



UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DEL ESTADO DE HIDALGO
INSTITUTO DE CIENCIAS BÁSICAS E INGENIERÍA
CENTRO DE INVESTIGACIONES QUÍMICAS

**"DINÁMICA DEL ARSÉNICO EN AGUAS SUBTERRÁNEAS DE POZOS Y
SEDIMENTOS DEL DISTRIBUIDOR GENERAL DE AGUA POTABLE DE
ZIMAPÁN, HIDALGO"**

TESIS

**QUE PARA OBTENER EL GRADO DE:
DOCTOR EN CIENCIAS QUÍMICAS
OPCIÓN QUÍMICA ANALÍTICA**

PRESENTA:

Q. FIDEL PÉREZ MORENO

DIRECTORES:

DR. FRANCISCO PRIETO GARCÍA

DR. ALBERTO ROJAS HERNÁNDEZ

PACHUCA DE SOTO, HIDALGO

2004



Universidad Autónoma del Estado de Hidalgo
Instituto de Ciencias Básicas e Ingeniería
Área Académica de Química

Pachuca de Soto, Hidalgo; a 1 de julio de 2004

M. EN D. ADOLFO PONTIGO LOYOLA
DIRECTOR DE CONTROL ESCOLAR DE LA UAEH
PRESENTE.

Por este conducto le comunico que el jurado asignado al Químico Fidel Pérez Moreno, quien presenta la Tesis titulada **"DINÁMICA DEL ARSÉNICO EN AGUAS SUBTERRÁNEAS DE POZOS Y SEDIMENTOS DEL DISTRIBUIDOR GENERAL DE AGUA POTABLE DE ZIMAPÁN, HIDALGO"** para obtener el grado de Doctor en Ciencias Químicas opción Química Analítica, después de revisar el trabajo, ha decidido autorizar la impresión de la misma, hechas las modificaciones que fueron acordadas.

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

PRESIDENTE:	Dr. José Roberto Villagómez Ibarra.
PRIMER VOCAL	Dr. Alberto Rojas Hernández.
SEGUNDO VOCAL	Dr. Francisco Prieto García.
TERCER VOCAL	Dr. Otilio Arturo Acevedo Sandoval
SECRETARIO	Dr. Carlos Andrés Galán Vidal
PRIMER SUPLENTE	Dr. José Guadalupe Alvarado Rodríguez
SEGUNDO SUPLENTE	Dra. Rosa ícela Beltrán Hernández

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

Atentamente
"Amor, Orden y Progreso"

Dr. José Gpe. Alvarado Rodríguez

Dr. José Gpe. Alvarado Rodríguez
Coordinador del Programa de Maestría y Doctorado en Química
Unidad Universitaria Km 4.5 Carretera Pachuca-Tulancingo.
Pachuca, Hidalgo. México
Tel (01 -771) 717-20-00 ext 6785, Fax (01 -771) 717-20-00 ext 6502
correo electrónico: galvarad@uaeh.reduaeh.mx

DEDICATORIA

Dedico este trabajo a mi familia, en especial

A mi esposa

Yolanda

A mis hijas

Andrea Constanza y Sandra Rebeca

Porque sin su apoyo y comprensión no hubiese sido posible concluir este proyecto.

Con todo mi amor y cariño

AGRADECIMIENTOS

A Dios por haberme permitido alcanzar un objetivo más en mi vida.

Al Lic. Julio César Leines Medécigo y al Dr. Guillermo Barcena Lecona† por su amistad y su apoyo incondicional.

Al M en C Raúl García Rubio y al Dr. Eleazar Salinas Rodríguez por el invaluable apoyo que siempre me han brindado.

A los Doctores Alberto Rojas Hernández, Francisco Prieto García, Carlos Andrés Galán, Rosa Ícela Beltrán Hernández, José Guadalupe Alvarado, José Roberto Villagómez Ibarra y Otilio Arturo Acevedo Sandoval por su amistad, sugerencias y atinados comentarios durante el desarrollo y revisión del presente trabajo.

A mis compañeros de trabajo y amigos que me brindaron su amistad y apoyo.

A todas las personas que de una forma u otra me apoyaron durante la realización del presente trabajo.

Este trabajo se realizo en el Centro de Investigaciones Químicas y en la Unidad Central de Laboratorios de la Universidad Autónoma del Estado de Hidalgo con apoyo económico de CONACYT-SIZA que financiaron el proyecto "Estudio de la concentración y disminución de la toxicidad por arsénico y plomo en aguas y lodos acompañantes en pozos de Zimapán, Estado de Hidalgo, México".
Clave: SIZA/98/19980806018.

Los avances del presente trabajo se presentaron en los siguientes congresos:

V Congreso Nacional de Ciencias Ambientales y I Foro Nacional de Empresarios Ambientalistas. "Caracterización fisicoquímica de las aguas de pozos y lodos acompañantes en Zimapán, Hidalgo". Acapulco, Gro. México. 7-9 de junio del 2000.

XXXVI Congreso Mexicano de Química. "Estudio de la acumulación de arsénico en aguas, suelos y cultivos de elevada sensibilidad, en Zimapán, Hidalgo". Ixtapa Gro. 9-13 septiembre 2001.

VI Congreso Nacional de Ciencias Ambientales. "Estudio comparativo de especiación de metales en sedimentos del distribuidor de agua potable. Zimapán, Hidalgo". Pachuca, Hgo. México. Del 16-18 de mayo del 2001.

Estudiante:

Nunca consideres al
estudio como un
deber, sino como una
oportunidad para
penetrar en el bello
y maravilloso mundo
del saber.

Albert Einstein

ÍNDICE

	página
ÍNDICE	i
ÍNDICE DE TABLAS	viii
ÍNDICE DE FIGURAS	x
GLOSARIO DE TÉRMINOS	xiii
LISTA DE ABREVIATURAS	xx
RESUMEN	xxiv
ABSTRACT	xxvi
CAPÍTULO I. INTRODUCCIÓN	1
I. 1 Introducción	1
I.2 Objetivos	5
I.3 Literatura citada	7
CAPÍTULO II ASPECTOS GEOLÓGICOS E HIDROLÓGICOS DE LA REGIÓN DE ZIMAPÁN	11
11.1 Localización del área de estudio	11
II. 2 Geología de Zimapán	13
II. 3 Geología estructural de la región de Zimapán	17
II. 4 Mineralogía de mena característica del distrito minero de Zimapán	20

	página
II. 5 Aspectos hidrogeológicos	22
II.5. 1 Dirección del flujo hidráulico	26
II. 6 Hidrogeoquímica	26
II.7 Literatura citada	28
CAPÍTULO III CARACTERIZACIÓN DE AGUAS SUBTERRÁNEAS EN POZOS Y DISTRIBUIDOR DE AGUA DE ZIMAPÁN	31
III.1 Introducción	31
III. 2 Materiales y métodos para la caracterización química de aguas potables de Zimapán	33
III.2 1 Ubicación de los puntos de muestreo	33
III.2 2 Localización de los pozos y del distribuidor	33
III. 2. 3 Colecta y toma de muestras	35
III. 2. 4 Procedimientos de los análisis	36
III. 2. 5 Determinación de arsénico	38
III. 2. 6 Determinación de la concentración de elementos o iones en la muestra	39
III. 2. 7 Determinación de la media aritmética y del porcentaje de desviación estándar relativo (%DER) en las muestras.	40
III. 3 Resultados y discusión	41
III. 3. 1 Propiedades fisicoquímicas de las aguas subterráneas	41
III. 3. 2 Caracterización hidroquímica de las aguas subterráneas	42

	página
III. 3. 3 Contenido de elementos de importancia ambiental en aguas subterráneas	45
III. 3. 4 Variación temporal de la composición de aguas subterráneas	49
III. 3. 5 Análisis multivariado	51
III. 4 Conclusiones	54
III. 5 Literatura citada	56
CAPÍTULO IV EVALUACIÓN EXPERIMENTAL DE LA LIXIVIACIÓN SELECTIVA DE ARSÉNICO Y OTROS ELEMENTOS DEL MATERIAL SEDIMENTADO ARRASTRADO POR AGUAS SUBTERRÁNEAS DEL DISTRITO MINERO DE ZIMAPÁN	60
IV.1 Introducción	60
IV. 2. Desarrollo experimental en la caracterización del material sedimentario en el distribuidor general	62
IV.2. 1 Colecta de sedimentos y pretratamiento	62
IV. 2. 2 Análisis físicos de los sedimentos	63
IV. 2. 3 Análisis químico elemental de los sedimentos	64
IV. 2. 4 Lixiviación selectiva de arsénico y otros elementos en sedimentos de aguas subterráneas de Zimapán Hgo.	66

	página
IV. 2. 5 Lixiviación comparativa de arsénico en sedimentos mediante el esquema Tessier normal y modificado con lixiviaciones en horno de microondas	68
IV. 2. 6 Procedimiento de extracción para determinar los constituyentes que hace a un residuo peligroso por su toxicidad al ambiente (CRETIB)	69
IV. 3 Resultados y discusión	70
IV. 3. 1 Determinación del tamaño de partícula	70
IV. 3. 2 Caracterización física de los sedimentos del distribuidor de agua de Zimapán, Hgo.	70
IV. 3. 3 Caracterización química	74
IV. 3. 4 Extracción selectiva de los metales	76
IV. 3. 5 Lixiviación comparativa de arsénico en sedimentos mediante el esquema Tessier normal y modificado con lixiviaciones en horno de microondas (HM).	79
IV. 3. 6 Procedimiento de extracción para determinar los constituyentes que hace a un residuo peligroso por su toxicidad al ambiente	80
IV. 4 Conclusiones	81
IV. 5 Literatura citada	82

CAPÍTULO V ESTUDIO COMPARATIVO DE LA CAPACIDAD DE DISMINUCIÓN DEL CONTENIDO DE As EN AGUAS POTABLES EMPLEANDO ADSORBENTES E INTERCAMBIADORES IÓNICOS	86
V. 1 Introducción	86
V. 2 Materiales y métodos para las pruebas de remoción de As en aguas potables de la región de Zimapán, Hgo	90
V. 2. 1 Muestra de agua utilizada de la región de Zimapán.	90
V. 2. 2 Adsorbentes y resinas utilizados	91
V. 2. 3 Caracterización de los adsorbentes naturales utilizados	91
V. 2. 4 Adquisición de adsorbentes naturales utilizados y reducción del tamaño de partícula	92
V. 2. 5 Tratamiento de los adsorbentes para su utilización	92
V. 2. 6 Intercambiadores iónicos utilizados	93
V. 2. 7 Tratamiento de los intercambiadores iónicos	93
V. 2. 8 Condiciones de operación para la disminución de arsénico en agua potable por adsorción e intercambio iónico	94
V. 2. 9 Estándar de arsénico	94
V. 2. 10 Determinación de arsénico en fracciones eluídas de la columna	95

	página
V. 2. 11 Determinación de la eficiencia del tratamiento de adsorción e intercambio iónico con los diferentes materiales	95
V. 3 Resultados y discusión	96
V. 3. 1 Adsorbentes naturales	97
V. 3. 2 Adsorbentes comerciales	101
V. 3. 3 Resinas de intercambio iónico	104
V. 4 Conclusiones	107
V. 4 Literatura citada	108
 CAPITULO VI PROPUESTA DE TECNOLOGÍA PARA DISMINUCIÓN DE CONTENIDOS DE As EN AGUAS DE POZO (PLANTA PILOTO)	
	110
VI. 1 Introducción	110
VI. 2 Condiciones de operación en el laboratorio	111
VI. 3 Características de la planta piloto	112
VI.3.1 Descripción del proceso	112
VI. 3. 2 Proceso de retrolavado	114
VI. 3. 3 Proceso de regeneración	115
VI. 4 Localización de la planta piloto	116
VI. 5 Características importantes de la resina	118
VI. 5.1 Características físicas de la resina	119
VI. 5. 2 Condiciones sugeridas de operación en la planta piloto	119

	página
VI. 6 Cotización de una planta	120
VI. 7 Literatura citada	125
CAPITULO VII. CONCLUSIONES GENERALES Y	
RECOMENDACIONES	127
VII.1 Conclusiones generales	127
VII.2 Aportaciones	130
VII.2 Recomendaciones	131
VII.2 Proyecciones	132

ÍNDICE DE TABLAS

	página
Tabla 3.1 Valores promedio y % de desviación estándar relativo de parámetros fisicoquímicos en agua potable de Zimapán, Hidalgo, México	41
Tabla 3. 2 Concentraciones promedio de elementos totales en agua potable de Zimapán, Hidalgo, México	43
Tabla 3. 3 Concentraciones promedio de elementos de importancia ambiental y % DER en aguas potables de Zimapán, Hidalgo, México	46
Tabla 3. 4 Matriz de correlación multivariado del análisis de aguas de pozos de Zimapán, Hgo.	52
Tabla 4. 1 Distancias interplanares características de las fases cristalinas principales de los sedimentos del distribuidor general de agua de Zimapán, Hidalgo	71
Tabla 4. 2 Composición promedio y % DER de los principales componentes en los sedimentos almacenados en el distribuidor general de agua potable de Zimapán, Hgo.	74
Tabla 4. 3 Concentración de elementos principales en los sedimentos colectados en el distribuidor general de agua potable de Zimapán, Hidalgo	75

Tabla 4. 4 Concentración promedio y % DER de elementos tóxicos en sedimentos del distribuidor general de agua potable de Zimapán, Hgo.	76
Tabla 4. 5 Porcentaje promedio en peso de las fracciones lixiviadas para los elementos principales encontrados en los sedimentos de ambos lados del distribuidor general de Zimapán Hidalgo	76
Tabla 4. 6 Comparación de contenidos de arsénico y %DER en sedimentos utilizados como estándar en la lixiviación del esquema Tessier normal y modificado con horno de microondas	79
Tabla 5. 1 Tecnologías desarrolladas para el tratamiento de aguas con contenidos altos de arsénico	89
Tabla 5. 2 Distancias interplanares características de las fases cristalinas principales de los adsorbentes naturales utilizados del distribuidor general de agua de Zimapán, Hidalgo	96

ÍNDICE DE FIGURAS

	Página
Figura 2.1 Localización de la ciudad de Zimapán en el estado de Hidalgo, México	12
Figura 2. 2 Columna estratigráfica de la región de Zimapán	15
Figura 2. 3 Geología del distrito minero de Zimapán, estado de Hidalgo, México	16
Figura 2. 4 Modelo geológico del anticlinorio El Piñón	18
Figura 2. 5 Fracción correspondiente a Zimapán en la carta hidrológica de aguas subterráneas F14-11 Escala 1: 250,000	23
Figura 2. 6 Hidrografía de la cuenca de Zimapán	24
Figura 3.1 Esquema del distribuidor general de agua potable de Zimapán, Hidalgo	34
Figura 3. 2 Diagrama de Piper para aguas muestreadas en los sitios seleccionados de Zimapán, Hidalgo, México	44
Figura 3. 3 Valores promedio de las concentraciones de los elementos: a) hierro, b) manganeso, c) plomo y d) arsénico	50
Figura 3. 4 Dendrograma obtenido con las variables fisicoquímicas de aguas potables en los sitios de muestreo	53
Figura 4.1 Difractograma de rayos X de material sedimentable de aguas de pozos de Zimapán, Hidalgo	71

Figura 4. 2 Espectro de difracción de electrones dispersivos de sedimentos del distribuidor de agua potable de Zimapán, Hgo. con microscopio electrónico de barrido	72
Figura 4. 3 Microfotografía de material sedimentado en el distribuidor general de Zimapán, Hidalgo	73
Figura 5.1 Diagrama de Pourbaix de arsénico	88
Figura 5. 2 Tendencia del % de arsénico retenido en columna cromatográfica sedimentos sin activación del distribuidor de Zimapán, Hgo.	98
Figura 5. 3 Tendencia del % de arsénico retenido en columna cromatográfica con tezontle rojo	98
Figura 5. 4 Tendencia del % de arsénico retenido en columna cromatográfica con marmolina	99
Figura 5. 5 Tendencia del % de arsénico retenido en columna cromatográfica con caolinita	100
Figura 5. 6 Tendencia del % de arsénico retenido en columna cromatográfica con zeolita verde	101
Figura 5. 7 Tendencia del % de arsénico retenido en columna cromatográfica con carbón activado y arena de filtración	102
Figura 5. 8 Tendencia del % de arsénico retenido en columna cromatográfica con sílice	102

	página
Figura 5. 9 Tendencia del % de arsénico retenido en columna cromatográfica con alúmina	103
Figura 5.10 Porcentaje de retención de As en resinas de intercambio aniónicas fuertes: IRA-900 e IRA-400	104
Figura 5.11 Tendencia del % de arsénico retenido en cromatografía de intercambio iónico con resinas aniónicas fuertes: IRA-900 e IRA-400	105
Figura 5.12 Tendencia del % de arsénico retenido en cromatografía de intercambio iónico con resina aniónica macro reticular débil IRA-96	105
Figura 5.13 Tendencia del % de arsénico retenido en cromatografía de intercambio iónico con resinas aniónicas regeneradas fuertes: IRA-900 e IRA-400	106
Figura 6.1 Diagrama de flujo de planta piloto para potabilización de agua	117

GLOSARIO DE TÉRMINOS

Aluvi3n.- sedimento de origen fluvial, de granulometr3a relacionada con el caudal y compuesta de cantos, grava y arena en dep3sitos frecuentemente lenticulares; la fracci3n fina est3 constituida de arcillas y limos (3sta abunda en las zonas inundadas).

Arcilla.- t3rmino que designa un mineral (arcilloso) o una roca compuesta esencialmente por estos minerales. Se caracteriza por la superposici3n de hojas compuestas de capas tetra3dricas de $[\text{Si}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_2]^{6-}$ y de capas octa3dricas de brucita de $\text{Mg}(\text{OH})_2$ o de glibbsita $\text{Al}(\text{OH})_3$.

Arenisca.- roca sedimentaria detr3tica terr3gena compuesta de un 85% de por lo menos de granos de cuarzo m3s o menos redondeados, de 1/16 mm (62.5 μm) a 2 mm.

Basalto.- roca magm3tica efusiva; junto con las andesitas con piroxeno, constituyen el 95% de las lavas continentales y oce3nicas.

Buzamiento.- 3ngulo entre una superficie (capa, plano de esquistosidad, contacto anormal, etc.) y un plano horizontal, su valor es el de la inclinaci3n de la l3nea de m3xima pendiente de esta superficie.

Calcita.- carbonato de calcio.

Caliza.- roca sedimentaria carbonatada que contiene al menos un 50% de calcita (CaCO_3), pudiendo estar acompa3ada de algo de dolomita, aragonito, o siderita.

Caliza cristalina.- t3rmino general que designa rocas calc3reas con cristales de calcita reconocibles con lupa o a simple vista.

Capa.- unidad sedimentaria que, comprendida entre dos superficies aproximadamente paralelas que corresponden a discontinuidades o a bruscas variaciones petrográficas, permite identificar esta unidad de los materiales próximos.

Coaluvión.- depósito de base de pendiente, relativamente fino, cuyos elementos han sufrido escaso transporte a diferencia de los aluviones.

Cuarcita.- roca silíceo compacta de fractura concoidea lisa o finamente escamosa, en general clara o de aspecto craso.

Cuenca.- depresión oval o circular, de fondo plano o cóncavo, y de gran anchura, con flancos de reducida pendiente y dimensiones muy variables que es o ha sido medio de la sedimentación. Se presenta en un continente o en su periferia.

Discordante.- que descansa en discordancia sobre su sustrato.

Dolomitización -reemplazamiento de la calcita por la dolomita, con obtención de una roca calcárea dolomitizada.

Endógeno.- se aplica a las rocas formadas, al menos en parte, en el interior de la tierra (rocas metamórficas, rocas magmáticas).

Estratigrafía.- ciencia que estudia la sucesión de los depósitos sedimentarios, generalmente ordenados en capas o estratos, que permite establecer una cronología estratigráfica relativa.

Estructuras.- toda disposición relativa de componentes.

Exógeno - se aplica a las rocas formadas en la superficie de la tierra (rocas sedimentarias, rocas residuales)

Facies.- categoría en la que se puede encuadrar una roca o un terreno y que está determinada por uno o varios caracteres litológicos (litofacies) o paleontológicos (biofacies): facies arenosas, facies calcáreas, etc.

Falla.- fractura del terreno con desplazamiento relativo de las partes separadas.

Feldespato.- silico aluminato potásico, sódico o cálcico esencial de la mayoría de las rocas magmáticas y de ciertas rocas metamórficas é intervienen en su clasificación.

Formación.- terrenos que poseen caracteres comunes y constituyen un conjunto que se juzga útil diferenciar, una formación margo calcárea.

Fractura.- término general que designa toda rotura con o sin desplazamiento, de terreno, de rocas y hasta de minerales.

Gangrena.- muerte local de los tejidos, seguido de putrefacción.

Geología.- ciencia que se ocupa del estudio de las partes de la tierra directamente accesibles a la observación y de la elaboración de las hipótesis que permiten reconstruir su historia y de explicar su disposición

Geología estructural.- estudio de las deformaciones de las rocas y de los conjuntos regionales. Prácticamente es sinónimo de tectónica, cuya aceptación es, sin embargo, un poco más amplia.

Geomorfología.- estudio descriptivo y explicativo de las formas del relieve.

Granate.- nesosilicato de fórmula general $Y_2^{3+}X_3^{2+}(SiO_4)_3$, del sistema cúbico, en granos o en cristales automorfos con numerosas truncaduras, con fractura concoidea o en esquirías; la mayoría de las veces de color pardo rojizo. Las

diferentes especies minerales dan series isomorfas continuas en la serie cálcica y en la serie alumínica: A(3+) = Al, Fe, Cr; B(2+) = Ca, Fe, Mg y Mn.

Granodiorita.- roca magmática plutónica, granuda, próxima a los granitos que contiene cuarzo (>10%), feldespatos con menos ortosa que plagioclasas.

Hidrogeología.- parte de la geología que se ocupa de la circulación de las aguas en el subsuelo (investigación de acuíferos, evaluación de reservas, captación y caudales extraíbles).

Hidrotermal.- que está en relación con las circulaciones de aguas calientes ligadas a las últimas manifestaciones de una erupción volcánica o a la de la cristalización de un magma y a las surgencias que eventualmente pueden derivarse de ellas.

Hiperqueratosis.- hipertrofia muy manifiesta de la capa córnea de la piel.

Intrusivo.- que penetra en formaciones ya constituidas. Se aplica a las rocas magmáticas emplazadas en estado fluido bajo la superficie y a los macizos que constituyen (granito, batolito), así como a los diapiros de roca salinas (yeso, sal).

Isotópico.- cociente de masas de isótopos de un mismo elemento presentes en una muestra; la masa del isótopo más ligero se expresa como denominador.

Lava.- roca emitida en estado fundido (temperatura de 700 °C-1,200 °C).

Limonita.- término que engloba un conjunto de hidróxidos de hierro (FeO-OH, nH₂O; goethita)

Lutita - conjunto de rocas sedimentarias detríticas cuyos componentes tienen un diámetro inferior 1/16 mm (62.5 μm).

Melanosis.-coloración negrusca de un tejido, o un órgano, de origen muy variado.

Mineralización.- conjunto rocoso que contiene sustancias útiles en porcentaje suficiente para justificar una explotación. En la práctica, el término designa esencialmente las sustancias metálicas, excluyéndose especialmente los materiales de construcción y los de combustión.

Monzonita.- roca magmática granuda, leucocrata, que es una sienita calco-alcalina con tanta ortosa como plagioclasa (oligoclasa sobre todo, o andesina), y homblenda verde, augita, biotita, esfena, apatito, circón.

Nódulo.- masa globosa centimétrica o decimétrica, raramente métrica que se diferencia por su composición y o estructura del resto de la roca que la contiene. En las rocas sedimentarias, los nódulos son de naturaleza muy variada con estructura a menudo concéntrica de origen químico o bioquímico.

Orogénesis.- todo proceso que conduce a la formación de relieves (formación de montañas).

Período.- división geocronológica utilizada en estratigrafía.

Permeabilidad.- aptitud de un medio para dejarse atravesar por un fluido (líquido o gas).

Piroclástico.- se aplica a los fragmentos de roca magmática arrojados por los volcanes, cuya acumulación produce las rocas piroclásticas (las piroclastitas): cenizas, lapillis, tufs, ignimbritas.

Pliegue.- deformación resultante de la flexión o torsión de rocas. Un pliegue sólo puede ser puesto en evidencia si en el material afectado existe una referencia por

la que se conoce la forma anterior a la deformación (estratificación, esquistosidad, junta, etc).

Propilitización.- tipo de alteración hidrotermal que afecta sobre todo a rocas magmáticas, volcánicas (andesita, dacita, latita), que se vuelven verdes y friables, con desarrollo de sericita, clorita, calcita, sulfuros, a menudo epidota, y en algunos casos, con mineralizaciones de Au, Ag, Pb, Zn y Cu.

Queratosis.- toda formación córnea, como una verruga o callosidad.

Roca.- material constituido de la corteza terrestre, formado en general por una asociación de minerales, que presenta una cierta homogeneidad estadística; en general dura y coherente (piedras, canto), a veces plástica (arcilla) o móvil (arena); en el límite, líquida (petróleo) o gaseosa. La clasificación es compleja por estar basada en un gran número de criterios.

Secuencia.- 1 sucesión de niveles sedimentarios de diferente naturaleza, que se presentan siempre en el mismo orden, repitiéndose un gran número de veces, más o menos completamente, en una misma serie. 2. sucesión de capas cuyo orden puede ser explicado por una historia sedimentaria determinada (secuencia transgresiva, en la que los depósitos litorales se transforman hacia lo alto en depósitos más profundos).

Sedimentación.- conjunto de procesos que conducen a la formación de sedimentos. Se distinguen la sedimentación marina (litoral o costera, u oceánica y batial o abisal), la sedimentación lagunar (en zonas separadas del mar por un cordón litoral) y la sedimentación continental (eólica, fluvial deltaica, lacustre, glaciario,...).

Skarn.- rocas metamórficas de contacto de los granitos, caracterizada por una textura extensamente granuda, a menudo con grandes cristales de 1 a 20 cm (corneana pegmática), resultante de calizas magnesianas y dolomías que, en el contacto de los granitos, han sufrido un metasomatismo (enriquecimiento en Si, Al, Fe,...) y la influencia de fluidos neumatolíticos (enriquecimiento en Cl, F, ...). Los minerales son en ellas muy variados: granate rosa (grosularia, andrédita), piroxeno (diópsido), etc.

Unidad.- palabra que designa cualquier conjunto de materiales que se pueden individualizar por razones tectónicas y/o estratigráficas. En el primer caso (unidades tectónicas), se trata sobre todo de materiales enmarcados por contactos anormales tangenciales (mantos, escamas). En el segundo caso, se habla más bien de formaciones.

LITERATURA CONSULTADA

- Dabout. E. 1977. Diccionario de medicina. Ed. Época. México. D. F. 839 pp.
- Foucault, A. y J. F. Raoult. 1985. Diccionario de geología. Ed. Masson Editores S. de R. L. de C. V. México. 316 pp.

LISTA DE ABREVIATURAS

Å	- Angstrom
AA	- absorción atómica
As ⁰	- arsénico en estado elemental
cm	- centímetro
C _e	. concentración de la fracción eluida
C _i	- concentración leída por el equipo
C _{mi}	.concentración en la muestra inicial.)
C _r	- concentración real de As en la fracción analizada
Conduct	- conductividad
CRETIB	- corrosivo, reactivo, explosivo, tóxico y biológico infeccioso.
Cs	- cristales subhedrales
DG	- distribuidor general
DLA	- distribuidor lado A
DLAE1	- distribuidor lado A entrada 1
DLAE2	- distribuidor lado A entrada 2
DLAE3	- distribuidor lado A entrada 3
DLB	- distribuidor lado B
DRX	- difracción de rayos X
Dureza Ca ²⁺	- dureza cálcica
EAA	- espectroscopia de absorción atómica
EDS	- detector de electrones dispersivos.

EPA	- siglas en inglés de agencia de protección al ambiente
EVT	- eje volcánico transmexicano
F1	- fracción fácilmente intercambiable
F2	- fracción asociada a carbonatos
F3	- fracción asociada a óxidos
F4	- fracción asociada a materia orgánica
F5	- fracción asociada a óxidos residuales
F_d	- factor de dilución para analizar la muestra en el equipo.
g	- gramo
°C	- grados centígrados
h	- hora
HM	- horno de micro ondas
ICP	- siglas en inglés de plasma de acoplamiento inductivo
INEGI	- Instituto Nacional de Estadística, Geografía e Informática
kg	- kilogramo
km	- kilómetro
keV	- kilo electrón Volts
kV	- kilovolts
L	- litro
m	- metro
mA	- miliamperio
Ma	- millones de años.

μm	- micrómetro
μg	- microgramo
μS	- microsiems
MEB	- microscopio electrónico de barrido
meq	- miliequivalente
min	- minuto
mL	- mililitro
mm	- milímetro
msnm	- metros sobre el nivel del mar.
M	- molar
nm	- nanómetro
N-NH_4^+	- nitrógeno amoniacal
N-NO_2^-	-nitrógeno de nitritos
N-NO_3^-	- nitrógeno de nitratos
N	- normal
pH	- potencial de hidrógeno
%	- porcentaje
%DER	- porcentaje de desviación estándar relativo
%R	- porcentaje de retención.
"	- pulgadas
SalDLA	- salida del distribuidor por el lado A
s	- segundo.

SDT	- sólidos disueltos totales
Sólidos tot	- sólidos totales.
uma	- unidades de masa atómica
UNT	- unidades nefelométrías de turbidez
V_{af}	- volumen de aforo.
V_{agua}	- volumen de agua.
V_m	- volumen de muestra.
V_{reg}	- volumen de regenerante
V_{res}	- volumen de resina.
WHO	- siglas en inglés de la organización mundial de la salud

RESUMEN

En este trabajo se considera que la caracterización del agua que suministran los pozos de Zimapán, Hidalgo son del tipo bicarbonatadas cálcicas y bicarbonatadas mixtas, considerando la clasificación de Piper para aguas subterráneas, sólo que éstas presentan altos contenidos de arsénico, aunque también se encuentran concentraciones de plomo y manganeso ligeramente por encima a los límites máximos permisibles en aguas potables; considerando los niveles que sobrepasan la norma, el que representa un riesgo mayor para la salud humana es el arsénico.

En otra parte del estudio se determinó la composición de los sedimentos del distribuidor de agua, en éstos, se encontraron altas concentraciones de arsénico ($20 \text{ g}\cdot\text{kg}^{-1}$), colocándolo como uno de los principales constituyentes de éstos; plomo y manganeso en los mismos sedimentos se determinaron a niveles de traza, confirmando que el elemento de mayor riesgo para la salud humana lo representa el arsénico; además un estudio acerca del comportamiento de lixiviación de arsénico aplicando el método de Tessier, muestra que el arsénico puede estar presente en dos formas principales de asociación que pueden corresponder a arseniatos en las fracciones F1 y F2 y a óxidos y sulfuras que lixivian en las fracciones F3-F5 respectivamente.

También se realizaron pruebas para disminuir los contenidos de arsénico en muestras de agua del pozo V, utilizando adsorbentes naturales, comerciales y resinas de intercambio iónico, se encontró que las resinas de intercambio

aniónicas fuertes de tipo macroreticular, son las que presentan mayor capacidad, en especial la resina IRA-900, que presentó una capacidad de $600 \text{ V}_{\text{agua}} \cdot \text{V}_{\text{res}}^{-1}$ con concentración promedio de $24 \text{ } \mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$ antes de su saturación. Por lo que en este mismo trabajo se presenta una propuesta para escalar el estudio a nivel de planta piloto y optimizar el proceso.

ABSTRACT

In this work it is considered that the characterization of the water which the wells of Zimapán, Hidalgo provide is of the type calcium-bicarbonates and mixed-bicarbonates. Considering the classification of Piper for underground waters, only that these present high arsenic contents, although there are also lead and manganese concentrations slightly above the permissible maximum limits in drinkable waters; considering the levels that surpass the norm, the one which represents a bigger risk for the human health is the arsenic.

In another part of the study the composition of the sediments from the distributor of water was determined. In these, there were high arsenic concentrations (20 g.kg^{-1}), placing it like one of the main constituents of these; lead and manganese in the same sediments were determined at appearance levels, confirming the arsenic as the element of more risk for the human health; also a study about the behavior of arsenic lixiviation applying the method of Tessier shows that the arsenic can be present in two main forms of association that can correspond to arsenates in the fractions F1 and F2, and to oxides and sulfides that leaching respectively in the fractions F3-F5.

Also, there were tests carried out to diminish the arsenic contents in samples of water of well V, using natural, commercial adsorbents and resins of ionic exchange. It was found that the resins of strong anionic exchange of type macrorreticular, are those that present bigger capacity, specially the resin IRA-900 that presented a capacity of $600 \text{ V}_{\text{agua}} \cdot \text{V}_{\text{res}}^{-1}$ with concentration average of

24 mg.L⁻¹ before its saturation. Therefore in this same work a proposal is presented to take the study at plant pilot level and to optimize the process.

CAPÍTULO I

I.1 INTRODUCCIÓN

El trabajo que se presenta, pretende contribuir en la búsqueda de posibles soluciones a problemas de salud pública ocasionados por la presencia de arsénico en aguas potables, en virtud de que en la última década se comprobó que algunos síntomas gastrointestinales que presentaron pacientes, los cuales fueron considerados como bacterianos; los tratamientos que se aplicaron no tuvieron los resultados esperados y dichas sintomatologías fueron avanzando hasta provocar la muerte de los individuos, ya que en realidad se trataron de reacciones de envenenamiento causados por ingestiones continuas de este elemento en concentraciones bajas o moderadas que no llegan a representar un peligro de muerte a corto y mediano plazo, pero a medida de que los niveles se incrementan, los efectos cambian y puede ocasionar la muerte.

El arsénico es considerado como uno de los 5 elementos (As, Cd, Cr, Hg y Pb) más tóxicos de la tierra y se encuentra ampliamente distribuido en minerales naturales de la corteza terrestre, además, es considerado veneno de carácter protoplasmático que actúa por inhibición de los sistemas enzimáticos, por lo que es responsable de enfermedades cancerígenas en virtud de que es capaz de formar complejos con grupos tioles de las proteínas inhibiendo la competición del piruvato oxidasa por dichos grupos y es capaz de pasar a través de la placenta al sistema metabólico de los fetos (Galvão y German, 1987).

Actualmente se sabe que la toxicidad del arsénico se manifiesta por cambios cutáneos, hepáticos, neurológicos, hematológicos, cardíaco y hasta la muerte (Galvão y Germán, 1987; Berman, 1980; Prieto, 1997), además es acumulativo y sólo es expulsado del cuerpo en forma gradual a través de orina, pelo, uñas y piel; por consiguiente los pacientes que sufren de envenenamiento con este elemento presentan diferentes sintomatologías que pueden ir desde anorexia, diarrea y náuseas hasta melanosis, leuco-melanosis, queratosis, hiperqueratosis, gangrena y cáncer de piel, entre otros (Berman, 1980; Galvão y Germán, 1987; Nriagu, 1994; Prieto, 1997). En algunas personas se reportan posibles casos de habituación crónica al arsénico llamados arsenicófagos, ésto no disminuye su nivel toxicológico y adicionalmente se pueden presentar algunas de las sintomatologías antes mencionadas, ya que el riesgo de adquirir cáncer de piel entre otras enfermedades es del orden de una persona por cada 10,000 habitantes que consumen agua con una concentración de $2 \mu\text{g.L}^{-1}$ de este elemento (Batsheba, 1996).

La contaminación del agua en los mantos acuíferos por arsénico y por algunos metales pesados, posiblemente se debe a procesos de infiltración de aguas residuales e industriales que tienen deficiente o ningún tipo de tratamiento previo al ser introducidos a los sistemas de drenajes y alcantarillados urbanos y municipales (Vegas, 1997), así como otros tipos de procesos relativos a la extracción y tratamiento de minerales los cuales son una fuente común de contaminación tanto por las partículas de polvos finos que se emiten a la

atmósfera, como por la lixiviación de minerales y por otras formas de procesos, los cuales generan la contaminación de los sistemas hidrogeológicos (Ferguson, 1990).

La contaminación por arsénico en aguas potables ha afectado seriamente la salud de grandes poblaciones en diferentes países del mundo como son Estados Unidos de Norteamérica, México, Chile, Argentina, Bolivia, España, Hungría, China, Mongolia, Japón, Taiwán, Tailandia e India (Masud, 2000; Nickson *et al.*, 1998; Lianfang y Jianzhong, 1994) entre otros; uno de los casos más recientes y graves es el reportado en Bangla Desh, India, considerado como una catástrofe mundial que ha afectado a unos 40 millones de habitantes (Masud, 2000);

En México, se ha detectado contaminación por arsénico en aguas subterráneas en diferentes regiones del país entre las que destacan:

La Región Lagunera, localizada en la parte norte de la Altiplanicie Mexicana y al sur del Bolsón de Mapimí de la Región Hidrológica 36 integrada principalmente por los ríos Nazas y Aguanaval, así como una parte del Bolsón de Mapimí que cuenta con aproximadamente 2,879 pozos en explotación de los cuales el 58% están contaminados con arsénico en una concentración del orden de 50-700 $\mu\text{g.L}^{-1}$. Los principales recursos acuíferos de esta Región están en los municipios de Francisco I. Madero, Matamoros, San Pedro, Torreón y Viesca en el estado de Coahuila; Gómez Palacios, Lerdo, Mapimí y Tlahualilo en el estado de Durango: cuyo desarrollo económico se basa en la agricultura, ganadería y actividades comerciales e industriales (Solís y Morales, 1990; Sanmiguel *et al.*, 2000).

La Región de Zimapán en el estado de Hidalgo pertenece a la Región Hidrológica 26 del río Panuco, de la subcuenca del río Moctezuma; cuenta con aproximadamente 90 fuentes de abastecimiento de agua de los cuales 13 corresponden a pozos, 25 a manantiales y 52 a norias (Ramos, 1996). La mayoría de los pozos de agua que abastecen a la población en la cabecera municipal de Zimapán, Hidalgo, se encuentran contaminados con arsénico en concentraciones del orden de 50-800 $\mu\text{g.L}^{-1}$ (CNA-GEH, 1998), de acuerdo al monitoreo que realizó la Comisión Nacional del Agua-Gerencia Estatal de Hidalgo en el periodo marzo 92 a marzo 93 y en el año de 1998, donde encontraron concentraciones que rebasaron el límite máximo permisible por la normativa mexicana vigente (Secretaría de Salud, 1996). por ello, la tendencia mundial actual es reducir los límites máximos permisibles de arsénico en agua potable a una concentración de 1 $\mu\text{g.L}^{-1}$

El arsénico que se encuentra en los diferentes minerales, presenta baja solubilidad en el agua; sin embargo, gradualmente se incrementa su concentración en el agua subterránea debido a variaciones de acidez, temperatura, agitación, oxidantes y reductores, entre otros; esta agua al ser extraída para consumo humano llega a rebasar el límite máximo permisible de concentración (10 $\mu\text{g.L}^{-1}$ hasta 50 $\mu\text{g.L}^{-1}$), establecidos por organismos nacionales e internacionales (Batsheba, 1996; Ministerio de Sanidad y Consumo, 1997; Secretaría de Salud, 1996 y 2000; WHO, 1996) para protección de la salud humana.

También se ha demostrado que la contaminación de las fuentes acuíferas está influenciada por factores como: lluvia, naturaleza geológica de la cuenca receptora y actividades naturales propias de la población humana (Kemmer y McCallion, 1999).

En el presente trabajo se pretende contribuir estableciendo la caracterización fisicoquímica del agua de los principales pozos que suministran de agua a la población, así como realizar una revisión geomorfológica de la región para determinar posibles correlaciones con los contenidos de arsénico en el agua subterránea y que apoyen de cierta forma la elección del mejor método de tratamiento para disminuir los niveles del contaminante en el agua potable de la Región y así disminuir los riesgos que enfrenta la población por el consumo del vital líquido sin tratamiento.

I.2. OBJETIVOS

1. Caracterización fisicoquímica del agua de los principales pozos que suministran a la población de Zimapán, Hgo.
2. Determinar el origen de los altos niveles de arsénico en el agua potable de Zimapán, Hgo.
3. Proponer una metodología adecuada para disminuir los niveles de arsénico en el agua que es suministrada a la población.

El trabajo ha sido dividido en 7 capítulos; en el primero se proporciona información básica de la problemática de contaminación de agua potable por arsénico a nivel mundial así como los niveles máximos permisibles establecidos en el país y por algunos organismos internacionales para prevenir riesgos de salud en poblaciones humanas y de la forma en que actúa dentro del organismo.

En el segundo capítulo se abordan aspectos geológicos e hidrológicos de la Región, así como la mineralogía característica de esta zona que se asocia con minerales arsenopirífticos y que finalmente sustentan el origen de la contaminación en los mantos acuíferos.

En el capítulo tercero se presenta la caracterización fisicoquímica de las aguas de los pozos II al VI, distribuidor y entradas (fuentes de abastecimiento) y salida del mismo; su clasificación por el método de Piper; una correlación multivariante de las propiedades fisicoquímicas y la variación temporal de las concentraciones de As, Fe, Pb y Mn en las muestras de agua. Estos elementos fueron considerados en el estudio de variación temporal, porque presentaron valores mayores a lo que se establecen en la normativa mexicana.

En el cuarto capítulo se presenta la lixiviación selectiva de los sedimentos del distribuidor de Zimapán, utilizando el método de extracción secuencial propuesto por Tessier; éstos se han acumulado en el distribuidor desde su construcción (20 años), por lo que son un buen indicador del origen del arsénico en el agua subterránea.

En el capítulo quinto se presenta un estudio sobre las diferentes capacidades de retención de arsénico por algunos adsorbentes naturales y comerciales que

fueron utilizados para disminuir los niveles de arsénico de agua del pozo V: así como resinas de intercambio iónico utilizadas con el mismo objetivo.

El capítulo sexto es una propuesta tecnológica de tratamiento del agua potable de esta región a nivel de planta piloto, ya que es necesario que se realicen estudios confirmatorios de los resultados obtenidos, para poder asegurar la eficiencia del método propuesto en la disminución de contenidos de arsénico en el agua tratada.

Finalmente en el capítulo séptimo se presentan las contribuciones que se hacen en esta área del conocimiento, conclusiones, recomendaciones y proyecciones para mejorar el método de tratamiento del agua que se suministre a la población.

I. 3 LITERATURA CITADA

Batsheba, A. G. 1996. Drinking water regulations in the United States of America.

Texas, EUA. 1-15 pp.

Berman, E. 1980. Toxic metals and their analysis. Ed. Heyden international topics in

science. Londres. 293 pp.

CNA-GEH (Gerencia Estatal en Hidalgo de la Comisión Nacional del Agua). 1998.

Reporte de análisis fisicoquímicos del agua en Zimapán, Hidalgo desde los años de 1992-1998 de la Subgerencia de Administración del Agua.

Ferguson, J. E. 1990. The heavy metals elements: Chemistry environmental

impact and health effects. Paragon Press. Oxford. 211-212.

- Galvão, L. A. C. y C. Germán. 1987. Arsénico. Serie Vigilancia 3. Ed. Centro Panamericano de Ecología Humana y Salud. Organización Panamericana de la Salud y Organización Mundial de la Salud. 70 pp.
- Kemmer, F. N. y J. McCallion. 1999. Manual del agua. Su naturaleza y aplicaciones. Tomo I. Ed. Me Graw-Hill/ Interamericana. México. Pág. 6.1. Lianfang, W. y H. Jianzhong. 1994. Chronic arsenism from drinking water in some areas of Xinjiang, China. En: Nriagu, J. O. (Ed.). Arsenic in the environment. Parte II: Human health and ecosystem effects. Ed. John Wiley and Sons, Inc. Vol. 27, Capítulo 9. 159-172.
- Masud, K. M. D. 2000. Arsenic in groundwater and health problems in Bangladesh. *Water. Res.* 34 (1): 304-310.
- Ministerio de Sanidad y Consumo. 1997. Directiva relativa a la calidad de las aguas destinadas al consumo humano. Dirección General de Salud Pública. Subdirección General de Sanidad Ambiental. *Boletín Oficial del Estado (BOE)*. España. 16.10.97
- Nickson, R. McArthur, J. Burgess, W. Matin, A. K. Ravenscroft, P. y M. Rahman. 1998. Arsenic poisoning of Bangladesh groundwater. *Nature*. 395:338. Nriagu, J. O. Ed. 1994. Arsenic in the environment. Part II: Human Health and Ecosystem. *Advances in Environmental Science and Technology*. Vol. 27; Capítulo 5. 93-107.
- Prieto, G. F. 1997. Depuración de aguas residuales mediante formación de ferritas *In situ*. Diseño y optimización de un reactor a escala piloto. Evaluación de

- ferritas. Tesis Doctoral. Universidad de Valladolid. Fac. Ciencias. Dpto. Quím. Anal. 293 pp.
- Ramos, L. J. A. 1996. Parámetros estructurales que controlan la hidrodinámica de las aguas subterráneas en el área de Zimapán, Hgo. Tesis de Maestría. Programa de Posgrado en Ciencias de la Tierra. Instituto de Geología. UNAM. México.
- Sanmiguel, S. M. F. García, S. J. Serrano, G. B. y G. M. A. Rivera. 2000. Resurgimiento del hidroarsenicismo. *Perfiles*, Universidad Autónoma de Coahuila, México. 3-6.
- Secretaría de Salud. 1996. Norma Oficial Mexicana NOM-127-SSA1-1994. Salud ambiental. Agua para uso y consumo humano. Límites permisibles de calidad y tratamientos a que debe someterse el agua para su potabilización. *Diario Oficial de la Federación*, 18-01-96. México. Primera sección. 41-46.
- Secretaría de Salud. 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. *Diario Oficial de la Federación*. México. 22-11-00.
- Solís, V. B y G. E. Morales. 1990. Diseño de una planta piloto para la remoción de arsénico del agua de pozos, mediante el proceso de coagulación-floculación. Tesis de Licenciatura. Fac. Quím. UNAM, México. 1-17.
- Vegas, T. J. C. 1997. Estudio de la estequiometría de ferritas. Tesis de Licenciatura. Universidad de Valladolid, Fac. Ciencias. Dpto. Quím. Anal. España.

WHO (World Health Organization). 1996. Guidelines for drinking-water quality, 2^a Ed. Vol. 2. Health criteria and other supporting information. Geneva, World Health Organization.

CAPÍTULO II

ASPECTOS GEOLÓGICOS E HIDROLÓGICOS DE LA REGIÓN DE ZIMAPÁN

El conocimiento geológico de la región de Zimapán proporciona información importante acerca de las diferentes formaciones geológicas que la constituyen, sus interrelaciones, composición mineralógica, etc. La hidrología por otra parte da información relevante acerca de la localización, flujos y dirección del agua superficial y subterránea; la geología e hidrología, correlacionados entre sí proporcionan información de vital importancia que debe ser considerada para determinar las propiedades fisicoquímicas del agua de la región en estudio.

II. 1 LOCALIZACIÓN DEL ÁREA DE ESTUDIO

La Ciudad de Zimapán se localiza entre las coordenadas geográficas 20° 40' -20° 50' latitud norte, 99° 20' - 99° 25' longitud oeste, en la región occidente del estado de Hidalgo, México (Fig. 2.1) (DGG, 1983a); dentro de la región y distrito minero de Zimapán en una micro cuenca a 1,813 msnm (metros sobre el nivel del mar); el municipio de Zimapán consta de una superficie de 905.83 km² dentro de la Región Hidrológica 26 correspondiente al río Panuco y en la Cuenca y Subcuenca Hidrológica del río Moctezuma (tributario del río Panuco que desemboca en el Golfo de México).

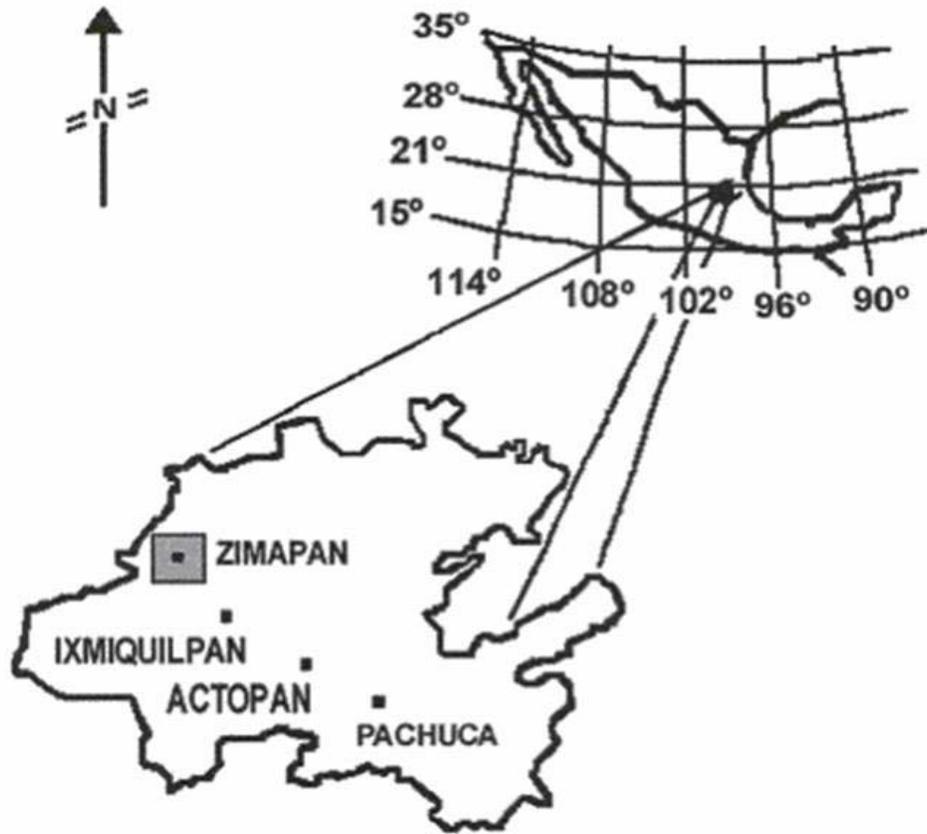


Figura 2.1 Localización de la ciudad de Zimapán en el estado de Hidalgo, México.

La Región de Zimapán tiene un clima semiseco-semicálido y semiseco-templado (Ramos, 1996) con una temperatura promedio de 20°C y precipitación media anual de 400 mm, con un intervalo de escurrimiento del 10-20% (DGG, 1983a). Su vegetación es del tipo matorral crasicaule constituido principalmente por cactáceas de tallos suculentos, huizaches (*Acacias*), mezquites (*Prosopis*), etc. (Cárdenas, 1992; Geyne *et al.*, 1963; INEGI, 1992).

II. 2 GEOLOGÍA DE ZIMAPÁN

La región de Zimapán se encuentra en los límites de las provincias fisiográficas de la Sierra Madre Oriental y del Eje Volcánico Transmexicano (EVT), por lo que el relieve que se observa en esta zona, está relacionado al tipo de roca y a los procesos endógenos y exógenos que han actuado en la región, provocando que la mayor parte del relieve esté controlado por pliegues con una orientación preferencial noroeste-sureste formando una serie de sierras altas y alargadas (Ramos, 1996). La secuencia estratigráfica en esta zona está representada desde su base (Fig. 2. 2), iniciando en la era del Mesozoico del Periodo Jurásico Superior con la formación Las Trancas (Segerstrom, 1962) de composición volcánica-sedimentaria, constituida principalmente por lutita calcárea, limonita, caliza micrítica con pirita, arenisca y calizas en general (Simons y Mapes, 1956, Carrillo y Suter, 1982, Carrillo-Martínez y Villaseñor-Cabral 1982), cubierta discordantemente por la formación sedimentaria del cretácico en las series superior e inferior: La inferior, denominada Formación El Doctor o El Abra); de composición calcárea (calizas pelágicas de estratificación delgada con horizontes finos de lutitas con materia orgánica, capas nodulares de calizas y niveles de caliza masiva de grano grueso recristalizada y dolomitizada), con tres tipos de facies de la misma edad de formación y de composición similar: Formación Tanimul (Kita) y Formación El Doctor (Kid) son facies de plataforma; mientras que la Formación Tamaulipas (Kit) es facie de talud y cuenca (Carrillo y Suter, 1982, Simons y Mapes, 1956).

La formación del cretácico superior llamada Formación Soyatal, es de composición pelítico-calcárea, constituida por lutitas amarillas que alternan con marga y caliza micrítica, es de pliegues sinsedimentarios y estructuras nodulares debido a roturas y al flujo de las rocas no consolidadas (Simons y Mapes, 1956); yace concordante sobre la Formación El Doctor y subyace en discordancia angular con la Formación Fanglomerado El Morro (Carrillo y Suter, 1982, Marín, 2000).

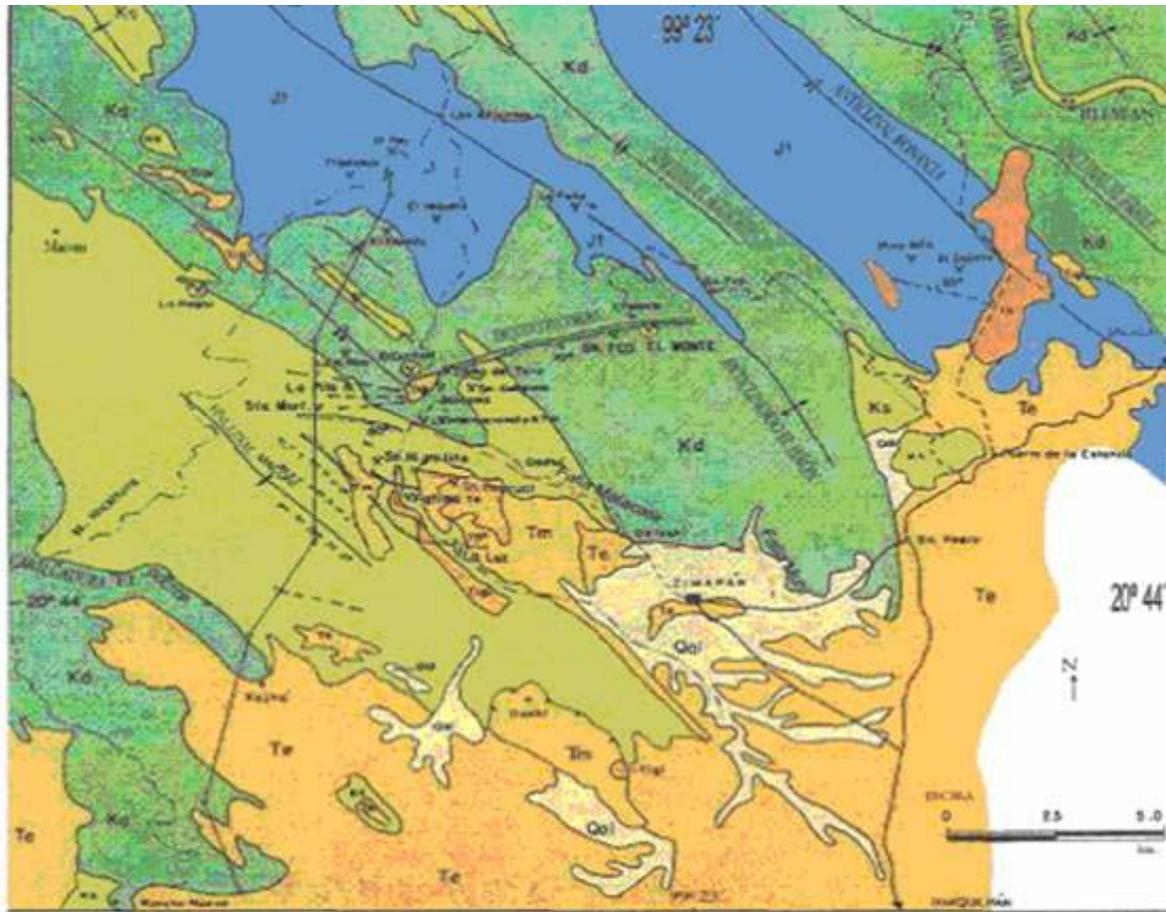
El Fanglomerado El Morro, es una formación del cenozoico terciario del oligoceno de secuencia volcánica andesítica y riolítica de composición cuarzomonzonitas a granodioritas (caliza con matriz cementante de arcilla roja y carbonato de calcio intercalado con basalto, andesita y tobas) (Seegerstrom, 1956; Simons y Mapes, 1956); yace discordante sobre la Formación Soyatal y subyace concordante sobre la Formación Las Espinas (Carrillo y Suter, 1982).

La Formación Las Espinas es una formación que corresponde al mioceno terciario; constituida por lavas masivas con íter-estratificación de rocas piroclásticas (tobas) y brechas de derrame (Seegerstrom, 1956; Simons y Mapes, 1956), yace concordante sobre Fanglomerado El Morro y discordante sobre las Formaciones Las Trancas y Soyatal (Carrillo y Suter, 1982).

Finalmente, hacia la cima coronando se encuentra una plataforma de aluvión y coaluvión del cenozoico cuaternario de composición sedimentaria reciente (gravas, arenas y limos) y volcánico (lavas y piroclastos andesito-basálticos) (Cárdenas, 1992; Martín, 2000; Simons y Mapes, 1956).

ERA	PERIODO	SERIE	FORMACIÓN	Espesor (m)	LITOLOGÍA	DESCRIPCIÓN LITOLÓGICA
CENOZOICO	CUATERNARIO	Pleistoceno	Aluvión	12	(Qal)	Gravas, arenas, limos, arcillas de composición sedimentaria y volcánica
			Fanglomerado Zimapán	15		Clastos angulares y sub-angulares de calizas, cementados por caliche
	TERCIARIO	MIOCENO	Las Espinas	375	(Te)	Lavas, Tobas y aglomerados andesito-basálticos
			OLIGOCENO	Fanglomerado El Morro	400	(Tm)
MESOZOICO	CRETACICO	SUPERIOR	Soyatal (turoniana-campaniana)	1000	(Ks)	Alternancia de calizas, margas y lutitas. La litología varía lateralmente en algunos lugares es más calcárea y en otros es más pelítica.
			INFERIOR	Tamaulipas El Doctor Tanimul (aptiano-cenomaniana)	F. Tamaulipas hasta 1200 El Doctor / Tanimul hasta 2000	(Kit) (Kid) (Kira)
	JURASICO	SUPERIOR	Las Trancas (kimmeridgiano)	hasta 3000	(Jl)	Lutitas calcáreas filíticas, limolitas, calizas micríticas con pirita, arenisca y pedernal.

Figura 2. 2 Columna estratigráfica de la Región de Zimapán (Simons y Mapes, 1956 con modificaciones de Martín, 2000 e Yta y Moreno-Tovar, 1997).



Carrillo M, and M. Suter, 1982. Geological Excursion Guide Book IV, National Geographic Convention. Citado por Cárdenas, 1992.

ERA	PERÍODO	ÉPOCA	FORMACIÓN	UNIDAD MINERA		ANTICLINAL GIRADO
CENOZOICO	CUATERNARIO	RECIENTE	Qal	Aluvión	⊗	SINCLINAL GIRADO
		PLEISTOCENO	Jl	Atotónico	⊕	RÍOS
	TERCIARIO	MIOCENO	Tc	Las Espinas	⊖	TUNEL DE CONDUCCIÓN (EN PROYECTO)
		OLIGOCENO	Is	Ígneo intrusivo	⊗	CABECERA MUNICIPAL
		EOCENO	Tm	El Morro	⊕	POBLACIÓN
MESOZOICO	CRETÁCICO	SUPERIOR	Ks	Soyatal	⊖	CARRETERA PAVIMENTADA
		INFERIOR	Kd	El Doctor	⊕	CARRETERA DE TERRACERIA
	JURÁSICO	SUPERIOR	Je	Las Trancas	⊖	

Figura 2. 3 Geología del Distrito Minero de Zimapán, Estado de Hidalgo, México (Carrillo y Suter, 1982; citado por Cárdenas, 1992).

En la figura 2. 3 se muestra la superficie que cubre cada una de las formaciones geológicas de la región, se observa además que La Formación El Doctor aloja la mineralización que se explota en la minería de la zona (Carrillo y Suter, 1982; citado por Cárdenas, 1992), así como la más alta permeabilidad, ya que presenta un rango de escurrimiento de menos del 1%, es decir, es una zona plana (DGG, 1983a) y en la Formación Soyatal se encuentra la mayoría de los manantiales y norias de la región (Fig. 2. 3) (Carrillo y Suter, 1982).

Las edades reportadas para las formaciones de esta zona son de 20 a 67 millones de años (Ma) (González-Caver y Jaimes-Martínez, 1986) por el método isotópico de Rb/Sr.

II. 3 GEOLOGÍA ESTRUCTURAL DE LA REGIÓN DE ZIMAPÁN

La geología estructural principal de la región corresponde a pliegues, fallas y fracturas producidas por la acción de fuerzas compresivas y distensivas producidos a su vez por la actividad de la orogenia laramídica asociados a rocas del jurásico y cretácico con rumbo regional noroeste-sureste (Martín, 2000; Ramos, 1996; Segerstrom, 1956; Simonsy Mapes, 1956).

Los pliegues generalmente son asimétricos recostados con buzamiento de sus planos hacia el suroeste. Entre los más importantes se encuentra Sinclinal Maconí, Anticlinorio El Piñón (Fig. 2. 4), Sinclinal El Aguacate, Anticlinal Bonanza y Sinclinal El Fraile, entre otros.

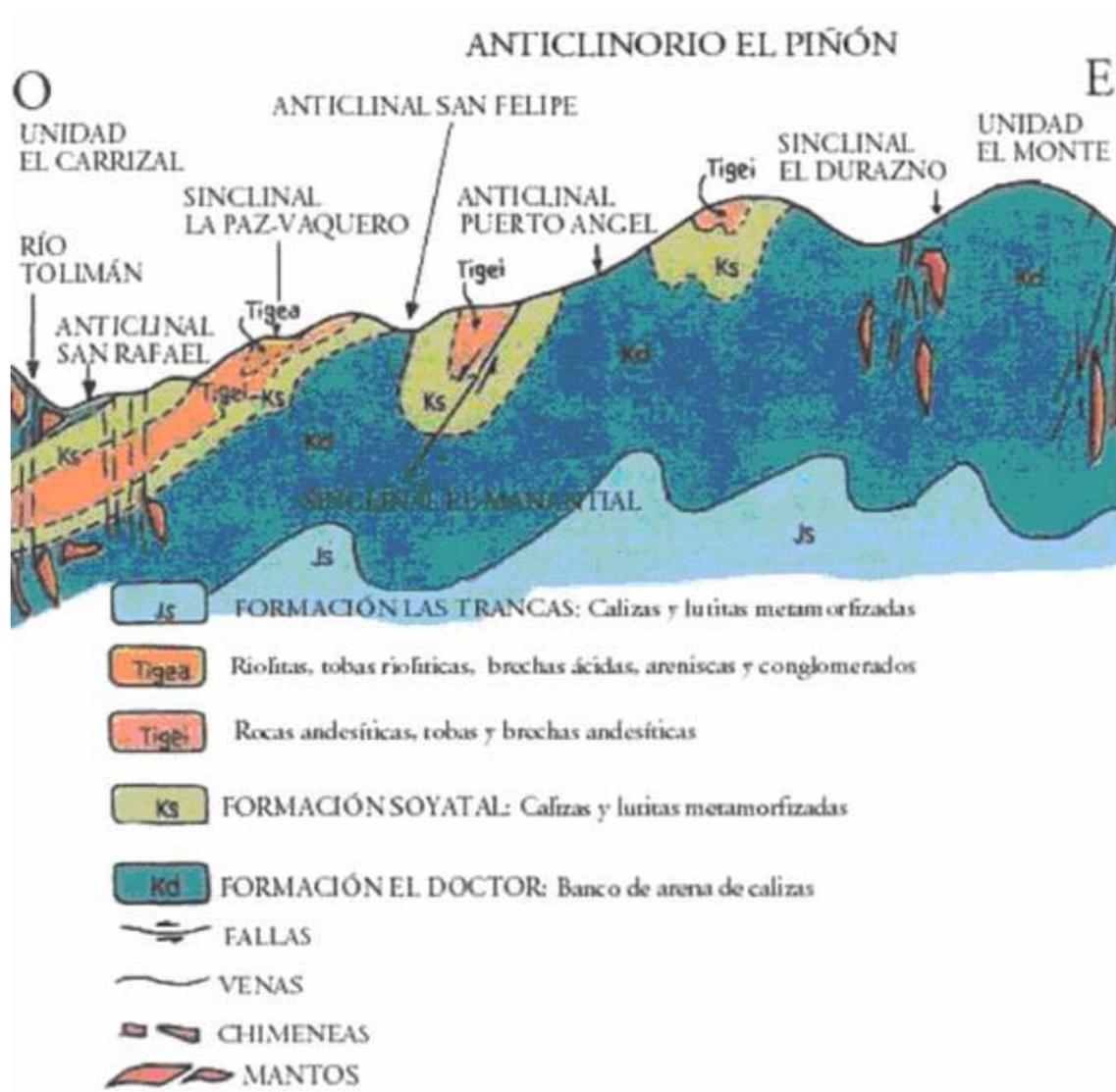


Figura 2. 4 Modelo geológico del Anticlinorio El Piñón (Cárdenas, 1992)

El anticlinorio El Piñón, es uno de los más extensos y presenta una amplitud de unos 11 km, está formado por una serie de pliegues recumbentes con planos axiales subhorizontales en las Formaciones Tamaulipas y Soyatal a lo largo del río Tolimán (Cárdenas, 1992; Carrillo y Suter, 1982).

Las fallas y fracturas son estructuras asociadas a rocas laramílicas con rumbo regional norte-noroeste, lo que implica una orientación este-noreste y oeste-suroeste; las fallas más importantes son: Las cabalgaduras El Doctor y Jiliapán. La primera se encuentra en la Formación El Doctor sobreyaciendo en la Formación Soyatal al sureste del distrito minero de Zimapán con dirección de deslizamiento noreste y la segunda se localiza en el extremo noreste donde la Formación Tamaulipas se encuentra sobre la Formación Soyatal (Carrillo y Suter, 1982; Simons y Mapes, 1956).

Las fallas asociadas a rocas post-laramílicas, son estructuras de tipo normal y su desplazamiento es lateral, están asociadas a brechas de falla y generalmente cortan en forma casi perpendicular a los pliegues laramílicos, éstos no presentan plegamientos de consideración y han sufrido solamente ligeros levantamientos. Las principales fallas son: Malacate, Estancia, San Pedro y Muhí (Simons y Mapes, 1956). La falla Malacate se localiza al noroeste del poblado Dedhó con una longitud aproximada de 15.5 km y un salto de falla mínimo de unos 540 m con dirección sureste-noroeste marcando el contacto entre las formaciones Soyatal y Tamaulipas y pasa por la parte central de la zona del Barrón, siguiendo el rumbo sureste-noroeste donde marca el contacto entre las formaciones Soyatal y El Morro hasta llegar al poblado del Detzaní, donde cambia su trayectoria con rumbo este-oeste y marca el contacto entre la formación Tamaulipas y el fanglomerado de Zimapán donde la falla está oculta (Fig. 2. 3). Existe controversia de la existencia de la falla El Muhí, sin embargo Arriaga y Daniels (1996) proporcionan

evidencias de que ésta al parecer puede estar interconectada con la falla El Malacate.

II. 4 MINERALOGÍA DE MENA CARACTERÍSTICA DEL DISTRITO MINERO DE ZIMAPÁN

Los minerales primarios que se encuentran en la región son: pirita (FeS_2), esfalerita (ZnS), arsenopirita ($\text{FeS}_2\text{FeAs}_2$), galena (PbS), calcopirita (CuFeS_2), bornita (Cu_5FeS_4), pirrotita ($\text{Fe}_{11}\text{S}_{12}$) y magnetita ($\text{FeO}\cdot\text{Fe}_2\text{O}_3$), meneginita ($\text{Cu}_{0.97}\text{Pb}_{12.67}\text{Sb}_{7.06}\text{S}_{24.20}$) sulfosal de plomo y antimonio (Villaseñor *et al.*, 1998), rejalgar (AsS), oropimente (As_2S_3), lollingita (FeAs_2) y tenantita ($3\text{Cu}_2\text{SAs}_2\text{S}_3$); distribuidos en un radio de 12 km del centro de la población de Zimapán (Cárdenas, 1992; Geyne *et al.*, 1963; Martín, 2000; Ramos, 1996).

Los minerales secundarios que se encuentran en la región son: limonita ($\text{Fe}_2\text{O}_3\cdot x\text{H}_2\text{O}$), hematita (Fe_2O_3), arcillas y óxidos (Geyne *et al.*, 1963), también se pueden encontrar minerales arsenicales secundarios como son: adamita ($\text{Zn}_2(\text{OH})\text{AsO}_4$), mimetita ($\text{Pb}_4(\text{PbCl})(\text{AsO}_4)_3$), escoridita ($\text{FeAsO}_4\cdot 2\text{H}_2\text{O}$), olivinita ($\text{Cu}_2(\text{OH})\text{AsO}_4$) e hidalgoita ($\text{PbAl}_3(\text{AsO}_4)\text{SO}_4\cdot(\text{OH})_6$) (Armienta, *et al.*, 1997; Ramos, 1996).

Los minerales de ganga presentes son: granate $\text{A}_3\text{B}_2(\text{SiO}_4)_3$ ó $3\text{AO}\cdot\text{B}_2\text{O}_3\cdot 3\text{SiO}_2$ donde A(II) = Ca, Mg, Fe, Mn y B (III) = Al, Fe, Cr, y Ti, cuarzo (SiO_2), calcita (CaCO_3), dolomita $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$ y sericita ($\text{K}_2\text{Al}_4(\text{OH})_4\text{Si}_6\text{Al}_2\text{O}_2$) (Geyne *et al.*, 1963).

Las mineralizaciones que se reconocen para Zimapán (Yta *et al.*, 1997; Yta y Moreno-Tovar, 1997) son de tipo skarn e hidrotermal.

- Skarn cálcico Pb-Zn-Ag con presencia de W y Mo en el área del Carrizal- El Monte y skarn cálcico Fe-Au en la zona de Encarnación con presencia de andrédita ($3\text{CaOFe}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{SiO}_2$), hedenbergita ($\text{CaFe} \cdot (\text{SiO}_3)_2$), wollastonita ($\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$) y axinita ($\text{Ca}_7\text{Al}_4\text{B}_2(\text{SiO}_4)_8$) borosilicato de aluminio y calcio; con cantidades variables de Fe y Mn.
- Hidrotermal Au-Ag relacionado al paquete volcánico andesítico, situado en las áreas de San Pascual-Santa Gorgonia y La Luz-La Cruz; también existe mineralización hidrotermal de Sn en el área de La Esperanza y de Hg en dirección a San Joaquín ambos asociados al evento riolítico.

La actividad hidrotermal propilitización implica la deposición de cristales euédricos de pirita (FeS_2), epidota $\text{A}_2(\text{BOH})\text{B}_2(\text{SiO}_4)_3$, donde A(II) = Ca, Fe y B(III) = Al, Fe, Mn, Ce, etc. caolín ($2\text{H}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$), y diversas variedades de clorita (silicatos de aluminio con hierro(II), magnesio y agua químicamente combinada, el Fe(3+) puede estar en pequeñas cantidades sustituyendo al Al(3+) y el Mn(2+) sustituyendo al Fe(2+) (Cárdenas, 1992; Geyne *et al.*, 1963; INEGI, 1992).

II. 5 ASPECTOS HIDROGEOLÓGICOS

De acuerdo a datos proporcionados por la Dirección General de Geografía (DGG, 1983b), el área con posibilidades medias para encontrar agua dulce subterránea es mínima y comparada con la geología del área, se puede observar que ésta se localiza en la Formación Aluvión (Fig. 2. 5), mientras que el área con posibilidades bajas para encontrar agua dulce corresponde al resto de la región.

Las aguas superficiales presentes en la región de Zimapán sólo son debido a las lluvias, éstas, presentan dos unidades de escurrimiento superficial de la precipitación media anual, las cuales son de 0-5% y 10-20% que corresponde a las posibilidades medias y bajas de encontrar agua subterránea respectivamente (DGG, 1983a; 1983b).

Ramos (1996), delimitó la cuenca hidrológica superficial del arrollo Tolimán (Fig. 2. 6), con una superficie aproximada de 650.2 km², dada por la relación espacial que existe entre las diferentes unidades geohidrológicas que la forman y consideró dos tipos de acuíferos: los formados en rocas calizas fracturadas y los que se formaron sobre rocas volcánicas en medio granular y fracturado.

El área de recarga de los acuíferos en medios fracturados formados por calizas se encuentra en las sierras altas, formadas por los anticlinales de Bonanza, Puerto El Ángel, La Ventolera, El Carrizal y el Anticlinorio El Piñón, donde se tiene una precipitación media anual de 800 mm, considerando como zonas de descarga el área de manantiales de los Carrizos, Las Huertas, San Juan, El Barrón y 3x. Esta zona está asociada a diques y brechas de falla con orientación este-oeste que

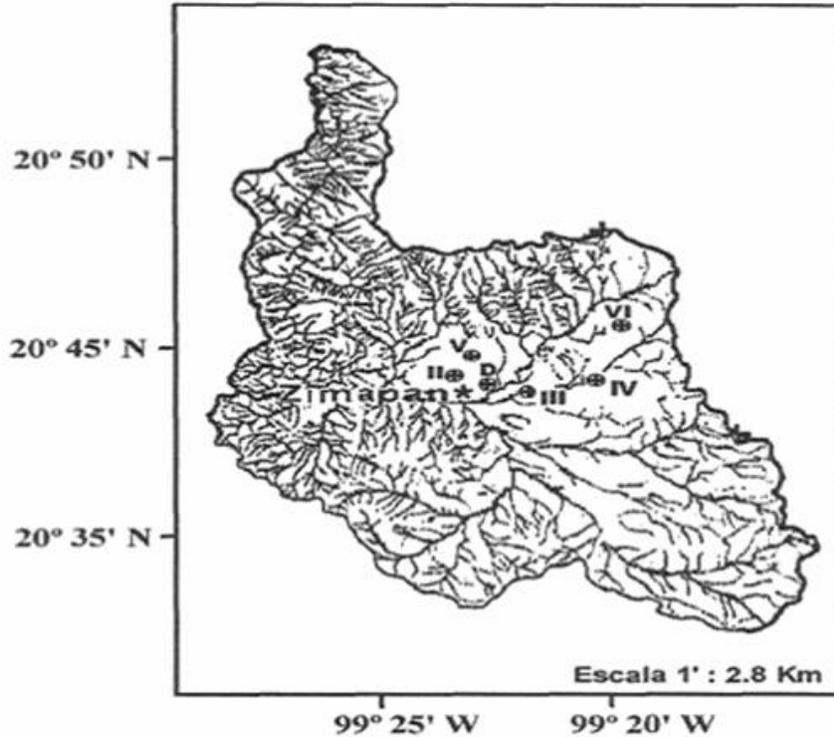


Figura 2. 6 Hidrografía de la cuenca de Zimapán . (Núñez, 1999; Ramos, 1996).



Red de drenaje del río Tolimán y sus afluentes.

Los puntos indican la ubicación de los pozos, los números romanos el pozo de que se trata y D el distribuidor de agua.

El área de recarga en roca volcánica en medio granular y fracturado se encuentran en la parte sur de la cuenca, en los cerros cercanos a los poblados de La Loma, Agua Blanca, Doxthí, Xhita, Segundo, El Cerrote, Ojuelos, Tegundhó y Venustiano Carranza, mientras que sus zonas de descarga se encuentran en las cercanías de los poblados de Tathí, Temuthé, El aguacatal, Puerto Juárez, Santa Rita, Alvaro Obregón, El Salitre, Xindhó y Zimapán. Los cuerpos intrusivos y la

gran cantidad de diques en los alrededores de Cuesta Blanca que actúan como fronteras laterales así como la Formación Soyatal que actúa como frontera en los flancos, esto hace que la salida principal que tiene el acuífero en rocas volcánicas sea a través del valle del arrollo Tolimán, por lo que los acuíferos presentan las siguientes características (Martín, 2000):

- **Acuíferos asociados a rocas carbonatadas fracturadas**

Son los más importantes, ya que presentan flujos de extracción de agua de 10-20 L·s⁻¹ en pozos que tienen profundidades de 100-180 m; éstos se encuentran en las formaciones Tamaulipas y Soyatal, entre los que se pueden mencionar El Detzaní, Zimapán 2, Zimapán 5, Batallón y El Muhí.

- **Acuíferos asociados a roca volcánica en medio poroso y fracturadas**

Se consideran acuíferos pobres con una producción muy irregular y caudales generalmente bajos; las profundidades de los pozos en este sistema son de 100 a 130 m y se puede mencionar el pozo San Pedro en el barrio de Venustiano Carranza.

La presencia de norias con profundidad de 5-15 m y manantiales, asociados a rocas sedimentarias y volcánicas indica la existencia de acuíferos someros que pueden estar interconectados o separados a los sistemas relativamente profundos de las rocas carbonatadas y volcánicas.

II. 5.1 Dirección del flujo hidráulico

El flujo del agua superficial es de tipo dendrítico y descienden desde las partes altas con dirección noreste-suroeste, para alimentar al río Tolimán, que fluye en dirección norte y desemboca finalmente en el río Moctezuma (Fig. 2. 6), mientras que, las corrientes de agua subterránea del acuífero profundo parecen tener una dirección contraria a la del agua superficial, debido a que los niveles estáticos medidos de los pozos asociadas a rocas carbonatadas indican que el agua fluye en dirección noroeste-sureste (Armienta *et al.*, 1997), ocasionado por los altos volúmenes de extracción.

El agua subterránea somera presenta un flujo de noreste-suroeste, siguiendo el patrón de drenaje de las aguas superficiales (Martín, 2000). Las direcciones de flujo son controladas por las fracturas de los pliegues orientados con la misma dirección, así como por las fallas asociadas a los pliegues, diques y zonas de brechas (Ramos, 1996).

II. 6 HIDROGEOQUÍMICA

El agua subterránea del Valle de Zimapán contiene por lo menos 3 tipos de aguas de acuerdo a los diagramas de Piper que correlacionan con los diagramas de Stiff y Shoeller (Martín, 2000; Ramos, 1996) y están clasificadas como:

1. Bicarbonatadas-Cálcicas. Son predominantes, lo que se explica por la amplia distribución de roca caliza.

2. Sulfatadas-Cálcicas: Son producto de la influencia de los desechos acumulados de la minería en las aguas subterráneas, ya que este tipo de aguas se observa en las cercanías de los jales mineros.
3. Bicarbonatadas-Mixtas: Están relacionadas con la captación de aguas en rocas volcánicas.

En cuanto al contenido de arsénico en las aguas subterráneas del Valle de Zimapán se presenta lo siguiente (Martín, 2000):

- Las aguas de pozos profundos con altos caudales en rocas carbonatadas presentan altos contenidos de arsénico, entre los que se encuentran Detzaní, Muhí, Zimapán 2, y Batallón.
- Las aguas de norias en rocas carbonatadas presentan bajas concentraciones de arsénico con relación a pozos profundos.
- Aguas de pozos y norias en rocas volcánicas presentan muy bajas concentraciones de arsénico o están por debajo del límite de detección.
- La mayoría de las aguas de manantiales en cualquier tipo de roca no contienen arsénico o lo contienen en bajas concentraciones.
- Aguas con contenidos de sulfates del orden de $1,000 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ generalmente contienen arsénico. Ésto, es explicado como consecuencia de los procesos de oxidación de los sulfuros que permite la generación de acidez, liberación de metales pesados y altas concentraciones de sulfatos y que podrían estar relacionados con fuentes puntuales de contaminación.

II. 7 LITERATURA CITADA

- Armienta, M. A. Rodríguez, R. Aguayo, A. Cisneros, N. Villaseñor, G. y O. Cruz. 1997. Arsenic contamination of groundwater at Zimapán, México. *J. Hydrogeology*. 5(2): 39-46
- Arriaga, G. y M. Daniels. 1996. Bases Geológicas del origen y movilidad del arsénico en el Valle de Zimapán, Hidalgo. Tesis Profesional, ESIA, Instituto Politécnico Nacional. México.
- Cárdenas, V. J. 1992. *Monografía Geológico-Minera del Estado de Hidalgo*. Secretaría de Energía, Minas e Industria Paraestatal, Subsecretaría de Minas e Industria Básica. Consejo de Recursos Minerales. Pub. M-3e. Hidalgo, México. 96 p.
- Carrillo, M. y M. Suter. 1982. Tectónica de los alrededores de Zimapán Hidalgo y Querétaro. Libro guía de la excursión geológica a la Región de Zimapán. *Soc. Geol. Méx.* México. 1-20.
- Carrillo-Martínez, M y M. G. Villaseñor-Cabral. 1982. El Jurásico superior - cretácico inferior en la región limítrofe de Querétaro e Hidalgo. Informe preliminar. *Soc. Geol. Mex.* VI Convención Nacional. Resúmenes. México. 51-52.
- DGG (Dirección General de Geografía). 1983a. *Carta Hidrogeológica de aguas superficiales*. Escala 1:250,000. Pachuca F-14-11. Ed. Secretaría de Programación y Presupuesto México.

- DGG (Dirección General de Geografía). 1983b. *Carta Hidrológica de aguas subterráneas*. Escala 1:250,000. Mapa: Pachuca F-14-11. Ed. Secretaría de Programación y Presupuesto. México.
- Geyne, A. R. Fries, C. Jr. Segerstrom, K. Black, R. F. y Y. F. Wilson. 1963. *Geología y Yacimientos Minerales del Distrito de Pachuca-Real del Monte, Estado de Hidalgo*. México. Ed. Consejo de Recursos Naturales no Renovables. Páb. 5E.
- González- Caver. E. L. y L. M. Jaimes-Martínez. 1986. Modelo metalotectónico de la mineralización de tungsteno del *skarn* de plomo-zinc de Zimapán, Hgo., en base a datos isotópicos del Rb/Sr, C y O. Tesis de Licenciatura. UNAM. Facultad de Ingeniería. México. 82 pp.
- INEGI (Instituto Nacional de Estadística, Geografía e Informática). 1992. *Síntesis Geográfica del Estado de Hidalgo*. Ed. INEGI. 134 pp.
- Martín, R. F. 2000. Interacción de aguas contaminadas con arsénico con rocas calizas de Zimapán, Hidalgo. Tesis de Maestría. Programa de Posgrado en Ciencias de la Tierra. Instituto de Geología. UNAM. México.
- Núñez, B. J. 1999. Evaluación Hidrológica de la Cuenca de Zimapán y sus implicaciones con la presencia de Arsénico. Informe técnico. IICT-UAEH.
- Ramos, L. J. A. 1996. Parámetros estructurales que controlan la hidrodinámica de las aguas subterráneas en el área de Zimapán, Hgo. Tesis de Maestría. Programa de Posgrado en Ciencias de la Tierra. Instituto de Geología. UNAM. México.

- Segerstrom, K. 1956. Estratigrafía y tectónica del Cenozoico entre México, D. F. y Zimapán, Hgo. *Congreso Geológico Internacional*. Excursiones A-3 y C-1. México, D. F. 11-22.
- Simons, F. S y V. E. Mapes. 1956. Geología y yacimientos minerales del distrito minero de Zimapán, Estado de Hidalgo. *Congreso Geológico Internacional*. Excursiones A-3 y C-1. 59-72.
- Villaseñor, C, M. G. Gómez, C. A. Vázquez, C. G. y M. L. Baños. 1998. Meneghinita de la mina Las Ánimas, Zimapán, Hidalgo. Primera Reunión Nacional de Ciencias de la Tierra. Simposia Regionales. V Coloquio de Mineralogía. México. Memorias. 85 pp.
- Yta, M. Moreno, T. R. y Córdoba M. D. 1997. Contribución a la reconstrucción de la evolución metalogénica del distrito minero de Zimapán, Hidalgo. I Congreso de Investigación y Posgrado. Resúmenes. México. 19-20.
- Yta, M. y Moreno-Tovar, R. 1997. La mineralización de los distritos mineros Pachuca-Real del Monte y Zimapán- su papel en la evolución metalogénica del Estado de Hidalgo, México. // *Convención sobre la Evolución Geológica de México y Recursos Asociados*. Libro-Guía de las excursiones geológicas, Excursión 3, 73-87.

CAPÍTULO III

CARACTERIZACIÓN QUÍMICA DE AGUAS SUBTERRÁNEAS EN POZOS Y DISTRIBUIDOR DE AGUA DE ZIMAPÁN.

III. 1 INTRODUCCIÓN

El municipio de Zimapán cuenta con una población aproximada de 37,500 habitantes (INEGI, 2000), 32% se concentra en la cabecera municipal, 5% en la zona conurbada y el 19% en los alrededores de ésta; en este municipio las principales fuentes de suministro de agua potable son de pozos profundos, sin embargo también se abastecen de manantiales y norias; estudios previos han mostrado que las aguas se encuentran con altos contenidos de arsénico (Armienta *et al.*, 1997) predominando como As (5+), en sus formas químicas de H_2AsO_4^- y HAsO_4^{2-} , que son especies menos tóxicas que las de As (3+) (Harper y Kinham, 1992; Hemmings y Jones, 1991; Wasay *et al.*, 1996), pero que constituye un riesgo para la salud de la población que consume el agua en estas condiciones, además, el problema se agrava si están presentes otros componentes como el plomo, que conjuntamente con el arsénico causa efectos aditivos en los tejidos pulmonares y afecciones al sistema nervioso central (Hutchins *et al.*, 1999). Por estos motivos, los gobiernos de distintos países en el mundo han establecido límites máximos permisibles para As, Pb y otros elementos presentes en agua de consumo humano, de tal modo que en España y Estados Unidos de América son de $10 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ para As y Pb (Ministerio de Sanidad y Consumo, 1997; Batsheba,

1996), mientras que en México se consideraban de $50 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ para arsénico y $25 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ para plomo (Secretaría de Salud, 1996); pero, a partir del año 2000 se modificó la norma, estableciéndose una disminución gradual en la concentración de arsénico para los siguientes 5 años de $5 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ por año y de $10 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ para el plomo como límites de concentración máxima permisible en aguas potables (Secretaría de Salud, 2000).

Además de que el agua en la región de Zimapán es escasa, la Gerencia Estatal en Hidalgo de la Comisión Nacional del Agua en el año de 1998, después de varios estudios decidió cerrar el pozo IV por contener niveles de As de hasta $1,500 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$, éste, era uno de los pozos que aportaba el mayor volumen de agua a la población ($40 \text{ L}\cdot\text{s}^{-1}$), disminuyendo el volumen de agua suministrado a los habitantes de la región hasta en un 50%.

Con el propósito de determinar la potabilidad química del agua de Zimapán y de encontrar posibles relaciones entre la composición del agua que llega al distribuidor con las fuentes originales de suministro, se planteó como objetivo llevar a cabo el control de la calidad del agua subterránea de los pozos que abastecen al distribuidor general y de los sitios de muestreo seleccionados durante un año.

III. 2 MATERIALES Y MÉTODOS PARA LA CARACTERIZACIÓN QUÍMICA DE AGUAS POTABLES DE ZIMAPÁN

III. 2.1 Ubicación de los puntos de muestreo

Los sitios de muestreo seleccionados para caracterizar el agua de la cabecera municipal fueron los pozos II al VI, los sitios de descarga del agua de los pozos II, III y V al llegar al distribuidor general (DG), dos áreas y la salida del propio distribuidor (Fig. 3.1), siendo un total de 11 puntos de muestreo. El pozo I, aunque está ubicado a un lado del distribuidor general, no se muestreo en virtud de que en esos momentos se consideraba seco y no suministraba agua a la población.

III. 2. 2 Localización de los pozos y del distribuidor

Los pozos II, V y el distribuidor general de agua se encuentran al norte de la cabecera municipal de Zimapán, el pozo II tiene una profundidad aproximada de 120 m y proporciona $10 \text{ L}\cdot\text{s}^{-1}$ durante 2 horas de trabajo diario, el pozo 3 por su parte, tiene una profundidad de 130 m y proporciona un caudal de $13 \text{ L}\cdot\text{s}^{-1}$ por 5 h de trabajo diario; el pozo III se localiza en el barrio de Tierra Colorada, tiene una profundidad de 3 a 4 m y una producción de $10 \text{ L}\cdot\text{s}^{-1}$ por 8 h de trabajo diario; el pozo IV esta en El Muhí, tiene una profundidad de 180 m, y presentó un volumen de producción de $20 \text{ L}\cdot\text{s}^{-1}$ durante 8h de trabajo por día; finalmente el pozo VI en Venustiano Carranza con una profundidad de 130 m, presenta una producción de 8 a $10 \text{ L}\cdot\text{s}^{-1}$ durante 2 h de trabajo al día.

El distribuidor general (largo: 18 m; ancho: 8 m; profundidad: 3.75 m), está dividido en 2 áreas con una capacidad total de 530 m³ de agua y una capacidad promedio de 5% al momento de tomar la muestra representativa de 0.02%, en este lugar se seleccionaron 6 puntos de muestreo.

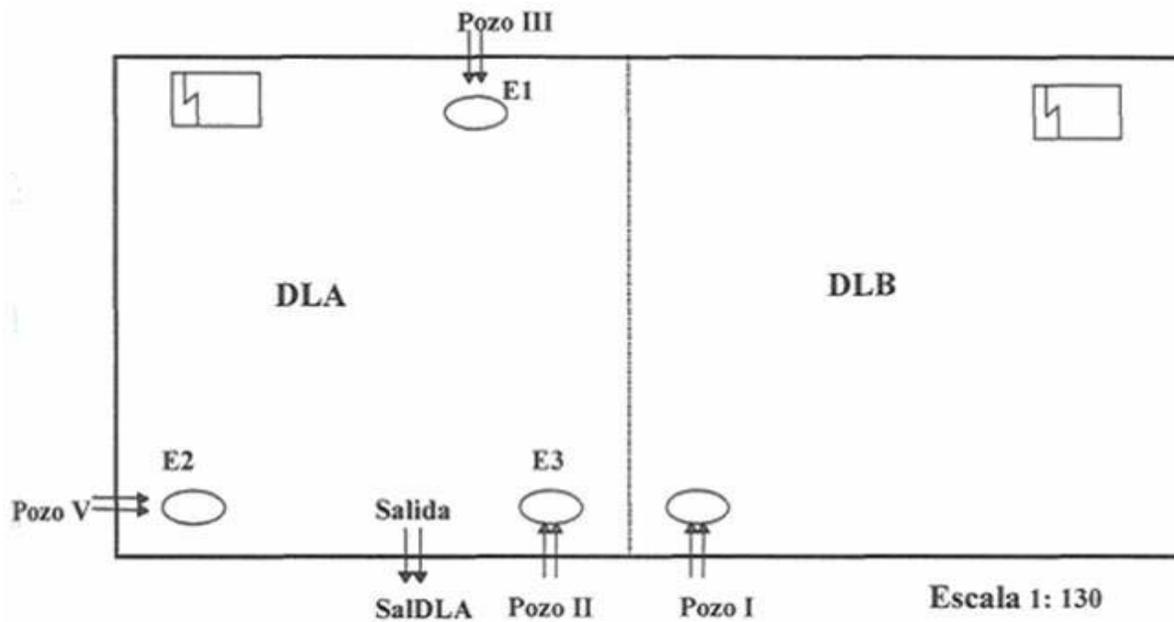


Figura 3.1. Esquema del distribuidor general de agua potable de Zimapán, Hidalgo (18 m de largo, 8 m de ancho y 3.75 m de profundidad). Sitios de muestreo: Distribuidor lado A (DLA); distribuidor lado B (DLB); salida de distribuidor lado A (SalIDLA) y entrada de agua al distribuidor (DLAE1, DLAE2 y DLAE3).

III. 2. 3 Colecta y toma de muestras

Se realizaron muestreos mensuales de agua, colectando cantidades de muestras representativas, calculados con la siguiente expresión (Münch y Ángeles, 1997):

$$\frac{(z^2 \times p \times q \times N)}{(N \times e^2 + z^2 \times p \times q)}$$

donde:

n , es volumen de agua a tomar en litros (L)

N , es volumen total de agua (L) en el distribuidor al momento de tomar la

muestra. $p = 0.5$ y $q = 0.5$, son factores de probabilidad de

muestra

representativa

$Z = 1.645$; valor estadístico para un 90% de nivel de confiabilidad $e =$

0.4; como nivel de error de estimación.

Se tomaron 4 litros de agua (0.03% del agua en el distribuidor al momento del muestreo) de cada uno de los puntos indicados en los 10 muestreos que se realizaron durante el periodo marzo de 1999 a marzo del 2000.

El muestreo de agua se realizó en recipientes de polipropileno lavados cuidadosamente primero con agua y después con mezcla de agua:HNO₃ (1:1) y enjuagados con agua bidestilada, además en el momento de tomar las muestras cada recipiente se enjuagó con agua del sitio.

La muestra se trasladó al laboratorio donde se realizaron los análisis fisicoquímicos y de elementos totales.

III. 2. 4 Procedimientos de los análisis

El análisis de los parámetros fisicoquímicos del agua, la determinación de las concentraciones de los iones y de elementos totales se realizaron por triplicado para cada uno de los muestreos de agua, siguiendo la norma oficial mexicana (Secretaría de Salud, 1995) y de evaluación de aguas (Cunniff, 1995; Janjic *et al.*, 1997; Clesceri *et al.*, 1998a, 1998b, 1998c; 1998d).

Algunas pruebas fueron realizadas *in situ*, como el pH que se determinó con un potenciómetro marca Corning, modelo pH meter 220 con una precisión de 0.01 unidades de pH, equipado con un electrodo de vidrio combinado y calibrado a dos puntos con soluciones amortiguadoras de 4.00 y 7.00 unidades de pH; la temperatura fue medida con un termómetro de mercurio con una precisión de 1 °C; la conductividad se determinó en forma directa con un conductímetro marca Orion, modelo 130 previamente calibrado con solución estándar de $1,413 \mu\text{S} \cdot \text{cm}^{-1}$ y el cloro residual se determinó por el método de la ortotoluidina (Taras, *et al.*, 1974); los parámetros restantes fueron evaluados en el laboratorio.

Para la determinación de metales totales se tomaron 3 alícuotas 45 mL de muestra de agua de cada uno de los sitios muestreados, se le adicionaron 5 mL de HNO_3 bidestilado y se digirió en un horno de microondas marca Questron,

modelo Q. Wave 1,000 siguiendo la norma de la EPA-3015 para aguas, en dos pasos; en el primero se elevó la temperatura desde ambiente hasta 160 °C en un tiempo de 10 min y en el segundo paso, de 160 °C a 170 °C en 5 min con una potencia de 1,000 Watts.

Las muestras de agua digeridas y enfriadas se aforaron a un volumen adecuado y el análisis elemental se realizó en un espectrofotómetro de plasma con acoplamiento inductivo, marca Perkin-Elmer, modelo 3,000 XL. Las curvas de calibrado para cada elemento se realizaron a partir de soluciones estándar de multielementos y/o unielemento de alta pureza, para controlar las interferencias de ionización en el análisis de los elementos de Ca, Na, K, y Mg se agregó LaCl_3 a las soluciones (Cunniff, 1995), debido a que con la ionización se disminuye el número de átomos en el estado basal y por consiguiente la absorción atómica también es reducida.

Una parte de la muestra fue tratada con HCl, para analizar mercurio mediante la técnica de vapor frío a flujo continuo combinado con la espectrofotometría de absorción atómica (Nölte, 1991), utilizando SnCl_2 en HCl al 50% como agente reductor; el equipo que se utilizó fue un espectrofotómetro de absorción atómica marca Varian, modelo Spectr AA 880, con lámpara de cátodo hueco del mismo elemento a una longitud de onda de 253.7 nm optimizada y utilizando N_2 de alta pureza como gas de arrastre.

Los análisis para determinar pH, conductividad, turbidez, sólidos disueltos totales, cloro residual, dureza total, dureza cálcica, sólidos totales, cloruros, sulfatos, nitrógeno amoniacal, nitrógeno de nitritos, nitrógeno de nitratos,

carbonatos y bicarbonatos se realizaron siguiendo la normativa oficial mexicana (Secretaría de Salud, 1995) complementada con técnicas de evaluación de aguas (Clesceri *et al.*, 1998a, 1998c, 1998d; Cunniff, 1995).

III. 2. 5 Determinación de arsénico

Para la determinación de arsénico, se tomaron volúmenes apropiados de las muestras tratadas en la determinación de metales totales (III. 2. 4), se efectuó una prereducción (Davidowski, 1993) con solución de KI y ácido ascórbico al 5% de cada uno, así como HCl concentrado para asegurar el cambio de estado de oxidación del As (5+) a As (3+), dejando reposar 20 min antes de realizar el análisis por la técnica de generación de hidruros combinada con la espectrofotometría de absorción atómica; el análisis se realizó con un espectrofotómetro de absorción atómica marca Varían, modelo Spectr AA 880, con lámpara de cátodo hueco del mismo elemento, a una intensidad de corriente de 10 mA y longitud de onda de 193.7 nm, con flama de aire-acetileno optimizada y utilizando N₂ de alta pureza como gas de arrastre. Aunque cabe hacer mención que existen diferentes métodos oficialmente aceptados para realizar este análisis como la espectrofotometría de emisión atómica por plasma de acoplamiento inductivo (PAI), PAI-espectrometría de masas, EAA-horno de grafito, etc (EPA, 1999), además, debido a que inicialmente no se contaba con el equipo apropiado para el análisis, se realizaron pruebas colorimétricas utilizando el método del dietil ditiocarbamato de plata, el cual fue optimizado (Pérez *et al.*, 2002) para su

utilización, pero se adquirió el accesorio de generación de hidruros y no se utilizó este método.

En la generación de hidruros se utilizó borohidruro de sodio (NaBH_4) al 0.5% estabilizado con NaOH al 0.05% como agente reductor, y HCl 6M, los cuales fueron introducidos en línea junto con la muestra prereducida al generador de hidruros de flujo continuo, el flujo utilizado en la introducción de muestra al equipo fue de 8.0 mLmin^{-1} y para las soluciones de borohidruro y ácido clorhídrico de 1.0 mLmin^{-1} respectivamente.

III. 2. 6 Determinación de la concentración de elementos o iones en la muestra.

La concentración de arsénico, así como del resto de elementos o iones en las muestras analizadas por técnicas espectrofotométricas, se determinaron utilizando la

$$C_r = \frac{(C_j \times V_{af} \times F_d)}{V_m}$$

Donde:

C_r concentración real de As (elemento) en la fracción analizada en $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$

C_j concentración leída por el equipo previamente calibrado en $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$

V_{af} volumen en el que se aforó inicialmente la muestra, en mL.

F_d factor de dilución que se realizó a la fracción para analizar la muestra en el equipo, este valor es adimensional.

V_m volumen de muestra que se tomó para el análisis, en mL.

III. 2. 7 Determinación de la media aritmética y del porcentaje de desviación estándar relativo (%DER) en las muestras.

La determinación de los analitos de cada uno de los muestreos se realizó por triplicado, por lo que fue necesario obtener un promedio de ellos (30 datos aproximadamente) mediante la utilización del estadístico de la media aritmética y para determinar el grado de dispersión (error relativo) de estos resultados se utilizó el estadístico del porcentaje de desviación estándar relativo (%DER) por lo que se utilizaron las expresiones de Miller y Miller (2002).

La media, \bar{x} , esta dada por:

$$\bar{x} = \frac{\sum_{i=1}^{i=n} X_i}{n}$$

La desviación estándar, s , de n medidas esta dada por:

$$s = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^{i=n} (X_i - \bar{x})^2}{n - 1}}$$

y el porcentaje de desviación estándar relativo por:

$$\%DER = \frac{s}{\bar{x}} \times 100$$

donde :

X_i es cada uno de los datos obtenidos

n es el total de datos

Propiedades fisicoquímicas de las aguas subterráneas

En la tabla 3.1 se muestran las propiedades fisicoquímicas del agua en los sitios de muestreo de Zimapán, Hidalgo. Los valores que se presentan son el promedio de los análisis

Tabla 3.1 Valores promedio y % de desviación estándar relativo (%DER) de parámetros fisicoquímicos en agua potable de Zimapán, Hidalgo, Periodo 03/99-03/00.

Parámetros	Norma ¹	Pozo II	Pozo III	Pozo IV	Pozo V	Pozo VI	DLA E1	DLA E2	DLA E3	DLA	DLB	SalDLA
Temperatura en °C		22.3 (2.3)	21.2 (2.5)	23.4 (2.2)	25.6 (2.5)	21.6 (2.3)	22.1 (2.1)	22.8 (2.4)	24.1 (2.2)	23.0 (2.3)	22.1 (2.8)	22.8 (2.7)
pH	6.5-8.5	7.2 (0.8)	7.0 (0.6)	8.0 (1.0)	7.3 (0.4)	7.6 (0.8)	7.1 (0.7)	7.2 (0.7)	7.5 (0.6)	7.7 (1.0)	7.6 (1.1)	7.5 (1.0)
en unid. pH												
Conduct en $\mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$		449.1 (4.8)	639.2 (5.1)	485.0 (6.0)	497.4 (5.9)	383.2 (3.3)	645.9 (5.1)	498.1 (3.0)	444.7 (3.2)	530.1 (5.1)	515.3 (4.9)	517.4 (6.0)
Turbidez en UNT	5	0.2 (0.8)	0.7 (1.0)	0.4 (0.9)	0.5 (1.3)	0.7 (1.2)	0.3 (0.8)	0.4 (0.6)	0.3 (0.5)	23.5 (1.6)	1.0 (1.4)	0.7 (0.9)
SDT en $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$	1000	220.2 (3.9)	314.0 (4.8)	237.7 (2.9)	244.3 (3.1)	188.4 (3.3)	316.9 (2.6)	244.7 (3.2)	219.3 (3.6)	259.9 (4.4)	252.8 (3.3)	254.0 (5.0)
Cl_2 residual en $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$	0.2-1.50	0.02 (3.7)	3.0 (6.1)	0.02 (1.0)	0.02 (0.3)	0.02 (1.6)	3.0 (4.9)	0.02 (4.0)	0.02 (3.3)	1.3 (4.6)	1.5 (6.1)	0.3 (5.3)
Dureza total en $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$		312.7 (4.4)	324.3 (4.0)	150.8 (2.9)	348.6 (0.9)	267.3 (3.6)	333.4 (2.0)	335.5 (2.2)	303.6 (2.3)	393.5 (3.1)	341.4 (2.1)	331.1 (1.3)
Dureza Ca^{2+} en $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$		93.6 (5.7)	112.6 (6.1)	57.5 (3.1)	106.6 (2.8)	107.0 (2.6)	125.8 (2.0)	98.4 (3.8)	82.4 (2.8)	109.8 (1.8)	120.1 (3.4)	146.2 (3.1)
Sólidos tot. en $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$		247.6 (12.6)	397.2 (10.5)	285.2 (9.0)	307.3 (7.1)	261.9 (8.1)	402.7 (6.7)	319.0 (9.0)	270.7 (8.1)	353.6 (6.8)	314.1 (7.8)	321.4 (8.2)
$\text{N}\cdot\text{NO}_3^-$ en $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$	10	0.3 (1.9)	1.3 (2.0)	0.1 (2.8)	0.04 (4.3)	3.2 (1.6)	1.4 (1.0)	0.04 (2.3)	0.1 (5.1)	0.5 (3.8)	0.3 (5.0)	0.3 (2.0)
$\text{N}\cdot\text{NO}_2^-$ en $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$	0.05	0.001 (16.5)	0.002 (14.2)	0.001 (15.0)	0.002 (10.1)	0.004 (7.7)	0.001 (8.0)	0.001 (7.0)	0.001 (7.4)	0.001 (9.9)	0.001 (8.5)	0.001 (10.0)
$\text{N}\cdot\text{NH}_4^+$ en $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$	0.5	0.02 (8.3)	0.05 (4.7)	0.10 (5.1)	0.05 (4.8)	0.05 (5.0)	0.05 (4.9)	0.05 (5.1)	0.05 (6.6)	0.05 (6.8)	0.05 (4.9)	0.05 (4.9)

límites permisibles para agua potable (Secretaría de Salud, 1996 y 2000). Distribuidor lado A (DLA); entradas al distribuidor por el lado A (DLAE1, DLAE2 y DLAE3); distribuidor lado B (DLB) y salida del distribuidor por lado A (SalDLA); unidades nefelométricas de turbidez (UNT); sólidos disueltos totales (SDT).

El porcentaje de desviación estándar relativo (%DER) de estos valores se encuentran entre el 5% y 10%, con excepción en las concentraciones de N-NO_2^- , que presentan un % DER mayor en virtud de que las concentraciones en las muestras son a nivel traza.

De los parámetros fisicoquímicos normados, sólo el cloro residual se encontró 100% por arriba de los límites establecidos, en el agua del pozo III, esto es debido a que se realiza el proceso de cloración en este pozo, el agua muestreada en DLAE1 contiene los mismos niveles de cloro residual, por lo que se puede presuponer que procede del mismo pozo, los niveles de cloro residual en el agua del distribuidor se encuentran dentro del límite permisible (tabla 3.1). De los resultados obtenidos de los parámetros no normados, podemos decir que son valores característicos de aguas subterráneas.

III. 3. 2 Caracterización Hidroquímica de las aguas subterráneas

Los parámetros más utilizados en la caracterización del agua desde el punto de vista hidroquímico son: sulfatos, cloruros, bicarbonatos, carbonatos, sodio, potasio, magnesio y calcio, debido a que estos iones usualmente se encuentran en concentraciones elevadas. La tabla 3. 2 presenta el promedio de las concentraciones determinadas en los pozos y sitios de muestreo seleccionados en Zimapán, Hidalgo, con excepción de carbonatos, que se encontraron por debajo de los límites detectables por el método

Tabla 3. 2 Concentraciones promedio de elementos totales ($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$) en agua potable de Zimapán, Hidalgo, México en el periodo 03/99-03/00.

Sitios de Muestreo	Ca^{2+}	Mg^{2+}	Na^+	K^+	HCO_3^-	SO_4^{2-}	Cl^-
Norma Mexicana ¹	—	—	200	—	—	400	250
Pozo II	29.32	8.41	11.41	2.16	301.43	45.11	4.45
Pozo III	30.97	4.62	5.90	4.22	301.43	25.85	5.94
Pozo IV	15.61	6.02	10.00	1.21	232.01	54.84	4.23
Pozo V	28.32	6.81	5.70	2.24	323.39	48.48	1.11
Pozo VI	13.69	7.23	8.13	1.87	248.59	42.01	3.67
DLAE1	26.62	6.92	9.42	2.75	422.60	27.40	6.80
DLAE2	25.51	6.71	5.80	2.22	248.59	49.90	1.06
DLA	26.80	7.34	5.53	1.85	278.24	44.37	4.10
DLB	25.70	6.80	4.98	1.70	248.59	46.48	3.83
SalDLA	26.71	7.12	5.33	1.70	273.44	44.62	4.38
DLAE3	29.01	8.44	10.62	2.16	300.00	19.03	4.96

¹ Límites permisibles para agua potable (Secretaría de Salud, 1996 y 2000). Distribuidor lado A y B (DLA, DLB); entradas al distribuidor por lado A (DLAE1, DLAE2 y DLAE3); salida del distribuidor por lado A (SalDLA). Se realizaron 10 muestreos, el análisis se efectuó por triplicado.

En la tabla 3. 2 se observa que calcio y bicarbonato presentan concentraciones más altas que la de los otros iones de su grupo (cationes y aniones) respectivo, además, las concentraciones de los elementos normados están dentro de los límites permisibles. Los datos de la tabla 3. 2 se consideraron para construir el diagrama de Piper (Fig. 3. 2), utilizando el programa Aqua chem v. 3. 6, que es ampliamente utilizado para caracterizar aguas subterráneas (Custodio y Llamas, 1983; Hutchins *et al.*, 1999; Fetter, 1994; Rawlins *et al.*, 1999).

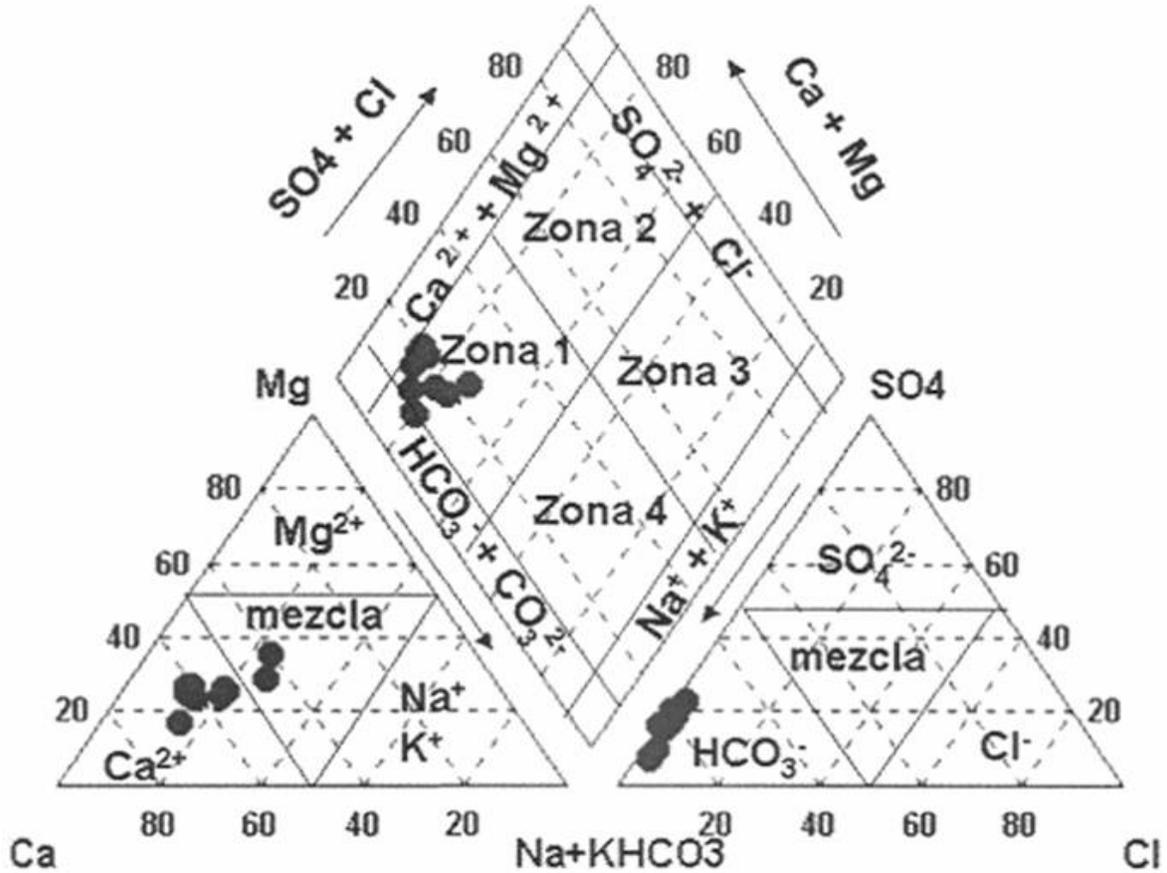


Figura 3. 2 Diagrama de Piper para aguas de pozos muestreados en Zimapán, Hgo. México. Los puntos representan a los sitios muestreados (pozos II -VI, entradas y salida del distribuidor y este mismo); el 100% corresponde a los elementos que se encuentran en los vértices, las cargas de los iones se omitieron y la suma de Na^+ y K^+ se encuentran en el diagrama trilineal de los cationes; el HCO_3^- corresponde al vértice del diagrama de aniones. Zona 1.- corresponde a las combinaciones de Ca^{2+} y Mg^{2+} con CO_3^{2-} y HCO_3^- , que son las líneas que se cruzan; el resto de las zonas con los iones con que se cruzan.

En el diagrama de Piper (Fig. 3. 2), se observa que las aguas de los sitios muestreados en Zimapán se clasifican en aguas bicarbonatadas-cálcicas; cálcicas en la parte correspondiente a los cationes, con excepción de las aguas de los pozos IV y VI que presentaron una composición mixta con contenidos bajos en calcio, que se puede explicar por el hecho de que el pozo IV esta ubicado sobre roca caliza al igual que los pozos II, III, y V; pero en reposo (pozo cerrado) y consecuentemente estos iones presentaron bajas movilidades hacia la superficie; el pozo VI por su parte se localiza en un área de roca volcánica por lo que las concentraciones de calcio en las aguas son menores. Con respecto a los aniones, las aguas son predominantemente bicarbonatadas, en virtud de que las rocas cálcicas lixivian iones bicarbonato a las mismas por cambios de pH relativamente pequeños, que influyen fuertemente en la solubilidad de las rocas calizas.

III. 3. 3 Contenido de elementos de importancia ambiental en aguas subterráneas

Los elementos considerados de importancia ambiental son: Hg, Cd, Cr, Pb y As debido a su alta toxicidad, la tabla 3. 3. muestra las concentraciones promedio de estos elementos en las aguas muestreadas; las concentraciones de los tres primeros se encuentran por debajo de los niveles establecidos por la normativa mexicana (Secretaría de Salubridad, 1996 y 2000).

Tabla 3. 3 Concentraciones promedio de elementos de importancia ambiental en $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ y (%DER) en aguas potables de Zimapán, Hidalgo, México. Periodo 03/99-03/00.

Sitios de muestreo	Hg	Cd	Cr	Pb	As	Zn	Mn	Fe	Al	Ba
Norma Mexicana ¹	1	5	50	10	30	5000	150	300	200	700
Pozo II	<0.5	1 (4.1)	10 (6.9)	30 (5.3)	70 (5.1)	41 (3.2)	360 (4.8)	120 (1)	60 (6.8)	72 (2.2)
Pozo III	<0.5	1 (11.0)	0.1 (23.6)	4 (11.0)	40 (4.8)	17 (2.9)	320 (3.7)	60 (2.5)	4 (9.9)	66 (3.1)
Pozo IV	<0.5	1 (9.0)	6 (16.9)	11 (4.6)	240 (3.6)	20 (3.0)	210 (1.9)	1200 (3.7)	146 (6.2)	14 (4.9)
PozoV	<0.5	5 (7.6)	<0.1	12 (4.0)	480 (2.2)	8 (6.2)	330 (2.0)	260 (2.4)	22 (6.1)	48 (3.1)
Pozo VI	<0.5	2 (8.1)	<0.1	10 (1.9)	80 (4.3)	23 (4.6)	380 (3.8)	220 (2.0)	210 (4.0)	90 (2.5)
DLAE1	<0.5	<1	15 (11.0)	2 (3.3)	120 (2.3)	11 (5.0)	320 (3.7)	40 (4.1)	22 (4.0)	126 (2.0)
DLAE2	<0.5	<1	<0.1	9 (3.9)	420 (2.0)	26 (3.3)	370 (4.6)	170 (5.3)	33 (3.4)	10 (4.8)
DLAE3	<0.5	1 (9.01)	4 (8.1)	4 (2.8)	70 (5.1)	20 (3.0)	110 (4.0)	5 (3.7)	57 (4.0)	150 (2.0)
DLA	<0.5	3 (6.98)	<0.1	13 (3.0)	360 (3.1)	14 (5.0)	340 (3.8)	310 (3.8)	142 (3.3)	72 (3.7)
DLB	< 0.5	< 1	1 (10.0)	23 (4.2)	280 (3.3)	8 (5.4)	330 (4.9)	480 (4.1)	40 (3.7)	71 (3.1)
SaIDLA	< 0.5	< 1	1 (8.0)	<2	300 (2.9)	7 (6.1)	336 (5.0)	183 (3.8)	23 (4.1)	155 (1.3)

Límites permisibles para agua potable (Secretaría de Salud, 2000). Distribuidor lados A y B (DLA y DLB) y entradas y salida (DLAE1, DLAE2 y DLAE3 SaIDLA) al distribuidor. Porcentaje de desviación estándar relativa (%DER), análisis por triplicado de 10 muéstreos en cada sitio.

En cuanto al contenido de plomo en las aguas de los pozos y del distribuidor se encontraron valores normales en el momento del estudio ($25 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$) (Secretaría de Salubridad, 1996), sin embargo la reducción de la concentración máxima permisible de este elemento ($10 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$) en agua potable (Secretaría de Salubridad, 2000), hace pensar en los riesgos potenciales de suministro del agua hacia la población de los pozos II, IV y V, debido a que como se sabe, el Pb puede sustituir al Ca en los huesos provocando fragilidad de éstos, entre otras enfermedades.

sólo los pozos III y VI se encuentran dentro de los parámetros permisibles, el agua de los sitios de muestreo (DLAE2, DLA y DLB), también presentaron concentraciones de este elemento que están fuera de los límites permisibles.

En cuanto al arsénico, todos los sitios de muestreo presentaron concentraciones mayores (1.3 hasta 16 veces) a los límites máximos permisibles por la norma mexicana (Secretaría de Salud, 2000), esto hace que las aguas representen un riesgo potencial alto para la salud de la población, por la presencia de este elemento y por plomo, ya que la consumen sin tratamiento previo, en el pozo III se determinaron concentraciones de arsénico ligeramente por arriba de lo permitido, ésto confirma que el agua subterránea de pozos con profundidades mayores a 100 m contienen altos niveles de arsénico, mencionado en el capítulo II, ya que los pozos II, IV y V son pozos con profundidades de más de 120 m; el pozo III, es un pozo superficial de aproximadamente 4 m y presentó concentraciones de arsénico relativamente bajas; mientras que el pozo VI, a pesar de que se trata de un pozo profundo, sus concentraciones de este elemento fueron bajas por encontrarse sobre rocas de lava masiva que son poco permeables y altamente resistentes.

La incongruencia de equilibrios que proponen algunos autores acerca de la reacción que se desarrolla en la cámara de generación de hidruros (Davidowski, 1993), equilibrio (1).



ésto, motivó una revisión bibliográfica intensiva y exhaustiva sobre lo que sucede, ya que el equilibrio se encuentra balanceado en masa, pero la presencia de hidrógeno atómico y molecular es poco probable que exista en solución, por lo que se presenta lo siguiente:

La reacción que se realiza dentro de la cámara de generación de hidruros (AsH_3), se representa por el equilibrio (6) y está propuesto considerando las semi reacciones 2 al 4 de oxidación-reducción (Burriel et al., 1997).



Se invierte el equilibrio (2), se realiza la sumatoria de los equilibrios (3) y (4)



Sumando los equilibrios de las semireacciones de oxidación y reducción, reduciendo términos y considerando el equilibrio del agua, se propone el equilibrio (6) como el equilibrio para generarción de arsina y en el cual se observa la inexistencia de hidrógeno atómico y molecular.



Por otra parte, las concentraciones de Zn y Ba están dentro de los niveles permisibles en todos los sitios muestreados (tabla 3. 3), la concentración de Fe, es elevada en el agua del pozo IV, en virtud de que se arrastró material oxidado de la tubería de éste en el momento de muestreo y por la acción del agua sobre el

mismo material, el distribuidor general también muestra concentraciones ligeramente mayores de Fe por la presencia de sedimentos, que se van lixiviando cuando el agua al llegar al distribuidor, produce turbulencia de éstos; el pozo IV además presenta una concentración ligeramente alta de Al, la cual pudiera deberse a la basura que le ha llegado, como pueden ser latas de aluminio de las bebidas que actualmente se consumen.

La concentración de Mn encontrada en el agua potable de Zimapán, está de dos a tres veces por encima de los valores normados, a pesar de tratarse de un elemento considerado como no tóxico, como el As (Rawlins *et al.*, 1999), por lo que se considera que debe de seguirse monitoreando para tomar las medidas adecuadas para un posible tratamiento.

III. 3. 4 Variación temporal de la composición de aguas subterráneas

De los parámetros fisicoquímicos y elementos analizados a las aguas de los pozos y distribuidor general de Zimapán, se observó que prácticamente sus concentraciones se mantienen constantes y dentro de los límites establecidos por la norma mexicana, con excepción de los elementos de As, Pb, Fe y Mn, que alcanzaron concentraciones superiores como se mencionó anteriormente; por lo que las aguas subterráneas de Zimapán rigurosamente deben de ser consideradas como aguas no potables, por contener niveles de al menos uno de estos elementos en concentraciones mayores a los niveles permisibles; en la figura 3. 3, se presenta la variación de la concentración de estos elementos

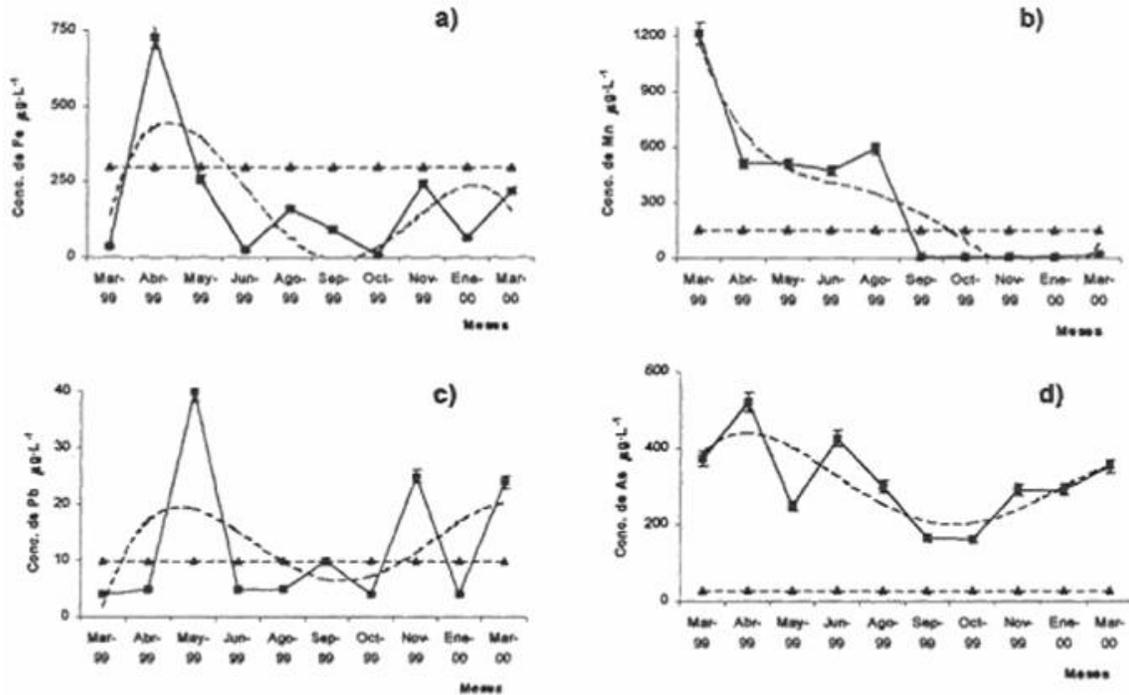


Figura 3. 3 Valores promedio de las concentraciones de los elementos: a) hierro, b) manganeso, c) plomo y d) arsénico, durante el periodo de muestreo a la salida del distribuidor por lado A (SalDLA). — Valor promedio mensual del elemento; ---▲--- Valor establecido por la Norma Oficial Mexicana; Tendencia exponencial obtenida del programa excel.

Los elementos (As, Pb, y Fe), mostraron variaciones significativas de carácter estacional dependientes de los periodos de lluvia y sequía, ya que existió una tendencia generalizada de incremento en sus concentraciones durante los meses de febrero a marzo (temporada de escasas lluvias) y una disminución relativa en el periodo abril-julio (temporadas de lluvias) aparentemente por efectos de dilución causados por la precipitación pluvial que se infiltra al manto freático, pero siempre, las concentraciones de As están muy por encima a los límites permisibles, por lo

periodo abril-julio (temporadas de lluvias) aparentemente por efectos de dilución causados por la precipitación pluvial que se infiltra al manto freático, pero siempre, las concentraciones de As están muy por encima a los límites permisibles, por lo que se considera a este elemento un peligro potencial para la salud de la población, que es necesario considerar; la concentración de Mn presenta una tendencia de disminución inferior al límite permisible, y no está afectada por el periodo estacional.

III. 3. 5 Análisis multivariado

Aprovechando la información obtenida de los análisis fisicoquímicos de las aguas de los pozos, se realizó un intento por encontrar la correlación que existe entre estas variables (pH, cloro libre residual, dureza, cloruros, sulfatos, aluminio, etc.) y los efectos que pudieran producirse si alguno de ellos es modificado, por lo que se hizo uso del programa stat graphics v 2.1 para realizar el análisis multivariado, la tabla 3. 4, muestra un grado de correspondencia o correlación entre las distintas variables de $r^2 = 0.4438$ y se puede observar la correlación que existe entre la concentración de arsénico con el cloro residual, que implica que a una mayor cloración se favorece la solubilidad de minerales arsenicales y por consecuencia mayor concentración de As y cloruros en solución, esto significa que si la cloración no se controla, se pueden oxidar los compuestos arsenicales presentes en los sedimentos (capítulo IV. 3. 3), de acuerdo a los equilibrios 6 y 7,

incrementando los riesgos de salud que este elemento puede ocasionar, además de incrementar la concentración de cloruros y reduciendo el pH del agua.



También se pueden observar otras correlaciones como es el caso de la dureza total con la dureza de calcio y el calcio, altos valores de dureza total implica encontrar altos valores en dureza de calcio y calcio.

Tabla 3. 4 Matriz de correlación multivariado del análisis de aguas de pozos de Zimapán, Hgo. ($p=0.05$).

	PH	Cl ₂ res.	Dza. tot.	Cl ⁻	SO ₄ ²⁻	Al	Cd	Fe	Mn	Pb	As
Cl ₂ res.	-0.44										
Dza. tot.	-0.50	0.34									
Dza. Ca	-0.39	0.44	0.68								
Cl ⁻	-0.12	0.66	-0.10								
Al	0.68	-0.37	-0.46	-0.06	-0.42						
Ca	-0.64	0.36	0.71	0.14	0.27	-0.82	0.22				
Cr	-0.23	0.27	-0.21	0.57	0.14	-0.14	0.24				
Fe	0.25	-0.47	-0.28	-0.17	-0.25	0.78	0.18				
Pb	0.12	-0.26	0.02	-0.25	0.56	0.16	0.71	0.07	0.11		
Zn	-0.17	-0.37	-0.28	-0.05	0.16	0.26	0.63	0.35	-0.08	0.50	
As	0.17	0.69	0.33	0.37	-0.04	-0.21	-0.13	-0.36	-0.35	0.02	
Mg	0.12	-0.54	0.18	-0.09	0.17	0.19	0.45	0.30	0.61	0.34	-0.12

Abreviaciones: res. =residual; Dza. = dureza; tot. = total. En negritas se presentan altas correlaciones; el análisis fue realizado con un 95% de varianza.

El plomo también se correlaciona con el zinc, lo que es de esperarse debido a la presencia de ZnS asociada a minerales de PbS y por consiguiente altas concentraciones de Zn indicará la existencia de altas concentraciones de Pb, y por consiguiente un nuevo riesgo por la presencia de altas concentraciones que puedan esperarse del plomo, entre otras correlaciones.

Los pozos que se muestrearon tienen su línea hidráulica oculta por lo que a simple vista no se puede observar que estén conectados con el distribuidor de agua, éstos se muestrearon, debido a que habitantes del lugar mencionaron que dichos pozos son los que descargan sus aguas al distribuidor general para suministrar el vital líquido a la población; por lo que aprovechando la información de los parámetros fisicoquímicos del agua de los sitios de muestreo, se intentó encontrar su correspondiente correlación por análisis cluster utilizando el método de *linkage* de Ward y la distancia media de Pearson obteniendo el dendrograma (Fig. 3. 4) que muestra la correlación que existe entre el agua del pozo II con la del DLAE3, la del pozo III con la del DLAE1 y entre el pozo V y el DLAE2, lo que permite confirmar las fuentes de suministro del agua al distribuidor general; así como la correlación que existe entre las propiedades fisicoquímicas del agua del pozo IV y VI.

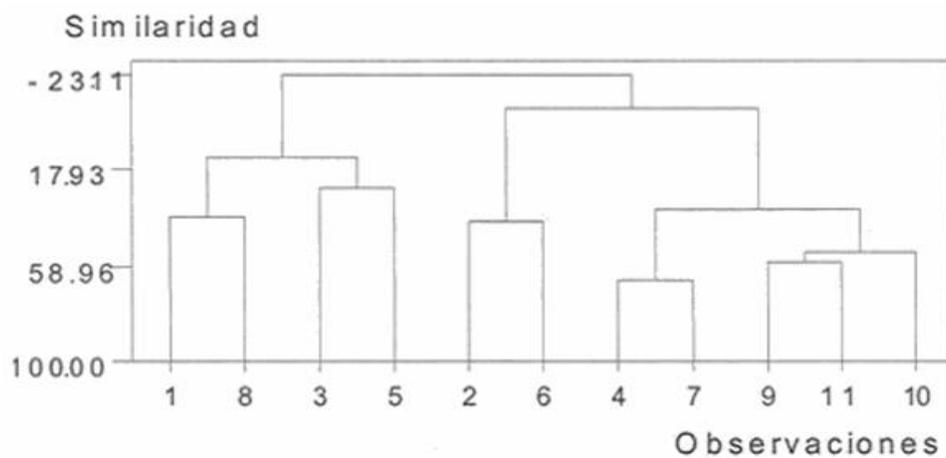


Figura 3. 4 Dendrograma obtenido con las variables fisicoquímicas de aguas potables en los sitios de muestreo: pozo II (1), pozo III (2), pozo IV (3), pozo V (4), pozo VI (5), DLAE1 (6), DLAE2 (7), DLAE3 (8), DLA (9), SaDLA (10), DLB (11). El dendrograma se obtuvo con el programa stat graphics v. 2. 6.

También se observó una alta correlación entre los parámetros fisicoquímicos de DLA y DLB con SalDLA, ésto es válido, ya que ambos lados del distribuidor se comunican por la parte interna.

III. 4 CONCLUSIONES

De acuerdo a los resultados obtenidos del análisis físicoquímico realizado a las aguas subterráneas de Zimapán, específicamente en las de los pozos II-VI (tabla 3. 1), se concluye que éstas, se comportan como aguas naturales, que pueden ser clasificadas como del tipo bicarbonatadas-cálcicas y bicarbonatadas-mixtas; ésto concuerda con las características geológicas de la región por la presencia de rocas calizas de las formaciones aluvi3n y espinas en las que se encuentran los pozos II-VI; sólo el pozo III se encuentra sobre la formaci3n aluvi3n, debido a que es un pozo somero. Las altas concentraciones encontradas de arsénico en estas aguas, además de Pb, Mn, indican que estas aguas no son potables y representan un riesgo para la salud de la poblaci3n que la consume, además, se confirma que los pozos con profundidades mayores a 100 m asociados a rocas carbonatadas presentan niveles de concentraci3n de As más altos que aquellos con profundidades menores (pozos II-V > 100 m, pozo III < 100 m); las norias, manantiales superficiales y pozos que están sobre rocas de origen volcánico, contienen niveles de concentraci3n de As menores o ligeramente superiores a lo normado (pozo VI); debido a que las concentraciones de arsénico son muy altas, es posible que los flujos de las aguas subterráneas sean de noroeste a sureste y

que los cambios de pH, oxígeno disuelto en el agua y temperatura ocasionados por la explotación de minerales al noroeste de la región influyan de manera importante en la lixiviación de minerales arsenicales primarios y secundarios, por lo que se considera que el arsénico presente en el agua subterránea es de origen geomorfológico y antropogénico, y que muy probablemente no disminuirá su concentración, pero si podría incrementarse con el tiempo, ya que las condiciones de oxidación de los minerales arsenopiriticos en el subsuelo están siendo favorecidas y consecuentemente su solubilidad en el agua subterránea.

Se considera necesario un monitoreo más amplio para el manganeso en virtud de que se encontraron concentraciones altas en algunos muestreos, lo que pudieran estar relacionado con materiales residuales y de lixiviación de la minería e incluso con un error aleatorio de método.

El nivel de concentración de plomo en las aguas no está dentro de los límites normados, por lo que requerirá ser removido del agua junto con el arsénico mediante algún procedimiento de floculación, precipitación, intercambio iónico, adsorción o combinación de estos métodos, para que el recurso acuífero con que cuenta esta región tenga posibilidades de ser explotados sin riesgo para la salud humana.

La correlación de los parámetros químicos del agua entre los sitios de muestreo del distribuidor general con los pozos que le suministran a éste, permitió establecer con precisión las fuentes de suministro de agua al distribuidor general y permitirá controlar la composición del agua en el distribuidor en función de los flujos y tiempo de bombeo de cada uno de los pozos.

III. 5 LITERATURA CITADA

- Armienta, M. A. Rodríguez, R. Aguayo, A. Cisneros, N. Villaseñor, G. y O. Cruz. 1997. Arsenic contamination of groundwater at Zimapán, México. *J. Hydrogeology* 5(2): 39-46.
- Batsheba, A. G. 1996. Drinking water regulations in the United States of America. Government Affairs Coordinator. *Dallas Water Utilities*. 1-15.
- Burriel, M. F. Lucena, C. F. Arribas, J. S y J. H. Méndez. 1994. Química Analítica Cualitativa. Ed. Paraninfo. Madrid, España.
- Clesceri, L. S. Greenberg, A. E. y A. D. Pato. 1998a. Standard methods for examination of water and wastewater. Part 2000. Physical and aggregate properties 20^a Ed. Edit. APHA-AWWA-WPCF. Washington, EUA. 44-61.
- Clesceri, L. S. Greenberg, A. E. y A. D. Pato. 1998b. Standard methods for examination of water and wastewater. Part 3000. Metals. 20^a Ed. Edit. APHA-AWWA-WPCF. Washington, EUA. 1-51.
- Clesceri, L. S. Greenberg, A. E. y A. D. Pato. 1998c. Standard methods for examination of water and wastewater. Part 4000. Inorganic nonmetallic constituents. 20^a Ed. Edit. APHA-AWWA-WPCF. Washington, EUA. 66-179.
- Clesceri, L. S. Greenberg, A. E. y A. D. Pato. 1998d. Standard methods for examination of water and wastewater. Part 5000. Aggregate organic constituents. 20^a Ed. Edit. APHA-AWWA-WPCF. Washington, EUA. 40-44.

- CNA (Comisión Nacional del Agua). Junio/1993. Análisis fisicoquímicos realizados a las aguas del municipio de Zimapán, Hgo. Subgerencia de Administración del Agua. Reporte de la Gerencia Estatal de Hidalgo, México. 18 pp.
- Cunniff, P. (Ed.). 1995. Capítulo 11. Waters and salts in Official methods of analysis of AOAC international. 16^a Ed. Arlington, Virginia, EUA. 1-31.
- Custodio, E. y M. R. Llamas. 1983. Hidrología subterránea. Sección 10. Hidrogeoquímica. Capítulo 3. Técnicas de Estudio. Ed. Omega, S. A. Barcelona, España. 1037-1062.
- Davidowski, L. 1993. A simple continuous flow hydride generator for ICP-OES. *Perkin Elmer*, Connecticut, EUA. 1-7.
- EPA (Environmental Protection Agency). 1999. Analytical methods support document for arsenic in drinking water. Ed. EPA. Office of water. EUA. EPA-815-R-00-010. 52pp.
- Fetter, C. W. 1994. Applied hydrogeology. Capítulo 10 Water chemistry. Ed. Prentice Hall. New Jersey, EUA. 389-432.
- Harper, T. R. y N. W. Kinham. 1992. Removal of arsenic from wastewater using chemical precipitation methods. *Water Environ. Res.* 64: 200-203.
- Hemmings, M. J. y E. A. Jones. 1991. The speciation of arsenic (V) and arsenic (III), by ion-exclusion chromatography, in solutions containing iron and sulphuric acid. *Talanta* 38: 151-155.
- Hutchins, M. G. Smith, B. Rawlins, B. G y T. R. Lister. 1999. Temporal and spatial variability in stream waters of Wales, the Welsh borders and part of the west midlands, UK. 1. Major ion concentration. *Water Res.* 33: 3479-3491.

- INEGI (Instituto Nacional de Estadística, Geografía e Informática). 2000. XII Censo General de Población y Vivienda. Ed. Instituto Nacional de Estadística, Geografía e Informática, Hidalgo, México.
- Janjic, J. Conkic, L. J. Kiurski, J. y J. Benak. 1997. A method for arsenic level determination and a device for arsenic reduction in drinking water. *Water Res.* 31: 419-428.
- Miller, J. N. Y J. C. Miller. 2002. Estadística y quimiometría para química analítica. 4ª. Ed. Pearson Educación, S. A. Madrid, España. 278 pp.
- Ministerio de Sanidad y Consumo. 1997. Calidad de las aguas destinadas al consumo humano. *Boletín Oficial del Estado (BOE)*, España, 16-10-97, 1-19.
- Münch, L y E. Ángeles. 1997. Métodos y técnicas de investigación. Edit. Trillas. México. 99-114.
- Nölte, J. 1991. Continuous flow hydride generation combined with conventional nebulization for ICP-AES determination. *Atomic Spectroscopy.* 12: 199-203.
- Pérez, M. F. Prieto, G. F. Barrado, E. E. Rojas, H. A. y M.M. A. Méndez. 2002. Optimización del método de determinación de arsénico en aguas potables por espectrofotometría Uv-Vis con dietil ditiocarbamato de plata. *Rev. Soc. Quím. Méx.* 46(2): 175-179.
- Rawlins, B. G. Smith, B. Hutchins, M. G y T. R. Lister. 1999. Temporal and spatial variability in stream waters of wales, the welsh borders and part of the west midlands, UK. 2. Alumino-silicate mineral stability, carbonate and gypsum solubility. *Water Res.* 33: 3492-3502.

- Secretaría de Salud. 1995. Bienes y Servicios. Especificaciones sanitarias del agua purificada envasada NOM-041-SSA1-1993. *Diario Oficial de la Federación*, México. 14-66.
- Secretaría de Salud. 1996. Norma Oficial Mexicana NOM-127-SSA1-1994. Salud ambiental. Agua para uso y consumo humano. Límites permisibles de calidad y tratamientos a que debe someterse el agua para su potabilización. *Diario Oficial de la Federación*, 18-01-96. México. Primera sección. 41-46.
- Secretaría de Salud, 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. *Diario Oficial de la Federación*, 22-11-00. México. Primera sección. 73-79.
- Taras, M. J. Greenberg, A. E. Hoak, R. D. y M. C. Rand. 1974. Standard methods for the examination of water and wastewater.13a. Edición. Ed. APHA, AWWA.WPCF. Washington. EUA. 117-123.
- Wasay, A. S. Harón, J. Uchiumi, A. y S. Tokunaga. 1996. Removal of arsenite and arsenate ions from aqueous solution by basic yttrium carbonate. *Water Res.* 30: 1143-1148.

CAPÍTULO IV

EVALUACIÓN EXPERIMENTAL DE LA LIXIVIACIÓN SELECTIVA DE ARSÉNICO Y OTROS ELEMENTOS DE MATERIAL SEDIMENTARIO ARRASTRADO POR AGUAS SUBTERRÁNEAS DEL DISTRITO MINERO DE ZIMAPÁN, HIDALGO, MÉXICO.

IV. 1 INTRODUCCIÓN

El análisis de metales pesados en sedimentos y suelos ha sido muy importante para la investigación de la toxicidad en el medio ambiente, en virtud de que presentan mayor capacidad de almacenamiento que las fases adyacentes de aire y agua. Diferentes procedimientos de digestión y extracción han sido evaluados para estimar el grado de contaminación ambiental por elementos como Zn, Cd, Pb, Co, Ni, Cu y Cr (Campanella *et al.*, 1995; Mahan *et al.*, 1987; Tessier *et al.*, 1979; Thomas *et al.*, 1994; Ščančar *et al.*, 2000; Ure *et al.*, 1993).

La industrialización acelerada y el incremento de las actividades humanas han intensificado la emisión de contaminantes al ambiente y como consecuencia se han desarrollado numerosos procedimientos analíticos para determinar selectivamente y de manera sensitiva elementos peligrosos en muestras ambientales (Flores *et al.*, 1997).

Los sedimentos frecuentemente han sido utilizados para estimar la magnitud de la contaminación y el impacto antropógeno (Ščančar *et al.*, 2000) causado por los diferentes elementos. El arsénico, uno de los elementos más tóxicos en el planeta se encuentra presente en suelos naturales y en casi todos los materiales geológicos en concentraciones normales de 0.2- 40 mg·kg⁻¹ (Walsh, *et al.*, 1977)

como óxido; en algunos se han llegado a detectar concentraciones de hasta $26.5 \text{ g}\cdot\text{kg}^{-1}$ de As (Hingston *et al.*, 2001), que por variaciones en las condiciones climáticas, pH, temperatura, condiciones de oxidación, actividades propias de la naturaleza, así como por los procesos de extracción de los elementos Zn, Pb, Cu, Ag y Au con los que está asociado, se ha incrementado el contenido del elemento en estudio en aguas subterráneas, como consecuencia de la oxidación de minerales naturales con altos contenidos de arsénico (arsenopirita, óxidos, etc.).

Numerosos trabajos sobre especiación de arsénico se han realizado en diferentes tipos de materiales y suelos naturales (Jain y Alí, 2000; Yehl y Tyson, 1997; Morin *et al.*, 2002), encontrando que la especie menos móvil es As (III) y la más móvil As (V), mientras que en materiales biológicos, las especies encontradas son ácido monometil arsénico ($\text{CH}_3\text{H}_2\text{AsO}_3$), ácido dimetil arsénico ($(\text{CH}_3)_2\text{HAsO}_2$), y óxido arsenioso (As_2O_3), entre otros (Del Razo *et al.*, 2001; Inoue, 1996). En algunos trabajos, el arsénico se separa en fracciones operacionalmente definidas en procesos de extracción secuencial (Onken y Adriano, 1997).

En el presente estudio se realizó la caracterización fisicoquímica de los sedimentos acumulados en el distribuidor de agua potable de Zimapán, Hidalgo, se evaluó experimentalmente la lixiviación selectiva del arsénico y de otros elementos que se consideraron importantes por sus concentraciones en los sedimentos, mediante el procedimiento de extracción secuencial de Tessier (1979), y modificado este esquema con lixivaciones utilizando un horno de microondas.

También se realizaron pruebas acerca de la toxicidad al ambiente de los sedimentos, en base a los altos contenidos de arsénico encontrados en ellos, siguiendo la norma establecida para materiales peligrosos (residuos tóxicos) del CRETIB (SEMARNAP, 1999), que podría indicarnos si deben considerarse los sedimentos como material tóxico peligroso o inocuo,

IV. 2 DESARROLLO EXPERIMENTAL EN LA CARACTERIZACIÓN DEL MATERIAL SEDIMENTARIO EN EL DISTRIBUIDOR GENERAL

IV. 2.1 Colección de sedimentos y pre-tratamiento.

La cantidad de sedimentos acumulados en el fondo del distribuidor se calculó considerando que han alcanzado una altura aproximada de 6 cm en 1/6 de la superficie de cada uno de los lados con una pendiente opuesta a la salida del agua, lo que hizo un volumen de 225 litros de sedimento húmedo por lado, además, utilizando la expresión de Münch y Ángeles (1997), se realizó el cálculo (capítulo III. 2. 3) para muestrear periódicamente el 1%, y mensualmente se colectaron 2.7 L de éstos en cada una de las áreas del distribuidor general de agua potable de Zimapán Hidalgo.

La toma de muestras se realizó en recipientes de polietileno, lavados y enjuagados cuidadosamente con agua, mezcla de agua y HNO₃ (1:1) se dejaron en los recipientes durante 12 h y posteriormente fueron enjuagados con abundante agua bidestilada.

Los sedimentos colectados se secaron primero a temperatura ambiente sobre una bandeja de polietileno y posteriormente se secaron en una estufa a una temperatura de 80 °C durante un tiempo aproximado de 4 a 5 h. Las muestras se tamizaron en diferentes tamaños de malla, se utilizaron para el estudio la muestra que pasó por la malla de 90 μm , en virtud de que un tamaño mayor tendría un área de superficie menor, que no sería recomendable para los estudios de lixiviación.

IV. 2.2 Análisis físicos de los sedimentos

Una porción de muestra a utilizar se evaluó en un analizador de tamaño de partículas por difracción láser de multi-longitud de onda marca Beckman Coulter, modelo LS 13 320 con módulo universal de líquidos, determinando el intervalo del tamaño de partículas en las muestras.

La caracterización de las fases cristalinas de minerales de rango corto presentes en los sedimentos se realizó con un espectrómetro de difracción de rayos X (DRX), marca Philips, modelo X'Pert, equipado con una fuente de radiación $\text{CuK}\alpha$, $\lambda = 1.54056 \text{ \AA}$, filtro de níquel, porta muestra con aleación de titanio, tensión del generador de 40 kV y corriente de 30 mA con barridos angulares (2θ) desde 5 hasta 70° con integrador de señales acoplado.

Se realizó una evaluación cualitativa de los elementos metálicos presentes en los sedimentos con un microscopio electrónico de barrido (MEB), marca Jeol con

columna Jeol 6300 Pioneer con un voltaje de aceleración de 20 keV, equipado con un detector de electrones dispersivos (EDS) de silicio/litio y además se tomó una microfotografía con este equipo para estudiar de manera preliminar la morfología del material.

IV. 2. 3 Análisis químico elemental de los sedimentos.

Una cantidad de 0.3000 gr de sedimento se digirió con 5 ml de HNO₃ concentrado y 5 mL de agua desionizada, utilizando un horno de microondas marca Questron modelo 1,000 Wave con una potencia de 1,000 Watts y un gradiente de calentamiento de 20 min; durante los primeros 15 min se llevó de temperatura ambiente a 160 °C y los siguientes 5 min de 160 °C a 170 °C manteniendo una presión interna en los vasos digestores menor a 180 psi. La solución se filtró en un sistema de filtración Millipore sobre membrana de 0.45 μ m, se aforó a 100 mL y la cuantificación se realizó por espectroscopia de emisión atómica de plasma por acoplamiento inductivo (ICP) (Nölte, 1992) de los elementos que por MEB se detectaron previamente (Al, As, Ba, Ca, Cu, Cr, Fe, K, Mg, Mn, Na y Zn), así como de los elementos Cd, Hg y Pb por estar considerados dentro de los más tóxicos, como se mencionó en III. 2. 4 y III. 4. 5.

El contenido de SiO₂ se calculó considerando que la composición del sólido obtenido después de la digestión con HNO₃ en el horno de microondas corresponde a dióxido de silicio.

El análisis de carbonatos se realizó colocando 5 g de muestra de sedimentos en un vaso de precipitados, se le adicionaron 50 mL de HCl 0.5N previamente estandarizado, se calentó a ebullición lenta durante 5 min tapado con un vidrio de reloj, se dejó enfriar, se filtró y lavó el material residual con agua destilada, la cantidad de ácido remanente en la solución se determinó mediante una valoración con NaOH 0.25N estandarizado y utilizando como indicador dos gotas de fenoftaleina al 0.1% (Richards, 1974).

La materia orgánica se determinó utilizando la metodología de Walkley y Black modificada, donde 1.0000 g de muestra de sedimentos se colocó en un matraz Erlenmeyer de 500 mL, se le adicionaron 25 mL de $K_2Cr_2O_7$ 0.1N y 20 mL de Ag_2SO_4 al 2.5% en H_2SO_4 conc. y con agitación continua se calentó en una parrilla hasta 150 °C en un tiempo aproximado de 1 min, se filtró la solución en embudo Buchner con papel filtro Whatman No 41, se adicionó agua destilada para lavar los sedimentos, se dejó enfriar a temperatura ambiente, se ajustó el volumen a 250 mL con agua destilada y con unas gotas de indicador de ferroina (ortofenantrolina-sulfato ferroso al 0.25M) se valoró con sulfato ferroso 0.5N previamente estandarizado para evaluar el $K_2Cr_2O_7$ residual (Reyes, 1996; Richards, 1974).

Se determinó el pH_{agua} (1:2.5) de una suspensión de 5 g de sedimento con 12.5 g de agua destilada, hervida, y perfectamente bien mezclada, con un potenciómetro marca Corning con electrodo combinado de vidrio (Kane, 1996).

IV. 2. 4 Lixiviación selectiva de arsénico y otros elementos en sedimentos de aguas subterráneas de Zimapán Hgo.

Estudios de lixiviación selectiva se realizaron siguiendo el esquema propuesto por Tessier (1979), en virtud de que éste es ampliamente reconocido por su aplicación en sedimentos naturales y porque este esquema proporcionaría información más detallada acerca de la movilidad del arsénico asociado a las diferentes fracciones de extracción secuencial, origen, forma de aparición, disponibilidad biológica y fisicoquímica, movilización y transporte (Thomas, *et al.*, 1994; Ure *et al.*, 1993; Hirner, 1992; Xiao-Quan y Bin, 1993).

Se colocaron 0.5 g de muestra seca en un matraz de 250 mL, se adicionaron 20 mL de $MgCl_2$ 1M y se agitó en forma continua por 1 h a temperatura ambiente en un agitador Wrist-Action, modelo Multi Wrist Shaker, se filtró la muestra en membrana de $0.45 \mu m$ y la solución se llevó a un volumen de 100 mL, de esta manera se obtuvo una solución con elementos de fácil intercambio denominada fracción intercambiable (F1).

Al residuo obtenido de la extracción se adicionaron 20 mL de HOAC/NaOAc 1M, ajustada a pH de 5, se agitó durante 5 h a temperatura ambiente, con el mismo equipo que se utilizó en la fracción anterior, se filtró la muestra en membrana de $0.45 \mu m$ y la solución se aforó a 100 mL para su posterior análisis por ICP y generación de hidruros, a esta fracción se le asocia con los carbonatos (F2).

El residuo nuevamente fue utilizado para realizar una tercera extracción con 20 mL de solución de clorhidrato de hidroxilamina ($\text{NH}_2\text{OH}\cdot\text{HCl}$) 0.04M en HOAc al 25%, con agitación continua durante 6 h y manteniéndolo a una temperatura constante de 96 °C, se filtró la muestra en membrana de 0.45 μm y la solución se aforo a 100 mL obteniéndose de esta forma la fracción que se asocia a óxidos (F3).

El material residual se sometió a una cuarta extracción con 20 mL de H_2O_2 al 30% ajustado a un pH de 2.0 con agitación continua a una temperatura de 85°C durante 5 h, posteriormente se le adicionaron 20 mL de acetato de amonio 3.2M en HNO_3 al 25%, se mantuvo a temperatura ambiente y con agitación durante una hora, la solución obtenida se filtró a través de una membrana de 0.45 μm y se aforo a 100 mL para su análisis, esta fracción se asocia a compuestos orgánicos (F4).

El material residual se sometió a una quinta extracción con 20 mL de mezcla de HNO_3 conc. y HClO_4 conc. (1:1) con agitación continua durante una hora a 110 °C. La solución obtenida se filtró a través de una membrana de 0.45 μm y se aforo a 100 mL, esta fracción se asocia a óxidos residuales (F5).

El análisis elemental de las soluciones se realizó con un espectrofotómetro de plasma por acoplamiento inductivo como se menciona en III. 2. 4 y III. 2. 5 y los cálculos se realizaron como se menciona en el capítulo III, sección 2. 6

IV. 2. 5 Lixiviación comparativa de arsénico en sedimentos mediante el esquema Tessier normal y modificado con lixiviaciones en horno de microondas.

Para la mayoría de los elementos seleccionados en este estudio es conocida la buena recuperación de los elementos y la buena precisión del método Tessier, no así para el arsénico, que no ha sido considerado en los trabajos de éste o en otros estudios similares, sin embargo, por la dificultad para conseguir un estándar de sedimento con arsénico se consideró como alternativa realizar una digestión total de éstos, utilizando un horno de microondas marca Perkin Elmer modelo Paar Physica multiwave con vasos de teflón tipo M que alcanzan una presión y temperatura máximas de 30 bars y 260 °C respectivamente; de manera aleatoria se tomaron las muestras colectadas en el mes de julio de 1999 de ambos lados del distribuidor general de Zimapán y se realizó la digestión total con 0.3000 g de muestra en dos etapas, la primera con 5 mL de HNO₃ conc. por 15 min a una potencia de 1,000 Watts, se dejó enfriar y se le adicionaron 2.5 mL de HF conc. y nuevamente se digirió la muestra por 15 min a la misma potencia, el procedimiento se realizó por quintuplicado.

El tratamiento de Tessier Normal se realizó a otras porciones de muestra de sedimentos de ambos lados del distribuidor para el mismo mes y por quintuplicado.

Otras porciones de los mismos sedimentos se trataron con soluciones utilizadas por el esquema Tessier pero lixiviadas en horno de microondas marca Perkin Elmer modelo Paar Physica bajo las siguientes condiciones: las primeras

tres lixiviaciones (intercambiable, carbonatos y óxidos,) se realizaron durante 10 min; la cuarta (orgánicos) se realizó en dos etapas la primera por 15 min y la segunda por 5 min respectivamente; la quinta (fracción residual) durante 15 min; y finalmente la fracción remanente (asociada a la red cristalina de sílico-aluminatos) se trató con 5 mL de HNO_3 + 2.5 mL de HF durante 20 min; todas a una potencia de 1,000 W.

Cada una de las fracciones acuosas obtenidas fueron filtradas en membranas de 0.45 μm en un equipo de filtración Millipore, aforadas a un volumen y analizadas conforme a III. 2. 4 y III. 2. 5 y los resultados se calcularon conforme a III. 2. 6.

IV. 2. 6 Procedimiento de extracción para determinar los constituyentes que hace a un residuo peligroso por su toxicidad al ambiente (CRETIB).

A una porción de 5.0 g de muestra se le adicionaron 100 mL de HNO_3 1N, se mezcló perfectamente y se calentó a 50°C con agitación continua por 10 min, se dejó enfriar (SEDESOL, 1993), se filtró y analizó el contenido del arsénico como en III. 2. 5. y III. 2. 6.

IV. 3 RESULTADOS Y DISCUSIÓN

IV. 3.1 Determinación del tamaño de partícula

El rango de partícula de los sedimentos depositados en el distribuidor general de agua del municipio de Zimapán Hidalgo fue de 0.4 a 60 μm , con un diámetro promedio de 30 a 40 μm , por lo que es un material con una alta capacidad de reactividad, en virtud de que tiene una elevada superficie de contacto, aunque también se llegaron a encontrar partículas mayores a 1 mm, que implica una mayor lixiviación de arsénico de los minerales que lo contienen y por consecuencia mayores concentraciones de este elemento en el agua.

IV. 3. 2 Caracterización física de los sedimentos del distribuidor de agua de Zimapán, Hgo.

Los espectros de difracción de rayos X de los sedimentos del distribuidor indican la presencia de las fases cristalinas cuarzo (Q), cristobalita (Cr), calcita (C) y magemita (M), que se muestra en la figura 4.1 y que pudieron ser identificadas por sus distancias interplanares d (\AA) características y que se proporcionan en la tabla 4.1. con desviaciones de ± 0.01 .

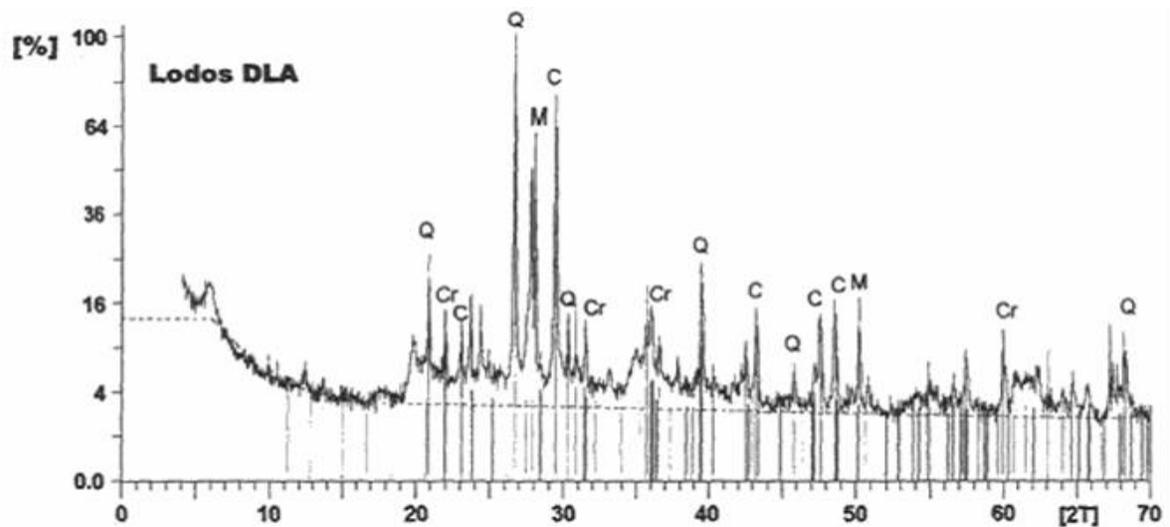


Figura 4. 1. Difractograma de rayos X de material sedimentable de aguas de pozos con fuente de radiación $\text{Cu K}\alpha$, $\lambda=1.54056 \text{ \AA}$, tensión en el generador de 40 kV, corriente de 30 mA y barridos de ángulos (2θ) desde 5 a 70°; cuyas fases cristalinas principales son: cuarzo (Q), cristobalita (Cr), magemita (M) y calcita (C).

Tabla 4.1. Distancias interplanares características de las fases cristalinas principales de los sedimentos del distribuidor general de agua de Zimapán, Hidalgo.

Línea ángulo 2θ	d (Å)	Composición química	Fase cristalina	Símbolo	Patrón de referencia
26.651	3.3420	$\alpha\text{-SiO}_2$	cuarzo	Q	33-1161
20.850	4.2570	$\alpha\text{-SiO}_2$	cuarzo	Q	33-1161
21.928	4.0500	$\gamma\text{-SiO}_2$	cristobalita	Cr	11-0695
36.115	2.4850	$\gamma\text{-SiO}_2$	cristobalita	Cr	11-0695
35.684	2.5140	$\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$	magemita	M	25-1402
63.011	1.4740	$\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$	magemita	M	25-1402
30.272	2.9500	$\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$	magemita	M	25-1402
29.455	3.0300	CaCO_3	calcita	C	24-0027
48.578	1.8726	CaCO_3	calcita	C	24-0027
23.070	3.8520	CaCO_3	calcita	C	24-0027

d es la distancia interplanar; radiación $\text{Cu K}\alpha 1$; $\lambda = 1.54056 \text{ \AA}$

La microscopía electrónica de barrido (MEB) proporcionó información importante acerca de la abundancia relativa de los elementos presentes en las muestras de sedimentos; se observó que los elementos mayoritarios son Si, Ca, Fe y Al, junto con otros elementos como As, Mg, Mn, Na y K entre otros (Fig. 4. 2).

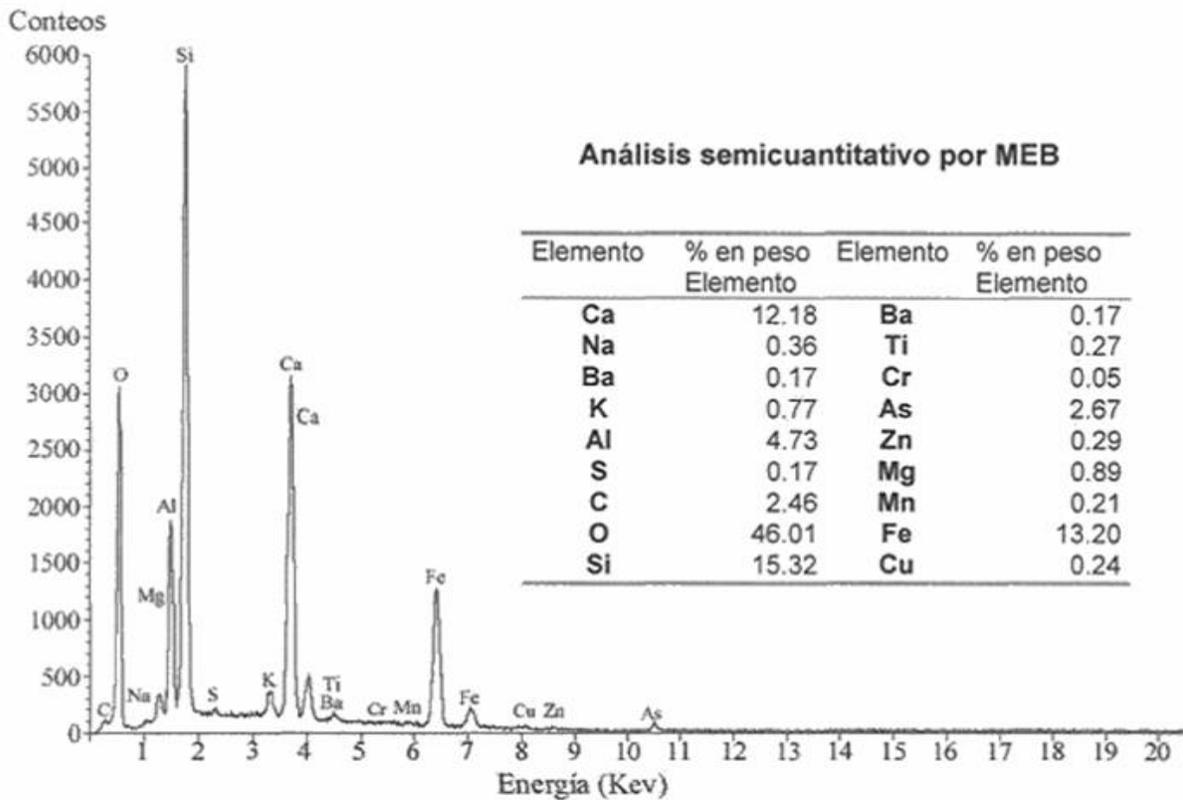


Figura 4. 2. Espectro difracción de electrones dispersivos de sedimentos del distribuidor de agua potable de Zimapán, Hgo. Obtenido en un microscopio electrónico de barrido marca Jeol con columna Jeol 6,300 Pioneer con voltaje de aceleración de 20 keV y detector de energía dispersiva de silicio/litio.

Además, en las microfotografías obtenidas de muestras de sedimentos, como en el de la figura 4. 3, se observan cristales subhedrales (C_s), que manifiestan la cristalinidad del material y sobre éstos, material amorfo (A)

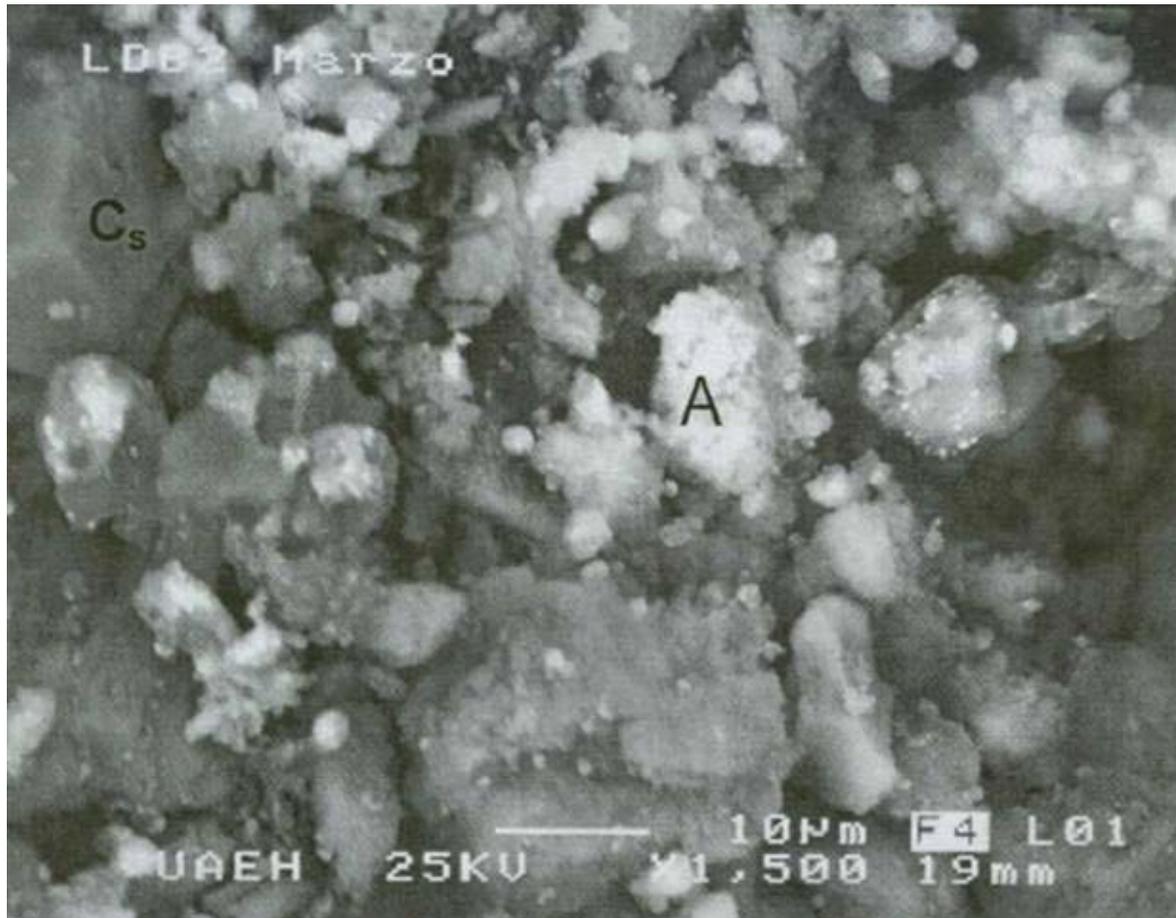


Figura 4.3. Microfotografía de material sedimentado en el distribuidor general de Zimapán Hidalgo, obtenida en microscopio electrónico de barrido marca Jeol con detector EDS a 25 kV. Se observan cristales subhedrales (C_s) y materia amorfa (A) en los sedimentos.

IV. 3. 3 Caracterización química

La composición promedio del material sedimentado en el distribuidor de agua potable de Zimapán, Hidalgo se muestra en la tabla 4. 1, el contenido de silicio (SiO_2) fue calculado en función al peso residual después de la digestión de los sedimentos y la de los contenidos de Fe_2O_3 , Al_2O_3 , As_2O_3 y CaCO_3 se calcularon a partir de las concentraciones de los elementos correspondientes reportadas en las tablas 4. 2 y 4. 3, estas concentraciones son elevadas porque los compuestos corresponden a las fases principales identificadas por difracción de rayos X, aunque Al_2O_3 y As_2O_3 no pudieron ser identificados por DRX, se consideró que podrían estar en forma de óxidos, debido a las altas concentraciones que se encontraron de ellos (tablas 4. 2 y 4. 3).

Tabla 4. 2. Composición promedio ($\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$) y % DER de los principales componentes en sedimentos del distribuidor general de agua potable de Zimapán, Hgo

	Lado A	% DER	Lado B	% DER
$\text{pH}_{\text{agua}}(1:2.5)$	7.9	0.8	7.9	1.1
Densidad en B.S.	1.25	4.5	1.25	4.7
SiO_2	602.9	14.4	508.9	15.2
CaCO_3	168.8	12.9	196.4	6.0
Fe_2O_3	82.3	40.1	97.0	32.3
As_2O_3	26.1	46.0	30.0	44.9
Mat. Org.	20.3	8.9	10.0	19.5
otros	67.4	n.c	137.3	n.c.

Los resultados son valores medios de análisis por triplicado de 7 muestras realizadas en base seca (b. s.) durante un año, n. c. no calculado

Los altos valores de estos compuestos están en correspondencia con las características geológicas de la zona y con los valores encontrados en la fase acuosa (Pérez *et. al.*, 2003), lo que puede asociarse a procesos de lixiviación-disolución, por otra parte, los valores de %DER mayores al 10 puede explicarse porque el muestreo fue aleatorio y por consecuencia variable en su composición.

La composición de los elementos principales se muestran en la tabla 4. 2, se observa que las concentraciones más altas corresponden a Al, Fe y Ca, el primero no identificado por DRX, pero si Fe (magemita) y Ca (calcita).

Tabla 4. 3. Concentración de elementos principales en los sedimentos ($\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$) en lados A y B del distribuidor general de agua potable de Zimapán, Hgo.

<i>Elemento</i>	<i>Lado A</i>	<i>% DER</i>	<i>Lado B</i>	<i>% DER</i>
Al	17.030	36	10.770	63
Ba	0.283	53	0.303	35
Zn	0.210	63	0.295	33
Cu	0.370	38	0.465	28
Fe	57.65	40	67.997	32
Mn	1.480	100	2.194	100
Na	0.763	51	0.862	43
Mg	2.769	100	1.163	100
K	0.906	73	0.539	94
Ca	29.620	100	24.279	100

Los resultados son valores medios del análisis por triplicado de 7 muestreos realizados durante un año y determinados por (ICP) en base seca (b. s.).

La tabla 4. 4. muestra las concentraciones promedio y %DER de los elementos tóxicos, se puede observar que sus concentraciones son muy bajas, no así para el

arsénico cuyos niveles están muy altos ($\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$) e indican claramente que estos sedimentos están contaminados con arsénico, ya que suelos normales contienen niveles de arsénico menores a $40 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$, por lo que se posibilita su lixiviación a la fase acuosa mediante los procesos de potabilización del agua.

Tabla 4. 4. Concentración promedio y %DER de los elementos tóxicos en sedimentos del distribuidor general de agua potable de Zimapán Hgo ($\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$)

Componente	Lado A	%DER(LA)	Lado B	%DER(LB)
Cd	0.469	100	0.488	100
Cr	35.59	24	25.89	28
Pb	80.96	76	92.87	55
Hg	0.432	44	0.690	29

valores medios de análisis por triplicado de 7 muestreos durante un año, sólo para As los valores están dados en $\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$.

IV. 3. 4 Extracción selectiva de los metales

En la tabla 4.5 se muestran los porcentajes promedio en peso de la lixiviación selectiva secuencial de los sedimentos de ambos lados del distribuidor de Zimapán, de los siete muestreos realizados en el periodo marzo/99 a marzo/00 aplicando el esquema Tessier normal con 7 réplicas por sitio muestreado.

Tabla 4. 5. Porcentaje promedio en peso de las fracciones lixiviadas de los elementos principales encontrados en los sedimentos del distribuidor de agua de Zimapán Hidalgo.

Elem.	LA					LB				
	%F1	%F2	%F3	%F4	%F5	%F1	%F2	%F3	%F4	%F5
Al	0.07	1.15	1.35	5.23	92.19	0.08	2.75	1.23	5.99	89.95
Ba	5.25	36.70	16.50	11.72	29.83	4.80	33.20	15.75	11.63	34.62
Cd	1.77	0.44	15.76	9.34	72.69	5.98	16.83	18.50	19.39	39.30
Cr	3.19	3.40	60.75	10.58	22.09	17.07	0.29	10.66	2.62	69.36
Cu	0.13	42.94	23.81	16.10	17.02	0.54	41.03	26.17	18.50	13.76
Fe	0.25	1.18	17.43	4.46	76.68	0.47	2.20	16.83	3.93	76.57
Pb	0.34	0.10	4.66	13.10	81.80	0.10	0.46	2.41	3.00	94.03
Zn	0.19	6.91	28.56	18.65	45.69	0.00	14.81	27.00	15.24	42.95
Ca	15.37	77.21	4.10	2.04	1.29	15.09	75.86	5.39	2.25	1.41
K	11.59	12.92	5.22	11.15	59.13	9.28	29.12	9.15	3.30	49.15
Mn	0.73	43.90	36.10	8.31	10.97	1.00	35.36	40.06	10.87	12.72
As	3.35	5.52	15.24	10.49	65.41	1.79	7.58	23.37	5.15	62.10
Hg	22.14	25.95	12.98	14.50	24.43	4.86	3.47	0.69	31.94	59.03

periodo de muestreo 03/99-03/00, 7 réplicas del análisis por muestreo.

Fracciones asociadas: F1 (intercambiables), F2 (carbonatos), F3 (óxidos), F4 (orgánicos) y F5 (residuales)

Se puede observar el comportamiento de los elementos que se encuentran en los sedimentos de ambos lados del distribuidor y en las diferentes fracciones lixiviadas; el Al y Fe, elementos de importancia por sus altas concentraciones en los sedimentos, lixiviaron sólo en pequeñas cantidades en las primeras dos fracciones las cuales no presentan gran relevancia en virtud de que los límites permisibles en aguas potables son altos; el Ca, lixivia mayoritariamente en las fracciones asociadas a compuestos intercambiables y a carbonatos como es de esperarse y menos del 10% en el resto de las extracciones; el As, que también se encuentra en altas concentraciones en los sedimentos, presenta un porcentaje de lixiviación bajo en las primeras dos extracciones, sin embargo son lo

suficientemente altas para incrementar la concentración de arsénico que se encuentra en el agua y representa un riesgo mantener los sedimentos en el distribuidor, ya que los límites permisibles para este elemento son bajos; la forma de asociación de este elemento es difícil de precisar, sobre todo en la fracción 2, en virtud de que en los sedimentos podrían estar minerales arsenicales secundarios como: adamita ($Zn_2(OH)AsO_4$), mimetita $Pb_4(PbCl)(AsO_4)_3$, escoridita ($FeAsO_4 \cdot 2H_2O$), olivinita $Cu_2(OH)AsO_4$ e hidalgoita $PbAl_3(AsO_4)SO_4 \cdot (OH)_6$, y por consecuencia no se le podría asociar a carbonatos, pero si un comportamiento semejante a éstos, y los arseniatos si tienen un comportamiento semejante con los carbonatos; con respecto a las fracciones 3-5, éstas representan más del 90% de As en los sedimentos que son extraídos con soluciones más agresivas, esto permite corroborar que el As presente en los sedimentos del distribuidor esta asociado mayoritariamente a estructuras cristalinas estables y muy probablemente a minerales primarios como: arsenopirita ($FeS_2 \cdot FeAs_2$), rejalgar (AsS), oropimente (As_2S_3), lollingita ($FeAs_2$) y tenantita $3Cu_2S \cdot As_2S_3$; que se encuentran presentes en la formación geológica El Doctor.

Por otra parte los elementos Mn, Zn y Pb también lixivian muy poco en las primeras dos fracciones, aunque la concentración en la segunda fracción del manganeso está un poco más alta de lo normal, las concentraciones de éstos no representan el riesgo que se tiene con el arsénico.

IV. 3. 5 Lixiviación comparativa de arsénico en sedimentos mediante el esquema Tessier normal y modificado con lixiviaciones en horno de microondas (HM).

En la tabla 4. 6 se muestran los resultados obtenidos al comparar la digestión total de sedimentos (estándar) realizada en un horno de microondas (HM) con la que propuso Tessier para metales (secuencia normal) y con HM; se puede observar que el esquema Tessier normal presentó una recuperación del 92% y 84% para los lados A, y B respectivamente, mientras que con el esquema Tessier (HM) la recuperación fue de 99% y 98% para los mismos lados, además, este último método fue más rápido y con mayor precisión.

Tabla 4. 6. Comparación de contenidos de arsénico ($\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$) y %DER en sedimentos utilizando el esquema Tessier normal y modificado con horno de microondas (HM) a 1000 Watts.

<i>Procedimiento</i>	<i>LA</i>	<i>%DER</i>	<i>LB</i>	<i>%DER</i>
Digestión Total (HM)	12.36	7.93	14.02	2.56
Tessier Normal				
F1 (1 h)	0.10	12.20	0.06	24.82
F2 (5 h)	0.21	4.50	0.05	10.36
F3 (6 h)	1.80	2.24	1.94	22.0
F4(5h; 1h)	4.40	25.93	5.10	6.98
F5(1h)	4.90	4.29	4.65	13.8
TOTAL	11.41		11.80	
Tessier HM				
F1 (10min)	0.33	13.20	0.22	1.0
F2(10min)	0.84	6.97	0.55	6.05
F3(10min)	0.44	19.8	0.33	25.2
F4 (15 min; 5 min)	0.80	4.69	0.67	8.25
F5(15min)	9.84	1.0	11.91	5.60
TOTAL	12.25		13.68	
Residual 6 (20 min)	0.30	33.6	0.42	50.4

Fraciones asociadas: F1 (intercambiables), F2 (carbonatos), F3 (óxidos), F4 (orgánicos) F5 (residuales) y Residual 6 (sedimentos digeridos con HNO_3 conc).

Las primeras dos fracciones por HM presentaron niveles de concentración mayores a los que se obtienen por Tessier normal, esto, es lógico porque fueron procesos más agresivos, ya que las soluciones alcanzaron temperaturas de 160 °C y presiones de 4 bars, por otra parte, las concentraciones de las fracciones 3 y 4 fueron menores a las obtenidas por Tessier normal, pero la fracción 5 fue mucho mayor que la obtenida por Tessier normal, ésto, confirma que se tienen mejores rendimientos en las lixiviaciones con HM, ya que se trabaja en un sistema cerrado a temperaturas y presiones altas.

IV. 3. 6 Procedimiento de extracción para determinar los constituyentes que hace a un residuo peligroso por su toxicidad al ambiente

La concentración promedio de arsénico determinado en la solución empleada para la extracción fue de 1.0 ± 0.07 y 0.5 ± 0.02 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ para los lados A y B respectivamente, en tanto que la norma específica que para ser considerado un residuo tóxico el extracto debe de contener $5 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$, con estos datos, de acuerdo a la normativa mexicana (SEMARNAP, 1999) se debe considerar que los sedimentos no son residuos tóxicos peligrosos, a pesar de que se les haya detectado altos niveles de arsénico.

IV. 4 CONCLUSIONES

El apoyo de la técnica de análisis por DRX fue muy importante para caracterizar las principales fases cristalinas presentes en los sedimentos del distribuidor general de agua de Zimapán, Hidalgo, así como el empleo de la MEB para tener un panorama amplio acerca de la composición elemental de los mismos y facilitar el análisis por otras técnicas como ICP, EAA-generación de hidruros, EAA-vapor frío, entre otras. La caracterización de los sedimentos, indica la presencia de altas concentraciones de arsénico, las cuales se asocian a sedimentos o suelos contaminados que generalmente contienen concentraciones mayores a $40 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$, los sedimentos estudiados presentan una concentración aproximada a $20 \text{ g}\cdot\text{kg}^{-1}$, es decir 500 veces más altos, sin embargo la normativa mexicana no puede considerar a estos sedimentos como residuos tóxicos peligrosos en virtud de que la concentración del extracto presentó una concentración menor a $5 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$.

Por otra parte, de los estudios de lixiviación realizados para el As por el método Tessier (normal y horno de microondas), se puede concluir que los sedimentos del distribuidor contienen arseniatos, que lixivian en las primeras 2 fracciones del esquema Tessier con un comportamiento semejante al de carbonatos, que corresponde al 10 % del total del arsénico en los sedimentos; el arsénico de las fracciones 3 a 5 corresponden a arsénico asociado a minerales más estables asociados a sulfuros y a óxidos; esto nos permite concluir que los

minerales primarios se han modificando como consecuencia de las actividades antropogénicas.

También se puede concluir que las lixiviaciones Tessier realizadas con HM fueron más precisas debido a que se trabajó en sistemas cerrados y a temperaturas y presiones altas.

IV. 5 LITERATURA CITADA

- Campanella, L. D'Orazio, D. Petronio, B. M. y E. Pietrantonio. 1995. Proposal for a metal speciation study in sediments. *Analytical Chimica Acta* 309: 387-393
- Del Razo, L. M. Styblo, M. Cuiten, W. R. y D. J. Thomas. 2001. Determination of trivalent methylated arsenicals in biological matrices. *Toxicology and Applied Pharmacology*. 174:282-293
- Flores, L. Blas, G. Hernández, G. y R. Alcalá. 1997. Distribution and sequential extraction of some heavy metals from soils irrigated with wastewater from México City. *Water, Air, and Soil Pollution*. 98:105-117
- Hingston, J. A. Collins, C. D. Murphy, R. J. y J. N. Lester. 2001. Leaching of chromated copper arsenate wood preservatives: a review. *Environ. Pollut.* 111:53-66
- Hirner, A. V. 1992. Trace element speciation in soils and sediments using sequential chemical extraction methods. *Intern J. Environ. Anal. Chem.* 46:77-85

- Inoue, Y. 1996. Speciation of arsenic compounds in urine of dimethylarsinic acid orally exposed rat by using IC-ICP-MS. *Applied Organometallic Chemistry*. 10:707-711
- Jain, C. K. y I. Alí. 2000. Arsenic: Occurrence, toxicity and speciation techniques. *Water Res.* 34(17): 4304-4312
- Kane, P. F. Ed. 1996. Agriculture Liming Materials in: Official Methods of Analysis of Association of Official Analytical Chemist (AOAC) International¹⁶^a. Ed. Método 955.01
- Mahan, K. I. Foderato, T. A. Garza, T. L. Martínez, R. M. Maroney, G. A. Trivisonno M. R. y E. M. Willging. 1987. Microwave digestion techniques in the sequential extraction of calcium, iron, chromium, manganese, lead and zinc in sediments. *Anal. Chem.* 59: 938-945
- Morin, G. Lecocq, D. Juillot, F. Calas, G. Ildefonse, P. Belin, S. Briois, V. Dillmann, P. Chevallier, P. Gauthier, Ch. Sole, A. Petit, P. E. y S. Borensztajn. 2002. EXAFS evidence of sorbed arsenic (V) and pharmacosiderite in a soil overlying the echassières geochemical anomaly, Allier, France. *Bull. Soc. Géol. France*. 173(3): 281-291
- Münch, L. y E. Ángeles. 1997. Métodos y técnicas de investigación. Ed. Trillas. México. 99-114
- Nölte, J. 1992, Analysis of natural waters, wastewaters and sludges in: Optima 3000. ICP Application studies 64. Perkin Elmer. 1-9
- Onken, B. M. y D. C. Adriano. 1997. Arsenic availability in soil with time under saturated and subsaturated conditions. *Soil Sci. Soc. Am. J.* 61: 746-752

- Pérez, M. F. Prieto, G. F. Rojas, H. A. Galán, V. C. A. Marmolejo, S. Y. Romo, G. C. Castañeda, O. A. Rodríguez, A. J. A. y Barrado E. E. 2003. Caracterización química de aguas subterráneas en pozos y distribuidor de agua de Zimapán Estado de Hidalgo, México. *Hidrobiológica*. 13(2): 95-102
- Reyes, J. I. 1996. Fundamentos teórico-prácticos de temas selectos de la ciencia del suelo. Parte I. Ed. UAM-Iztapalapa, México. 276 pp.
- Richards, L. A. 1974. Diagnóstico y rehabilitación de suelos salinos y sódicos. Ed. Limusa, México. 112-113
- Ščančar, J. Milačič, R. y M. Horvat. 2000. Comparison of various digestion and extraction procedures in analysis of heavy metals in sediments. *Water Air and Soil Pollution*. 118: 87-99
- SEDESOL (Secretaría de Desarrollo Social). 1993. Norma Oficial Mexicana NOM-CRP-002-ECOL-1993, que establece el procedimiento para llevar a cabo la prueba de extracción para determinar los constituyentes que hacen a un residuo peligroso por su toxicidad al ambiente. *Diario Oficial de la Federación*. 22-10-93. México. 31-44
- SEMARNAP (Secretaría del Medio Ambiente, Recursos Naturales y Pesca). 1999. Proyecto de Norma Oficial Mexicana PROY- NOM-052-ECOL-1999. Que establece las características, el procedimiento de identificación, clasificación y listado de los residuos peligrosos. *Diario Oficial de la Federación*, México. 22 octubre de 1999. 32-55

- Tessier, A. Campbell, P. G. C. y M. Bisson, 1979. Sequential extraction procedure for the speciation of particulate trace metals. *Analytical Chemistry*, 51(7): 844-851
- Thomas, R. P. Ure, A. M. Davidson, C. M. Littlejohn, D. Rauret, G. Rubio, R. y J. F. López-Sánchez. 1994. Three stage sequential extraction procedure for the determination of metals in river sediments. *Analytica Chimica Acta* 286: 423-429.
- Ure, A. M. Quevauviller, Ph, Muntau, H. y B. Griepink. 1993. Speciation of heavy metals in soils and sediments. An account of the improvement and harmonization of extraction techniques undertaken under the auspices of the European communities. *Intern. J. Environ. Anal. Chem.* 51: 135-151
- Walsh, L. M. Sumner, M. E. y D. R. Keeney. 1977. Occurrence and distribution of arsenic in soils and plants. *Environ. Health Perspect.* 19: 67-71
- Xiao-Quan, S. y C. Bin. 1993. Evaluation of sequential extraction for speciation of trace metals in model soil containing natural minerals and humic acid. *Anal. Chem.* 65(6): 802-807.
- Yehl, P. M. y J. F. Tyson. 1997. Towards speciation of arsenic in a standard reference river sediment by high performance ion chromatography coupled with plasma source mass spectrometry. *Analytical Communications.* 34: 49-51.

CAPITULO V

ESTUDIO COMPARATIVO DE LA CAPACIDAD DE DISMINUCIÓN DEL CONTENIDO DE ARSÉNICO EN AGUAS POTABLES EMPLEANDO ADSORBENTES E INTERCAMBIADORES IÓNICOS

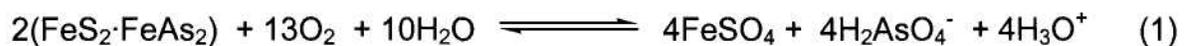
V.1 INTRODUCCIÓN

El arsénico es un metaloide ampliamente distribuido en la corteza terrestre y se encuentra dentro de la tabla periódica en el grupo 15, con el nitrógeno, fósforo, antimonio y bismuto, tiene número atómico de 33 y una masa atómica de 74.91 g·mol⁻¹.

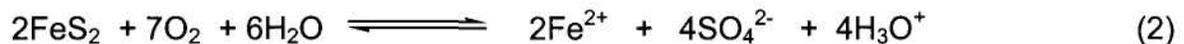
Este elemento presenta usualmente cuatro estados de oxidación 3-, 0, 3+ y 5+; en ambientes fuertemente reductores se puede encontrar como As⁰ o arsina (3-), en condiciones reductoras moderadas el arsenito (3+) puede ser la forma dominante y en ambientes oxidantes el arseniato (5+) es generalmente el estado de oxidación más estable.

El arsénico y sus compuestos pueden tener forma cristalina, polvo amorfo o presentar forma vítrea, usualmente aparece a nivel traza en rocas, suelos, agua y aire. Sin embargo las concentraciones pueden ser altas en ciertas áreas como resultado de la intemperización y a las actividades antropogénicas, incluidas la minería y la fundición de metales, así como la combustión de materiales fósiles y el uso de pesticidas.

Las sales arsenicales exhiben solubilidades apreciables en solución acuosa que dependen del pH y del ambiente iónico, así como de las condiciones existentes en el suelo y subsuelo (acidez, temperatura, agitación, ambientes oxidantes y/o reductores). La transformación de arsenopirita a sulfato ferroso y arseniato debido a las condiciones oxidantes del ambiente se observa en el equilibrio (1) (Martín, 2000)



También se efectúa la oxidación de otros minerales sulfurosos como una respuesta natural a los cambios ambientales ocasionados por el sistema de bombeo, aire y agua con oxígeno disuelto que penetra el subsuelo permitiendo la descomposición de minerales como la pirita (Nicholson, 1994).



Estos equilibrios muestran la lixiviación de arsénico a las aguas subterráneas, así como un incremento en la concentración de sulfato y Fe(3+).

En las aguas de los pozos de Zimapán, el arsénico se presenta como As(5+), principalmente como H_2AsO_4^- y HAsO_4^{2-} , especies que son menos tóxicas que las del As(3+); determinadas sobre la base de los potenciales y pH medidos *in situ* las lecturas que presentaron fueron mayores a 0.350 Volts y 7 unidades de pH.

En el Diagrama de Pourbaix de arsénico, construido aplicando los equilibrios generalizados (Rojas-Hernández, 1995) para este elemento, sobre la base de los datos de la tabla de potenciales (Burriel *et al.*, 1994) y a las constantes de

disociación (Ringbom, 1979) a fuerza iónica de cero; se pueden apreciar las principales especies (Fig. 5.1) a diferentes potenciales y pH.

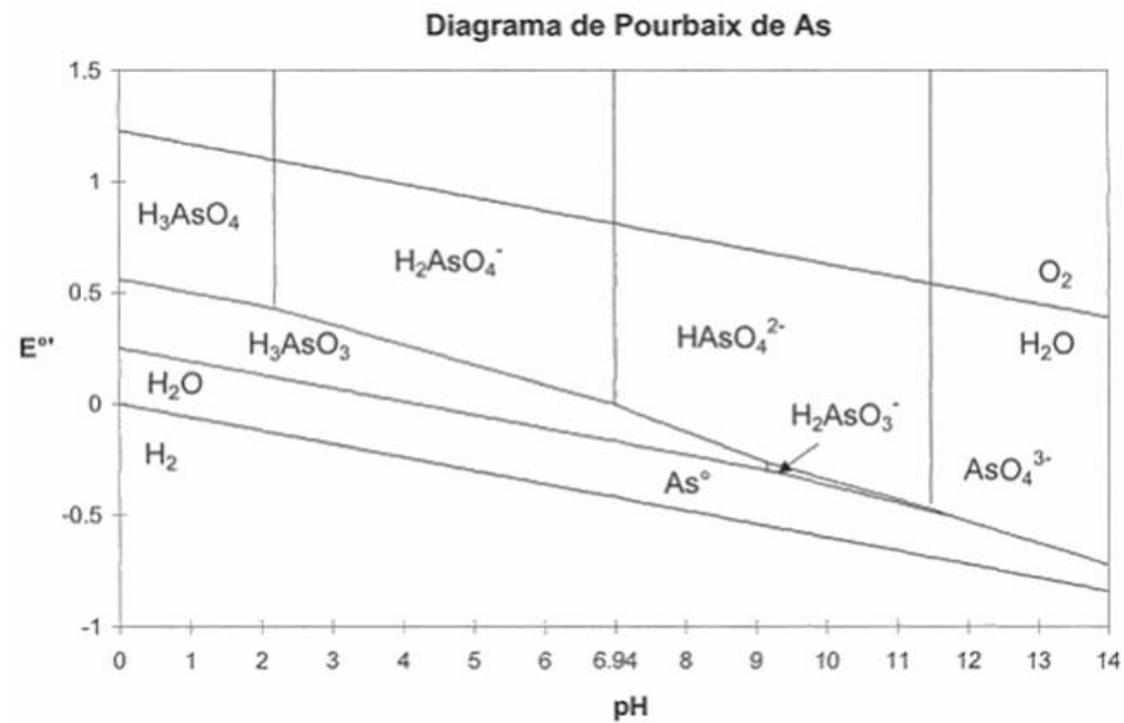


Figura 5.1 Diagrama de Pourbaix de arsénico en medio acuoso, elaborado con datos de Burriel, *et al.*, (1997) y utilizando el método de especies y equilibrios generalizados de Rojas-Hernández (1995). Se incluyen procesos de oxidación y reducción del medio (----). El H_3AsO_4 tiene los siguientes pKa de 2.19, 6.94 y 11.5; y el del H_3AsO_3 es 9.22.

Como consecuencia de la solubilidad del arsénico en el agua, varios métodos han sido propuestos para removerlo, los cuales se muestran en la tabla 5. 1.

Tabla 5. 1 Tecnologías desarrolladas para el tratamiento de aguas con contenidos altos de arsénico.

Técnicas: Métodos	Ventajas	Desventajas
Co-precipitación McNeill y Edwards, 1995 y 1997; Cheng <i>et al.</i> , 1994; Scott <i>et al.</i> , 1995; Hering <i>et al.</i> , 1996 y 1997	No requiere de monitoreo. Es relativamente de bajo costo. Requiere de reactivos de bajo costo. Es barato.	Problemas serios a corto y largo plazo por los lodos tóxicos formados. Requerimiento de múltiples reactivos. Se requiere de entrenamiento y disciplina.
Coagulación con $KAl(SO_4)_2$	Reactivos disponibles	Se debe realizar una eficiente pre-oxidación.
Coagulación con $FeCl_3$	Más eficiente que con $KAl(SO_4)_2$	Es el medio para remoción de $As(3+)$
Suavización con CaO	Compuesto químico más común	Se requiere de un reajuste del pH
Adsorción Elizalde-González <i>et al.</i> , 2001; Joshi y Chaudhuri, 1996; Manju <i>et al.</i> , 1998	No hay problema con los lodos	Requiere de monitoreo, uso de filtros y regeneración de los medios.
Alúmina activada	Es relativamente bien conocida y comercialmente disponible	Se requiere de un reajuste de pH
Arena cubierta de hierro	Es barato y no requiere de regeneración	Debe ser estandarizado. Desechos de sólidos tóxicos
Resina de intercambio iónico Vagliasindi y Benjamín, 1998	Es un medio bien definido y alta capacidad	Es un medio de alto costo, de alta tecnología de operación y de mantenimiento. La regeneración crea un problema con los lodos generados.
Otros adsorbentes	Amplia las posibilidades y combinaciones.	Aún no han sido correctamente estudiadas
Técnicas de membranas Waypa <i>et al.</i> , 1997	Resolución bien definida. No genera desechos sólidos. Bajos requerimientos de espacio. Capaces de remover otros contaminantes si los hay.	Altos costos en las corridas. Altos costos de inversión. Alta tecnología de operación y mantenimientos. Aguas residuales tóxicas. Reajuste de la calidad del agua.
Ósmosis inversa		Las membranas no resisten el ataque de agentes oxidantes
Electrodialisis		Las membranas no resisten el ataque de agentes oxidantes

Aunque cada uno de éstos presenta ciertas ventajas y desventajas sobre los otros, la aplicación de estos métodos en la actualidad son poco prácticos para purificar los grandes volúmenes de agua que se distribuyen a una población. En el distribuidor general de agua de Zimapán, Hgo. se encuentran instalados dos sistemas de tratamiento semi-piloto con tres tanques de aproximadamente 100 L de capacidad para cada uno, cargados con arena de filtración, alúmina y carbón activado para purificar parte del agua que se distribuye a la población; sin embargo, actualmente esta planta está parada a pesar de conocer la problemática sobre este elemento, por consecuencia este estudio tiene como objetivo comparar la capacidad de materiales adsorbentes (zeolita, tezontle, marmolina, alúmina, caolinita, sedimentos del distribuidor de agua de Zimapán, sílice, arena de filtración y carbón activado) y de intercambio iónico (IRA-900, IRA-96 e IR-400) en la remoción de arsénico contenido en aguas potables del pozo V de Zimapán, Hidalgo; de acuerdo a los resultados proponer la metodología más adecuada para su utilización.

V. 2 MATERIALES Y MÉTODOS PARA LAS PRUEBAS DE REMOCIÓN DE As EN AGUAS POTABLES DE LA REGIÓN DE ZIMAPÁN, HGO.

V. 2.1 Muestra de agua utilizada de la región de Zimapán.

El agua del pozo V de Zimapán, Hidalgo que fue utilizada para realizar el presente estudio, presentó una concentración promedio de As de $480 \pm 11 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$.

V. 2. 2 Adsorbentes y resinas utilizados

- Adsorbentes naturales:
Sedimentos del distribuidor general de Zimapán, Hgo
Tezontle rojo
Marmolina
Caolinita
Zeolita verde
- Adsorbentes Comerciales
Carbón activado. Marca Polifos en forma de gránulo
Arena de filtración
Sílica gel (SiO_2): marca Merck con tamaño de partícula de 60-230 mallas
Alúmina (Al_2O_3): marca Fluka con tamaño de partícula de 0.05-0.15 mm
- Resinas de intercambio iónico:
Resina amberlita IRA-900 fuertemente básica
Resina tipo gel IRA-400 fuertemente básica
Resina tipo gel IRA-96 débilmente básica

V. 2. 3 Caracterización de los adsorbentes naturales utilizados

La caracterización de los adsorbentes naturales se realizó por DRX, como se mencionó en el apartado IV. 2. 2.

V. 2. 4 Adquisición de adsorbentes naturales utilizados y reducción del tamaño de partícula

Los sedimentos fueron colectados en el distribuidor general de agua potable de Zimapán, la marmolina se adquirió de una planta productora de este material, la zeolita verde fue adquirida en la población del Real del Monte, el tezontle rojo en la población de San Juan Solís municipio de San Agustín Tlaxiaca y la caolinita del municipio de Acaxochitlán del estado de Hidalgo.

Se redujo el tamaño de partícula de los materiales anteriores mediante la utilización de diferentes tipos de molinos, tamizados en diferentes tamaños de mallas y sólo se utilizaron para el estudio las fracciones con tamaño de partícula en el intervalo de 90-212 μm , sólo para los casos del carbón activado, la alúmina, sílice y la arena de filtración se utilizaron tal y como se adquirieron, debido a que el carbón flotaría más en el agua y sería muy difícil de utilizar en la columna, el resto de los materiales se adquirieron en un tamaño adecuado para su uso en este proceso.

V. 2. 5 Tratamiento de los adsorbentes para su utilización

Muestras de los adsorbentes fueron utilizadas bajo tres condiciones de tratamiento térmico; el primero sin calentamiento (25 °C), el segundo calentando a 200 °C y el tercero con calentamiento a 400 °C. El calentamiento para los dos últimos casos se realizó en una mufla marca Felisa de temperatura máxima de

1000 °C con una precisión de 50 °C: confiando que el calentamiento podría activar más los sitios activos del material.

V. 2. 6 Intercambiadores iónicos utilizados

Se utilizaron dos resinas amónicas básicas fuertes, una de tipo macroreticular (IRA-900), con grupo funcional de NH_4^+ de la marca Sigma con un tamaño de partícula que varía de 300-991 μm y (IRA-400) de tipo gel, con matriz de estireno-DVB con grupo funcional de NH_4^+ de la marca Fluka con un tamaño de partícula que varía de 400-500 μm ; así como otra débilmente básica (IRA-96) de tipo macroreticular con matriz activa de poliamina de la marca Fluka con tamaño de partícula que varía de 300-833 μm .

V. 2. 7 Tratamiento de los Intercambiadores iónicos

Las resinas fueron rehidratadas en un vaso de precipitados con agua y posteriormente activadas con una solución de NaCl al 4% por 20 min cada una, seguidas por un lavado con agua desionizada, estas operaciones se repitieron tres veces antes del proceso de intercambio.

V. 2. 8 Condiciones de operación para la disminución de arsénico en agua potable por adsorción e intercambio iónico

Una vez activados los adsorbentes y las resinas, se colocaron 25 mL de cada uno de los materiales pre-tratados en una bureta de 25 mL acondicionada como columna cromatográfica, a los adsorbentes se les hizo pasar inmediatamente el agua muestra a un flujo de $2-3 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$ mientras que a las resinas se les hizo pasar primero 100 mL de solución de NaCl al 4%, dejando drenar la columna a un flujo de $2-3 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$, quedando de esta forma perfectamente activadas y listas para ser utilizadas.

Debido a los altos contenidos de arsénico en la muestra de agua potable, las resinas no se lavaron con agua desionizada y se trabajaron inmediatamente con la muestra de agua problema a un flujo de $2-3 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$ en condiciones normales de presión y temperatura. Se colectaron fracciones de 50 mL ($2 V_{\text{agua}}\cdot V_{\text{res}}^{-1}$), desechando la fracción impar y analizando la par en forma consecutiva. Es decir cada fracción analizada equivale a haber pasado 100 mL de agua por la columna.

V. 2. 9 Estándar de arsénico

El estándar de arsénico utilizado para realizar la curva de calibración en la cuantificación del porcentaje de adsorción o desorción e intercambio iónico fue de $1,000.4 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$, de la marca Solutions Plus, inc.

V. 2. 10 Determinación de arsénico en fracciones eluidas de la columna

La determinación de arsénico en las fracciones de muestras de agua eluida (tratada), se realizó conforme a III. 2. 5 y se calculó la concentración conforme al apartado III. 2. 6.

V. 2.11 Determinación de la eficiencia del tratamiento de adsorción e intercambio iónico con los diferentes materiales

La eficiencia del tratamiento fue determinada con la siguiente expresión:

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

donde:

$\%R$ es el porcentaje de retención del ion o compuesto sobre el material adsorbente o de intercambio

C_{fe} es la concentración de la fracción eluida en $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$

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

Si, $C_{fe} > C_{mi}$, se tendrán valores de $\%R$ negativos, que indicará que el material utilizado no esta reteniendo arsénico, sino que al contrario, le estará incrementando su concentración a la muestra de agua tratada.

V. 3 RESULTADOS Y DISCUSIÓN

V. 3.1 Caracterización de adsorbentes naturales.

En la tabla 5.2 se muestran las principales líneas espectrales de las fases mayoritarias de los adsorbentes naturales utilizados para el tratamiento de disminución de arsénico en el agua potable de Zimapán, Hgo.

Tabla 5. 2. Distancias interplanares características de las fases cristalinas principales de los adsorbentes naturales utilizados del distribuidor general de agua de Zimapán, Hidalgo.

Material	Línea ángulo 2θ	d(Å)	Composición química	Fase cristalina	Patrón de referencia
tezontle rojo	28.061	3.1772	$\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot (\text{SiO}_2)_2$	anordita	41-1481
	27.811	3.2052	$\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot (\text{SiO}_2)_2$	anordita	41-1481
	27.461	3.2453	$\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot (\text{SiO}_2)_2$	anordita	41-1481
caolinita	7.12728	12.4087	$\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot (\text{SiO}_2)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	caolinita	78-2109
	24.96598	3.56364	$\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot (\text{SiO}_2)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	caolinita	78-2109
	21.23165	4.18124	$\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot (\text{SiO}_2)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	caolinita	78-2109
	20.38012	4.35398	$\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot (\text{SiO}_2)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	caolinita	78-2109
zeolita verde	26.651	3.3420	$\alpha\text{-SiO}_2$	cuarzo	33-1161
	20.850	4.2570	$\alpha\text{-SiO}_2$	cuarzo	33-1161
	9.754	9.0600	$(\text{Na}_2, \text{Ca}, \text{K}_2)\text{OAl}_2\text{O}_3 \cdot 10\text{SiO}_2 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	mordenita	29-1257
	22.206	4.0000	$(\text{Na}_2, \text{Ca}, \text{K}_2)\text{OAl}_2\text{O}_3 \cdot 10\text{SiO}_2 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	mordenita	29-1257
	25.576	3.4800	$(\text{Na}_2, \text{Ca}, \text{K}_2)\text{OAl}_2\text{O}_3 \cdot 10\text{SiO}_2 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	mordenita	29-1257
	27.681	3.2200	$(\text{Na}_2, \text{Ca}, \text{K}_2)\text{OAl}_2\text{O}_3 \cdot 10\text{SiO}_2 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	mordenita	29-1257
marmolina	29.455	3.0300	CaCO_3	calcita	24-0027
	48.578	1.8726	CaCO_3	calcita	24-0027
	23.070	3.8520	CaCO_3	calcita	24-0027

d es distancia interplanar; radiación Cu K α 1; $\lambda = 1.54056 \text{ \AA}$

Los sedimentos del distribuidor presentaron como fases cristalinas principales cuarzo, cristobalita, magemita y calcita, caracterizadas en el capítulo IV. 3. 2 (tabla 4.1); el tezontle rojo, anordita $\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot(\text{SiO}_2)_2$; la marmolina, calcita CaCO_3 ; caolinita, $\text{Al}_2\text{O}_3\cdot(\text{SiO}_2)_2\cdot 2\text{H}_2\text{O}$; zeolita verde, cuarzo $\alpha\text{-SiO}_2$ y mordenita $(\text{Na}_2,\text{Ca},\text{K}_2)\text{OAl}_2\text{O}_3\cdot 10\text{SiO}_2\cdot 7\text{H}_2\text{O}$ como sus respectivas fases cristalinas.

V. 3. 2 Adsorbentes naturales

- **Sedimentos del distribuidor**

Este material se evaluó sin calentamiento y se pudo observar que en vez de retener arsénico este material adicionaba éste elemento al agua tratada, en aproximadamente un 70 % más, como se puede observar en la figura. 5. 2. en donde el % Retención presenta valores negativos

- **Tezontle rojo**

Se observa que este material al ser calentado, en lugar de activarlo, lo desactiva, ya que la mayor capacidad de retención de arsénico en el tratamiento de purificación del agua con este material fue sin calentamiento, aunque se puede observar que rápidamente disminuye su capacidad de retención (Fig. 5. 3).

Sedimentos del distribuidor

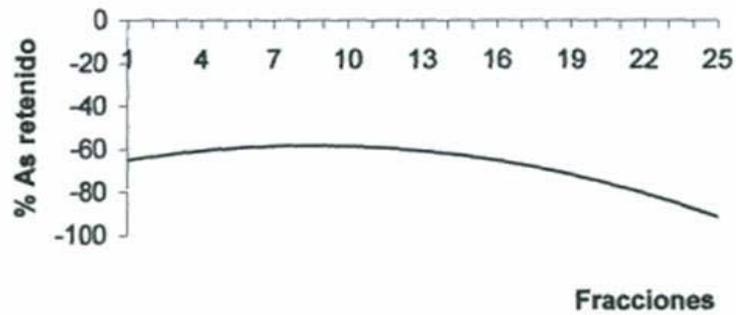


Figura 5. 2 Tendencia del % de arsénico retenido en columna cromatográfica con 25 mL de sedimentos sin activación del distribuidor de Zimapán, Hgo. Una fracción es igual a 100 mL de agua tratada. Los valores negativos indican que el arsénico del agua que se introduce no es retenido por el material sino que el material le proporciona arsénico al agua.

Tezontle rojo

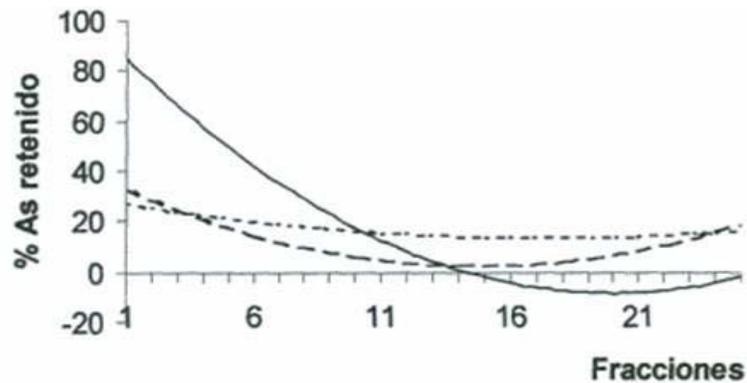


Figura 5. 3 Tendencia del % de arsénico retenido en columna cromatográfica con 25 ml de Tezontle rojo: sin calentar____; calentados a 200 °C____;ya a 400 °C____. Una fracción corresponde a 100 mL de agua tratada.

- **Marmolina**

Este material activado y sin activar resultó deficiente en la disminución del contenido de As del agua potable de Zimapán (Fig. 5. 4).

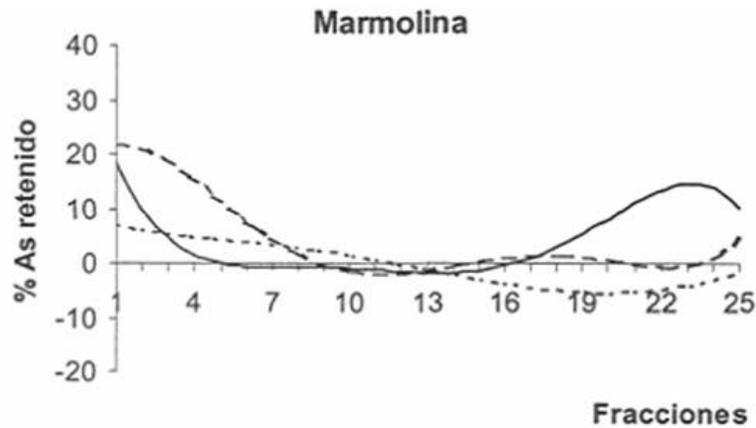


Figura 5. 4 Tendencia del % de arsénico retenido (% As) en columna cromatográfica con 25 mL de marmolina: sin calentamiento _____; con calentamiento a 200 °C _____ y 400 °C _____. Una fracción corresponde a 100 mL de agua tratada.

- **Caolinita**

La caolinita tratada con calentamiento y sin tratamiento, resultó tener una capacidad semejante con la del tezontle rojo, disminuyendo su capacidad de retención con el calentamiento (Fig.5. 5).

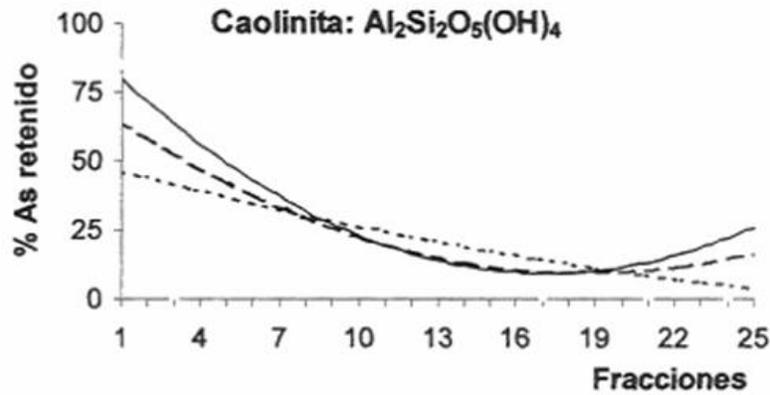


Figura 5.5 Tendencia del % de arsénico retenido en columna cromatográfica con 25 ml de caolinita: sin activación____; activados a 200 °C____; activados a 400 °C____. Una fracción corresponde a 100 mL de agua tratada.

- **Zeolita verde**

Los estudios realizados con este material no fueron tan alentadores como se esperaba, ya que tuvo una eficiencia menor que la de tezontle rojo y de la caolinita (Fig. 5. 6).

La reducción en la capacidad de los materiales cuando se les sometió a tratamiento térmico, muy probablemente se deba a que las fases cristalinas se modificaron haciéndolas más estables, pero con menos espacios activos para retener la especie química deseada.

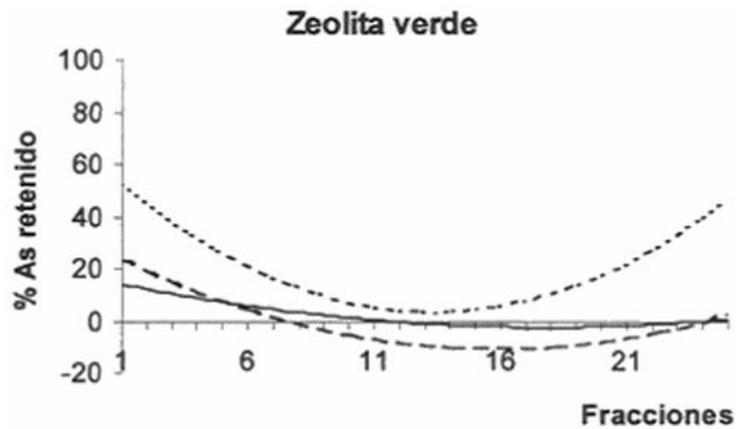


Figura 5. 6 Tendencia del % de arsénico retenido en columna cromatográfica con 25 ml de Zeolita verde: sin activación _____; activados a 200 °C _____; activados a 400 °C _____. Una fracción corresponde a 100 mL de agua tratada.

V. 3. 2 Adsorbentes comerciales

- **Carbón activado y arena de filtración**

El carbón activado es un material que retiene un 25% de arsénico en las primeras 2 fracciones y rápidamente se saturó, mientras que la arena de filtración presentó una mayor capacidad de retención que el carbón activado sin embargo su capacidad pronto disminuyó (Fig. 5. 7). Se puede decir que el carbón activo presentó baja capacidad, en virtud de que es un material que adsorbe olores y sabores exclusivamente, aunque se han reportado trabajos en que este material adsorbe arsénico de agua potable con buenos rendimientos, sin embargo no se mencionan las capacidades de saturación del mismo.

Carbón activado y arena de filtración

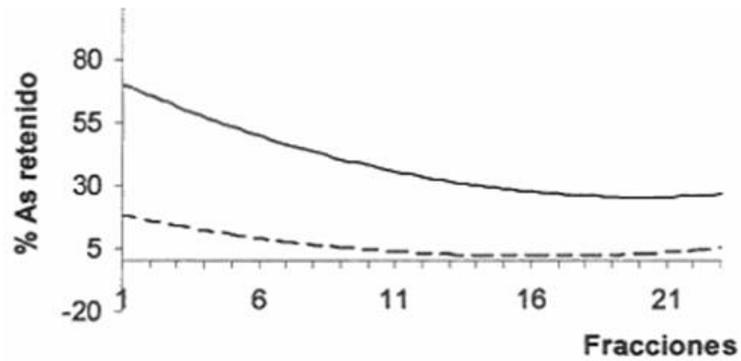


Figura 5. 7 Tendencia del % de arsénico retenido en columna cromatográfica con 25 ml de material adsorbente: carbón activado _ _ _ _ ; arena de filtración _____. Una fracción corresponde a 100 mL de agua tratada.

La mediana capacidad de retención de arsénico en las arenas de filtración, muy probablemente se deba a la presencia de aluminatos en su red cristalina.

- **Sílice**

Este material no presentó capacidad de retención de arsénico (Fig. 5. 8).

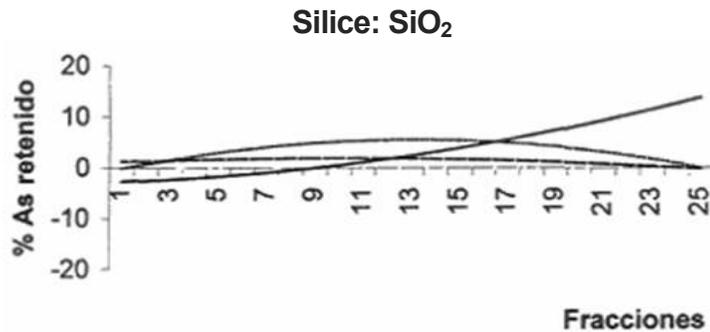


Figura 5. 8 Tendencia del % de arsénico retenido) en columna cromatográfica con 25 ml de sílice no activada ____; activada a 200°C _ _ _ y activada a 400°C _ _ _ . Una fracción corresponde a 100 mL de agua tratada.

En algunos trabajos se han reportado que la sílice es buen material un material para retener arsénico presente en aguas contaminadas con este elemento y disminuir los niveles de éste, sin embargo en el presente estudio no se observó que este material tenga la capacidad de adsorción reportada.

- **Alúmina**

La alúmina, al contrario de la sílice, si presentó una alta capacidad de retención de arsénico, en el material con tratamiento térmico y sin tratamiento, debido a que la temperatura tuvo poco efecto en los cambios estructurales del material, mayor retención de arsénico se obtuvo con la alúmina sin tratamiento térmico, pero su capacidad empezó a disminuir gradualmente después de 25 fracciones (Fig. 5. 9).

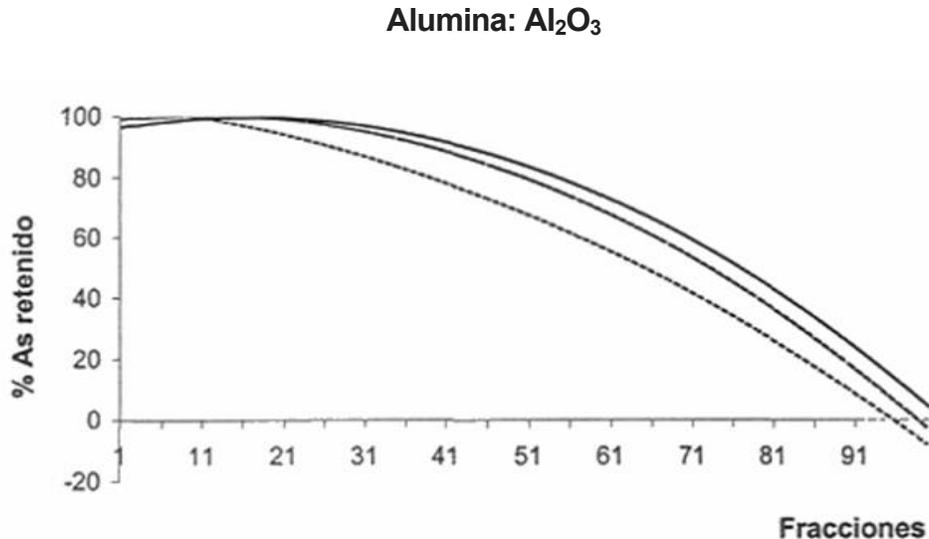


Figura 5. 9 Tendencia del % de arsénico retenido en columna cromatográfica con 25 ml de alúmina: sin activación _____; activados a 200 °C ___ ___; activados a 400 °C ___ __. Una fracción corresponde a 100 mL de agua tratada.

V. 3. 3 Resinas de intercambio iónico

De las primeras dos resinas que se seleccionaron, se pudo confirmar la alta capacidad de retención que éstas tienen para retener el As presente en el agua, tanto la macroreticular como la de tipo gel presentaron comportamiento semejante hasta la fracción 25 (Fig. 5. 10). Después de 75 fracciones la capacidad de la resina amónica IRA-400 empezó a disminuir; la de la resina IRA-900 permaneció constante y empezó a disminuir su capacidad hasta después de 150 fracciones colectadas (Fig. 5. 11).

La capacidad de intercambio de la resina aniónica débil IRA-96 fue menor que la IRA-400 (Fig. 5.12), su capacidad empezó a disminuir desde la fracción 5.

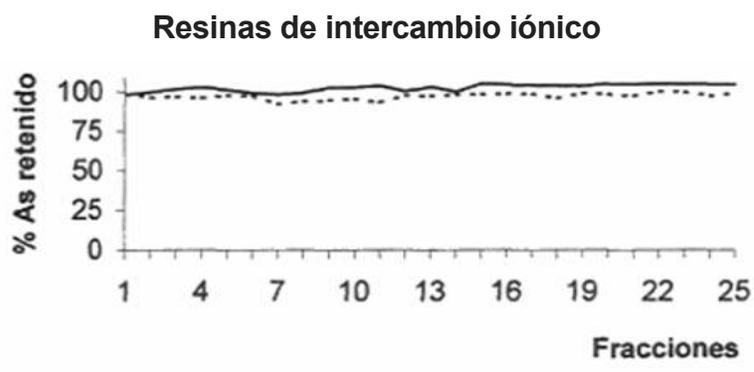


Figura 5.10 Porcentaje de As retenido en resinas de intercambio aniónicas fuertes: IRA-900 macro reticular _____ e IRA-400 tipo gel _ _ _
Una fracción corresponde a 100 mL de agua tratada.

Resinas de intercambio iónico

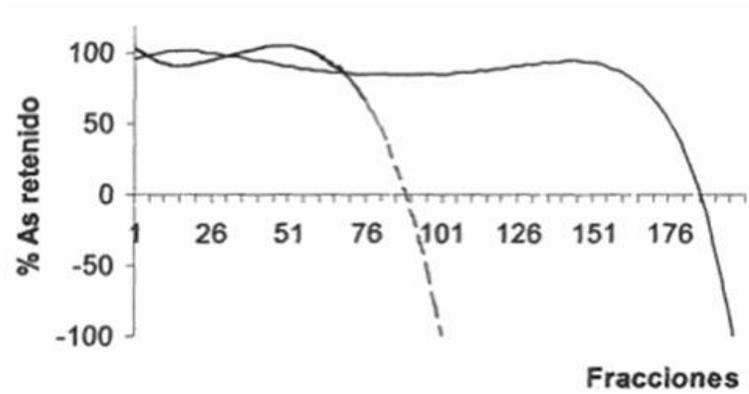


Figura 5.11 Tendencia del % de arsénico retenido en cromatografía de intercambio iónico con resinas aniónicas fuertes: IRA-900 macro reticular _____ e IRA-400 tipo gel _ _ _ _ Una fracción corresponde a 100 mL de agua tratada.

Resina IRA 96

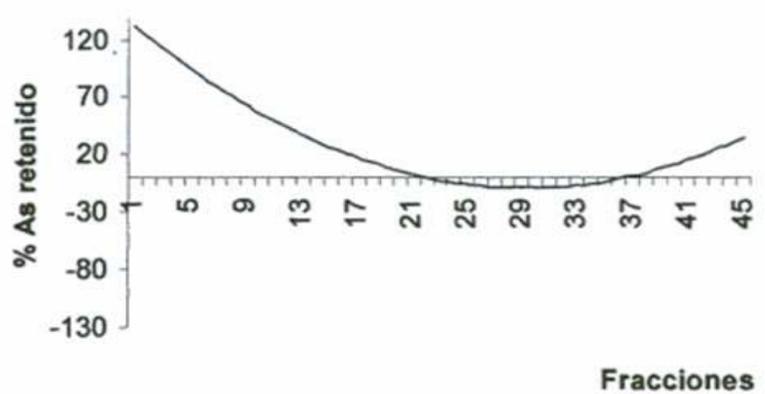


Figura 5.12 Tendencia del % de arsénico retenido en cromatografía de intercambio iónico con resinas aniónicas macro reticular débil IRA-96. Una fracción corresponde a 100 mL de agua tratada.

De los materiales ensayados para disminuir el contenido de arsénico presente en el agua del pozo V de Zimapán, Hgo., la resina de intercambio aniónico fuerte de tipo macrorreticular IRA-900, resultante mejor que los demás, sin embargo se se repitió el proceso de purificación de agua con ambas resinas (IRA-900 e IRA-400) regeneradas para comprobar sus capacidades y los resultados (Fig. 5. 13) fueron similares a los anteriores.

La capacidad de retención de As para la resina IRA-900 calculada es de 0.6 meq·mL⁻¹ de resina, en consecuencia ésta puede ser utilizada para realizar otros estudios a nivel semi-piloto y piloto, pudiendo proporcionar resultados alentadores para realizar escalamientos mayores.

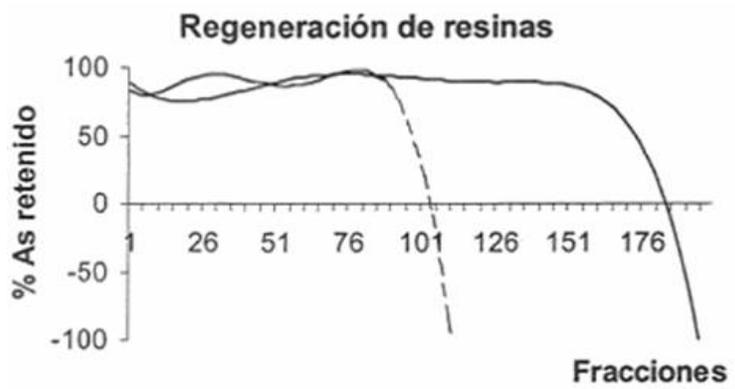


Figura 5.13 Tendencia del % de arsénico retenido en cromatografía de intercambio iónico con resinas aniónicas regeneradas fuertes: IRA-900 macro reticular _____ e IRA-400 tipo gel _ _ _ _ . Una fracción corresponde a 100 mL de agua tratada.

V. 4 CONCLUSIONES

La aplicación de calor a los materiales de estudio para incrementar su capacidad de retención de arsénico contenido en el agua del pozo V de Sima pan, no dieron resultados esperados, debido a que éstos materiales cristalizaron, modificando su estructura cristalina a una más estable por el incremento de la temperatura, por lo que sus sitios activos disminuyeron, reduciendo su actividad.

Las resinas aniónicas presentaron mayor capacidad de intercambio que la catiónica, debido a que el arsénico en el agua se encuentra como arseniato (anión) y no como catión. La competencia que tienen los arseniatos con otros iones para intercambiarse en el proceso de intercambio que se establece con las resinas aniónicas, hace que la capacidad de éstas disminuya, ya que la capacidad real de la resina IRA-900 fue de 0.6 meq de As por mL de resina, cuando teóricamente se debe tener una capacidad de 1 meq·mL⁻¹.

De las resinas aniónicas que se ensayaron, la que presento mayor capacidad fue la resina aniónica de tipo macrorreticular, está, es una resina que soporta mayores presiones de trabajo que la otra resina, que es de tipo gel.

Debido a que 25 mL de resina IRA-900 presentó una capacidad de tratamiento de 15,000 mL con flujos de 2-3 mL·min⁻¹ y fue el material con mayor eficiencia en el tratamiento de disminución del arsénico, este material puede ser utilizado para realizar el proceso a un mayor escalamiento, es decir, a una escala piloto, el cual se plantea en el siguiente capítulo.

V. 5 LITERATURA CITADA

- Burriel, M. F. Lucena, C. F. Arribas, J. S y J. H. Méndez. 1994. Química analítica cualitativa. Ed. Paraninfo. Madrid, España.
- Cheng, R. C. Liang, C. Huang, H. C. y M. D. Beuhler. 1994. Enhanced coagulation for arsenic removal. *J. Am. Water Works Assoc.* 86 (9): 79-90
- Elizalde-González, M. P. Mattusch, J. Einicke, W. D. y R. Wenrich. 2001. Sorption on natural solids for arsenic removal. *Chem. Eng. J.*, 81: 187-195.
- Hering, J. G. Chen, P. Y. Wilkie, J. A. Elimelech, M. y S. Liang. 1996. Arsenic removal by ferric chloride *J. Am. Water Works Assoc*, 88 (4): 155-167
- Hering, J. G. Chen, P.Y. Wilkie, J. A. y M. Elimelech. 1997. Arsenic removal from drinking water during coagulation. *J. Environ. Eng.* 123 (8): 800-807
- Joshi, A. y M. Chaudhuri. 1996. Removal of arsenic from ground water by Iron oxide-coated sand. *J. Environ. Eng.* 122 (8): 769-771
- Manju, G. N. Raji, C. y T. S. Anirudhan. 1998. Evaluation of coconut husk carbon for the removal of arsenic from water. *Water Res.* 32(10): 3062-3070
- Martín, R. F. 2000. Interacción de aguas contaminadas con arsénico con rocas calizas de Zimapán, Hidalgo. Tesis de Maestría. Programa de Posgrado en Ciencias de la Tierra. Instituto de Geología. UNAM. México.
- McNeill, L. S. y M. Edwards. 1997. Arsenic removal during precipitative softening. *J. Environ. Eng.* 123 (5): 453-460
- McNeill, L. S. y M. Edwards. 1995. Soluble arsenic removal at water treatment plants. *J. Am. Water Works Assoc.* 87 (4): 105-113

- Nicholson, R. V. 1994. Iron-sulfide oxidation mechanisms: Laboratory studies. *En: Jambor, J. L. & Blowes, D. W. (Eds.) Short course on environmental geochemistry of sulfide mine-wastes. Mineral Assoc. Canadá, 163-183.*
- Ringbom, A. 1979. Formación de complejos en química analítica. Ed. Alambra, S. A. España. 458 pp.
- Rojas-Hernández, A. 1995. El método de especies y equilibrios generalizados para el estudio de sistemas químicos en equilibrio bajo condiciones de amortiguamiento. Condiciones de amortiguamiento: Teoría y Algoritmos de los diagramas de zonas de predominio. Tesis Doctoral. División de Ciencias Básicas e Ingeniería. UAM-Iztapalapa, México. 320 pp.
- Scott, K. N. Green, J. F. Do, H. D. y S. J. McLean. 1995. Arsenic removal by coagulation. *J. Am. Water Works Assoc.* 87 (4): 114-126
- Vagliasindi, F. G. A. y M. M. Benjamín. 1998. Arsenic removal in fresh and NOM-preloaded ion exchange packed bed adsorption reactors. *Wat. Sci. Technol.* 38(6): 327-343
- Waypa, J. J. Elimelech, M. y J. G. Hering. 1997. Arsenic removal by RO and NF membranes. *J. Am. Water Works Assoc.* 89 (10): 102-114

CAPITULO VI

PROPUESTA DE TECNOLOGÍA PARA DISMINUCIÓN DE CONTENIDOS DE As EN AGUAS DE POZO (PLANTA PILOTO)

VI.1 INTRODUCCIÓN

La planta piloto es una unidad de operación que sirve para confirmar las teorías y resultados obtenidos a nivel laboratorio y en la que se evalúan los efectos de los cambios de escala de operación para asegurar el éxito del desarrollo de una planta industrial. La transición de la investigación realizada en laboratorio hasta la industrialización es extremadamente difícil y además, con este tipo de escalamiento se pueden predecir con precisión los efectos al incrementar la escala de operación; en virtud de que es casi imposible diseñar una planta compleja con sólo datos de laboratorio y que pueda tener altas probabilidades de éxito en su funcionamiento, es que debe realizarse un escalado.

La construcción de una planta piloto es necesaria para obtener datos de ingeniería tales como la eficiencia de platos en una columna de destilación, la caída de presión de los flujos utilizados y coeficientes de transferencia de calor en los procesos, los cuales pueden ser medidos para una nueva situación y que no estén reportados por la literatura o por la experiencia de la ingeniería (Cusidó, 1999; Jordán, 1955; Giral *et al.*, 1979).

VI. 2 CONDICIONES DE OPERACIÓN EN EL LABORATORIO

En el experimento realizado en el laboratorio (capítulo V. 3. 3), la capacidad de una columna con 25 mL de resina de intercambio IRA-900 fue saturada con arsénico presente en el agua del pozo V, cuando se le hizo pasar 150 fracciones de agua por gravedad, que corresponde a un volumen total de 15,000 mL, es decir, 600 volúmenes de agua por volumen de resina ($600 V_{\text{agua}} \cdot V_{\text{res}}^{-1}$), con un flujo de trabajo de $2\text{-}3 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$, o $120 \text{-}180 \text{ mL} \cdot \text{h}^{-1}$ que corresponden a $4.8 \text{-}7.2$ volúmenes de agua por volumen de resina por hora ($4.8 \text{ a } 7.2 V_{\text{agua}} V_{\text{res}}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$), las unidades entre paréntesis son comunes en el trabajo de plantas a escala piloto e industrial (Rohm y Hass, 1984; Pérez, 1985).

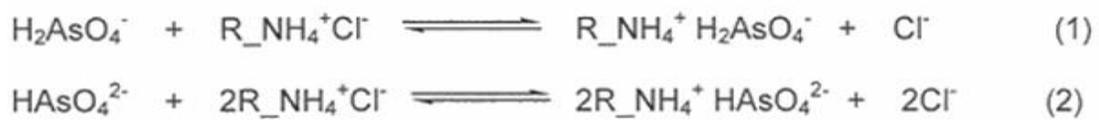
Dado el contenido de arsénico en el agua del pozo V de $480 \mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$ y considerando una retención promedio de 95 % (Fig. 5.15), el contenido de arsénico medio en el agua después de ser tratada fue de $24 \mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$ y consecuentemente la cantidad de arsénico que se fijó en la resina fue de $456 \mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$, por lo tanto la capacidad de retención de los 25 mL de resina fue de $6,840 \mu\text{g}$ arsénico equivalente a 15 L de agua tratados; que corresponde a 0.2736 mg de As por mL de resina en forma de H_2AsO_4^- .

VI. 3 CARACTERÍSTICAS DE LA PLANTA PILOTO

El tamaño y la clase de la planta piloto dependen completamente de la planta industrial propuesta, así como de otros factores que intervienen en su localización como materia prima, transporte, eliminación de desechos, energía, mano de obra y factores comunitarios (Rose y Barrow, 1979), ya que la planta piloto debe de ser un modelo a seguir y por consecuencia operada en condiciones tan cercanas como sea posible a la planta industrial.

VI. 3.1 Descripción del proceso

El tamaño de la planta piloto considerada deberá tener un sistema de 3 columnas conectadas en serie que tengan una capacidad de 100 litros cada una. En la primera columna se colocará arena de filtración que tendrá la función de retener las partículas sólidas que sean acarreadas junto con el agua. En la segunda columna, resina aniónica IRA-900 la cual será la responsable de retener los iones H_2AsO_4^- y HAsO_4^{2-} de acuerdo a los siguientes equilibrios (Mayer y Tompkins, 1947; Inczédy, 1976):



y en la tercera y última columna el carbón activado, que será responsable de eliminar los olores y sabores residuales del agua (Fig. 6.1). Todas las columnas serán llenadas hasta un 50% del volumen total de las mismas.

El ciclo de purificación se realizará a alta presión utilizando una bomba hidráulica siguiendo el paso 1 como se describe en la figura 6.1. Una vez que se haya llegado a la saturación del sistema, se introducirá agua a contra-flujo (retrolavado) con aire para eliminar el material sólido retenido en la primera columna (paso 2 de la figura 6.1); la segunda columna será retrolavada en forma semejante que la primera y posteriormente se regenerará con solución de NaCl al 5% o con NaOH al 4% (paso 3 de la figura 6.1), en este paso el arsénico se liberará de la resina de acuerdo a los siguientes equilibrios:



e inmediatamente después se le aplicará un lavado para eliminar el regenerante residual y dejarla lista para reiniciar nuevamente el proceso de retención de arsénico. La columna 3 que corresponde a la del carbón activado también se lavará a contra flujo siguiendo el procedimiento de las dos anteriores.

Con esta planta se pretende tener una capacidad de purificación de agua potable de 30,000 L con flujos que varían de 240 hasta 360 L·h⁻¹ o mayores.

El proceso de la planta piloto requiere contar con un sistema de introducción de agua con 2 bombas hidráulica y un compresor de aire.

Además, es necesario contemplar una pequeña instalación de laboratorio al lado de la planta, que sirva para realizar el análisis de control rutinario de pH, concentración de arsénico y cloro, entre otros análisis. Estos controles deberán diagnosticar el momento en que se aproxime la saturación de la resina IRA-900 por arsénico (esto se notará a partir de que la concentración de arsénico sea mayor a $20 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$).

Así mismo el laboratorio podrá controlar las diferentes etapas del proceso (regeneración y lavado) del sistema.

VI. 3. 2 Proceso de retrolavado

Es un procedimiento para eliminar el aire atrapado entre la arena de filtración, resina, y carbón activado; además con este proceso se clasifica el tamaño de las partículas de la resina y se libera al lecho de los desechos y partículas finas de resina. En el procedimiento, se coloca una línea de agua en la parte inferior de la columna, como se muestra en la figura 6.1 (2); se introduce agua desionizada a la columna a contra-flujo muy lentamente, se incrementa el flujo hasta que el lecho de la resina se expanda hasta cerca del tope superior de la columna y se mantiene este flujo hasta que todo el aire se haya eliminado y todas las partículas estén en movimiento (partículas extremadamente pequeñas pueden salir de la columna).

Este paso es el más importante y si es efectuado correctamente dará buenos resultados en la estratificación del tamaño de la resina colocando las partículas más pequeñas en la parte superior y las más grandes en la parte inferior de la columna. Se detiene el flujo de agua y se deja que la resina se asiente por gravedad dejando drenar lentamente el agua hasta que se ajuste el nivel del líquido a unos 3 cm por arriba del nivel de la resina empacada (Rohm y Hass, 1984).

VI. 3. 3 Proceso de regeneración

Para reutilizar una resina de intercambio iónico después de que se ha agotado su capacidad o para convertirla en otra forma iónica para un experimento diferente, debe utilizarse una técnica de regeneración apropiada. Existen sólo dos técnicas de regeneración de la resina; en baño y en columna. La técnica en baño se utiliza para volúmenes de resina bajos, que son utilizados a nivel laboratorio, mientras que la regeneración en columna es utilizada en plantas piloto e industriales, lo cual permite un alto nivel de regeneración y que no podría ser alcanzado en la regeneración en baño, además la misma columna que se utiliza en la saturación es utilizada para la regeneración en forma consecutiva; la resina de intercambio siempre debe ser completamente retrolavada antes de que el regenerante sea aplicado y un enjuague adecuado debe seguirle al regenerante con un flujo de $2-4 \text{ Vagua} \cdot V_{\text{res}}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$ (Rohm y Hass, 1984), lo que permitirá tener un

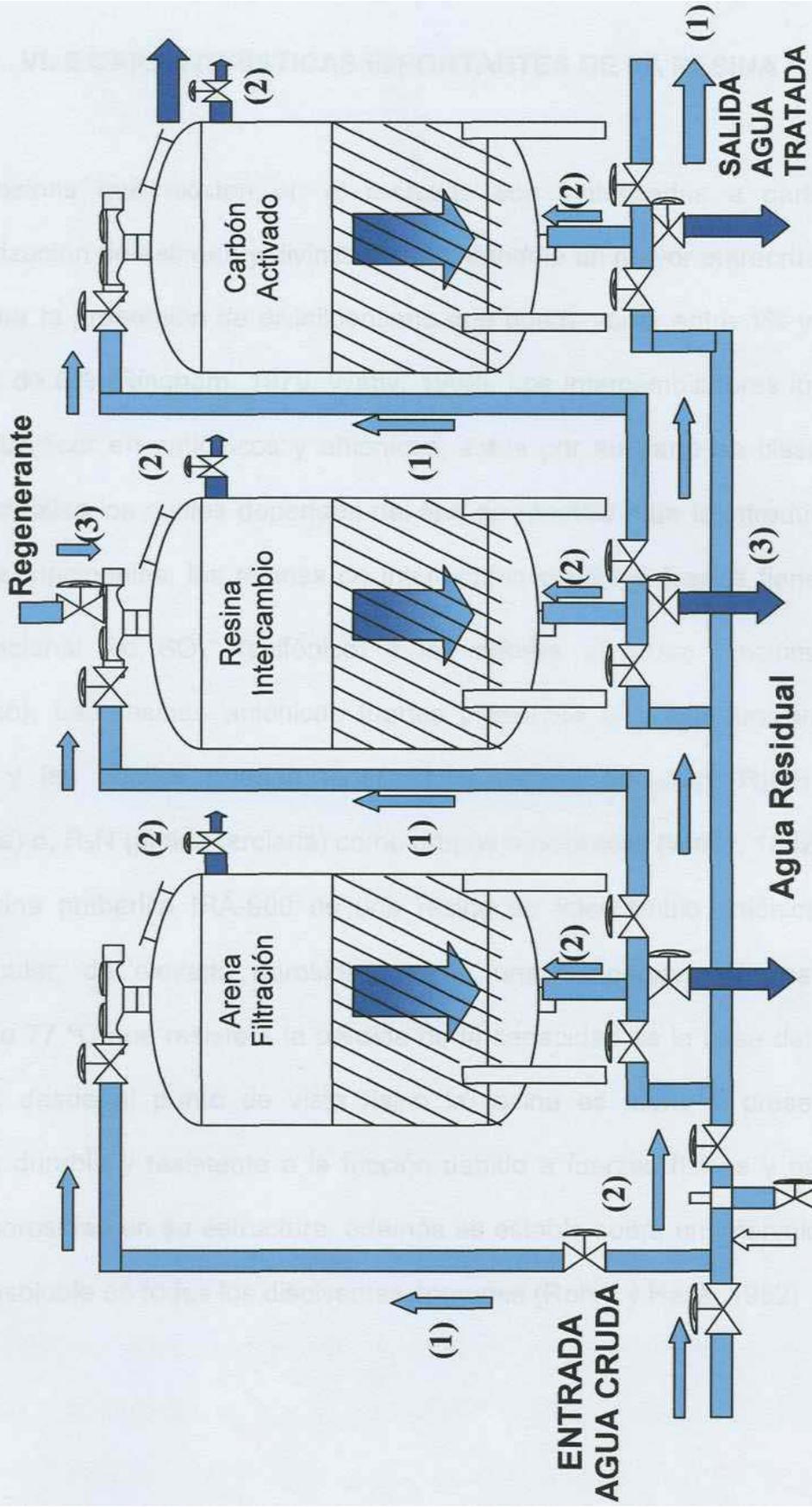
tiempo adecuado de contacto entre la resina y el regenerante y una buena regeneración de la resina si se utilizan los volúmenes adecuadas del regenerante.

VI. 4 LOCALIZACIÓN DE LA PLANTA PILOTO

La planta piloto deberá ubicarse en el barrio del Muhí, del Municipio de Zimapán Hidalgo, dado que en este lugar se encuentra el pozo IV que ha sido cerrado por haber presentado concentraciones de arsénico más altas que el pozo V en años anteriores y debido a que actualmente está en reposo, las concentraciones determinadas para este elemento son bajas en comparación con las del pozo V.

Con esto se pretende utilizar el área, la infraestructura y el agua del pozo IV para realizar demostraciones de la viabilidad de una planta de tratamiento de esta naturaleza a las autoridades municipales, estatales y federales para una posible inversión de una planta Industrial.

Esquema de planta piloto para potabilización de agua



Aire **Figura 6.1** Diagrama de flujo de planta piloto para potabilización de agua.
1) producción de agua, 2) Retrolavado y 3) Regeneración de resina

VI. 5 CARACTERÍSTICAS IMPORTANTES DE LA RESINA

Las resinas que existen en el mercado son sintetizadas a partir de la copolimerización de estireno y divinilbenceno, dándole un mayor entrecruzamiento al aumentar la proporción de divinilbenceno que puede variar entre 1% y 16%; el óptimo es de 8% (Ringbom, 1979; Watty, 1982). Los intercambiadores iónicos se pueden clasificar en catiónicos y aniónicos; éstos por su parte se clasifican en fuertes y débiles los cuales dependen del tipo de reactivo para la introducción de los grupos funcionales; las resinas de intercambio catiónico fuertes tienen como grupo funcional fijo SO_3^- (sulfónico) y las débiles el grupo funcional COO^- (carboxílico). Las resinas aniónicas fuertes presentan el grupo funcional NH_4^+ (amonio) y las débiles pueden tener RNH_2 (amina primaria), R_2NH (amina secundaria) o, R_3N (amina terciaria) como grupos funcionales (Watty, 1982).

La resina amberlita IRA-900 es una resina de intercambio aniónica fuerte, macroreticular, de elevada porosidad y con una temperatura de estabilidad máxima de 77 °C que resiste a la pérdida de la capacidad de la base debido a la oxidación; desde el punto de vista físico la resina es fuerte y presenta una estructura durable y resistente a la fricción debido a fuerzas físicas y osmóticas con alta porosidad en su estructura, además es estable sobre un intervalo amplio de pH e insoluble en todos los disolventes comunes (Rohm y Hass, 1982)

VI. 5.1 Características físicas de la resina

La resina IRA-900 es de forma esférica con un tamaño uniforme de 16-50 mallas que resiste la fricción, es distribuida en el mercado en forma de cloruro con un contenido de humedad del 60%, su peso de empaque es de $672 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$. El tamaño efectivo de la partícula es de 0.53 mm que presenta 20% hinchamiento máximo en la conversión total de Cl^- a OH^- y 1% de finos como máximo (Rohm y Hass, 1982).

VI. 5. 2 Condiciones sugeridas de operación en planta piloto.

La operación de la planta piloto debe de ser realizada por una persona preparada y con experiencia, ya que de lo contrario se corre el riesgo de dañar la resina prematuramente y de no obtener los resultados deseados en la disminución del contenido de arsénico en el agua tratada y en consecuencia, la pérdida de inversión en una planta industrial que garantice la calidad del agua hacia la población. Las condiciones de operación de la resina son: pH entre 0-14, ya que éste no daña la capacidad de la misma; temperatura máxima de $60 - 77 \text{ }^\circ\text{C}$ ya que a mayor temperatura la resina se puede dañar; se debe tener una altura mínima del lecho de la columna de 0.61 m para obtener un intercambio óptimo; la concentración del regenerante debe ser 1M aproximadamente, por lo que se recomienda para NaOH el 4% o para NaCl el 5%; el flujo del regenerante adecuado debe de ser $2 \text{ a } 4 V_{\text{reg}}\cdot V_{\text{res}}^{-1}\cdot\text{h}^{-1}$, este es un flujo lento debido a que es

necesario darle un tiempo suficiente para que esté en contacto el regenerante con la resina; el flujo de enjuague deberá ser de $2 V_{\text{agua}} \cdot V_{\text{res}}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$ al inicio, para desplazar el regenerante y después $12 V_{\text{agua}} \cdot V_{\text{res}}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$; el volumen de agua requerida para el enjuague es de $10 V_{\text{agua}} \cdot V_{\text{res}}^{-1}$; el flujo de servicio que se recomienda es de 8 a $24.1 V_{\text{agua}} \cdot V_{\text{res}}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$ y la capacidad teórica de intercambio para esta resina es de $1.0 \text{ meq} \cdot \text{mL}^{-1}$ o $3.8 \text{ meq} \cdot \text{g}^{-1}$ de resina (Rohm y Hass, 1982).

VI. 6. COTIZACIÓN DE UNA PLANTA

Preliminarmente se presenta en este documento la cotización para una planta de purificación de agua con una capacidad de $500 \text{ L} \cdot \text{h}^{-1}$ con todos sus componentes y la cual fue obtenida en la siguiente pagina de Internet: www.aquapurificacion.com/fibra200os.htm el día 18 de marzo del 2004, de la que se reproducen los aspectos más importantes de los materiales con que consta el sistema, aunque no representa las características precisas de la planta piloto deseada, si puede servir para aproximar el costo de la misma.

Descripción:

Esta planta corresponde a un paquete AQUA-200FO, que tiene una capacidad de $500 \text{ L} \cdot \text{h}^{-1}$, está fabricada en fibra de vidrio e incluye sistema de osmosis inversa con una capacidad máxima es de 200 garrafones en 8 horas de trabajo.

Componentes:

Sistema de Filtración

- 1 Filtro de lecho profundo de 9" diámetro x 48" altura
Medios filtrantes: gravas, arenas sílices y antracita
Entrada y salida de $\frac{3}{4}$ "
- 1 Filtro de carbón activado de 9" diámetro x 48" altura
Medios filtrantes: carbón activado mineral de concha de coco 6 x 20
Entrada y salida de $\frac{3}{4}$ "
- 3 Microfiltros o pulidores con medidas de 20" altura x $2 \frac{1}{2}$ " diámetro con cartucho de celulosa poliéster o polipropileno de 15, 10 y 5 micras. Entrada y salida de $\frac{3}{4}$ "
- 1 Esterilizador por luz ultravioleta con 1 lámpara
Entrada y salida de $\frac{3}{4}$ "
- 1 Equipo generador de ozono con válvula venturi $\frac{3}{4}$ " PVDF marca Kynar y válvula chek de $\frac{1}{4}$ " con una tarjeta electrónica, un secador de aire y un voltímetro con la capacidad de producir 1.00 gramo de ozono por hora.

SubTotal

\$18,500.00

Lavador de Garrafrones

- 1 lavadora de garrafrones modelo L-1 (lavado de un garrafón a la vez) con un juego de 3 tarjas para lavado y enjuagado de garrafrones en acero inoxidable tipo 304; que serán utilizadas como sigue:
 - 1^a. Tarja para lavado exterior
 - 2^a. Tarja para lavado interior
 - 3^a. Tarja para enjuagado interior
- 2 bombas de ½ H.P.
- 1 Regadera con conexión en PVC hidráulico

SubTotal **\$10,500.00**

Equipo Suavizador

- 1 Suavizador en fibra de vidrio de 9" diámetro x 48" de altura con 1 pie de resina catiónica de la marca Rohm y Hass, con válvula automática de control de tiempo modelo 268
- 1 Tanque para preparar el regenerante (salmuera) de 18" de diámetro x 33" de altura.

Subtotal **\$7,000.00**

Equipo de Osmosis Inversa (1500 galones por día)

- 1 equipo de osmosis inversa con marco de metal horneado, con membranas TFC UPL de baja presión y portamembranas de PVC.
- 1 switch de nivel para el tanque de almacenamiento

- 1 Válvula seleneoide con entrada de bronce
- 2 Medidores de flujo, uno para medir el flujo del producto y el otro para los desechos.
- 1 Manómetro líquido
- 1 Bomba multipasos
- 1 Prefiltro de cinco mieras
- Válvulas de aguja para desecho y recirculación del agua
- Mangueras tipo liquid tigh para alambrado
- Tubería de alta presión

Subtotal **\$26,500.00**

Equipo hidroneumático (para el sistema de filtración)

- 1 bomba hidroneumática de 3/4 H. P. de acero inoxidable con tanque de presión de 76 litros, con manómetro e interruptor de presión.

SubTotal **\$4,000.00**

Equipo hidroneumático (para transvase de agua tratada por osmosis)

- 1 bomba hidroneumática de 3/4 H. P. de acero inoxidable con tanque de presión de 76 litros, con manómetro e interruptor de presión.

SubTotal **\$4,000.00**

Tanque de almacenamiento

- 1 tanque de 5,000 litros marca Rotomex. (agua potable)

SubTotal **\$5,000.00**

- 1 tanque de 1,100 litros marca Rotomex. (agua de osmosis)

SubTotal **\$1,500.00**

GRAN SUBTOTAL \$ 77,000.00

Materiales de instalación (aprox.) \$ 7,500.00

Asesoría e Instalación \$ 3,800.00

Gastos no contemplados (viáticos, otros)\$ 10,000.00

COSTO TOTAL \$ 98,300.00

15 % IVA \$ 14, 745.00

GRAN TOTAL \$113,045.00

(Referencia; e-mail: aquasystem@terra.com.mx)

Se han solicitado otras cotizaciones a otros distribuidores con otras características, que están más acordes con las necesidades reales y propuestas, sin embargo no han enviado su respuesta aún, por lo que la presente cotización deberá ser considerada para aproximar el costo de la planta piloto exclusivamente.

VI. 7 LITERATURA CITADA

- Cusidó, A. R. 1999. Control de procesos. Ed. Alfaomega. Barcelona, España. 606 pp.
- Giral, J. Barnés, F y A. Ramírez. 1979. Ingeniería de procesos. Ed. Alhambra. México, D. F. 153 pp.
- Inczédy, J. 1976. Analytical applications of complex equilibria. Ed. Ellis Horwood Limited, Publisher. EUA. 415 pp.
- Jordán, D. G. 1955. Chemical pilot plant practice. Interscience Publishers, Inc, New York. EUA. 152 pp.
- Mayer, S. W. y E. R. Tompkins. 1947. Ion exchange as a separation method. IV. A theoretical analysis of the column separations process. *J. Amer. Chem. Soc.* 69: 2866-2874.
- Pérez, M. F. 1985. Purificación por cromatografía en columna del colorante de *opuntia robusta wend* (Tuna taponá). Tesis de Licenciatura. UAEH. Hidalgo, México. 60 pp.
- Ringbom, A. 1979. Formación de complejos en química analítica. Ed. Alhambra, España. 457 pp.
- Rohm y Hass, 1982. Amberlite IRA-900. Amberlite ion exchange resins. Rohm y Hass Company. Philadelphia, Pennsylvania. EUA. IE-100-66/81
- Rohm y Hass, 1984. Amberlite ion exchange resins. Laboratory guide. Rohm y Hass Company. Philadelphia, Pennsylvania. EUA. 47 pp

Rose, H. F. y M. H. Barrow.1979. Ingeniería de proyectos para plantas de procesos.
Ed. CECSA. México, D. F. 781 pp.

Watty, B. M. 1982. Química analítica. Ed. Alambra mexicana, S. A. México, D. F. 671
pp.

CAPITULO VII

CONCLUSIONES GENERALES, CONTRIBUCIONES, RECOMENDACIONES Y PROYECCIONES

Vii. 1 CONCLUSIONES GENERALES

De acuerdo a los resultados obtenidos del análisis de las aguas subterráneas de Zimapán en los que se analizaron 29 parámetros fisicoquímicos, se concluye que el agua de los pozos de Zimapán, son no potables por contener concentraciones de arsénico mayores a los niveles permisibles, además de manganeso, este último no tan peligroso como el primero; así como plomo y aluminio en concentraciones ligeramente mayores en algunos de los pozos. Los altos niveles de estos elementos en las aguas, se debe principalmente a la geomorfología de la zona, y muy en particular a la formación de El Doctor, donde se localizan los minerales primarios que se explotan en la zona y que están asociados con los minerales arsenopiríticos.

Si bien es cierto, que las zonas de explotación mineras se encuentran alejadas de los pozos, se confirma que los flujos probables de las aguas subterráneas son en dirección noroeste a suroeste, debido a las altas concentraciones de arsénico que se encuentran en las aguas de los pozos muestreados y también por las altas concentraciones de este elemento en los sedimentos del distribuidor (19.78 y 22.74 g·kg⁻¹ para los lados A y B respectivamente), que posibilitan su lixiviación en cantidades considerables a la fase acuosa.

En las lixivitaciones selectivas de los elementos que se realizó a dichos

sedimentos, aplicando el procedimiento de Tessier, se encontró en la primera fracción extraída un porcentaje de arsénico lixiviado de 3.35 y 1.79% (lado A y B respectivamente) del total del arsénico en la muestra, lo cual representan concentraciones relativamente altas de arsénico que se transfieren a la fase acuosa; si además se considera el proceso de cloración del agua que se realiza en el propio distribuidor, esto incrementa los niveles de lixiviación de arsénico en la fase acuosa, ya que cantidades apreciables de este elemento asociado a arseniatos se puede lixiviar. El porcentaje de arsénico lixiviado en las fracciones asociadas con carbonatos (F2) corresponde a 5.52% y 7.58%; indudablemente corresponde a arseniatos que presenta comportamiento semejante mcon los carbonatos; los asociados a óxidos (F3) 15.24% y 23.37%; a materia orgánica (F4) 10.49% y 5.15% y a material residual (F5) 65.41% y 62.10% en los lados A y B deben ser asociados a minerales primarios y a óxidos en virtud de que requieren condiciones más energéticas para su disociación. Además, por los altos porcentajes de la fracción 5 (mayor al 50 %), se concluye que en los sedimentos el arsénico se encuentra como sulfuro asociado a los minerales de la región.

Se concluye, además, que los pozos con profundidades mayores a 100 m asociados a rocas carbonatadas presentan concentraciones de arsénico más altos que aquellos con profundidades menores a 100 m, norias y manantiales superficiales asociados a las mismas rocas; además los pozos que están sobre rocas volcánicas presentan concentraciones bajas de arsénico, los cuales pueden llegar a ser menores o ligeramente superiores a los niveles máximos permisibles.

Se considera que los niveles de arsénico encontrados no disminuirán a corto,

mediano y largo plazo, sino que además podría incrementarse con el tiempo, ya que las condiciones de oxidación de los minerales en el subsuelo están siendo favorecidas y por consecuencia también la solubilidad del arsénico en el agua subterránea, influenciada por diferentes factores internos y externos como la naturaleza geológica de la cuenca receptora,, la lluvia, el pH, etc.

La correlación de los parámetros químicos que existe entre el agua que sale de los pozos con los puntos de muestreo a la entrada del distribuidor general agua y en el propio distribuidor permitirá controlar la composición del agua en el distribuidor, en especial de la concentración del arsénico en el agua en función del tiempo de bombeo y del flujo permitido para cada uno de los pozos.

De los 12 materiales utilizados para disminuir los niveles de arsénico en el agua por procesos de adsorción e intercambio iónico, sólo se tuvieron resultados satisfactorios con el uso de resinas de intercambio aniónicas fuertes, en especial con la resina anionica IRA-900 que es de tipo macroreticular y de alta resistencia a las fracturas por fricción, en ésta se observó una capacidad de tratamiento de agua de $600 V_{\text{agua}} \cdot V_{\text{res}}^{-1}$, por lo que se concluye que para disminuir los niveles de arsénico en el agua es necesario darle a ésta un tratamiento con resinas de intercambio iónico.

VII. 2 APORTACIONES

En la realización del presente estudio, se hicieron algunas aportaciones a esta área del conocimiento, que a continuación se mencionan:

1. Optimización de la determinación de arsénico por el método colorimétrico de dietil ditiocarbamato de plata, en la que se consigue determinar concentraciones de hasta $0.028 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$, cuando su límite era de $0.10 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$. El trabajo fue publicado en la *Rev. Soc. Quím. Méx.* 2002, 46(2): 175-179. Propuesta del equilibrio que se establece en la cámara de generación de hidruros



3. Caracterización del agua de los pozos II al VI de Zimapán, Hidalgo durante un año de muestreo con criterios estadísticos que demuestran el carácter estacional de la concentración del arsénico. El trabajo fue publicado en *Hidrobiológica*. 2003, 13(2): 95-102
4. Determinación de la composición de sedimentos contenidos en el distribuidor general de agua de Zimapán, Hidalgo.
5. Determinación de los principales componentes que constituyen a los sedimentos.
6. El uso de la resina de intercambio iónico IRA-900 en el proceso de disminución de arsénico del agua, puede llegar a tratar hasta $600 \text{ V}_{\text{agua}}\text{V}_{\text{res}}^{-1}$ del agua de Zimapán.

7. Propuesta tecnológica de utilización de una planta piloto para el tratamiento de agua de pozos en Zimapán, Hidalgo, para reducir los niveles de arsénico utilizando columnas con resinas de intercambio iónico y convertirla en potable, como solución en esta región y extrapolable a otras zonas con similares problemas.

VII. 3 RECOMENDACIONES

Las recomendaciones que se sugieren para la distribución del agua potable hacia la población de Zimapán son las siguientes:

1. Que el distribuidor general de agua se lave al menos cada tres meses, en virtud de que tiene una gran cantidad de material sedimentado que incrementa los niveles de arsénico en el agua suministrada.
2. Que se asigne a una persona capacitada para realizar la cloración correcta del agua del distribuidor general de agua y de los pozos
3. Que los sedimentos colectados en el distribuidor general se traten con soluciones extractantes para extraer los compuestos arsenicales presentes y se puedan desechar los sedimentos al ambiente sin riesgo de contaminación.
4. Que los extractos arsenicales sean ofrecidos a alguna empresa para que les pueda dar utilidad dentro de sus procesos de producción o utilizarlos para nuevas investigaciones

5. Que se establezca una planta piloto para comprobar los datos obtenidos a nivel laboratorio y que permita motivar la inversión de una planta de mayor capacidad por parte del gobierno municipal, estatal y federal.
6. Que al lado de la planta piloto sea acondicionada una área para laboratorio, con la finalidad de llevar un riguroso control de la calidad del agua obtenida de dicha planta piloto.

VII. 4 PROYECCIONES

1. Realizar estudios de intercambio iónico de arsénico con la resina IRA-900 y con otras a nivel de planta piloto.
2. Dentro de los estudios de intercambio, investigar la disminución de plomo que pudiera realizarse durante el proceso.
3. Investigar otras formas de activación de los adsorbentes naturales y comerciales para tratar de introducirlos al proceso de tratamiento del agua en la disminución del arsénico.