Rayos X marca INEL, modelo Equinox 2000, a 35 kV y 25mA.

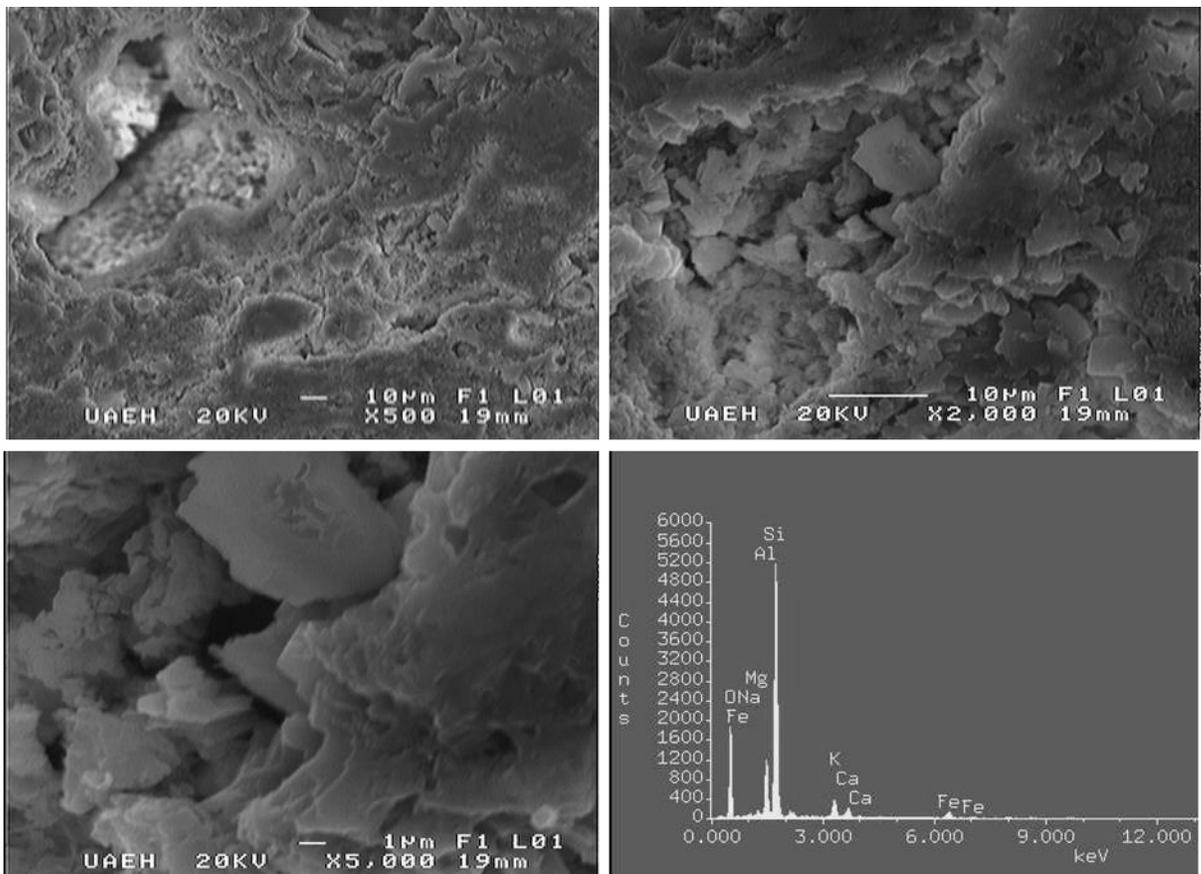
A diferencia de los materiales de La Cañada y de Aguas Blancas, el material de Huichapan (Figura 19) tiene como fases principales dos aluminosilicatos hidratados, uno de bario y otro de estroncio, lo que coincide con los resultados de la Tabla 4, en donde se observan concentraciones importantes de ambos elementos.



**Figura 19.** Difractograma de rayos X del material pétreo de Huichapan obtenida en un Difractómetro de Rayos X marca INEL, modelo Equinox 2000, a 35 kV y 25mA.

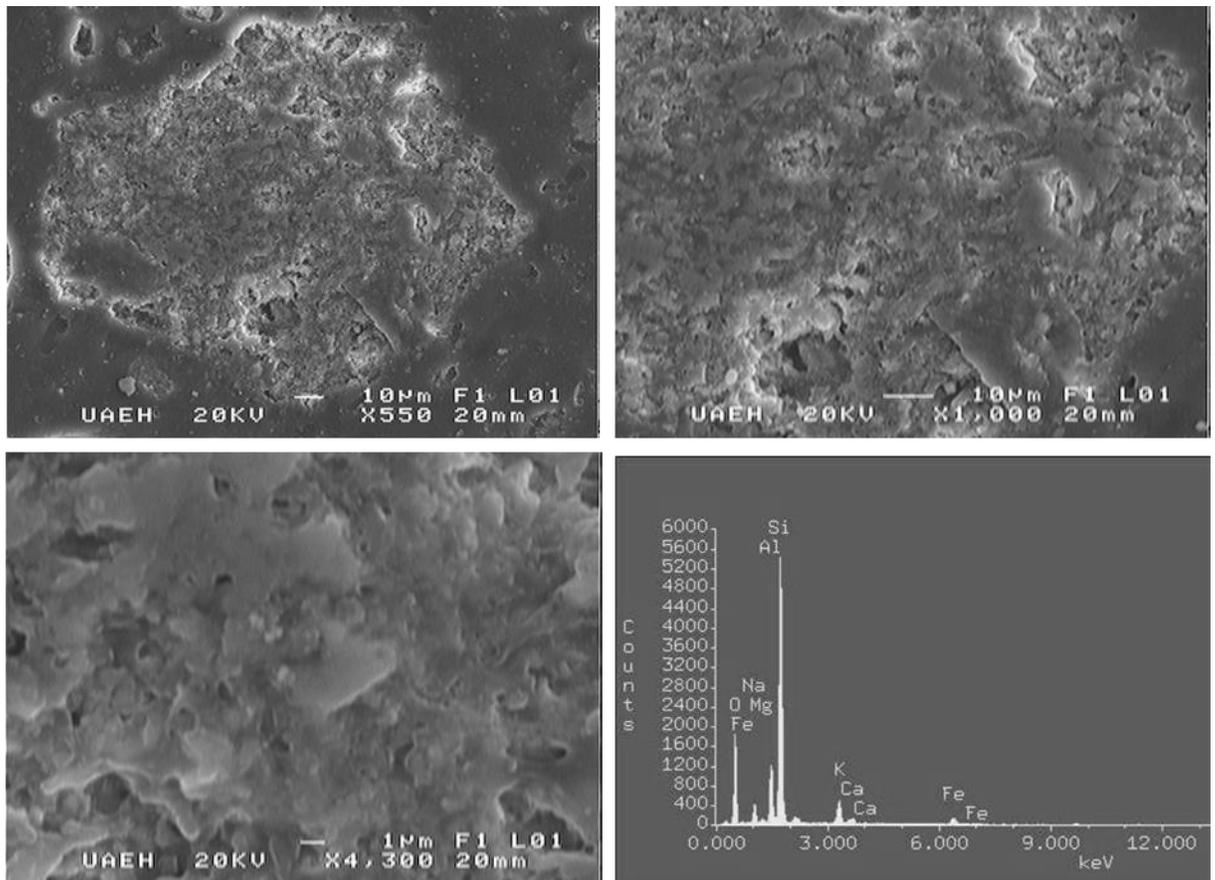
#### V.2.4 Caracterización por Microscopia Electrónica de Barrido (MEB)

Las microfotografías obtenidas con el microscopio electrónico de barrido del material natural de Huichapan se presentan en la Figura 20. En estas imágenes se observa la presencia de cristales de estructura redondeada de diferentes tamaños y morfologías; además de observarse cierto grado de porosidad. En el espectro EDS se corrobora la presencia mayoritaria de Al y Si, que coincide con el difractograma de rayos X y el análisis de óxidos mayoritarios.



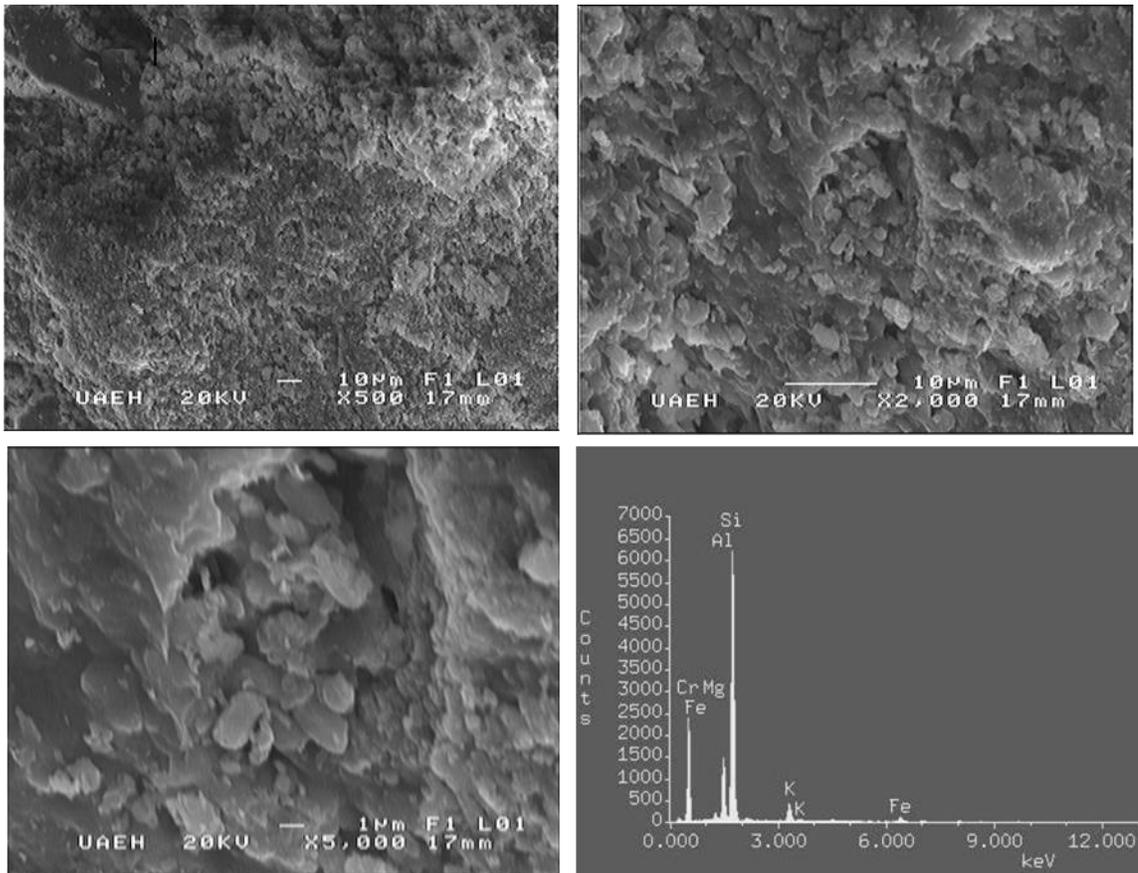
**Figura 20.** Fotomicrografías y espectro EDS para el material de Huichapan, obtenidas con MEB marca Jeol, Mod. JSM 6300 a 20 kV

Las fotomicrográficas del material de La Cañada, se muestran en la Figura 21. Aunque al igual que el material de Huichapan, presenta cristales con bordes redondeados de diferentes morfologías y tamaños, este material es más compacto que el anterior, ya que presenta menor porosidad. En el espectro EDS se observa nuevamente la preponderancia del Si y el Al, los cuales se encuentran presentes en forma de cuarzo y aluminosilicatos tal como la anortita y la albita.



**Figura 21.** Fotomicrográficas y espectro EDS para el material de La Cañada obtenidas con MEB marca Jeol, Mod. JSM 6300 a 20 kV

La Figura 22 muestra las microfotografías obtenidas para el material de Aguas Blancas y su respectivo EDS, se observa una estructura de hojuelas compacta con tamaño de poros pequeños; el espectro EDS muestra al Si y Al como elementos mayoritarios.



**Figura 22.** Fotomicrografías y espectro EDS para el material de Aguas Blancas obtenidas con MEB marca Jeol, Mod. JSM 6300 a 20 kV

### V.3 Selección del material para la adsorción de As

Las pruebas en batch utilizando los materiales pétreos naturales muestran que tanto el material de Huichapan como el de La Cañada tienen una retención del As muy similar y superior a la retención obtenida por el material de Aguas Blancas (

Figura 23); sin embargo, este valor es inferior al 10%. También se observa que los materiales alcanzan el equilibrio en los primeros 30 min de estar contacto con la solución de As, ya que no existen variaciones considerables en la retención durante el intervalo de tiempo de la prueba. A diferencia de los materiales de La Cañada y de Huichapan, el material de Aguas Blancas retiene menos del 5% del As presente en la solución. Debido a la poca retención de As que presentan los materiales en su forma natural, se realizaron los diferentes tratamientos para mejorar la retención.

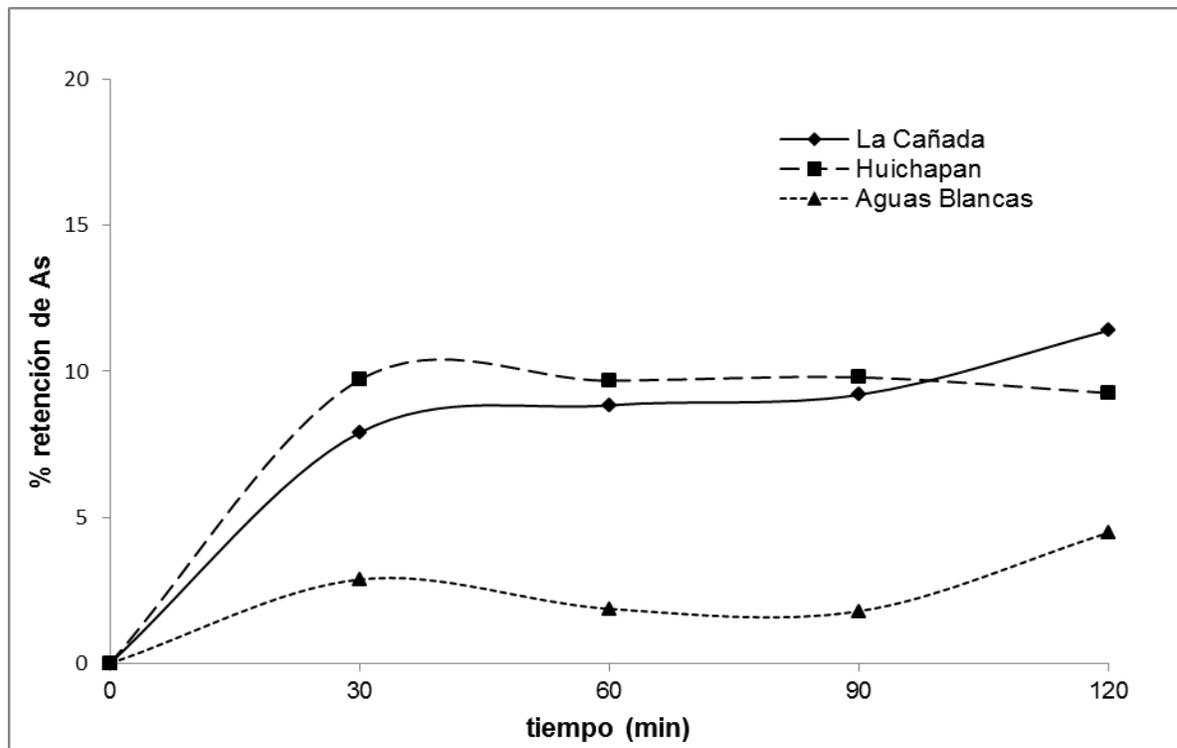
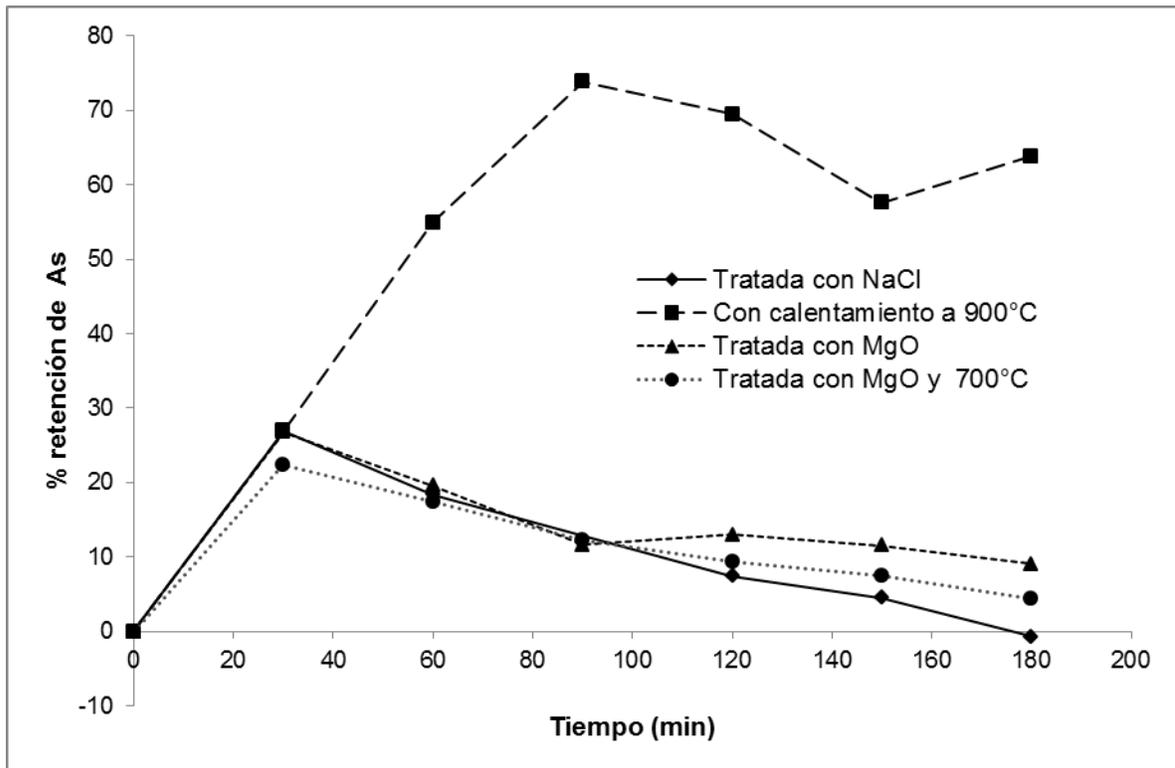


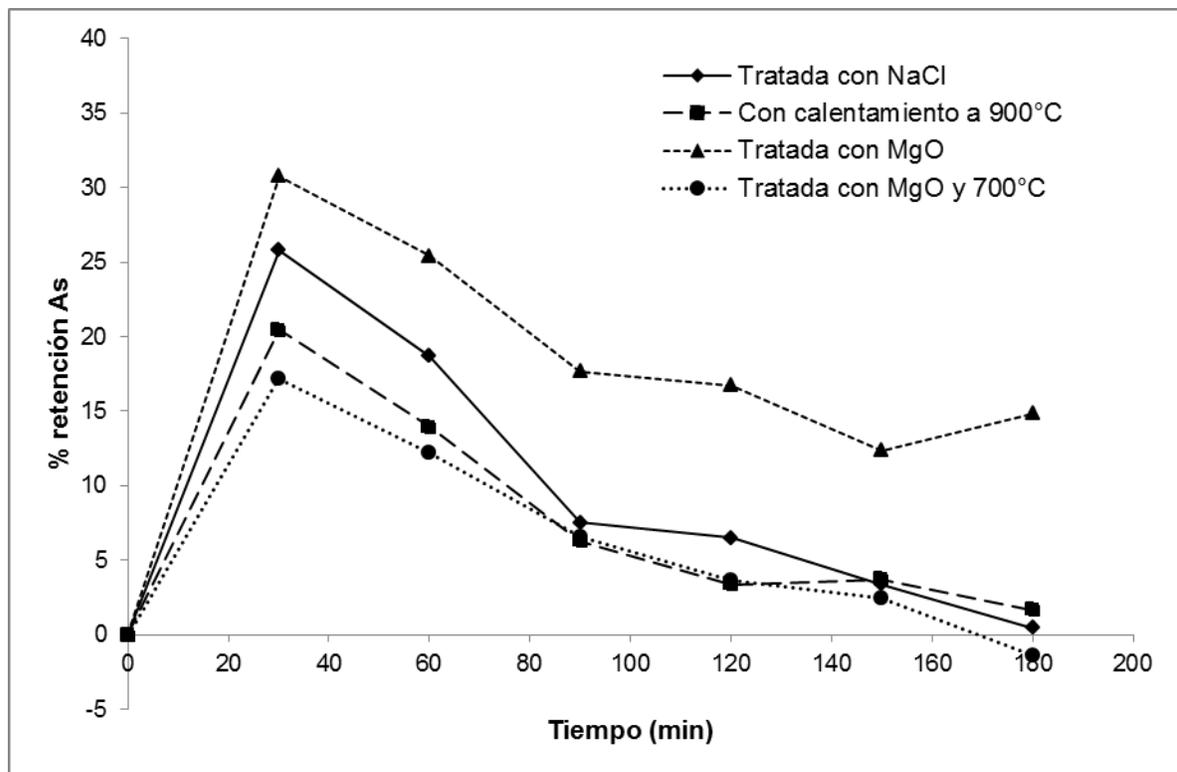
Figura 23. Retención de As en los materiales pétreos naturales. Condiciones de trabajo: 0.5 mg·L<sup>-1</sup> de As, 2.0 g de material, pH 7 y 20 °C de temperatura.

En la Figura 24, se muestran los resultados de retención de As obtenidos para la toba riolítica de La Cañada. Se observa que no existe una variación considerable en el porcentaje de retención cuando fue tratada con NaCl, MgO y MgO con calentamiento a 700°C. Sin embargo, cuando este material es tratado únicamente con calentamiento a 900°C se obtiene un incremento en la retención superior al 60%, por lo que se infiere, que el calentamiento a 900°C logra modificar la estructura natural del material.



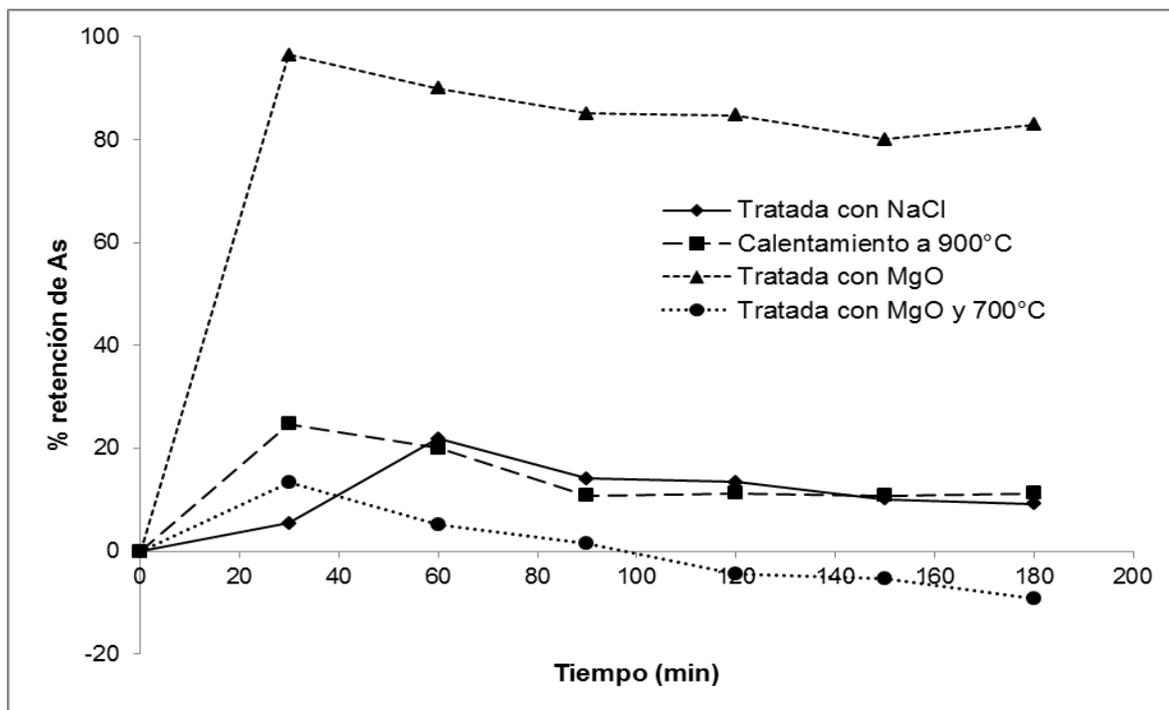
**Figura 24.** Retención de As en la toba riolítica de La Cañada tratada bajo diferentes condiciones fisicoquímicas. Condiciones de trabajo: 0.5 mg·L<sup>-1</sup> de As, 2.0 g de material, pH 7 y 20 °C de temperatura.

Para la toba dacítica de Huichapan, se presentan los resultados de las pruebas en la Figura 25. A diferencia del material La Cañada, ésta no presenta cambios considerables en la retención de As con los diferentes tratamientos; cuando el material es tratado con MgO se obtiene la mayor retención, aproximadamente del 30% a los 30 min, sin embargo, el valor alcanza el equilibrio a los 90 min con un porcentaje de retención promedio del 15%. Aunque el MgO incrementa la retención de As en el material, esto no es suficiente para considerarse un buen adsorbente en la eliminación del contaminante.



**Figura 25.** Retención de As en la toba dacítica de Huichapan tratada bajo diferentes condiciones fisicoquímicas. Condiciones de trabajo: 0.5 mg·L<sup>-1</sup> de As, 2.0 g de material, pH 7 y 20 °C de temperatura.

Finalmente, en el material de Aguas Blancas ( Figura 26) se observa una diferencia considerable en la retención que presentó el material tratado con MgO y la obtenida en el material con los demás tratamientos. Este tratamiento presenta una retención superior al 90% en los primeros 30 min, alcanzando el equilibrio con un porcentaje de retención del 85% en promedio, estos resultados pueden deberse a que la estructura cristalina propia del material permite que exista una buena incorporación del MgO sobre la misma, contribuyendo con esto a la retención del As. Sin embargo, cuando el material es tratado con MgO y calentado a 700°C se obtiene una retención de As máxima del 10% y este valor disminuye incluso a valores negativos, por lo que se infiere que el material lixivia el As que se encuentra presente de manera natural en su estructura. Asimismo, se puede concluir que la calcinación de la toba dacítica posterior a su tratamiento con MgO inactiva los sitios donde puede llevarse a cabo la adsorción del As.



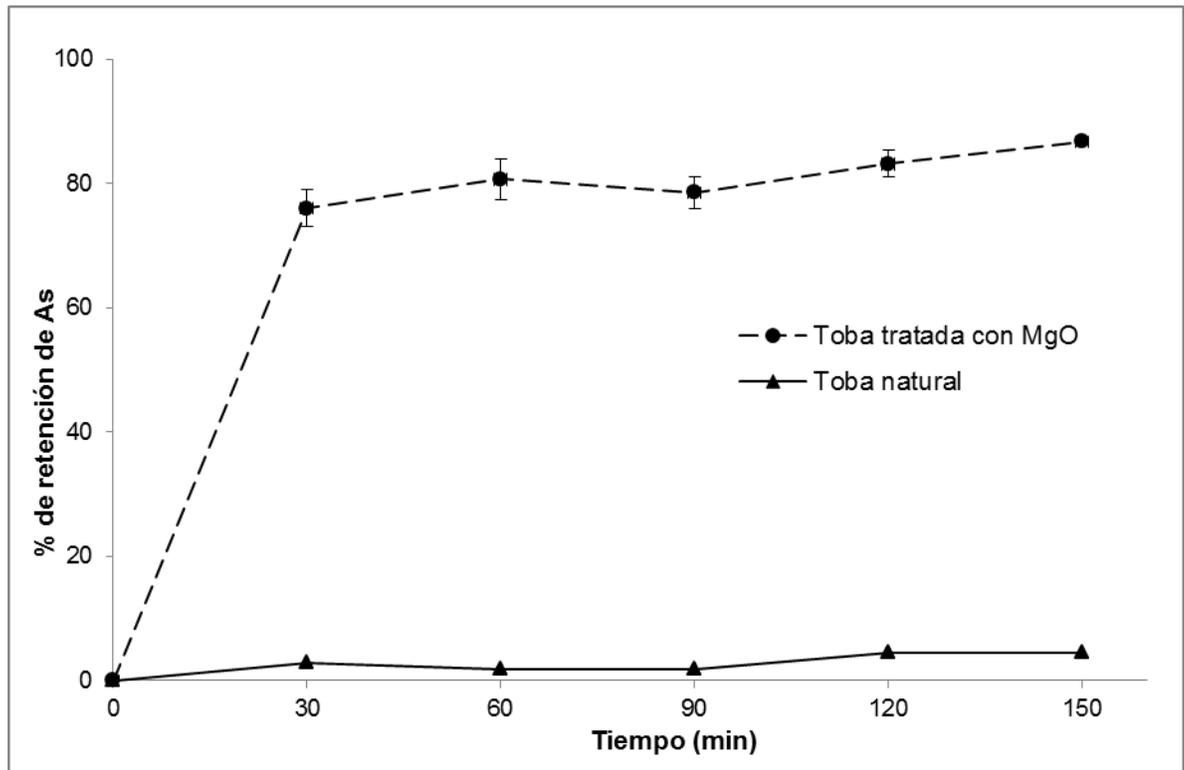
**Figura 26.** Retención de As en la toba dacítica de Aguas Blancas tratada bajo diferentes condiciones fisicoquímicas. Condiciones de trabajo:  $0.5 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$  de As, 2.0 g de material, pH 7 y  $20^\circ\text{C}$  de temperatura.

De acuerdo a los resultados obtenidos en estas pruebas, el material pétreo con la mayor capacidad en la disminución del contenido de As en medio acuoso es la toba dacítica de Aguas Blancas tratada con MgO, con un porcentaje de retención del 85%. Este material es seleccionado para realizar las pruebas de adsorción de As.

#### V.4 Pruebas en batch de para la adsorción de arsénico sobre toba dacítica de Aguas Blancas en Zimapán, Hidalgo

##### V.4.1 Influencia del tiempo de contacto en la adsorción de arsénico

El efecto del tiempo de contacto en la adsorción de As sobre la toba natural y tratada con MgO se muestra en la Figura 27; se observa que en la toba natural se alcanza un porcentaje máximo de retención de As menor al 5% mientras que la tratada con MgO incrementa el porcentaje de retención hasta un 76% aproximadamente durante los primeros 30 min y alcanza un 90% de retención a las 2.5 h de contacto.



**Figura 27.** Efecto del tiempo de contacto en la retención de As sobre toba natural y tratada con MgO. Condiciones de trabajo:  $0.5 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$  de As, 2.0 g de toba, pH 7 y  $20 \text{ }^\circ\text{C}$  de temperatura.

La remoción inicial de As es rápida por el gran número de sitios donde se puede llevar a cabo la adsorción; inicialmente, la superficie del material se encuentra vacía, la probabilidad de que los iones presentes en el medio se adsorban es grande y consecuentemente la adsorción procede con una alta velocidad (Chutia *et al.*, 2009). Con el tiempo, los sitios activos disminuyen gradualmente por lo cual, el proceso de adsorción llega a ser lento. Asimismo, la incorporación de MgO en la toba modifica su estructura cristalina e incrementa los espacios intracristalinos, mejorando de manera significativa la retención de As. Estos resultados son similares a los que obtuvieron Mejía y colaboradores (2009) al incorporar MgO en chabazita.

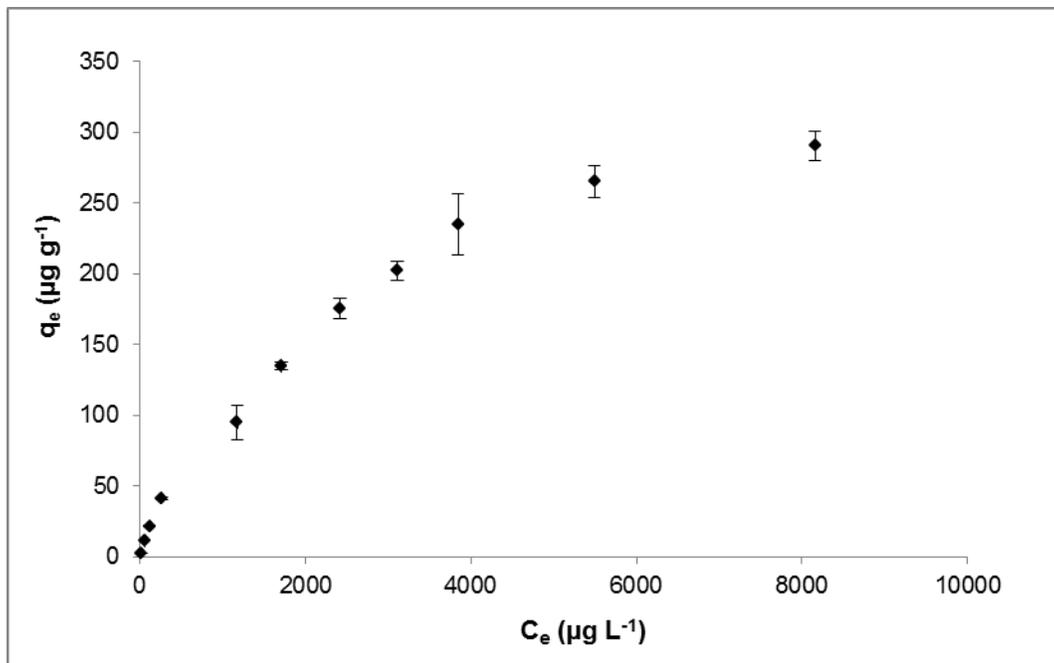
#### **V.4.2 Isoterma de adsorción de arsénico sobre la toba dacítica**

Los resultados de adsorción de As sobre la toba tratada en función de la concentración al equilibrio en un intervalo de concentración inicial de 100 a 20000  $\mu\text{g L}^{-1}$  se presentan en la Tabla 6. Estos resultados indican que a mayor concentración inicial, la concentración al equilibrio aumenta, al igual que el contenido de As en la toba (Figura 28).

**Tabla 6.** Capacidad de adsorción de As sobre la toba dacítica tratada con MgO ( $q_e$ ) y su % de retención.

$C_o$ $\mu\text{g L}^{-1}$	$C_e$ $\mu\text{g L}^{-1}$	$q_e$ $\mu\text{g g}^{-1}$	% retención de As
100	12.85	2.15	87.15
500	52.94	11.18	89.41
1000	117.10	21.77	88.29
2000	263.40	41.51	86.83
5000	1175.74	95.04	76.49
7000	1707.72	134.73	75.60
10000	2415.68	175.40	75.84
12000	3110.59	202.22	74.08
14000	3845.40	234.63	72.53
18000	5494.23	265.18	69.48
20000	8160.93	290.46	59.20

$C_o$  concentración inicial,  $C_e$  concentración en el equilibrio,  $q_e$  capacidad de adsorción en el equilibrio.

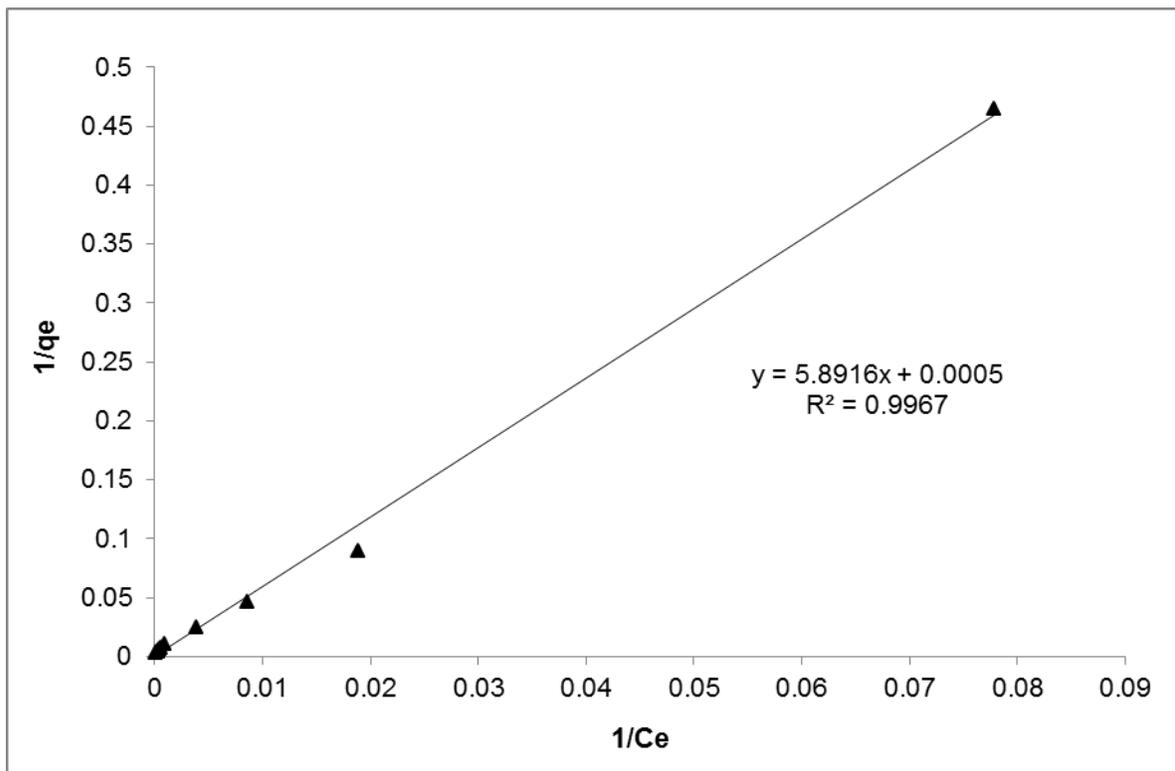


**Figura 28.** Adsorción de As sobre la toba dacítica de Aguas Blancas tratada con MgO. Condiciones: 1 g de toba, intervalo de concentraciones iniciales de As de 100 a 20000  $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ , 24 h de contacto, 120 rpm, pH= 7 y 20 °C.

**V.4.2.1 Modelo de Langmuir y Freundlich**

En la Figura 29 se muestran los datos experimentales ajustados al modelo de Langmuir. El valor de la correlación ( $R^2=0.9967$ ) para el sistema en estudio indica que el modelo de Langmuir puede describir el proceso de adsorción que se lleva a cabo. Este modelo ha sido utilizado con anterioridad para describir la adsorción del As sobre diferentes adsorbentes sólidos (Chutia *et al.*, 2009; Mamindy-Pajany *et al.*, 2011; Li *et al.*, 2012).

El valor obtenido para la capacidad máxima de adsorción  $Q_m$  es de  $1897.1 \mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ , y para  $b$  de  $8.944 \times 10^{-5} (\text{L}\cdot\mu\text{g}^{-1})$ , los cuales se proporcionan en la Tabla 8.



**Figura 29.** Modelo lineal de Langmuir para la adsorción de As en la toba dacítica de Aguas Blancas tratada con MgO.

Asimismo, el modelo de Langmuir proporciona información en términos del parámetro de equilibrio adimensional  $R_L$  que permite determinar si el proceso de adsorción de As sobre la toba dacítica es favorable (Ramesh *et al.*, 2007). La ecuación para el cálculo del  $R_L$  viene dada por la ecuación (16).

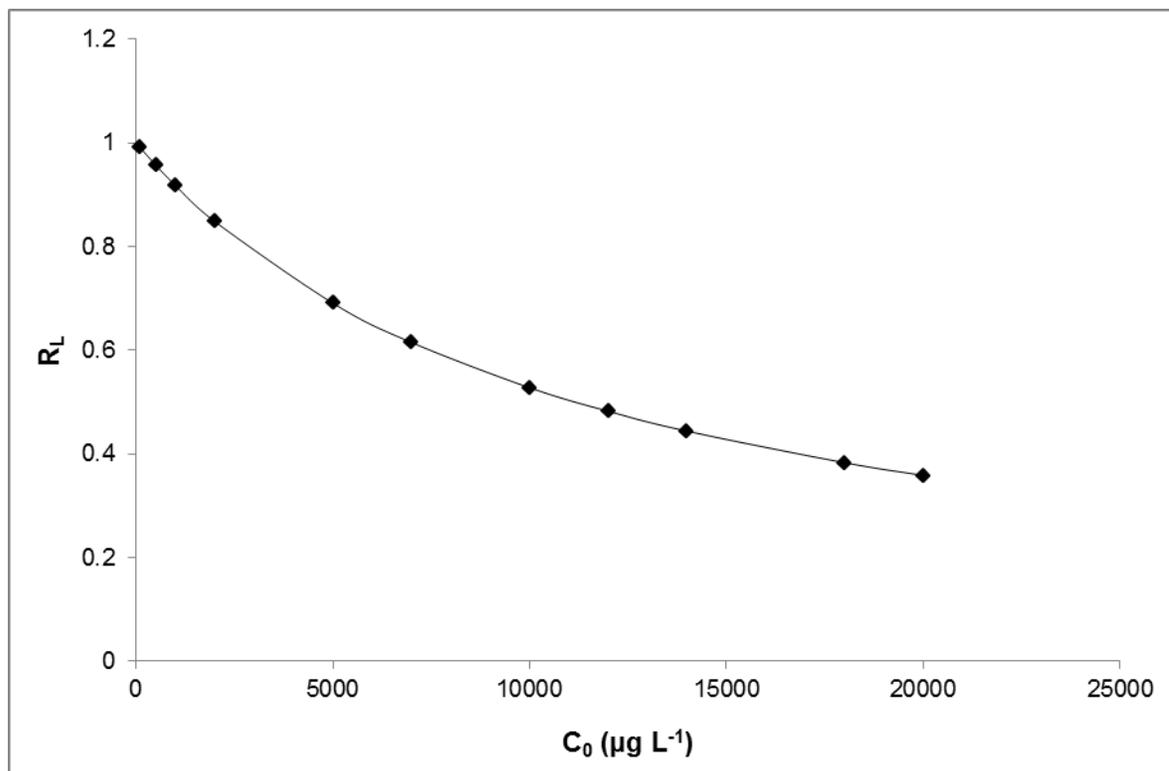
$$R_L = \frac{1}{1 + bC_0} \quad (16)$$

Donde  $b$  ( $L \cdot \mu g^{-1}$ ) es la constante de Langmuir y  $C_0$  ( $\mu g L^{-1}$ ) es la concentración inicial de As (Rubinos, 2008). El parámetro  $R_L$  expresa la forma de la isoterma de adsorción de acuerdo a la Tabla 7.

**Tabla 7.** Tipo de isoterma en función de parámetro de equilibrio adimensional  $R_L$

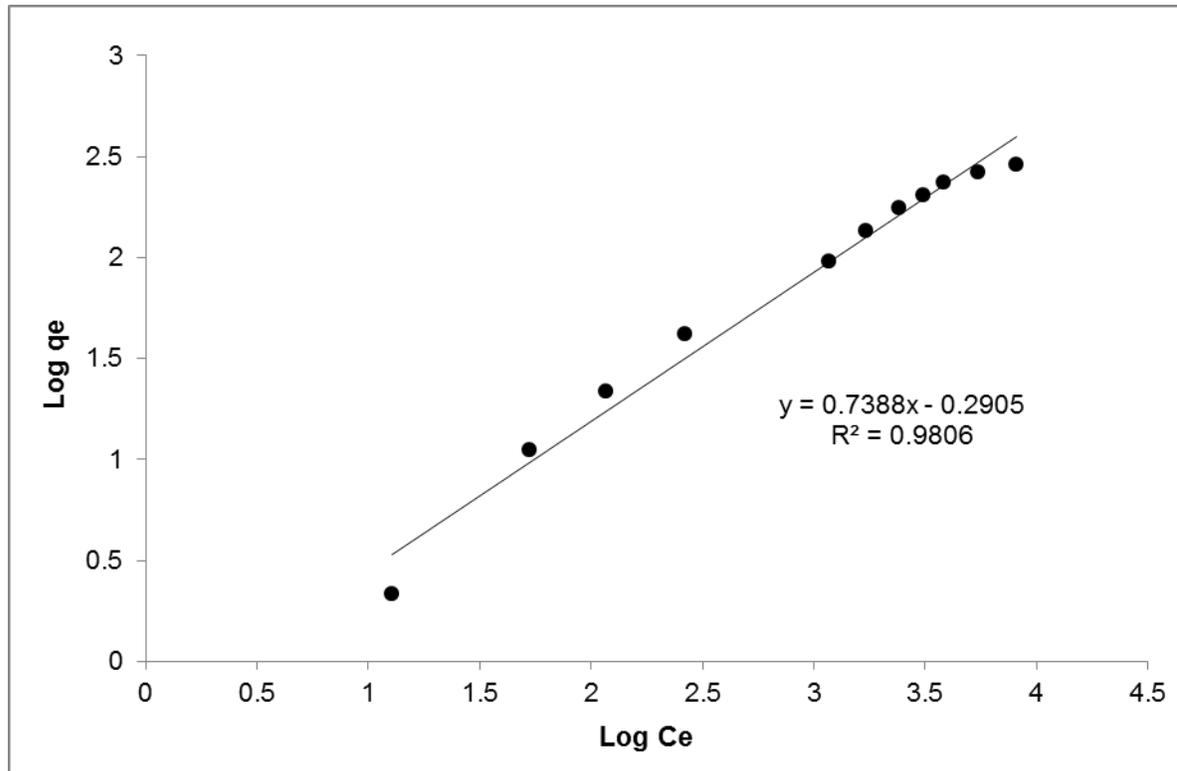
Valor de $R_L$	Tipo de isoterma
$R_L > 1$	Desfavorable
$R_L = 1$	Lineal
$0 < R_L < 1$	Favorable
$R_L = 0$	Irreversible

El valor de  $R_L$  para la toba dacítica, se encuentra entre 0 y 1 en todo el intervalo de concentraciones iniciales, lo que indica un proceso de adsorción favorable. En la Figura 30 se presentan los valores de  $R_L$ , observándose que la adsorción es aún más favorable a concentraciones de As más altas.



**Figura 30.** Parámetro de equilibrio adimensional  $R_L$  en función de la concentración inicial de As.

Los valores de las constantes de Freundlich se obtienen al graficar  $\log q_e$  vs  $\log C_e$ . Obteniéndose para  $n$  y  $K_F$  los valores de 1.3535 y  $0.51 \mu\text{g g}^{-1}$  con una correlación lineal  $R^2$  0.9806 (Figura 31. De acuerdo a Ramesh y colaboradores (2007), un valor de  $n$  comprendido entre 1 y 10 representa una adsorción favorable.



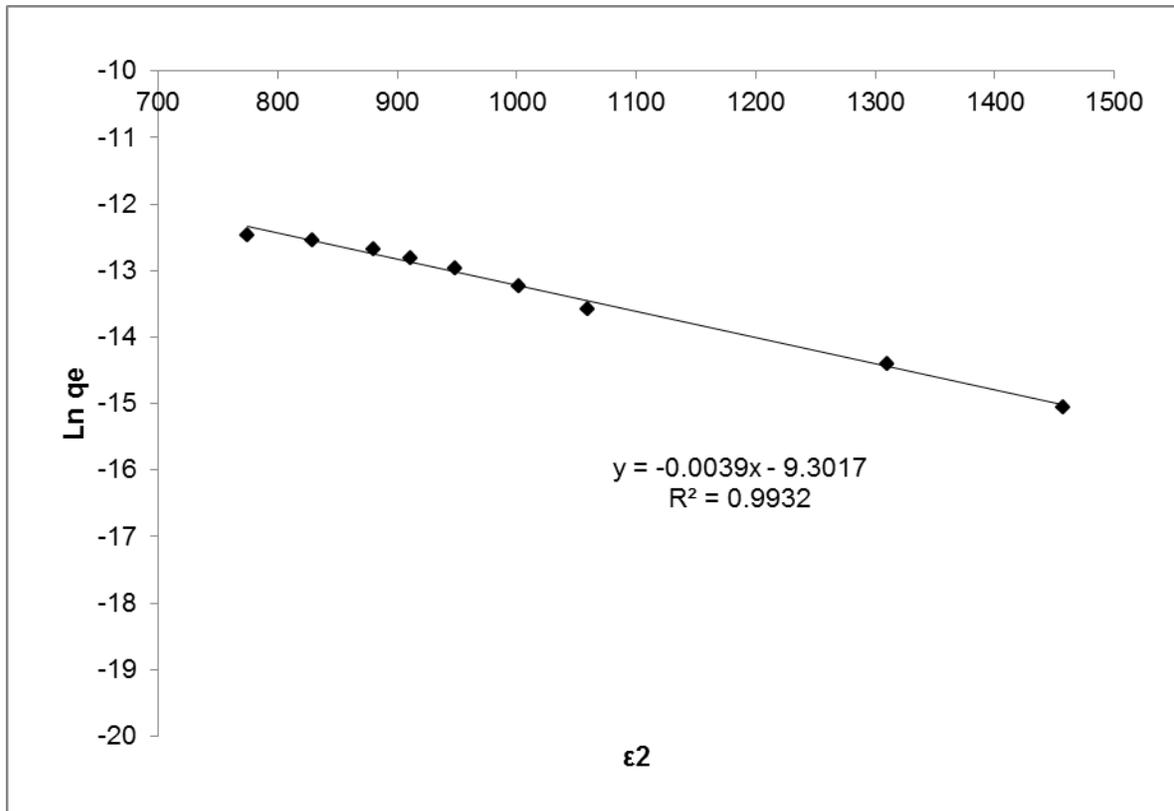
**Figura 31.** Modelo lineal de Freundlich para la adsorción de As en la toba dacítica de Aguas Blancas tratada con MgO.

Si bien se obtienen correlaciones elevadas tanto para el modelo de Langmuir como para el de Freundlich, los datos experimentales se ajustan mejor al modelo de Langmuir. Sin embargo, los parámetros obtenidos con ambos modelos indican que la adsorción del As sobre la toba dacítica de Aguas Blancas tratada con MgO es favorable.

#### **V.4.2.2 Modelo de Dubinin-Kaganer-Radushkevich (DKR)**

La Figura 32 muestra los datos experimentales ajustados al modelo de Dubinin-Kaganer-Radushkevich (DKR), donde se obtiene una correlación lineal de 0.993 y un valor para el coeficiente de actividad  $\beta$  de  $0.0039 \text{ mol}^2 \cdot \text{J}^{-2}$ . El valor de  $\beta$  es utilizado

para evaluar la naturaleza de interacción en el proceso de adsorción entre el As y los sitios de enlace de la toba dacítica, calculando la energía de adsorción  $E$  mediante la ecuación (7).



**Figura 32.** Modelo lineal de Dubinin-Kaganer-Radushkevich (DKR) para la adsorción de As en la toba dacítica de Aguas Blancas tratada con MgO.

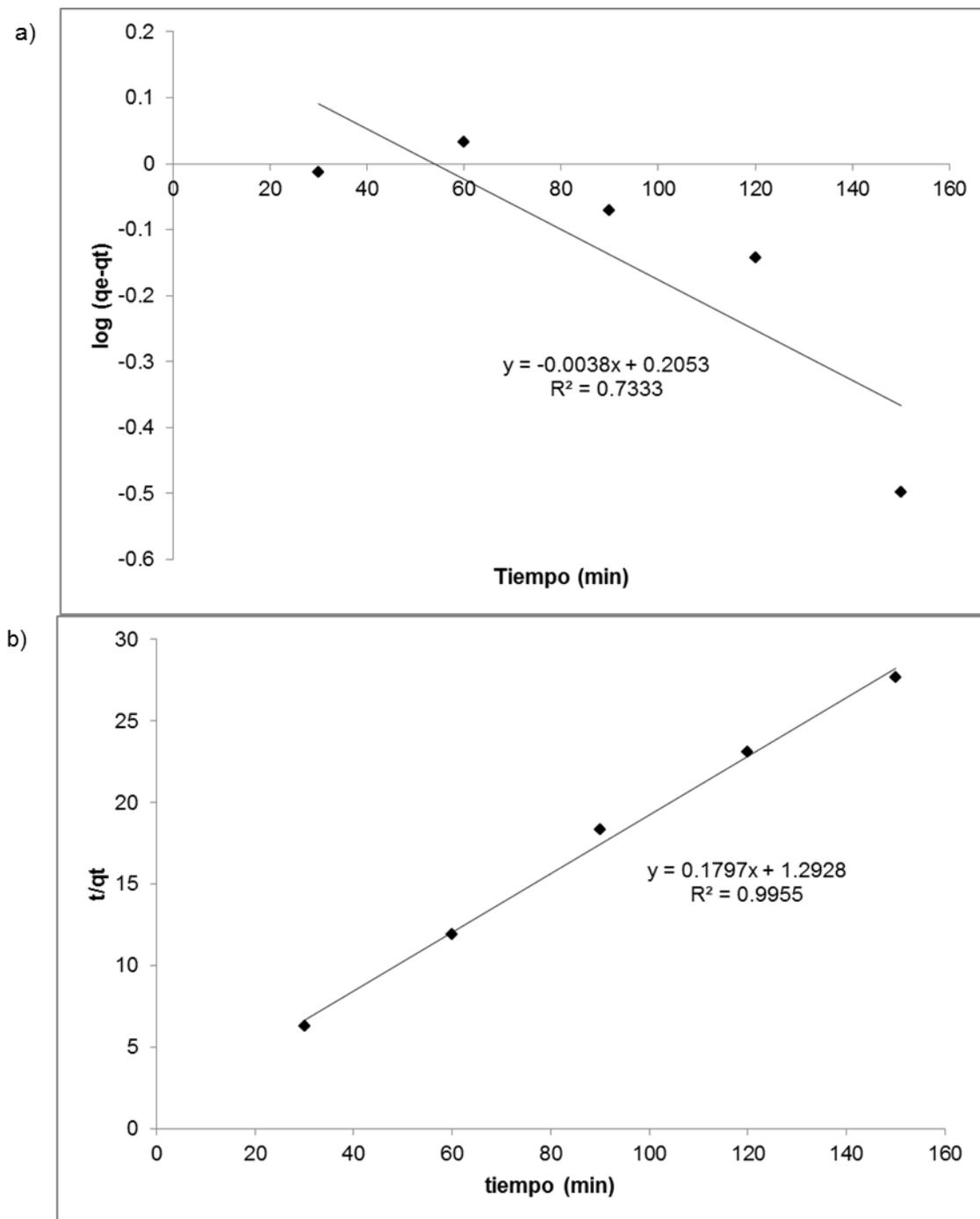
El valor de  $E$  obtenido es de  $11.322 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ , ubicado dentro del intervalo de energías de  $8\text{-}16 \text{ kJ mol}^{-1}$  el cual indica un mecanismo de intercambio iónico.

**Tabla 8.** Parámetros de los modelos de Langmuir y Freundlich para la adsorción de As sobre la toba dacítica tratada con MgO.

Langmuir	Freundlich	Dubinin-Kaganer-Radushkevich
$Q_m=1897.34 \pm 160.30 \text{ (}\mu\text{g g}^{-1}\text{)}$	$K_F=0.51 \pm 0.41 \text{ (}\mu\text{g g}^{-1}\text{)}$	$E=11.32 \pm 0.83 \text{ kJ mol}^{-1}$
$b=8.94 \times 10^{-5} \pm 8.5 \times 10^{-6} \text{ (L } \mu\text{g}^{-1}\text{)}$	$n=1.35 \pm 0.14$	
$R^2=0.996$	$R^2=0.980$	$R^2=0.993$

#### **V.4.2.3 Modelos cinéticos de Lagergren**

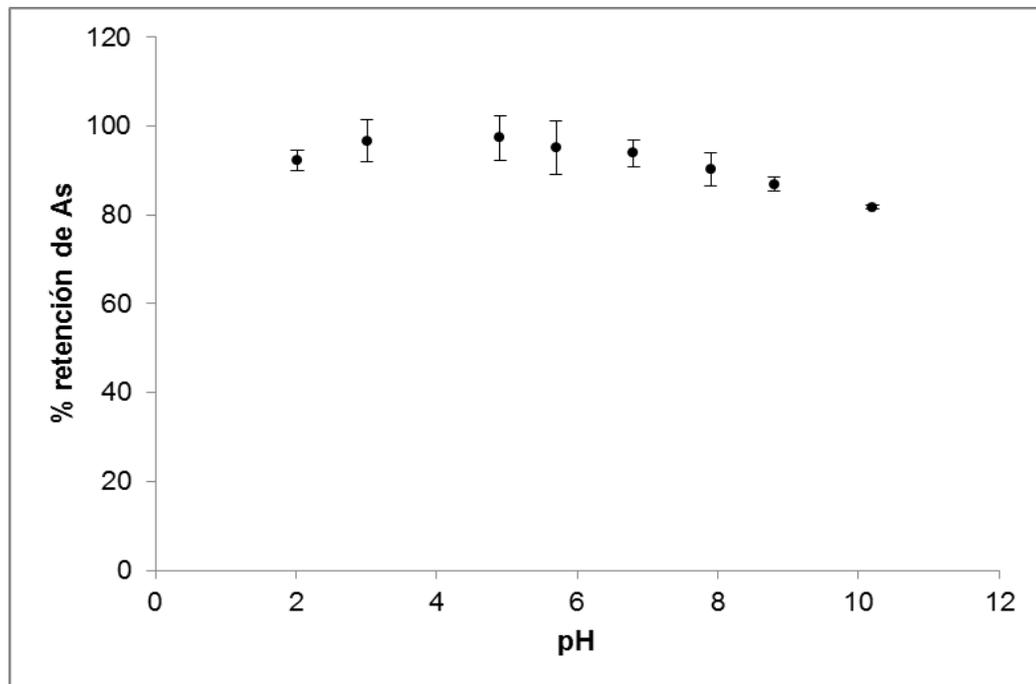
Para evaluar la cinética de adsorción del As sobre la toba dacítica de Aguas Blancas se utilizaron los modelos de Lagergren, en la Figura 33a se tiene el modelo de pseudo primer orden con una baja correlación de 0.733 y una constante de velocidad  $k_{p1}$  de  $0.0087 \text{ min}^{-1}$ . El modelo de pseudo segundo orden representada en su forma lineal por la ecuación (12) se presenta gráficamente en la Figura 33b, los parámetros obtenidos al graficar  $t/qt$  vs  $t$  se muestran que los datos experimentales se ajustan mejor al modelo de pseudo segundo orden con un elevado coeficiente correlación  $R^2 = 0.995$  y una constante de velocidad  $k_{p2}$  de  $0.019 \text{ g } \mu\text{g}^{-1} \text{ min}^{-1}$  para una concentración inicial de As de  $500 \mu\text{g L}^{-1}$  y en un tiempo de 150 min. De esta forma, la ecuación de Lagergreen sugiere que el proceso de adsorción de As sobre la toba dacítica de Aguas Blancas sigue un proceso de pseudo segundo orden mediante quimisorción (Ho, 2006). Este comportamiento se ha observado en otros estudios de adsorción de As (Ramesh *et al.*, 2007; Fierro *et al.*, 2009; Baskan y Pala, 2011; Li *et al.*, 2012).



**Figura 33.** Modelos cinéticos de Lagergreen de a) pseudo-primer orden, b) pseudo-segundo orden para la adsorción de As en la toba dacítica de Aguas Blancas tratada con MgO.

#### V.4.3 Influencia del pH de la solución en la adsorción de arsénico sobre el material

Los resultados obtenidos del efecto del pH en la adsorción de As sobre toba tratada a una concentración de  $0.5 \text{ mg L}^{-1}$  en un intervalo de pH de 2 a 9 se presentan en la Figura 34, donde se observa que la mejor adsorción se lleva a cabo entre un pH de 3 y 7 con un porcentaje de retención promedio superior al 90% a un tiempo de contacto de 24 h.

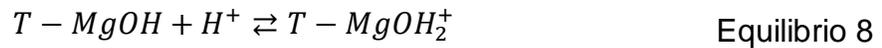
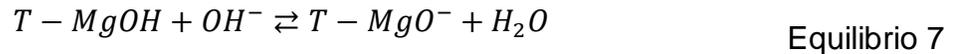


**Figura 34.** Retención de As en la toba dacítica de Aguas Blancas tratada con MgO en función del pH. Concentración inicial de As  $500 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ , 1g de toba tratada con MgO, 24 h de contacto, agitación 120 rpm, pH de 2 a 9 y  $20 \text{ }^\circ\text{C}$ .

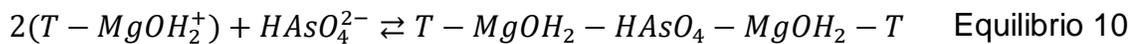
El pH de la solución influye fuertemente en la adsorción de As(V) sobre el material adsorbente; debido a que las reacciones que se llevan a cabo durante el proceso de

adsorción dependen de la protonación de los grupos presentes en la superficie del adsorbente y el anión arsenato (Chutia *et al.*, 2009).

La carga superficial de los adsorbentes es controlada por la reacción de transferencia de los protones de la solución a la superficie mineral y puede ser positiva, negativa o cero ( $pH_{ZPC}$ , pH en el punto de carga cero) dependiendo del valor de pH. La adsorción del arsenato se lleva a cabo cuando la carga superficial del adsorbente es positiva (cuando los valores del pH están por debajo del  $pH_{ZPC}$ ) (Mamindy-Pajany *et al.*, 2011). A un pH cercano al  $pH_{ZPC}$  la densidad de carga positiva de los adsorbentes llega a ser más baja y la velocidad de adsorción decrece. Las ecuaciones químicas 7 y 8 muestran los equilibrios que se llevan a cabo en la superficie del material.



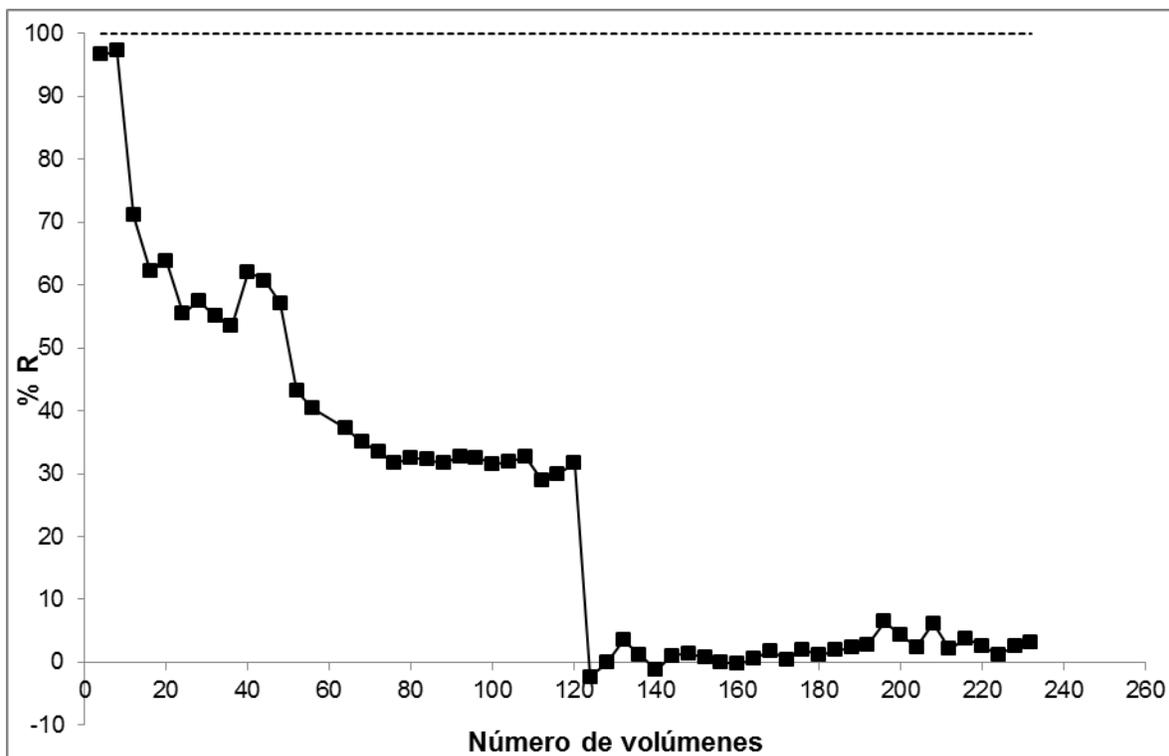
De la misma forma, las especies negativas del As(V)  $H_2AsO_4^-$ ,  $HAsO_4^{2-}$ ,  $AsO_4^{3-}$ , predominan en el intervalo de pH superior a 2.5, menor a éste, la especie predominante es  $H_3AsO_4$  (sin carga), como se observa en la Figura 2b; de esta forma, las interacciones entre los aniones de As y el adsorbente protonado ( $pH < pH_{ZPC}$ ) se lleva a cabo de acuerdo a los equilibrios 9 y 10 (Jiménez-Cedillo, Olguín & Fall, 2009; Li *et al.*, 2012).



A un pH alcalino, la superficie del mineral es negativa y la repulsión coulombica entre la carga negativa del ion arsenato y la carga negativa de la superficie hace que disminuya de manera significativa la velocidad de adsorción, situación por la cual es necesario controlar el pH de la solución y conocer el  $pH_{ZPC}$ .

#### **V.5 Adsorción de arsénico en una columna empacada con la toba dacítica de Aguas Blancas en Zimapán Hidalgo**

Los resultados obtenidos de las pruebas en columna se presentan en la Figura 35, observándose una remoción de As superior al 97% en los primeros volúmenes de agua tratada; sin embargo, a partir del volumen 12 esta remoción es inferior al 75%. Cuando a través de la columna han pasado 120 volúmenes el material queda completamente saturado y no retiene más iones arsenato, debido a su elevada concentración en el agua utilizada, que además contiene otros iones que compiten por los sitios activos del adsorbente. Considerando los resultados obtenidos en estas pruebas, el material pétreo de la localidad de Aguas Blancas tratado con el MgO, es recomendable para ser utilizado en la remoción de As presente en el agua subterránea, sugiriendo un tratamiento previo cuando las concentraciones del contaminante sean muy elevadas.



**Figura 35.** Tendencia del porcentaje de As retenido (%R) en columna con toba dacítica tratada con MgO. Concentración inicial de As en el agua  $1450 \mu\text{g L}^{-1}$ .

1. De acuerdo a los análisis realizados en el agua de los pozos II, y V de la ciudad de Zimapán y del pozo de la localidad de El Muhí, las concentraciones de As se encuentran por encima de los límites permisibles de la Norma Oficial Mexicana NOM 127-SSA1-1994, tal como ha sido reportado en estudios previos, con variación en las concentraciones, atribuyendo estas variaciones a la época de muestreo, la cual influye en los procesos de oxidación y dilución de los minerales. Elementos como Pb, Fe y Mn también se encuentran fuera de los límites permisibles de esta norma; por lo que, el agua de estos pozos se considera como no potable representando un riesgo a la salud de la población de Zimapán.
2. El material de Huichapan es una toba dacítica calcoalcalina alta en potasio, con fases constituidas por aluminosilicatos hidratados de bario y estroncio. El material de La Cañada es una toba riolítica calcoalcalina ligeramente meteorizada con altos contenidos en potasio constituida por cuarzo, anortita y albita como fases principales. Finalmente, el material de Aguas Blancas es una toba dacítica calcoalcalina meteorizada con altos contenidos en potasio y constituida principalmente por cuarzo y ortoclasa.
3. Los materiales naturales que presentan un alto contenido en aluminosilicatos pueden ser utilizados en la remoción de As con bajas eficiencias (<10 %),.
4. El Dopaje de la toba dacítica de Aguas Blancas, Zimapán Hidalgo con MgO mejoró la remoción de As a más del 90%.

5. El proceso de adsorción de As sobre la toba dácitica es una quimisorción que se ajusta al modelo de Langmuir con una elevada correlación de adsorción, su cinética se ajusta al modelo de Lagergren de pseudo segundo orden en un rango de pH entre 3 y 7.
6. El material de Aguas Blancas tratado con MgO es efectivo en el tratamiento de agua con bajos niveles de As, sin embargo, para concentraciones elevadas recomienda realizar un tratamiento secundario previo para reducir los niveles.

- A. Es necesario ampliar el estudio de adsorción en columna para tener una completa caracterización de la misma, así como realizar pruebas con aguas subterráneas que contengan una concentración de As mayor a lo establecido en la NOM-127-SSA1-1994 pero menor a la utilizada en este estudio para comprobar la completa remoción del contaminante y el tiempo de saturación de la columna.
  
- B. En el presente trabajo no se realizaron pruebas de desorción del contaminante, necesarias para determinar si el material puede ser reutilizado en el tratamiento de aguas subterráneas, o bien planificar otro uso o confinamiento, por lo que se sugiere realizar este tipo de pruebas.
  
- C. Sería importante ampliar el estudio de la toba riolítica de La Cañada ya que con el tratamiento de calcinación a 900°C, se obtienen porcentajes de remoción de As importantes.

- Agency Protection Enviromental. (Enero de 2001). Method 200.7. Trace elements in water, solids, and biosolids by inductively coupled plasma-atomic emission spectrometry. Revision 5.0. Cincinnati, Ohio, United States of America.
- Aristizábal, E., Roser, B., & Yok, S. (2009). Patrones e índices de meteorización química de los depósitos de vertiente y rocas fuentes en el Valle de Aburrá. *Boletín de Ciencias de la Tierra*(25), 27-42.
- Armienta, M., Rodríguez, R., Aguayo, A., Cenicerros, N., Villaseñor, N., & Cruz, O. (1997). Arsenic contamination of groundwater at Zimapán, México. *Hydrogeology Journal*, 5(2), 39-46.
- Armienta, M., Villaseñor, G., Cruz, O., Cenicerros, N., Aguayo, A., & Morton, O. (2012). Geochemical processes and mobilization of toxic metals and metalloids in an As-rich base metal waste pile in Zimapán, Central Mexico. *Applied Geochemistry*, 27, 2225–2237.
- Armienta, M., Villaseñor, G., Rodríguez, R., Ongley, L., & Mango, H. (2001). The role of arsenic-bearing rocks in groundwater pollution at Zimapán Valley, México. *Environmental Geology*, 40(4-5), 571-581.
- Baskan, M. B., & Pala, A. (2011). Removal of arsenic from drinking water using modified natural zeolite. *Desalination*, 281, 396-403.
- Bhatnagar, A., & Sillanpää, M. (2010). Utilization of agro-industrial and municipal waste materials as potential adsorbents for water treatment—A review. *Chemical Engineering Journal*, 157, 277-296.
- Bundschuh, J., Litter, M., Parvez, F., Román-Ross, G., Nicolli, H., Jean, J.-S., Liu, C-W., López, D., Armienta, M., Guilherme, L. (2012). One century of arsenic exposure in Latin America: A review of history and occurrence from 14 countries. *Science of the Total Environment*, 157, 2-35.
- Chiban, M., Zerbet, M., Carja, G., & Sinan, F. (2012). Application of low-cost adsorbents for arsenic removal: A review. *Journal of Environmental Chemistry and Ecotoxicology*, 4(5), 91-102.

- Choong, T. S., Chuah, T., Robiaha, Y., Gregory Koaya, F., & Aznib, I. (2007). Arsenic toxicity, health hazards and removal techniques from water: an overview. *Desalination*, 217, 139-166.
- Chouhan, S., & Flora, S. (2010). Arsenic and fluoride: Two major ground water pollutants. Review article. *Indian Journal of Experimental Biology*, 48, 666-678.
- Christen, H. R. (1986). *Fundamentos de la química general e inorgánica* (Vol. I). Barcelona, España: Reverté S.A.
- Chutia, P., Kato, S., Kojima, T., & Satokawa, S. (2009). Arsenic adsorption from aqueous solution on synthetic zeolites. *Journal of Hazardous Materials*, 162, 440-447.
- CONAGUA. (2009). *Determinación de la disponibilidad de agua en el acuífero Zimapán. Estado de Hidalgo*.
- Coutiño, (. J. (2000). Modificación a la Norma Oficial Mexicana NOM-127-SSA1-1994, Salud Ambiental. Agua para uso y consumo humano. Límites Permisibles de calidad y tratamientos a que debe someterse el agua para su potabilización.
- Davidowski, L. (1993). A simple continuous flow hydride generator for ICP-OES. 1-7. Connecticut, E.U.A: Perkin Elmer.
- Dávila-Jiménez, M., Elizalde-González, M., Mattusch, J., Morgenstern, P., Pérez-Cruz, M., Reyes-Ortega, Y., Yee-Madeira, H. (2008). In situ and ex situ study of the enhanced modification with iron of clinoptilolite-rich zeolitic tuff for arsenic sorption from aqueous solutions. *Journal of Colloid and Interface Science*, 322, 527-536.
- Doušová, B., Fuitová, L., Grygar, T., Machovič, V., Koloušek, D., Herzogová, L., & Lhotka, M. (2009). Modified aluminosilicates as low-cost sorbents of As(III) from anoxic groundwater. *Journal of Hazardous Materials*, 165, 134-140.
- Doušová, B., Grygar, T., Martaus, A., Fuitová, L., Koloušek, D., & Machovič, V. (2006). Sorption of As(V) on aluminosilicates treated with Fe(II) nanoparticles. *Journal of Colloid and Interface Science*, 302, 424-431.
- Elizalde-González, M. P., Mattusch, J., Wennrich, R., & Morgenstern, P. (2001). Uptake of arsenite and arsenate by clinoptilolite-rich tuffs. *Microporous and Mesoporous Materials*, 46, 277-286.

- Fierro, V., Muñiz, G., Gonzalez-Sánchez, G., Ballinas, M., & Celzarda, A. (2009). Arsenic removal by iron-doped activated carbons prepared by ferric chloride forced hydrolysis. *Journal of Hazardous Materials*, 168, 430-437.
- Fraga, S. (1991). *Química teórica: estructura, interacciones y reactividad. Vol. III*. Madrid: Raycar S.A.
- Giles, D. E., Mohapatra, M., Issa, T., Anand, S., & Singh, P. (2011). Iron and aluminium based adsorption strategies for removing arsenic from water: Review. *Journal of Environmental Management*, 92, 3011-3022.
- Ho, Y.-S. (2006). Review of second-order models for adsorption systems. *Journal of Hazardous Materials*, B136, 681-689.
- INEGI. (2009). *Prontuario de información geográfica municipal de los Estados Unidos Mexicanos. Zimapán, Hgo.* INEGI.
- Instituto Nacional para el Federalismo y el Desarrollo Municipal, Gobierno del estado de Hidalgo. (25 de ENERO de 2014). *INAFED*. Obtenido de <http://www.inafed.gob.mx/work/enciclopedia/EMM13hidalgo/index.html>
- Jain, C. K., & Ali, I. (2000). Arsenic: Occurrence, Toxicity and Speciation Techniques. *Water Research*, 34(17), 4304-4312.
- Jiménez-Cedillo, M., Olguín, M., & Fall, C. (2009). Adsorption kinetic of arsenates as water pollutant on iron, manganese and iron–manganese-modified clinoptilolite-rich tuffs. *Journal of Hazardous Materials*, 163, 939-945.
- Kartinen, E. O., & Martin, C. (1995). An overview of arsenic removal processes. *Desalination*, 103, 79-88.
- Klein, C., & Hurlbut, C. (2003). *Manual de Mineralogía* (Cuarta ed., Vol. II). Barcelona, España: Reverté S.A de C.V.
- Klein, C., & Hurlbut, C. (2003). *Manual de Mineralogía*. Barcelona, España: Reverté S.A.
- LeMaitre, R., Bateman, P., Dudek, A., Keller, J., Lameyre, J., Le Bas, M., Sabine, P.A., Schmid, R., Sorensen, H., Streckeisen, A., Woolley, A.R., Zanettin, B. (1989). *A Classification of Igneous Rocks and Glossary of terms: Recommendations of the*

*International Union of Geological Sciences Subcommission on the Systematics of Igneous Rocks*. Oxford: Blackwell Scientific Publications.

- Li, Q., Xu, X., Cui, H., Pang, J., Wei, Z., Sun, Z., & Zhai, J. (2012). Comparison of two adsorbents for the removal of pentavalent arsenic from aqueous solutions. *Journal of Environmental Management*, 98, 98-106.
- Li, Z., Jean, J.-S., Jiang, W.-T., Chang, P.-H., Chen, C.-J., & Liao, L. (2011). Removal of arsenic from water using Fe-exchanged natural zeolite. *Journal of Hazardous Materials*, 187, 318-323.
- Lina, H.-J., Sunge, T.-I., Cheng, C.-Y., & Guo, H.-R. (2013). Arsenic levels in drinking water and mortality of liver cancer in Taiwan. *Journal of Hazardous Materials*, 262, 1132-1138.
- Litter, M. I., Morgada, M., & Bundschuh, J. (2010). Possible treatments for arsenic removal in Latin American waters for human consumption. *Environmental Pollution*, 158, 1105-1118.
- Litter, M. I., Alarcón-Herrera, M., Arenas, M., Armienta, M., Avilés, M., Cáceres, R., Nery Cipriani, H., Cornejo, L., Dias, L., Fernández Cirelli, A., Farfán, E., Garrido, S., Lorenzo, L., Morgada, M., Olmos-Márquez, M., Pérez-Carrera, A. (2012). Small-scale and household methods to remove arsenic from water for drinking purposes in Latin America. *Science of the Total Environment*, 429, 107-122.
- Mamindy-Pajany, Y., Hurel, C., Marmier, N., & Roméo, M. (2011). Arsenic (V) adsorption from aqueous solution onto goethite, hematite, magnetite and zero-valent iron: Effects of pH, concentration and reversibility. *Desalination*, 281, 93-99.
- Manahan, S. E. (2007). *Introducción a la Química Ambiental*. España: Reverté Ediciones S.A de C.V.
- Mejía, F., Valenzuela García, J. L., Aguayo Salinas, S., & Meza Figueroa, D. (2009). Adsorción de arsénico en zeolita natural y pretratada con óxidos de magnesio. *Revista Internacional de Contaminación Ambiental*, 25(4), 217-227.
- Mendoza, J. A., & Palomares, A. E. (1998). *Ciencia y tecnología del medio ambiente*. Valencia España: Universidad Politecnica de Valencia.

- Mendoza-Barrón, J., Jacobo-Azuara, A., Roberto, L.-R., Berber-Mendoza, M., Guerrero-Coronado, R., Fuentes-Rubio, L., & Martínez-Rosales, J. (2011). Adsorption of arsenic (V) from a water solution onto a surfactant-modified zeolite. *Adsorption*, 489-496.
- Misaelides, P. (2011). Application of natural zeolites in environmental remediation: A short review. *Microporous and Mesoporous Materials*, 144, 15-18.
- Mohan, D., & Pittman Jr., C. U. (2007). Arsenic removal from water/wastewater using adsorbents: A critical review. *Journal of Hazardous Materials*, 142, 1-53.
- Mondal, P., Bhowmick, S., Chatterjee, D., & Figoli, A. (2013). Remediation of inorganic arsenic ingroundwater for safe water supply: A critical assessment of technological solutions. *Chemosphere*, 92, 157-170.
- Moore, R., Holt, K., Zhao, H., Salas, F., Hasan, A., & Lucero, D. (2002). Sorption of arsenic from drinking water to Mg(OH)<sub>2</sub>, Sorrel's cements, and zirconium doped materials. *Sand Report*, 7-11.
- Nesbitt, H., & Young, G. (1982). Early Proterozoic climates and plate motions inferred from major element chemistry of lutites. *Nature*, 299, 715-717.
- NMX-AA-077-SCFI-2001. Análisis de agua. Determinación de fluoruros en aguas naturales, residuales y residuales tratadas. Declaratoria de vigencia publicada en el Diario Oficial de la Federación el 13 de agosto de 2001.
- NMX-AA-007-SCFI-2000. Análisis de agua. Determinación de temperatura en aguas naturales, residuales y residuales tratadas. Método de prueba.
- NMX-AA-008-SCFI-2011. Análisis de Agua. Determinación de pH. Método de prueba. Declaratoria de vigencia publicada en el Diario Oficial de la Federación el 5 de octubre de 2011.
- NMX-AA-026-SCFI-2010. Análisis de Agua. Determinación de nitrógeno total kjeldahl en aguas naturales, residuales y residuales tratadas. Método de prueba. Declaratoria de vigencia publicada en el Diario Oficial de la Federación el 3 de Marzo de 2011.

- NMX-AA-036-2001. Análisis de agua. Deeterminación de acidez y alcalinidad en aguas naturales, residuales y residuales tratadas. Método de prueba. Declaratoria de vigencia publicada en el Diario Oficial de la Federación el 1 de Agosto de 2001.
- NMX-AA-039-SCFI-2001. Análisis de agua. Determinación de sustancias activas al azul de metileno (SAAM) en aguas naturales, potables, residules y residuales tratadas. Método de prueba. Declaratoria de vigencia publicada en el Diario Oficial de la Federación el 1 de Agosto de 2001.
- NMX-AA-072-SCFI-2001. Análisis de agua. Determinación de dureza total en aguas naturales, residuales y residuales tratadas. Método de prueba. Declaratoria de vigencia publicada en el Diario Oficial de la Federación el 13 de Agosto de 2001.
- NMX-AA-073-SCFI-2001. Análisis de agua. Determinacion de cloruros totales en aguas naurales, residuales y residuales tratadas. Método de prueba. Declaratoria de vigencia publicada en el Diario Oficial de la Federación el 13 de Agosto de 2001.
- NMX-AA-079-SCFI-2001. Análisis de agua. Determinación de nitratos en aguas naturales, potables, residuales y residuales tratadas. Método de prueba. Declaratoria de vigencia publicada en el Diario Oficial de la Federación el 13 de Agosto de 2001.
- NMX-AA-093-SCFI-2000. Análisis de agua. Determinación de la conductividad electrolítica. Método de prueba. Declaratoria de vigencia publicada en el Diario Oficial de la Federación el 18 de Diciembre de 2000.
- NMX-AA-099-SCFI-2006. Análisis de agua. Determinación de nitrógeno de nitritos en aguas naturales y residuales. Método de prueba. Declaratoria de vigencia publicada en el Diario Oficial de la Federación el 21 de Agosto de 2006.
- NMX-F-518-1992. Alimentos. Determinación turbidimétrica de sulfatos en agua. Declaratoria de vigencia publicada en el Diario Oficial de la Federación el 5 de Junio de 1992.
- NOM-127-SSA1-1994. Modificación a la Norma Oficial Mexicana. Agua para uso y consumo humano. Límites permisibles de calidad y tratamientos a que debe someterse el agua para su potabilización. Declaratoria de vigencia publicada en el Diario Oficial de la Federación el 22 de noviembre de 2000.

- NOM-117-SSA1-1994. Bienes y servicios. Método de prueba para la determinación de cadmio, arsénico, plomo, estaño, cobre, fierro, zinc y mercurio en alimentos, agua potable y agua purificada por espectrometría de absorción atómica. Declaratoria de vigencia publicada en el Diario Oficial de la Federación el 27 de Septiembre de 1995.
- Okafor, P. C., Okon, P., Daniel, E., & Ebenso, E. (2012). Adsorption Capacity of Coconut (Cocos nucifera L.) Shell for Lead, Copper, Cadmium and Arsenic from Aqueous Solutions. *International Journal of Electrochemical Science*, 7, 12354 - 12369.
- Olmos-Marquez, M. A., Alarcón-Herrera, M., & Martín- Dominguez, I. (2012). Performance of *Eleocharis macrostachya* and its importance for arsenic retention in constructed wetlands. *Environmental Science and Pollution Research*, 19(3), 763-771.
- Ongley, L., Sherman, L., Armienta, A., Concilio, A., & Ferguson Salinas, C. (2007). Arsenic in the soils of Zimapán, México. *Environmental Pollution*, 145, 793-799.
- Oxford University. (2004). *Ciencias de la Tierra Diccionarios Oxford Complutense* (Primera ed.). Madrid, España: Editorial Complutense.
- Payne, K. B., & Abdel-Fattah, T. (2005). Adsorption of arsenate and arsenite by iron-treated activated carbon and zeolites: effects of pH, temperature, and ionic strength. *Journal of Environmental Science and Health*, 40, 723-749.
- Pérez Moreno, F., Prieto García, F., Rojas Hernández, A., Galán Vidal, C. A., Marmolejo Santillán, Y., Romo Gómez, C., . . . Barrado Esteban, E. (2003). Caracterización química de aguas subterráneas en pozos y un distribuidor de agua de Zimapán, Estado de Hidalgo, México. *Hidrobiológica*, 13(2), 95-102.
- Pérez, F. (2004). *Dinámica del Arsénico en aguas subterráneas de pozos y sedimentos del distribuidor general de agua potable de Zimapán, Hgo.* Pachuca, Hgo.: UAEH.
- Pirnie, M. (2000). *Technologies and costs for removal of arsenic from drinking water*. US EPA Report 815-R-00-028.
- Qiu, H., LV, L., Pan, B.-c., Zhang, Q.-j., Zhang, W.-m., & Zhang, Q.-x. (2009). Critical review in adsorption kinetic models. *Journal of Zhejiang University Science A.*, 10(5), 716-724.

- Ramesh, A., Hasegawa, H., Maki, T., & Ueda, K. (2007). Adsorption of inorganic and organic arsenic from aqueous solutions by polymeric Al/Fe modified montmorillonite. *Separation and Purification Technology*, 56, 90-100.
- Rodríguez, R., Ramos, J., & Armienta, A. (2004). Groundwater arsenic variations: the role of local geology and rainfall. *Applied Geochemistry*, 19, 245-250.
- Rosas, I., Belmont, R., Armienta, A., & Baez, A. (1999). Arsenic concentrations in water, soil, milk and forage in Comarca Lagunera, México. *Water, Air, and Soil Pollution*, 112, 133-149.
- Rubinos, D. (2008). *Utilización de lodos rojos de bauxita en la contención e inactivación de residuos tóxicos y peligrosos*. Santiago de Compostela.
- Ruggieri, F., Marín, V., Gimeno, D., Fernandez-Turiel, J., García-Valles, M., & Gutierrez, L. (2008). Application of zeolitic volcanic rocks for arsenic removal from water. *Engineering Geology*, 101, 245-250.
- Salameh, Y., Al-Lagtah, N., Ahmad, M., Allen, S., & Walker, G. (2010). Kinetic and thermodynamic investigations on arsenic adsorption onto dolomitic sorbents. *Chemical Engineering Journal*, 160, 440-446.
- Sepulveda, S. (2009). El arsénico en la contaminación de aguas subterráneas. *Ciencia UANL*, 239-244.
- Sharma, V. K., & Sohn, M. (2009). Aquatic arsenic: Toxicity, speciation, transformations, and remediation. *Environment International*, 35, 743-759.
- Smedley, P., & Kinniburgh, D. (2002). A review of the source, behaviour and distribution of arsenic in natural waters. *Applied Geochemistry*, 17, 517-568.
- Smith, A. H., & Steinmaus, C. (2009). Health Effects of Arsenic and Chromium in Drinking Water: Recent Human Findings. *Annual Review of Public Health*, 30, 107-122.
- Stanic, T., Dakovic, A., Zivanovic, A., Magdalena Tomasevic-Canovic, M., Dondur, V., & Milicevic, S. (2009). Adsorption of arsenic (V) by iron (III)-modified natural zeolitic tuff. *Environmental Chemistry Letters*, 7, 161-166.
- Tejada, G. (1994). *Vocabulario geomorfológico*. Madrid, España: Ediciones Akal.

- U.S Environmental Protection Agency. (9 de Agosto de 2012). *EPA*. Obtenido de <http://www.epa.gov/iris/subst/0278.htm>
- Vaclavikova, M. (2008). Removal of arsenic from water streams: an overview of available techniques. *Clean Technologies & Environmental Policy*, 10, 89-95.
- Waypa, J., Hering, J., & Elimelech, M. (1997). Arsenic removal by RO and NF membranes. *American Water Works Association*, 89, 102-114.
- Weber, W. J. (1979). *Control de la calidad del agua: procesos fisicoquímicos*. Barcelona: Reverté S.A.
- Wedelin, M., Gechter, D., Hug, S., Mahmud, A., & Motoleb, A. (1999). SORAS-A simple arsenic removal process. EAWAG.
- Yunus, M., Sohel, N., Hore, S., & Rahman, M. (2011). Arsenic exposure and adverse health effects: A review of recent findings from arsenic and health studies in Matlab, Bangladesh. *Kaohsiung Journal of Medical Sciences*, 27, 371-376.