



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO

POSGRADO EN CIENCIAS DE LA TIERRA
CIENCIAS AMBIENTALES Y RIESGOS

***EVALUACIÓN DE ROCAS CALIZAS DEL BAJÍO GUANAJUATENSE EN LA REMOCIÓN
DE ARSÉNICO Y FLUORURO EN EL AGUA SUBTERRÁNEA.***

T E S I S

QUE PARA OPTAR POR EL GRADO DE:
MAESTRA EN CIENCIAS

PRESENTA:
Fátima Juárez Aparicio

TUTOR:
Dr. José Iván Morales Arredondo
Instituto de Geofísica

Ciudad Universitaria, CD.MX., Enero 2020



Universidad Nacional
Autónoma de México

Dirección General de Bibliotecas de la UNAM

Biblioteca Central



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

Todo el material contenido en esta tesis esta protegido por la Ley Federal del Derecho de Autor (LFDA) de los Estados Unidos Mexicanos (México).

El uso de imágenes, fragmentos de videos, y demás material que sea objeto de protección de los derechos de autor, será exclusivamente para fines educativos e informativos y deberá citar la fuente donde la obtuvo mencionando el autor o autores. Cualquier uso distinto como el lucro, reproducción, edición o modificación, será perseguido y sancionado por el respectivo titular de los Derechos de Autor.

JURADO EVALUADOR

PRESIDENTE

Dra. Georgina Fernández Villagómez
Facultad de Ingeniería

VOCAL

Dra. María Aurora Armienta Hernández
Instituto de Geofísica

SECRETARIO

Dr. José Iván Morales Arredondo
Instituto de Geofísica

SUPLENTE

Dr. Francisco Martín Romero
Instituto de Geología

SUPLENTE

Dr. Israel Labastida Núñez
Universidad Autónoma Metropolitana-Azcapotzalco

AGRADECIMIENTOS

Gracias al Dr. Iván por haber aceptado ser mi tutor y por todo el apoyo brindado durante la realización de esta tesis. Gracias por los consejos.

A la Dra. Armienta le agradezco la transmisión de su conocimiento hacia mí y todo el apoyo que me brindó en el Laboratorio de Química Analítica.

A su equipo de trabajo: a la M. en I. Alejandra Aguayo, a la Quim. Olivia Cruz y al Sr. Lucas, le doy las gracias por su amabilidad y por toda la paciencia que me tuvieron. También, agradezco a los compañeros del laboratorio, en especial a Antonio Sosa y a Miguel Rosales por su gran ayuda en esta tesis.

Agradezco el apoyo económico que me brindó CONACYT para la realización de esta tesis.

Gracias al proyecto DGAPA-PAPIIT IN106918 por el apoyo económico hacia este trabajo.

Agradezco a la Dra. Armienta, a la Dra. Georgina, al Dr. Francisco y al Dr. Israel por tomar parte de su tiempo para la mejoría de esta tesis. De verdad, muchas gracias por aceptar ser parte de mi jurado evaluador y por sus valiosas aportaciones que muy amablemente me hicieron llegar.

Gracias a la Dra. Teresa Pi Puig por su gran apoyo en los estudios de DRX, Al Ing. Teodoro Hernández por el préstamo del taller de molienda de rocas del LUGIS y al Ing. Carlos Linares López por su apoyo en el uso de la microsonda electrónica de barrido (EPMA) en el Laboratorio Universitario de Petrología (LUP del LANGEM).

Al equipo de trabajo del Dr. Iván: Joel, Federico, Elisa y Eduardo. Agradezco por todo el apoyo en el cubículo y por todos esos buenos recuerdos que tendré de ustedes.

Gracias a la Universidad Nacional Autónoma de México.

A GENARO, TERESA, GENARO, MARY, NORMA, JOEL Y ROBERTO, MI HERMOSA FAMILIA.

GRACIAS POR HACERME MUY FELIZ.

Declaro conocer el Código de Ética de la Universidad Nacional Autónoma de México, plasmado en la Legislación Universitaria. Con base en las definiciones de integridad y honestidad ahí especificadas, aseguro mediante mi firma al calce que el presente trabajo es original y enteramente de mi autoría.

Todas las citas de, o referencias a la obra de otros autores aparecen debida y adecuadamente señaladas, así como acreditadas mediante los recursos editoriales convencionales.

ÍNDICE GENERAL

RESUMEN

1. INTRODUCCIÓN

1.1 Justificación

1.2 Objetivos

1.3 Hipótesis

2. ZONA DE ESTUDIO

2.1 Descripción

2.2 Geología

2.3 Acuífero Valle de Celaya

2.4 Problemática en la zona de estudio

3. MARCO TEÓRICO

3.1 Arsénico (As)

3.1.1 Arsénico en el agua subterránea

3.1.2 Toxicología

3.2 Fluoruro (F)

3.2.1 Fluoruro en el agua subterránea

3.2.2 Toxicología

3.3 Métodos de remoción

3.4 Rocas calizas como tratamiento de remoción de arsénico y fluoruro

3.5 Procesos físico-químicos relacionados con las pruebas batch

3.5.1 Sorción

3.5.2 Precipitación

4. METODOLOGÍA

4.1 Muestreo de agua

4.1.1 Caracterización fisicoquímica del agua

4.2 Muestreo de rocas

4.2.1 Caracterización química y mineralógica de las rocas

4.2.1.1 Difracción de Rayos X (DRX)

4.2.1.2 Fluorescencia de Rayos X (FRX)

4.2.1.3 Microscopía óptica

4.2.1.4 Determinación del área específica

4.2.1.5 Prueba de remoción de arsénico y fluoruro de las rocas

4.2.1.6 Arsénico total en las rocas

4.3 Pruebas de remoción

- 4.3.1 [Pruebas de remoción del fluoruro](#)
- 4.3.2 [Pruebas de remoción del arsénico](#)
- 4.3.3 [Pruebas de remoción del arsénico y fluoruro con el agua subterránea](#)
- 4.4 [Estudio de los procesos geoquímicos](#)
- 4.5 [Análisis estadístico](#)

5. [RESULTADOS Y DISCUSIÓN](#)

- 5.1 [Caracterización fisicoquímica del agua](#)
- 5.2 [Caracterización química y mineralógica de las rocas](#)
 - 5.2.1 [Difracción de rayos X \(DRX\) y Microscopía óptica](#)
 - 5.2.2 [Fluorescencia de rayos X \(FRX\)](#)
 - 5.2.3 [Área específica](#)
 - 5.2.4 [Arsénico total en las rocas antes de las pruebas batch](#)
 - 5.2.5 [Prueba de remoción de arsénico y fluoruro de las rocas](#)
- 5.3 [Pruebas de remoción del fluoruro](#)
- 5.4 [Pruebas de remoción del arsénico](#)
- 5.5 [Pruebas de remoción del arsénico y fluoruro con el agua subterránea](#)
- 5.6 [Arsénico total en las rocas después de las pruebas batch](#)
- 5.7 [Estudio de los procesos geoquímicos](#)
- 5.8 [Relación entre las variables experimentales](#)

6. [CONCLUSIONES](#)

7. [RECOMENDACIONES](#)

[REFERENCIAS](#)

[APÉNDICES](#)

[Apéndice A: Cálculo del Eh del agua subterránea](#)

[Apéndice B: Medición del fluoruro](#)

[Apéndice C: Medición del arsénico](#)

[Apéndice D: Datos y resultados de los índices de saturación](#)

RESUMEN

La Norma Oficial Mexicana NOM-127-SSA1-1994-(modificada 2000) establece que la concentración máxima permisible de fluoruro (F^-) en el agua potable para consumo humano debe ser de 1.5 mg/L y de arsénico (As), 0.025mg/L. Sin embargo, a lo largo de México existen pozos de consumo humano que superan este valor, principalmente al centro-norte del país, esta situación representa un riesgo para la población ya que, el consumo de agua potable con valores superiores a lo permitido por la NOM-127 durante un periodo prolongado puede causar fluorosis dental o incluso esquelética, para el caso de F^- ; y problemas cardiovasculares, hiperqueratosis y cancerogenicidad (entre otros efectos a la salud) en el caso del As. Un caso particular ocurre en el Bajío Guanajuatense, Gto., específicamente en la porción oeste del acuífero del Valle de Celaya, en los municipios de Santa Cruz de Juventino Rosas y Villagrán, en ambos sitios hay pozos de consumo humano con concentraciones superiores a lo permitido por la NOM-127 para ambos elementos, los cuales llegan a rebasar en más del triple de lo que permite dicha norma. Debido al problema ambiental y de salud que significa esta situación, se realizó una evaluación de la capacidad de remoción de rocas calizas que afloran al sur de la Sierra de Guanajuato, pertenecientes a la Formación Esperanza; se seleccionaron este tipo de rocas ya que, según estudios previos, las calizas del mesozoico tienen potencial para disminuir eficientemente la concentración de As y F^- en agua. Con las muestras recolectadas de caliza y de agua potable contaminada se llevaron a cabo pruebas en lote (batch) para evaluar la capacidad de remoción del As y F^- presente en el agua. Las pruebas batch consistieron en la interacción agua-roca a diferentes tiempos (1, 5, 24, 48 y 72h), diferentes rocas calizas (RC1701, DD1705 y DD1706), diferentes tamaños de grano (0.5-1.41mm, <0.05mm) y diferentes concentraciones de As y F^- en el agua (F^- =2.8 y 7.2mg/L; As=0.039 y 0.076mg/L). Se experimentó con una solución preparada con NaF, con una solución preparada con $Na_2HAsO_4 \cdot 7H_2O$ y con agua extraída de dos pozos (SJMer y PV).

Los resultados experimentales y estadísticos realizados sugieren que la capacidad de remoción de As y F^- de las rocas calizas depende principalmente de la proporción de $CaCO_3$ y del tamaño de grano. La roca caliza con mayor eficiencia de remoción es la roca RC1701, la cual logró un porcentaje de disminución del As hasta del 56.67% y un porcentaje de disminución del F^- hasta del 30.28%, en experimentos realizados con agua proveniente del pozo SJMer. Se estudiaron los posibles mecanismos de remoción a través de MEB-EDS, índices de saturación y diagramas Eh-pH, se infiere en este trabajo

que la remoción de As y F^- se debe a la combinación de procesos de sorción y precipitación. La precipitación se favorece cuando la solución cuenta con un pH ácido y los procesos de sorción cuando incrementan los valores de pH.

ABSTRACT

The official Mexican Norm NOM-127-SSA1-1994-(modified 2000) establishes the maximum permissible concentration of fluoride (F^-) and arsenic (As) in drinking water for human consumption, which must be of 1.5 mg / L and 0.025 mg / L, respectively. However, throughout Mexico there are wells for human consumption that exceed this value, mainly in the north-central part of the country. This situation represents a risk for the population since, the consumption of drinking water with higher values than what is allowed by the official Norm (NOM-127), for a prolonged period may cause dental or skeletal fluorosis, in the case of F^- ; and cardiovascular problems, hyperkeratosis and cancerogenicity (among other health effects) in the case of As. A particular case occurs in the zone of Mexico called Bajío Guanajuatense, Guanajuato, specifically in the western portion of the Celaya Valley aquifer, in the municipalities of Santa Cruz de Juventino Rosas and Villagrán. In both sites there are wells for human consumption with higher concentrations allowed by the NOM-127 for both elements, which get to exceed more than the triple of the values established. Due to the environmental and health problem that this situation means, an evaluation of the removal capacity of limestone rocks that arise to the south of the Sierra de Guanajuato, belonging to the Esperanza Formation; these types of rocks were selected since, according to previous studies, the mesozoic's limestones have the potential to efficiently reduce the concentration of As and F^- in water. With samples collected from limestone and contaminated drinking water, batch tests (batch) were carried out to evaluate the removal capacity of As and F^- presented in the water. The batch tests were consisted of water-rock interactions at different times (1, 5, 24, 48 and 72h), different limestone rocks (RC1701, DD1705 and DD1706), different grain sizes (0.5-1.41mm, <0.05mm) and different concentrations of As and F^- in water ($F^- = 2.8$ and 7.2 mg / L; As = 0.039 and 0.076 mg / L). It was experimented with a solution prepared with NaF, with a solution prepared with $Na_2HAsO_4 \cdot 7H_2O$ and with water extracted from two drinking water wells (SJMer and PV).

Experimental results suggest that the removal capacity of As and F⁻ from limestone rocks depends mainly on the proportion of CaCO₃ and the rock grain size. The limestone rock with greater removal efficiency was the RC1701 rock, which achieved a percentage of decrease in As and F⁻ up to 56.67% and 30.28% respectively, in experiments carried out with water from the SJMer drinking water well. The possible removal mechanisms were studied through MEB-EDS, saturation indices and Eh-pH diagrams, it is inferred in this work that the removal of As and F⁻ is due to the combination of sorption and precipitation processes. Precipitation is favored when the solution has an acidic pH and the sorption processes when the pH values increase.

1. INTRODUCCIÓN

En el mundo, las personas están expuestas a la contaminación de arsénico (As) y fluoruro (F⁻) por diferentes vías, incluyendo el aire, el suelo, los alimentos y el agua (OMS, 2018). Las concentraciones de estos elementos en el agua pueden ser variables, y dependen de la fuente, natural o antropogénica (Edmunds y Smedley, 2013). En México, el abastecimiento principal de agua a la población es por medio del agua subterránea, el valor límite para As es de 0.025mg/L y el valor para el F⁻ es de 1.5mg/L, de acuerdo con la NOM-127-SSA1-1994-(modificada 2000) (Ortiz, 2018). En diversas zonas del país, el agua subterránea contiene altas concentraciones de As debido a fuentes naturales y antropogénicas (Armienta *et al.*, 1997; Rodríguez *et al.*, 2001). Se ha demostrado que el consumo de agua contaminada por As y F⁻, durante un tiempo prolongado provoca impactos negativos en la salud generando fluorosis dental y esquelética (en el caso de F⁻), e hiperqueratosis e incluso cáncer (en el caso de As) (Gonsebatt y Del Razo, 2018). Los países que han reportado un mayor número de impactos a la salud por consumir altas concentraciones de As y F⁻ en agua han sido principalmente Argentina, Bangladesh, Burkina Faso, Camboya, India, Chile, China, Laos, Nepal, Rumania, España, Taiwán y México (Smedley y Kinniburgh, 2013).

Los estudios sobre los efectos adversos de As en la población en México se han realizado principalmente en comunidades que pertenecen a los estados de Chihuahua, Durango, San Luis Potosí, Zimapan, y a La Comarca Lagunera. Dichos estudios indican que un consumo prolongado de agua con As, en elevadas cantidades, puede incidir negativamente en la salud de la población, provocando disminución de la función cognitiva, daño renal, incremento de lesiones en piel, aumento en la prevalencia de diabetes, alteración de la respuesta inmune, entre otros (Jiménez *et al.*, 2018). En Irapuato, Guanajuato, se han presentado algunos casos de queratosis y algunos productores de queso han informado una baja concentración de arsénico en sus productos (Rodríguez *et al.*, 2015).

Asimismo, los estudios realizados en México relacionados a la exposición a fluoruro se han llevado a cabo en varios lugares, principalmente en los estados de Durango, San Luis Potosí, Jalisco, Chihuahua, Ciudad de México y Guanajuato. Los hallazgos son alta prevalencia de fluorosis dental, mayor frecuencia de fracturas en huesos, incremento de marcadores de daño renal, disminución de la respuesta inmune y disminución del índice del desarrollo mental (Jiménez *et al.*, 2018b). Cabe señalar

que el rango de las concentraciones de F^- en el agua varía de 0.18 hasta 8.6mg/L en algunos casos. El consumo adicional de F^- es a través de otras fuentes como pastas dentales, sal fluorurada y algunas bebidas embotelladas, lo que incrementa la cantidad de F^- ingerida de manera crónica (Jiménez *et al.*, 2018a).

Un caso especial de contaminación de As y F^- en acuíferos se encuentra en el Bajío Guanajuatense. En esta zona, la presencia de As y F^- se debe principalmente a fuentes naturales (interacción roca-agua con hidrotermalismo) (Morales *et al.*, 2015). La exposición de la población a la ingesta de estos elementos vía agua potable es alta debido a que la población solo tiene como fuente de abastecimiento al agua subterránea, además, como estos sitios son rurales no se cuentan con los recursos suficientes para disminuir los elevados contenidos de As y F^- de manera efectiva, por lo que cualquier aporte científico relacionado con metodologías para disminuir la contaminación de As y F^- es de alta relevancia. Actualmente se ha experimentado con materiales adsorbentes naturales en el tratamiento de remoción tanto de As como de F^- . Un ejemplo es la roca caliza, cuyos resultados en la remoción de As y F^- han sido variables; Reardon y Wang (2000) observaron que la calcita puede remover F^- durante la precipitación de fluorita cuando se disuelve la calcita. Labastida *et al.* (2017) sugieren que la eliminación de F^- en el agua depende de varias características físico-químicas como la proporción de $CaCO_3$, y que la calcita es eficiente y de bajo costo como tratamiento en el agua contaminada por F^- . En el caso de la remoción de As, So *et al.* (2008) encontraron que el As no se remueve significativamente con la calcita, sugiriendo un efecto pequeño en la movilidad del As. Sin embargo, Romero (2004), Micete (2005) y Labastida (2014) experimentaron con rocas calizas del Mesozoico de la Formación Soyatal en Zimapán, México, y lograron una alta remoción de As en el agua.

En el Bajío Guanajuatense afloran rocas calizas del Mesozoico que pertenecen a la Formación Esperanza, que podrían servir como un medio eficiente en la remoción del alto contenido de As y F^- presente en el agua de consumo humano de la misma zona. Por esta razón y teniendo un antecedente favorable con rocas calizas, esta tesis pretende evaluar la capacidad que tienen las mismas para remover As y F^- en el agua de los dos pozos previamente seleccionados, la cual es directamente distribuida a la población. La finalidad de esta tesis es determinar si estas rocas son eficientes para ayudar a encontrar una solución en la remediación del agua de los pozos de la misma zona. Las

pruebas se realizarán serán en lotes y se utilizará agua proveniente de pozos con concentraciones de As y F⁻ por encima de los límites establecidos por la NOM-127.

1.1 Justificación

El aporte principal de este trabajo será evaluar, por primera vez, la capacidad de las rocas calizas del Mesozoico pertenecientes a la Formación Esperanza, que afloran al norte del municipio de Santa Cruz de Juventino Rosas, Guanajuato, para disminuir las altas concentraciones de As y F⁻ presentes en el agua subterránea que, posteriormente, se distribuye como agua potable en esa misma zona.

1.2 Objetivos

Principal

Evaluar la capacidad que tienen las rocas calizas del Bajío Guanajuatense para remover As y F⁻ presente en agua de pozo, por medio de pruebas en lotes (batch).

Particulares

- 1) Realizar la caracterización mineralógica y geoquímica de las rocas calizas (RC1701, DD1705 y DD1706).
- 2) A partir de soluciones preparadas con NaF y Na₂HAsO₄*7H₂O, evaluar el potencial de remoción máximo de cada una de las rocas calizas por medio de experimentos batch.
- 3) A partir de agua proveniente de los pozos PV y SJMer, evaluar el potencial de remoción de cada una de las rocas calizas por medio de experimentos batch.
- 4) Estudiar los procesos que influyen en la remoción de As y F⁻ en agua de pozo.

1.3 Hipótesis

Las rocas calizas de la Formación Esperanza contribuirán efectivamente en la remoción de las altas concentraciones de As y F⁻ del agua subterránea.

2. ZONA DE ESTUDIO

2.1. Descripción

Santa Cruz de Juventino Rosas y Villagrán son dos municipios que pertenecen al Bajío Guanajuatense y se encuentran en la parte centro - sur del estado de Guanajuato, México.

Santa Cruz de Juventino Rosas cuenta con una extensión territorial de 414.750 km² y colinda con los municipios de San Miguel de Allende al norte, al noreste Comonfort, al este con Celaya, al poniente Salamanca y Villagrán al sur (Valverde y Castillo, 2002) ([Figura 2.1](#)).

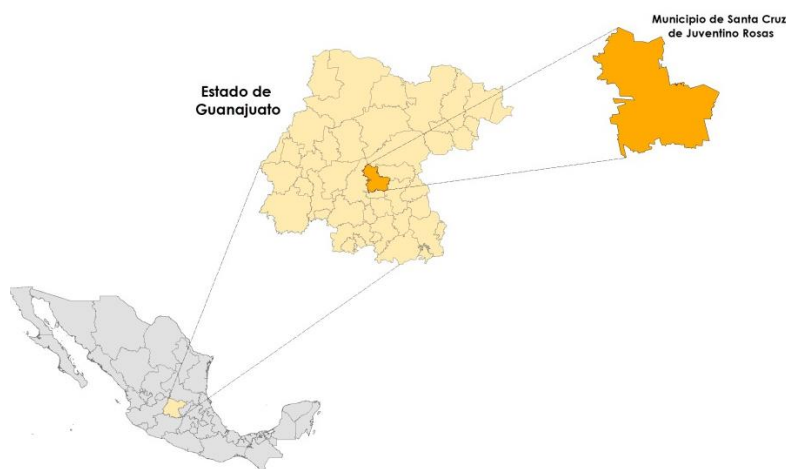


Figura 2.1. Ubicación de Santa Cruz de Juventino Rosas.

Según el reporte de INEGI, Santa Cruz de Juventino Rosas cuenta con 200 localidades (INEGI, 2009a) y con una población total de 83,060 habitantes (INEGI, 2015). De acuerdo con el informe de SEDESOL (2015a), el grado de rezago social es bajo, el tamaño promedio de los hogares es de aproximadamente 4.6 integrantes, y el porcentaje de personas sin acceso a servicios de salud es de 17.69%. Por otra parte, el 3.76% no disponen de agua entubada de la red pública y el 8.42% no disponen de drenaje. La distribución del agua a las casas es a través de pozos urbanos, los cuales son controlados por el Comité Municipal de Agua potable y Alcantarillado Juventino Rosas (CMAPAJ).

Por su parte, el municipio de Villagrán cuenta con una extensión territorial de 125.44 km² y colinda al norte con el municipio de Santa Cruz de Juventino Rosas; al este con los municipios de Santa Cruz de Juventino Rosas, Celaya y Cortázar; al sur con los municipios de Cortázar y Salamanca y al oeste con el

municipio de Salamanca ([Figura 2.2](#)). Tiene 153 localidades y una población total de 58, 830 habitantes (INEGI, 2015).

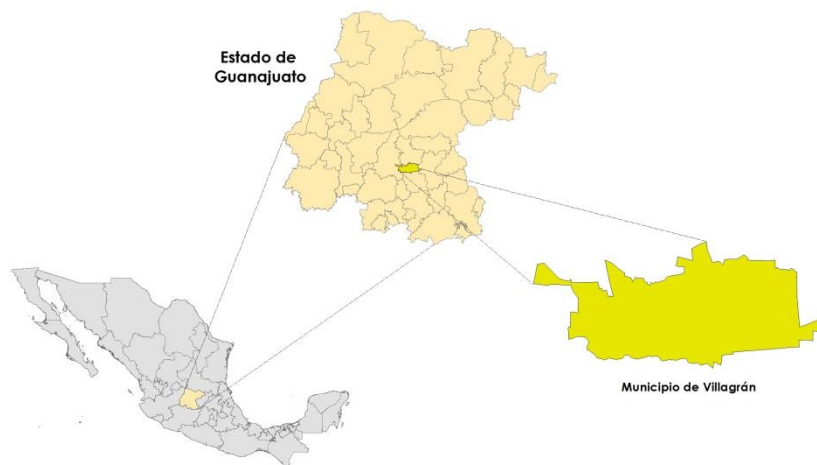


Figura 2.2. Ubicación del municipio de Villagrán.

De acuerdo con el informe de SEDESOL (2015b) el 35.5% de la población presenta pobreza moderada, el tamaño promedio de los hogares es de aproximadamente 4.5 integrantes, el 9.8% de la población vive en casas con materiales de mala calidad y en espacios insuficientes, el porcentaje de personas sin acceso a servicios de salud fue de 10%. Por otra parte el 7.74% de la población no cuenta con servicios básicos en sus viviendas, por ejemplo, el 4.35% no disponen de agua entubada de la red pública y el 3.39% no disponen de drenaje. La distribución del agua a las casas es a través de pozos urbanos, los cuales son controlados por la Junta Municipal de Agua Potable y Alcantarillado de Villagrán (JUMAPAV).

En ambos municipios las principales actividades económicas son la ganadería y la agricultura, siendo esta última la que se ha incrementado hasta tres veces en los últimos 48 años en la zona. Para Santa Cruz de Juventino Rosas, el uso del suelo para la agricultura es del 60.2% y para la zona urbana el 1.5%. En el caso de Villagrán, que es uno de los principales productores agrícolas del estado, tiene un uso del suelo del 94.5% para la agricultura y del 5.2% para la zona urbana (INEGI, 2009b).

El agua subterránea para ambos municipios está influenciada por un ambiente geológico que contiene rocas volcánicas de composición tanto ácida como básica, y por una cuenca sedimentaria compuesta por sedimentos de origen lacustre-aluvial (Morales *et al.*, 2016a; 2016b).

Respecto al tratamiento del agua en los municipios de Santa Cruz de Juventino Rosas y Villagrán, solo existen tres plantas de tratamiento de agua residual y una planta potabilizadora con el proceso de ablandamiento ubicadas en Santa Cruz de Juventino Rosas (CONAGUA, 2016).

2.2. Geología

Los municipios de Santa Cruz de Juventino Rosas y Villagrán se ubican en la parte sur de la Sierra de Guanajuato, en el límite de la Faja Volcánica Transmexicana (FVTM) y la Mesa Central (MC) (Morales *et al.*, 2018), zona geológicamente compleja. La FVTM es un arco volcánico continental que pertenece a la edad del Mioceno-Cuaternario y cuya composición es principalmente andesítica. Por otra parte, en la MC afloran principalmente rocas de un arco volcánico de edad Paleógeno y de composición principalmente ácida (Nieto-Samaniego *et al.*, 2012).

Estos municipios se encuentran en la subprovincia Bajío Guanajuatense, que es un cinturón que atraviesa a lo ancho el estado de Guanajuato, desde el valle de Los Apaseos hasta el de Irapuato (CONAGUA, 2015). El Bajío Guanajuatense está caracterizado por llanuras de aluviones profundos y ausencia total de lomas, barrancas y/o cañadas, contiene tierras aptas para la agricultura, es por esta razón que los municipios que se encuentran en esta región sean importantes productores agrícolas del estado.

La Geología Regional de la parte sur de la Sierra de Guanajuato ([Figura 2.5](#)) consta principalmente de dos grandes divisiones nombradas informalmente como “complejo basal” y “cubierta Cenozoica” (Nieto *et al.*, 1996; Pérez *et al.*, 1996; Cerca, 1998).

Complejo basal

El complejo basal está conformado principalmente por rocas de origen marino que pertenecen al Mesozoico, algunas presentan un ligero metamorfismo a filitas, pizarras y mármol (facies de esquistos verdes) (Cerca, 1998). Las rocas más antiguas y las únicas que afloran en la zona del complejo basal están correlacionadas con las rocas de la Formación Esperanza (Baez, 2012) que aflora al norte del Distrito Minero de Guanajuato (Echegoyén *et al.*, 1970). Echegoyén *et al.* (1970) describen a la Formación Esperanza (en la [Figura 2.4](#) se encuentra como Ki) como la “agrupación de lutitas, areniscas y calizas depositadas bajo condiciones marinas, así como a las rocas metamórficas, que a partir de las

anteriores, se formaron por movimientos orogénicos y por la acción de cuerpos intrusivos”. Además de las rocas sedimentarias, en menor grado, contiene flujos de lava de composición andesítica a basáltica (Cerca, 1998).

En cuanto a la edad de esta formación, los fósiles mal preservados por el metamorfismo, han asignado una edad a las calizas perteneciente al Cretácico Inferior (Edwards, 1956); por otro lado, Corona (1988) menciona que la edad de la formación corresponde al Titoniano-Valanginiano.

El espesor de la Formación Esperanza se estimaba de manera aproximada mayor a 500m, debido a obras realizadas en las minas del Distrito Minero de Guanajuato y a que no había afloramientos (Echegoyén *et al.*, 1970; Cerca, 1998). En el Boletín de la Sociedad Geológica Mexicana, Mengelle *et al.*, (2013) mencionan que el espesor estructural aproximado de la formación es de 2800m.

Esta formación aflora en los alrededores de las localidades Rincón de Centeno (Santa Cruz de Juventino Rosas) y Don Diego (Comonfort). Las rocas calizas que afloran son denominadas calizas silíceas de coloración gris, textura microcristalina y algunas con laminaciones de oxihidróxidos de Fe ([Figura 2.3b](#)). El intervalo calcáreo tiene un espesor de 70 m y observaciones en el microscopio describen a estas rocas como calizas formadas por micrita con laminaciones de materia carbonosa, presentando agregados policristalinos de calcita y cuarzo, además de granos detríticos de cuarzo. Contienen un alto vetilleo de calcita de origen tectónico (Mengelle *et al.*, 2013).

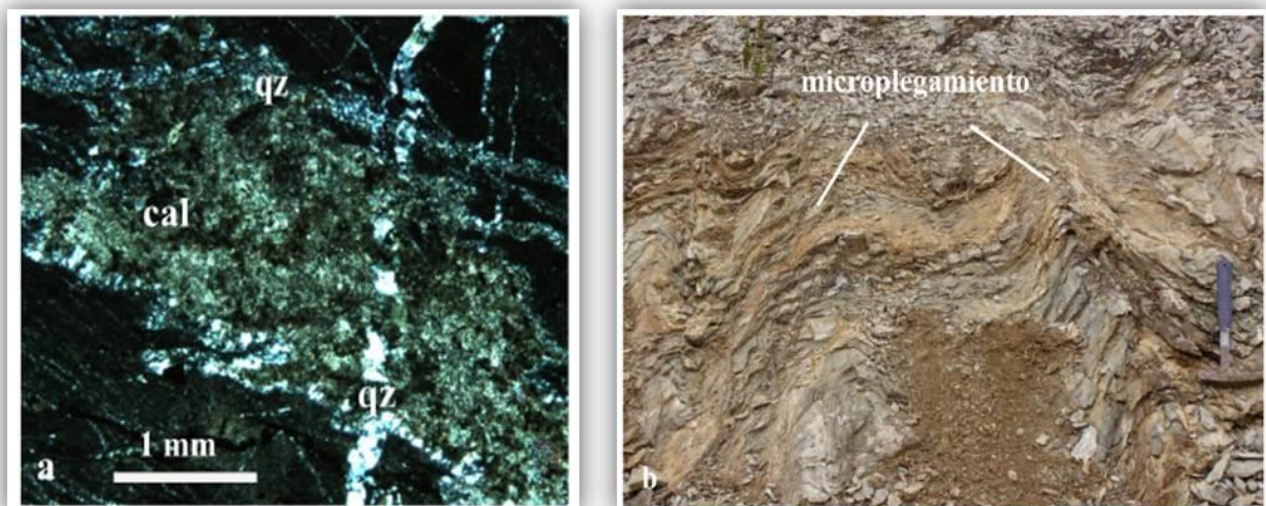


Figura 2.3. Observación al microscopio de la silicificación y calcita asociadas en una pizarra negra (a) y fotografía de calizas arcillosas (b) de la Formación Esperanza (Mengelle *et al.*, 2013).

Cubierta Cenozoica

La cubierta Cenozoica está representada por rocas volcánicas de diferentes edades. Las [Figuras 2.4 y 2.5](#) se describen de la siguiente forma:

Eoceno: Se conforma de sedimentos clásticos depositados en cuencas tectónicas (Conglomerado Rojo de Guanajuato) y algunas rocas volcánicas como andesitas e ignimbritas (Cerca, 1998).

Oligoceno: Se conforma por rocas volcánicas que pertenecen a la Provincia Magmática de la Sierra Madre Occidental, principalmente de composición riolítica y en menor grado de andesitas y basaltos. Hay una mayor cantidad de ignimbritas (Tom) y sedimentos de origen fluvio-lacustre (Cerca, 1998). Entre las unidades se encuentra riolita Chichíndaro (TRCH), la cual se conforma por lava porfídica y fluidal, que muchas veces tiene estructuras dómicas. Se ha fechado en 32 Ma (Nieto-Samaniego *et al*, 1996) y sus afloramientos van más allá de la porción sudoriental de la Sierra de Guanajuato (CEAG, 2000).

Mioceno: Está representado por rocas cuya composición dominante es andesítica en flujos de lava que forman mesetas y estratovolcanes que pueden ser relacionados con las etapas tempranas del Cinturón Volcánico Mexicano (Cerca, 1998). La unidad Andesita Allende (Tma) tiene una edad de 11.1 ± 0.4 Ma (Pérez-Venzor, *et al*, 1996), un espesor aproximado de 100m y aflora en el cañón del Río Laja (INEGI, 2015). También se encuentra la unidad de Basaltos del Mioceno Tardío (TPB) que aflora en la porción norte del área y cuya característica principal es la presencia de cierta alteración hidrotermal en algunas zonas y el relleno de sus vesículas principalmente por sílice (CEAG, 2000).

Plioceno: Las rocas dominantes son de composición andesítica (Cerca, 1998).

Pleistoceno: Está representado por rocas extrusivas de los volcanes monogenéticos existentes en la zona, además de los depósitos aluviales del Pleistoceno al Reciente (Qal). Estos depósitos están formados por materiales producto de la erosión de las sierras que se encuentran en el valle y por sedimentos fluviales del Río Laja. El tamaño de grano de los depósitos va de arcilla hasta grava. El espesor aproximado es de 100m (CEAG, 2000).

Mapa Geológico

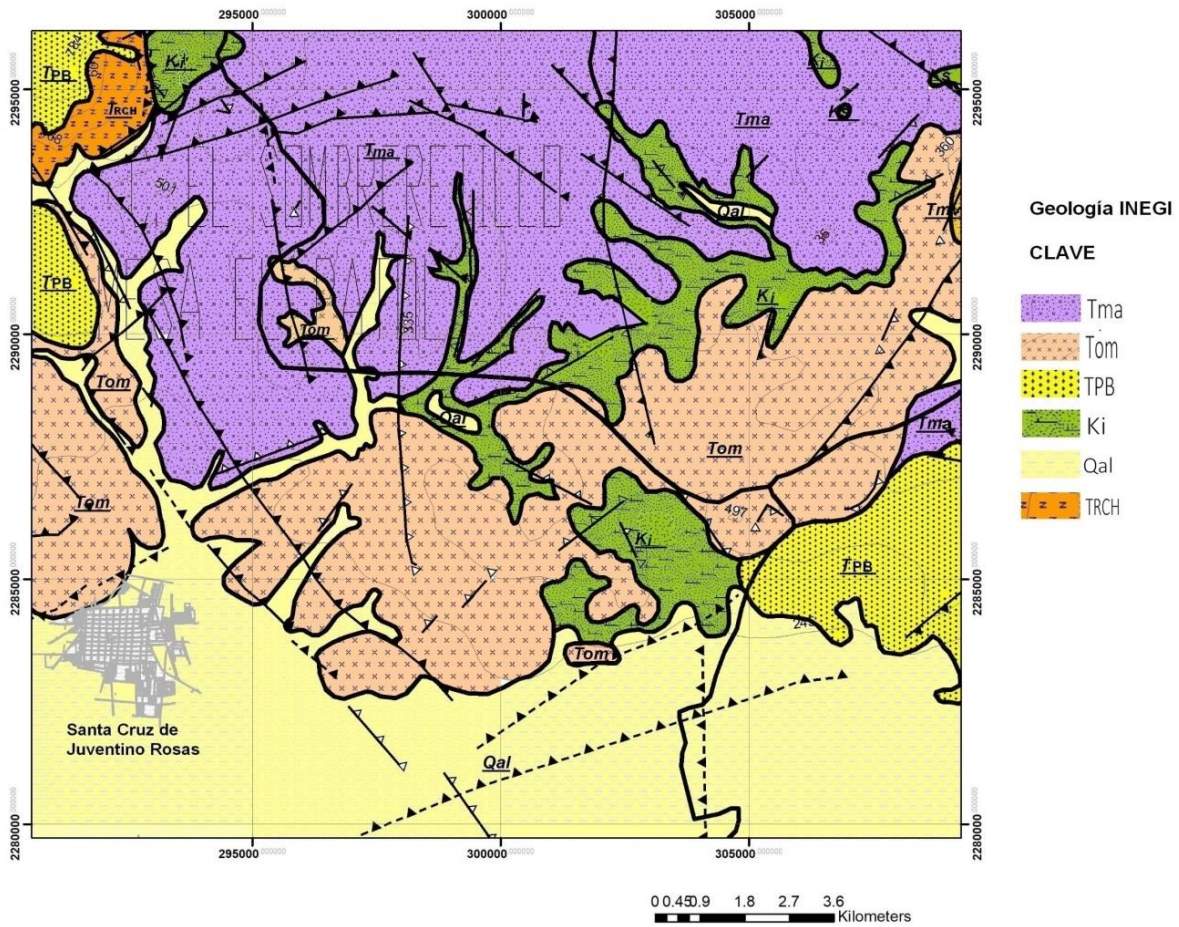


Figura 2.4. Mapa geológico de la zona de estudio (Tomada y editada de INEGI, 2015).

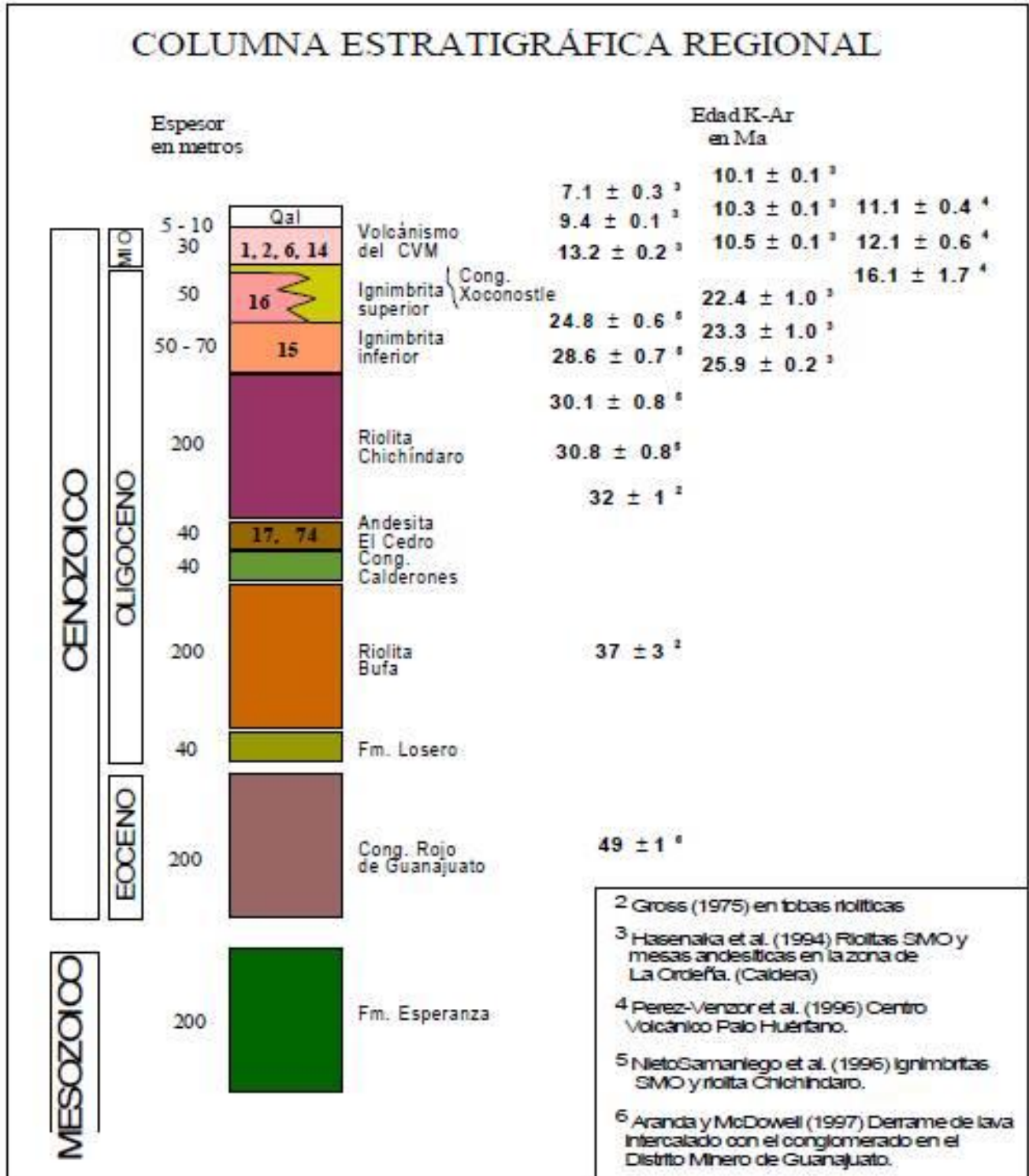


Figura 2.5. Columna estratigráfica regional de la zona de estudio (Tomada de Cerca *et al.*, 1998).

2.3. Acuífero Valle de Celaya

Santa Cruz de Juventino Rosas y Villagrán se benefician del agua que se abastece del acuífero Valle de Celaya, que pertenece a la región hidrológica No. 12, Lerma-Santiago, en la subregión Medio Lerma (CONAGUA, 2015).

El acuífero Valle de Celaya se localiza en el extremo oriente del estado de Guanajuato, entre las coordenadas 2,550,000 y 2,310,000 en latitud norte y 280,000 y 340,000 de longitud oeste (CEAG, 2018). En una porción, el acuífero está constituido por riolitas e ignimbritas y en otra porción por secuencias de basaltos, que se encuentran cubiertos por depósitos aluviales y lacustres de diverso espesor. Los basaltos afloran formando grandes volcanes monogenéticos tipo escudo; estas estructuras se extienden alrededor de los valles actuando como zonas de recarga (CONAGUA, 2015).

El acuífero Valle de Celaya es uno de los más grandes del estado de Guanajuato, cuenta con una superficie aproximada de 2817 km² que representa el 9.2% del territorio estatal (CEAG, 2018). El acuífero está dividido de acuerdo con su profundidad, a sus propiedades físico-químicas y a su temperatura. En la zona de estudio se explotan los dos más superficiales principalmente:

El primer acuífero es el frío superior y está alojado principalmente entre aluviones recientes intercalados con riolitas-ignimbritas al norte y al sur con basaltos fracturados. Se ubica a una profundidad entre 50 y 150 m, no está confinado y su temperatura promedio es de 24°C.

El segundo acuífero es el inferior y está alojado en rocas riolíticas, tiene una profundidad de 200 y 350m y presenta características geotérmicas de baja temperatura, su temperatura oscila entre 29 y 50°C (Morales *et al.*, 2018). Una característica muy importante de este acuífero es que presenta una concentración elevada de arsénico y fluoruro, su posible origen está relacionado con el ascenso de agua más profunda que migra a través de fallas y fracturas que provocan la mezcla hidroquímica de agua subterránea de dos sistemas, uno intermedio y uno profundo que a su vez, se relaciona con los procesos geoquímicos que ocurren durante la interacción agua-roca y las temperaturas anómalas, y los procesos de alteración de silicatos que inducen la disolución de los minerales que contienen As y F⁻, lo que aumenta el contenido de estos elementos en el agua subterránea (Morales *et al.*, 2016b).

Las características físicoquímicas del acuífero Valle de Celaya son las condiciones oxidantes, pH alcalino, y una composición química del agua dominada por Na⁺ y HCO₃⁻ (Valenzuela *et al.*, 2006).

La geología del acuífero da lugar a tres tipos de agua: bicarbonatada – cálcica, bicarbonatada – sódica cálcica y bicarbonatada - sódica. Esta última se identifica en los pozos de los municipios de Santa Cruz de Juventino Rosas y Villagrán (CEAG, 2018).

Anteriormente, ambos acuíferos actuaban conjuntamente por carecer de un confinante que los separara, es decir, estuvieron conectados hidráulicamente, cuyo nivel freático era somero (Cuellar, 2010). Actualmente, los niveles del agua subterránea del primer acuífero han descendido considerablemente, dando lugar a la explotación del segundo acuífero termal, el cual se ha convertido en la fuente principal de abastecimiento de extracción de volúmenes importantes de agua. CEAG, 2018 reportó 1830 pozos (75%) para uso agrícola, 540 pozos (22%) para uso público urbano y 71 pozos (3%) para uso industrial.

La sobreexplotación del acuífero ha ocasionado el abatimiento del nivel freático, el aceleramiento del hundimiento y subsidencia, y la formación de fallas y fracturas en la zona, además de la necesidad de extraer agua más profunda que presenta mala calidad para consumo humano debido a las altas concentraciones de As y F⁻.

2.4. Problemática de la zona de estudio

La principal fuente de ingresos económicos en los municipios de Villagrán y Santa Cruz de Juventino Rosas en Guanajuato está basada en la ganadería y en la agricultura. En la zona existen grandes extensiones de tierras cultivadas y algunos pueblos que producen leche de vaca. Es evidente que para la realización de estas actividades se debe consumir una cantidad suficiente de agua, la cual proviene del agua subterránea. Debido a la contaminación avanzada del río Lerma, el agua subterránea es la única fuente de agua para consumo humano (Rodríguez *et al.*, 2006). El agua subterránea es abastecida por medio de pozos y el único tratamiento que se le da es la cloración, que se lleva a cabo en tanques elevados ([Figura 2.6](#)) que, posteriormente es distribuida a la población.

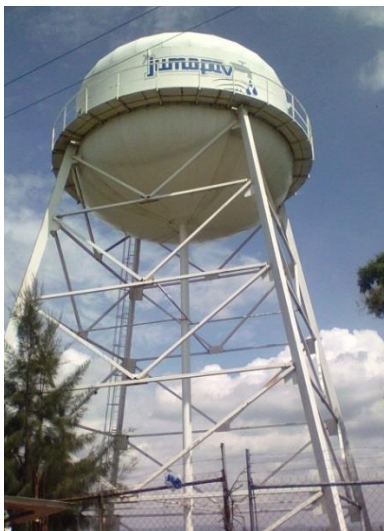


Figura 2.6. Sistema de cloración en Santa Cruz de Juventino Rosas para su posterior distribución.

En toda la zona, se extrae intensamente agua subterránea para satisfacer las actividades agrícola-ganaderas, domésticas e industriales que se desarrollan (Rodríguez *et al.*, 1999). El aumento de estas actividades, pero sobre todo, el aumento de la actividad agrícola, ha provocado un problema serio de extracción intensiva del acuífero del Valle de Celaya, dando como resultado un abatimiento de los niveles del agua subterránea. Esto se traduce a una extracción del agua a mayor profundidad que contiene una elevada concentración de As y F^- .

Desde el 2010 se han realizado campañas de monitoreo en pozos urbanos y agrícolas que abastecen a poblaciones pertenecientes a la zona con el principal objetivo de determinar la calidad del agua y definir si es apta para el consumo humano. Los resultados a estos muestreos indican que diversos pozos de uso urbano presentan contaminación por As y F^- , uno de los que sobresalen es el pozo que abastece a la comunidad Praderas de la Venta en Villagrán, en este pozo se ha cuantificado una concentración hasta de 0.073 mg/L de As y de más de 7 mg/L de F^- , más de tres veces lo permitido por la Norma Oficial Mexicana NOM-127-SSA1-1994-(modificada 2000).

MONITOREOS REALIZADOS

Un estudio de calidad de agua subterránea realizado por Morales, Armienta y Rodríguez (2018) durante los años 2011 hasta el 2016, en donde se muestrearon veintitrés pozos, pudo corroborar que

doce de dichos pozos exceden el límite permisible de calidad en relación con la concentración de F^- , establecido por la NOM-127-SSA1-1994-(2000). En este estudio se llevaron a cabo campañas de muestreo y monitoreo en pozos urbanos, rurales y agrícolas de Santa Cruz de Juventino Rosas para definir los procesos relacionados con el origen de As y F^- ; además, de una encuesta la cual tuvo como finalidad el estimar los niveles de riesgo por exposición para desarrollar fluorosis dental y esquelética en distintas comunidades. Los resultados indican que habitantes de tres poblaciones con rangos de edad entre 16 y 50 años están en riesgo potencial para generar fluorosis dental teniendo en cuenta que algunos individuos ya presentan esta evidencia.

En el estudio de Morales *et al.* (2018) se reportó la realización de una encuesta con los habitantes de Santa Cruz de Juventino Rosas y Villagrán para conocer los patrones de consumo del agua en esa zona. Según los datos obtenidos la mayoría de los encuestados no beben agua de la llave ya que la compran en compañías locales que usan un sistema de potabilización. Sin embargo, el estudio indicó que el 45% de los encuestados de Santa Cruz de Juventino Rosas y el 12% de los encuestados de Villagrán preparan sus alimentos con agua de la llave.

Según el reporte de CONAGUA en relación a plantas potabilizadoras en 2016, solo Santa Cruz de Juventino Rosas cuenta con una planta potabilizadora cuyo tipo de proceso de potabilización es ablandamiento. Este proceso es una técnica que solo sirve para eliminar, en la mayoría de los casos, iones de Ca y Mg. Lo que indica que una parte importante de la población está en riesgo por exposición a las elevadas concentraciones de As y F^- en el agua que consumen.

3. MARCO TEÓRICO

3.1 Arsénico (As)

El As es un metaloide de la tabla periódica de los elementos, pertenece al grupo 15 junto con nitrógeno, fósforo, antimonio y bismuto. La masa atómica del As es de 74.9216 uma y su número atómico (Z) es 33. En las sustancias cristalinas, el arsénico forma enlaces covalentes consigo mismo y con la mayoría de los otros elementos.

Aunque es muy raro en la naturaleza, el arsénico elemental puede formarse en depósitos hidrotermales a temperaturas entre 50 - 200°C en condiciones muy anóxicas y con bajo contenido de azufre (Nordstrom y Archer, 2003).

3.1.1 Arsénico en el agua subterránea

En la Tierra, el elemento se concentra en gran medida en el núcleo y en porciones de la corteza, ricas en arcilla y sulfuros (a menudo se asocia con minerales de sulfuros). Los fluidos hidrotermales son importantes para transportar y concentrar As en rocas de la corteza (Henke, 2009). El As existe en más de 150 minerales y se encuentra de forma natural en minerales como arsenopirita, arsenolita, cobaltita, rejalgar y oropimente, entre otros. La erosión de las rocas, provoca erosión de los minerales, este proceso es una de las principales fuentes naturales de As en el suelo y en el agua (Lillo, s.f). Otras fuentes de As son las fuentes antropogénicas, las cuales a través de sus productos generados pasan al medio ambiente a través de herbicidas o insecticidas, fertilizantes, emisiones por lo hornos de las fábricas que usan carbón y emisiones de otros procesos de combustión, además de la explotación de los yacimientos minerales, entre otros (Clark, 2015).

El As presenta 245 formas en la naturaleza, 4 compuestos de As básico, 27 arseniuros, 13 sulfuros, 65 sulfohaluros, 2 óxidos, 7 silicatos, 11 arsenitos y 116 arseniatos (Planer, 2000; Micete, 2005). En algunos minerales los estados de valencia del As pueden variar, en el rejalgar su estado de valencia es

+2, mientras que en la pirita y muchos minerales de arseniuro y arsenosulfuro tienen un estado de valencia de -1 o 0 (Klein, 2002).

En el agua subterránea, las formas inorgánicas del As disuelto son con los estados de valencia +3 y +5. El arsénico trivalente (As^{3+}) y el arsénico pentavalente (As^{5+}) generalmente se unen con oxígeno para formar el ión arsenito ($[\text{AsO}_3]^{3-}$) y el ión arseniato ($[\text{AsO}_4]^{3-}$), respectivamente. La especiación de cada estado redox del arsénico disuelto en el agua depende del pH, química del agua y la actividad biológica (Shih, 2005). El As^{3+} existe principalmente en aguas subterráneas y en aguas hidrotermales en condiciones con bajo contenido de oxígeno (reductoras). Dependiendo del pH, As^{3+} puede existir principalmente como H_3AsO_3^0 , H_2AsO_3^- , HASO_3^{2-} , y/o AsO_3^{3-} . El As^{5+} es más común en aguas subterráneas y superficiales oxidantes, dependiendo del pH típicamente se encuentra como H_3AsO_4^0 , H_2AsO_4^- , HASO_4^{2-} , y / o AsO_4^{3-} (Mandal y Suzuki, 2002), así se observa en la [Figura 3.1](#). Los arseniatos son los más abundantes en la naturaleza. En condiciones reductoras se aumenta la movilidad del As. En general, As^{3+} es más móvil, más soluble y por lo tanto más tóxico que As^{5+} .

Los dos procesos geoquímicos que controlan la movilidad del arsénico en el agua son las reacciones de sorción-desorción, y las reacciones de precipitación-disolución (Martínez, 2018).

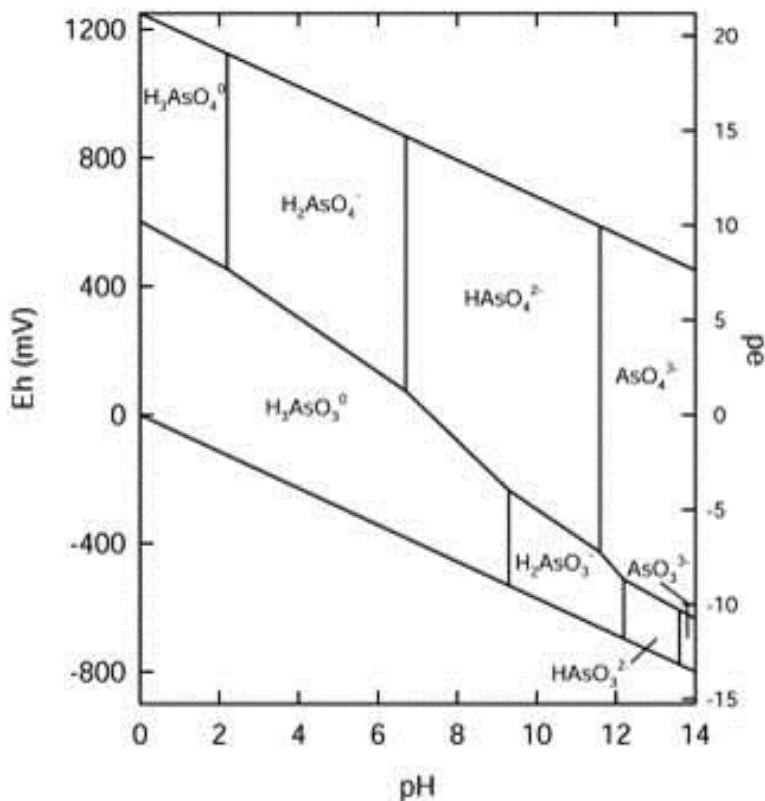


Figura 3.1. Diagrama pH-Eh de las especies acuosas en un sistema As-O₂-H₂O a 25 °C y 1 bar de presión total (Smedley y Kinniburgh, 2002).

3.1.2 Toxicología

Desde la antigüedad se han conocido los efectos tóxicos del As, aunque se desconocía el mecanismo causante de los daños a la salud. Ahora se sabe que a concentraciones altas, se puede inhibir la actividad de diversas enzimas que participan en procesos importantes para la vida. La exposición a As es común, pero en muy bajas concentraciones, ya que el As se encuentra presente en el ambiente, por ejemplo, debido a la mineralización y a través de emisiones volcánicas (Gonsebatt y Del Razo, 2018). Sin embargo, la preocupación a la exposición a As ha crecido ya que se encuentra presente en altas concentraciones en el agua de consumo humano. La Organización Mundial de la Salud (OMS) ha recomendado como límite actual de As en agua potable, 0.01mg/L (OMS, 2018). Sin embargo, debido a diversas razones, una de las principales relativas a los recursos disponibles limitados para el aprovechamiento del agua no se ha establecido este límite en países como México. De acuerdo con la Norma Oficial Mexicana NOM-127-SSA1-1994-(modificada 2000), la concentración máxima de As en el agua potable es de 0.025mg/L. La ingesta de As por arriba de los valores anteriores causa daños severos a la salud como lesiones premalignas y/o desarrollo de callosidades en las palmas de pies y manos (hiperqueratosis) (Figura 3.2), “enfermedad de pie negro”, isquemia miocárdica, disfunción hepática, y epiteloma (Bhamra y Costa, 1992; Armienta *et al.*, 1997).



Figura 3.2. Persona con hiperqueratosis (Tomada de Morales *et al.*, 2012).

Las lesiones en la piel provocadas por una alta ingesta de As algunas veces se transforman en lesiones pre-carcinogénicas. La exposición prolongada a concentraciones elevadas de As causa cáncer en diversos órganos y tejidos. La Agencia Internacional para la Investigación del Cáncer (por sus siglas en

inglés, IARC) ha clasificado el arsénico y los compuestos de arsénico como carcinógenos (Grupo I), y también ha declarado que el arsénico en el agua potable es un carcinógeno para los humanos.

Cabe señalar que la población más susceptible a los efectos nocivos del As son los niños, ya que ingieren mayor cantidad de agua, en relación a su peso, y algunos órganos se encuentran en desarrollo y aún son inmaduros, lo que ocasiona un mayor tiempo de exposición y el desarrollo de enfermedades con un periodo largo de latencia (Gonsebatt y Del Razo, 2018).

3.2 Fluoruro (F^-)

El flúor (F) es el primer elemento de la familia de los halógenos, su masa atómica y su número atómico son 18.99 uma y 9, respectivamente. El F es un elemento litófilo incompatible cuya partición ocurre preferentemente en fusiones de silicato a medida que avanza la cristalización magmática. Tiene un radio iónico muy similar al del OH^- y sustituye muy fácilmente al hidroxilo en minerales formados tardíamente en rocas ígneas (Edmunds y Smedley, 2005). El comportamiento geoquímico del F determina su acumulación en la corteza continental superior, donde su abundancia promedio es de 611 mg/kg (Wedepohl, 1995). El F^- es una forma y anión del flúor más común y más abundante en el medio acuoso.

3.2.1 Fluoruro en el agua subterránea

La presencia de F^- en el agua subterránea se debe principalmente a fuentes naturales como la litología y la interacción roca-agua. Un gran número de minerales presentes en las rocas contienen F^- ya sea como un constituyente primario o como impureza. Entre los minerales primarios, la biotita y la moscovita pueden contener aproximadamente 1% en peso de F^- , mientras que los contenidos son más altos en los siguientes minerales: fluorapatita (~3.8% en peso), topacio (~11.5% en peso), fluorita (~48% en peso) y criolita (hasta 54% en peso) (García, 2015). La fluorita (CaF_2) es un mineral común que se forma en los sistemas hidrotermales y algunas veces se encuentra como cementante en rocas calizas y dolomitas, y como una sal precipitada asociada con las aguas termales (Zidarova, 2010).

Aparte del agua, se mostró que los microorganismos también pueden jugar un papel importante en la disolución de minerales ricos en F^- , tales como fluorapatita ($Ca_5(PO_4)_3F$) (Zhou *et al.*, 2017; Labastida *et al.*, 2017).

Las rocas volcánicas ácidas, como las riolitas, tienen una alta influencia como fuente natural de F^- en el agua subterránea (Armienta y Segovia, 2008; Labastida *et al.*, 2017). Otras fuentes que aportan fluoruro son las actividades volcánicas, las aguas geotérmicas, el agua de mar y las actividades antropogénicas (Edmunds y Smedley, 2013). Esta última aporta de manera indirecta en la fabricación de fertilizantes, fundiciones de aluminio, actividades industriales tales como industrias de ladrillos y cerámicas, producción de hierro y acero, quema de combustibles fósiles, fábricas de cemento y vidrio. Estas actividades liberan flúor al medio ambiente como gases (HF , SiF_4 , F_2 y H_2SiF_4) o como partículas (CaF_2 , NaF y Na_2SiF_6) (Ozsvath, 2009; García, 2015) y junto con los clorofluorocarbonos atmosféricos contribuyen con el F^- de la atmósfera que más tarde cae con la lluvia, generando un mayor aporte al suelo y al agua de mar.

La especie del F predominante en la mayoría de los reservorios de agua subterránea es el fluoruro libre. También se puede encontrar formando complejos solubles con cationes como Mg^{2+} , Fe^{3+} , Al^{3+} y Ca^{2+} dependiendo del pH del agua y elementos traza y tierras raras presentes en el agua (Nordstrom y Jenne, 1977). En el diagrama pH-Eh para el F (Figura 3.3) se observa que hay tres especies presentes en el agua (HF , F_2O y F^-), y que la presencia del F^- se obtiene a partir de ambientes oxidantes con pH ácidos.

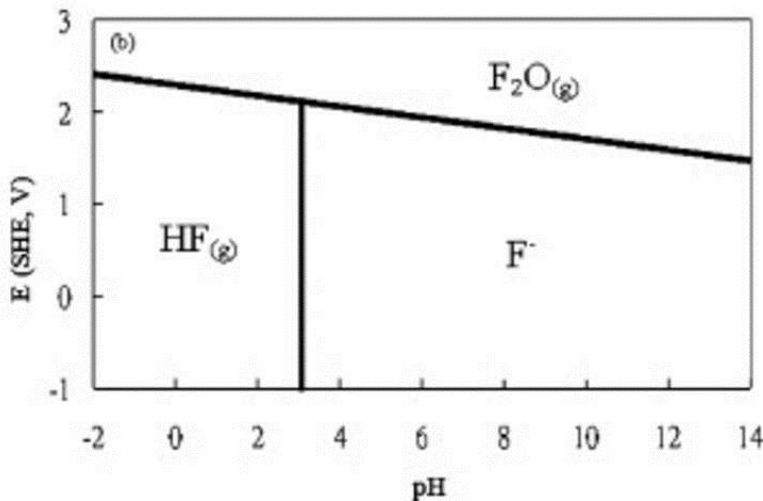


Figura 3.3. Diagrama pH-Eh de las especies acuosas en un sistema F-O₂-H₂O a 25 °C y 1 bar de presión total (Chen y Hsieh, 2010).

En las regiones áridas y semiáridas del sur de Estados Unidos y el norte México, las características comunes en los acuíferos son las condiciones oxidantes, pH alcalino, y una composición química del agua dominada por Na^+ y HCO_3^- . Junto con estas características, comúnmente se encuentran concentraciones elevadas de F^- y elementos peligrosos como As, Mo, V y U (Valenzuela *et al.*, 2006).

3.2.2 Toxicología

El flúor es un elemento importante para la salud humana que se obtiene en forma de fluoruro principalmente a través del consumo de agua subterránea. Sin embargo, si el agua de ingesta tiene más de 1.5 mg/L de F^- , límite máximo recomendado por la OMS y por la Norma Oficial Mexicana NOM-127-SSA1-1994-(modificada 2000), representa un riesgo para la salud (Huizar *et al.*, 2016).

El F^- tiene propiedades benéficas relacionadas con la salud humana, particularmente en prevención de caries dentales. Sin embargo, la ingesta de agua con altas concentraciones de F^- , durante periodos largos de tiempo, puede producir acumulación de F^- en tejidos calcificados y ligamentos, deformación de huesos, desorden renal y fluorosis dental y esquelética (McDonagh *et al.*, 2000; EPA 2011; Griffin, 2002; Morales, 2018), siendo estas dos últimas las más asociadas con la toxicología del F^- .

La fluorosis dental consiste en una hipomineralización del esmalte dental que se manifiesta a través de una mayor porosidad superficial y subsuperficial que en el esmalte normal (Burt y Eklund, 1992). Los síntomas típicos de la fluorosis dental ([Figura 3.4](#)) son rayas blancas finas a manchas oscuras en la superficie de los dientes (esmalte moteado). Por su parte, la fluorosis esquelética daña a todo el sistema óseo, haciéndolo frágil y quebradizo. El principal mineral que se encuentra en los tejidos de esqueleto para formar hueso, es la hidroxiapatita (Ozsvath, 2009). En presencia de soluciones ricas en flúor, la hidroxiapatita se transforma en fluoroapatita más estable y menos soluble, a través de un proceso de intercambio iónico. Cuando aumenta la exposición al fluoruro, se produce una interrupción relacionada con la dosis de la mineralización del esmalte, lo que produce grandes huecos en su estructura cristalina, retención excesiva de proteínas del esmalte y aumento de la porosidad (Aoba y Fejerskov, 2002).

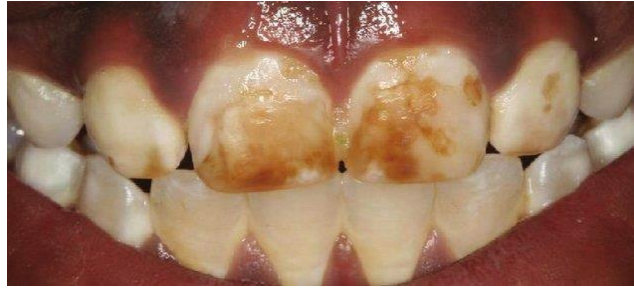


Figura 3.4. Persona con fluorosis dental (Tomada de Macedo et al., 2012)

Actualmente hay una mayor atención a los efectos adversos que puede provocar el consumo de F^- de manera crónica, ya que varias investigaciones han mostrado la alteración del funcionamiento adecuado de diversos tejidos y órganos mediante una gran variedad de mecanismos moleculares (Jiménez *et al.*, 2018). Los efectos adversos debido al alto consumo de F^- están presentes tanto en adultos como en niños, siendo estos últimos quienes presentan una mayor susceptibilidad a desarrollar estos efectos.

3.3 Métodos de remoción

Actualmente, existen diversos métodos para remover As y F^- presente en el agua para el consumo humano, ya sea de manera conjunta o separada. La eficiencia de remoción de estos métodos es aceptable para la ingesta del agua. Sin embargo, algunos de ellos presentan desventajas debido a su costo de operación y mantenimiento. A continuación, se describen algunos métodos:

- **Tratamiento convencional:** se utiliza el procedimiento convencional de coagulación-floculación-sedimentación-filtración. Se utilizan sales de hierro, donde el As es removido mediante hidróxido ferroso o sulfato ferroso (Patterson, 1975). Para la remoción de F^- se utilizan sales de aluminio. La desventaja de este tratamiento es que genera una gran cantidad de residuos que hay que tratar de forma adecuada.
- **Intercambio iónico:** utiliza resinas para intercambiar iones disueltos en el agua no deseados por otros iones con una carga similar, este proceso puede remover los dos contaminantes de interés (As y F^-), intercambiándolos por otros aniones, por ejemplo, cloruros. La desventaja en

este tratamiento es que se aplica poco para volúmenes grandes de agua debido a los costos de los materiales y su generación, además de que requiere personal calificado para operarse (Herrera y Domínguez, 2018).

- **Electrodiálisis:** es un sistema electroquímico con membranas que ayudan a remover los dos contaminantes de interés. Al momento de pasar una corriente, los iones de los contaminantes fluirán hacia las membranas anódica o catódica en las cuales serán retenidos (Henke, 2009; Labastida, 2014). También ayuda a remover alta salinidad. Su desventaja es el elevado costo y su operación requiere de personal altamente calificado (Smedley y Kinniburgh, 2013).
- **Electrocoagulación:** técnica muy parecida al tratamiento convencional que remueve los dos contaminantes de interés. El proceso de electrocoagulación implica la generación in situ de coagulantes mediante la electrodisolución de electrodos de aluminio. Los cationes de aluminio se generan en el ánodo y el gas hidrógeno emerge en el cátodo (Sandoval *et al.*, 2019). Debido a sus elevados costos no puede competir aún con ninguna de las tecnologías actuales.
- **Ósmosis inversa:** El proceso ocurre cuando una solución es conducida a la superficie de una membrana y bajo la acción de un gradiente de presión, los iones de interés son retenidos (Hernández, 1990). Las membranas de ósmosis suelen contener acetato de celulosa, poliamidas, alcohol polivinílico u otro material sintético (Henke, 2009). A pesar de contar con la tecnología adecuada, es una técnica costosa y se necesita de un operador calificado.
- **Adsorción:** El mecanismo consiste en la unión mediante fuerzas electrostáticas de un soluto sobre una superficie que funciona como adsorbente (Mejía *et al.*, 2009). Se han utilizado medios granulares para remover los dos contaminantes de interés. Para As se han utilizado materiales principalmente a base de hierro, y para la remoción de F^- se han utilizado alúmina activada, el carbón de hueso y la hidroxiapatita. Los materiales geológicos se incluyen en este tratamiento. Este es uno de los procesos más sencillos de operar (Herrera y Domínguez, 2018).

3.4 Rocas calizas como tratamiento de remoción de arsénico y fluoruro

Debido a los altos costos y a la poca accesibilidad de la mayoría de los tratamientos para remover As y F⁻ del agua, se ha optado por desarrollar nuevos tratamientos que puedan estar más al alcance de la población.

Las rocas calizas son rocas sedimentarias cuyo mineral principal es la calcita (CaCO₃), este mineral se forma por precipitación química y la mayoría tienen una composición de CaCO₃ puro con 56% de CaO y 44% CO₂ (Cornelius *et al.*, 1974). La calcita es uno de los materiales geológicos que se han utilizado como tratamiento de As y F⁻ debido a su alta capacidad para remover diversos aniones. El punto de carga zero (PZC) de la calcita es a pH=9 - 9.5, lo que determina que en agua subterránea con pH= 6-9, su densidad de carga superficial sea positiva, esto favorece la adsorción del anión. La calcita expuesta al agua, contiene en su superficie los grupos funcionales ≡CO₃H y CaOH (Romero, 2000).

La calcita es un importante sumidero de F⁻ en suelos y sedimentos, donde este mineral puede estar presente ya sea como granos detríticos o cemento. Debido a la fuerte afinidad del F⁻ por los sitios de calcita, este mineral se ha utilizado como un adsorbente en la remediación de agua.

En México han destacado los estudios realizados con rocas calizas del área de Zimapán, Hidalgo. Las rocas calizas han logrado la remoción de As y F⁻ en soluciones sintéticas de agua de hasta un 90% y un 65%, respectivamente, a pH entre 7 y 8 (Micete, 2005; Labastida *et al.*, 2017). Para el caso del As, los principales mecanismos de remoción con las rocas calizas son la adsorción y la sustitución isomórfica del arseniato (As⁵⁺) por carbonato dentro de la estructura de la calcita. En la remoción de F⁻, los mecanismos principales son la adsorción del F⁻ en la calcita y la formación de fluorita (CaF₂) debido a la precipitación de los iones fluoruro por la liberación de iones calcio, provenientes de la disolución de la calcita (Ec. 3.1) (Herrera *et al.*, 2018). Los autores Yang *et al.* (1999), citado en Labastida *et al.* (2017), señalan que el F⁻ puede reemplazar al anión CO₃²⁻ en la estructura de la calcita para formar fluorita (Ec. 3.2):



3.5 Procesos físico-químicos relacionados con las pruebas batch

Las pruebas batch consisten en mezclar una cantidad determinada de sólido con disoluciones de diferentes concentraciones del soluto que se va a estudiar, y a esta mezcla se le deja en agitación por determinado tiempo ([Figura 3.5](#)). Las pruebas batch se utilizan en el estudio de sorción y/o precipitación que puede haber entre un soluto y un sólido. En estos experimentos no existe ni entrada ni salida de flujo, simplemente se homogeneiza la mezcla y se espera a que ocurra una reacción. No refleja las condiciones de campo, pero ofrece una máxima posibilidad de sorción.



Figura 3.5. Pruebas batch por medio de un agitador orbital.

3.5.1 Sorción

El término sorción se utiliza cuando se lleva a cabo la remoción de un compuesto de una solución por medio de una fase sólida y hay una difícil distinción entre qué proceso físico-químico ocurrió. Los procesos de sorción engloban los procesos de intercambio iónico, absorción, coprecipitación y adsorción.

Sorción es el proceso en el cual los iones de una fase líquida o gaseosa se retienen en la superficie de un sólido por enlaces físicos y/o químicos (Everett, 1998; Labastida, 2014).

El proceso de adsorción se refiere a la atracción y la unión entre un adsorbente (superficie sólida) y un adsorbato (soluta a adsorberse), mientras que la absorción es un proceso en el cual el soluto se incorpora a una estructura o a través de una membrana. La adsorción es uno de los procesos más reconocidos que ocurren durante el tratamiento de aguas y aguas residuales.

La adsorción es la acumulación de un soluto en la interfaz de una superficie sólida debido a la reacción entre el soluto y grupos funcionales existentes en las superficies de los sólidos, puede resultar de una interacción física o química con la superficie. La adsorción física (fisisorción) es un enlace relativamente débil en la superficie, generalmente en este tipo de adsorción se forman complejos de esfera externa; estos complejos tienen la característica de contar con una molécula de agua entre el adsorbato y el adsorbente (Labastida, 2014). En presencia de agua, los iones de superficie del sólido tienden a coordinarse con las moléculas de agua (Figura 3.7 (a)). Por su parte, la adsorción química (quimisorción) es una interacción más fuerte que implica un enlace iónico o covalente además de las fuerzas de dispersión y de Van der Waals operativas en la adsorción física, en esta adsorción se forman complejos de esfera interna (Bohn y O’connor, 1997). Una forma de definir qué formación de complejo domina en la adsorción, es a través de conocer la fuerza iónica o utilizando la técnica de sincrotón. Según Hayes *et al.* (1988), si la adsorción no se ve afectada por las variaciones de la fuerza iónica, entonces deberían formarse complejos superficiales de esfera interna, mientras que la presencia de complejos de esfera externa está indicada por cambios en la adsorción con la fuerza iónica cambiante. La imagen 3.6 ilustra los complejos de esfera interna y externa.

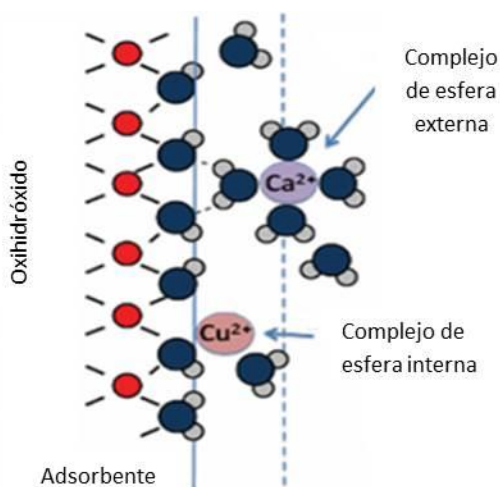


Figura 3.6. Ejemplo ilustrativo de los complejos de esfera interna y externa en la superficie de un adsorbente (Editado de Thompson y Goyne, 2012).

La quimisorción en el agua conduce a la formación en superficie de grupos hidroxilo (OH^-) (Figura 3.7 (b)). Estos grupos bien pueden desprotonarse o intercambiarse fácilmente por un anión en solución acuosa, son grupos funcionales altamente reactivos. Los grupos funcionales OH^- se encuentran en hidróxidos metálicos, minerales arcillosos y silicatos amorfos (García y Borgnino, 2015).

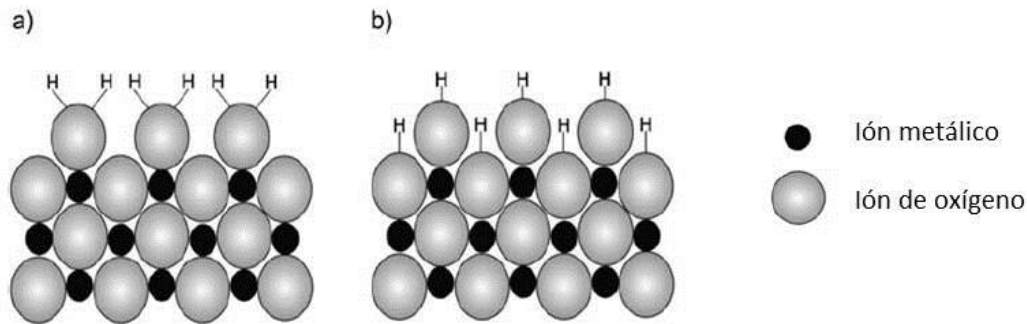


Figura 3.7. Grupos funcionales en la adsorción debido a la interacción agua – sólido (hidróxido, óxido y oxihidróxido metálico, arcillas y silicatos amorfos). a) Coordinación de iones metálicos superficiales con moléculas de agua; b) formación de grupos hidroxilo superficiales por quimisorción disociativa de agua. (Tomado de García y Borgnino, 2015).

La capacidad de sorción de un sólido está en función del punto de carga cero (por sus siglas en inglés, PZC) y de la superficie específica del mismo. El PZC es el pH al cual el sólido tiene la más baja movilidad en un campo eléctrico; en otras palabras, es el pH en el que una superficie de un sólido cambia el signo de su carga eléctrica. El proceso de sorción de un anión es favorecido cuando el pH de la solución está por debajo del PZC de la superficie del sólido, y la sorción del catión se favorece cuando el pH está por encima del PZC (Romero *et al.*, 2004). La sorción también depende de la especiación, por ejemplo, en el caso del As, es más fácil retener As^{5+} que As^{3+} debido a que el ácido arsénico (H_3AsO_4) comienza a desprotonarse y adquirir carga negativa a partir de un $\text{pH}=2.22$ (Lange, 1999; Labastida, 2014); en cambio, el As^{3+} es más difícil de retener ya que como especie ácido arsenioso (H_3AsO_3) comienza a desprotonarse hasta un $\text{pH}= 9.28$ (Dean, 1999; Labastida, 2014).

En el caso del mineral calcita, este tiene un PZC promedio de 9.5 (Appelo, 1993). En laboratorio, el PZC se puede determinar a través de titulación ácido-base (Romero *et al.*, 2004).

La superficie específica de un sólido determina su reactividad, es decir, su capacidad para sorber ciertos solutos. Entre menor sean las partículas que componen al sólido, mayor será su superficie específica y su reactividad. Los minerales con mayor superficie específica son las arcillas y los oxi-

hidróxidos de Fe, Al y Mn (Appelo y Postma, 1993; Martínez, 2018); de manera contraria, el mineral calcita cuenta con un área específica de unidades ($\sim 2.2 \text{ m}^2/\text{g}$ de acuerdo con Zachara, 1993). El análisis para la determinación de la superficie específica se lleva a cabo por medio de isotermas BET.

Para estudiar la capacidad de sorción de un soluto sobre un sólido pueden ser usados los experimentos en lotes (batch), que consiste en mezclar y poner en interacción con agitación, una cantidad de sólido con disoluciones de diferentes concentraciones del soluto analizado. Los minerales principales en la adsorción del As (tanto para arseniato como arsenito) en sedimentos son los óxidos metálicos, particularmente de Fe, Al y Mn (Smedley y Kinniburgh, 2013). En el caso de los óxidos de Fe, a pH ácidos los protones se retienen en la superficie de los grupos funcionales Fe-OH, incrementando la carga positiva; mientras que para pH alcalinos, el protón puede ser liberado creando una carga negativa (Acevedo, *et al.*, 2004; Ramos, 2019).

Por otro lado, los minerales arcillosos pueden adsorber metales a través de mecanismos diferentes: intercambio de cationes en las capas intermedias y formación de complejos de esfera interna en los bordes a través de grupos Si-O⁻ y Al-O⁻ (Abollino *et al.*, 2003; Ramos, 2019). Es decir, las arcillas pueden adsorber cationes tanto en su superficie como entre las capas del mineral (esmectita) o solamente adsorber en su superficie como la caolinita (Garrido, 1994; Ramos, 2019).

También, se ha investigado el papel de los carbonatos como adsorbentes del As. Experimentos realizados por Alexandratos *et al.* (2007) y So *et al.* (2008) sugieren que la adsorción de As en la superficie de una calcita depende principalmente de la alcalinidad, pH y fuerza iónica de la solución. Por su parte, Romero *et al.* (2004) y Micete, (2005) evaluaron rocas calizas de Zimapán, México como adsorbentes de As y encontraron que las rocas son capaces de retener en gran medida As. Appelo y Postma (2004) señalan que “cuando las concentraciones de metales traza son muy bajas, la sorción en calcita puede gobernar la concentración acuosa, mientras que a concentraciones más altas las soluciones sólidas pueden volverse controladoras” (p. 332), dando lugar al proceso de precipitación.

En el caso de la adsorción del ión F⁻, los oxihidróxidos de Fe juegan un papel importante, producen una mayor adsorción a valores de pH bajos. La eliminación óptima de F⁻ se realiza en un rango de pH entre 4 y 8. La interacción entre los grupos funcionales de superficie y el F⁻ se realiza mediante complejos de esfera interna, se reemplaza el F⁻ por los grupos hidroxilo de superficie y este último se libera (Hiemstra

y Van Riemsdijk, 2000; García y Borgnino, 2015). Un factor importante a tomar en cuenta durante el proceso de adsorción de los solutos de interés es la interferencia que puedan ocasionar otros iones dentro de la solución, al competir por los mismos sitios activos.

3.5.2 Precipitación

El proceso de precipitación está relacionado con la formación de un sólido secundario debido a la saturación del soluto respecto a la solubilidad del compuesto. Para predecir la precipitación de un soluto se utiliza el parámetro índice de saturación (IS), el cual se basa en las actividades de los iones componentes. El parámetro está descrito por la siguiente ecuación:

$$IS = \log\left(\frac{PAI}{Kps}\right) \quad (3.3)$$

Donde:

PAI = producto de la actividad iónica.

Kps = producto de solubilidad.

Si $IS > 0$, se pronostica la precipitación del soluto debido a la saturación de la solución.

Si $IS = 0$, se dice que la solución acuosa se encuentra en equilibrio.

Si $IS < 0$, indica que la solución acuosa está insaturada y es capaz de disolver al soluto (Westall, 1976; Martínez, 2018).

La precipitación puede ser el resultado de la evaporación, oxidación, reducción, cambios en el pH o la mezcla de productos químicos en una solución acuosa. Refiriéndose al As, los oxianiones de As^{5+} en agua, pueden reaccionar con otras especies disueltas (como los cationes Ca^{2+} , Fe^{3+} o Mn) para formar productos sólidos insolubles (Henke, 2009). Labastida (2014) reporta que los compuestos o precipitados que podrían formarse con As en presencia de calcita son los arseniatos de calcio hidratados $(Ca_4(OH)_2)(AsO_4)_2 \cdot 4H_2O$ y apatita de arsénico $(Ca_5(AsO_4)_3OH)$. A un pH = 2.2 - 6.9 y con la especie $H_2AsO_4^-$ puede precipitar a arseniato de calcio, o a un pH = 6.9 - 11.5 y teniendo la especie $HAsO_4^{2-}$ de igual manera puede precipitar arseniato de calcio. La formación de apatita de arsénico

ocurre a pH muy alcalinos (>11.5). Las siguientes ecuaciones definen la formación de arseniato de calcio:

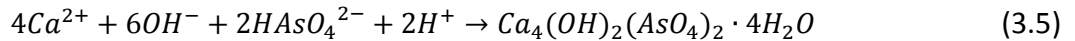
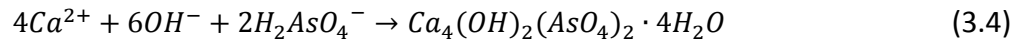


Tabla 3.1. Constante de solubilidad a 25 °C para los minerales en los cuales puede precipitar el As (Zhu *et al.*, 2006).

Mineral	Fórmula química	Log k_{ps}
Ca ₅ (AsO ₄) ₃ OH	Apatita de arsénico	-40.12
Ca ₄ (OH) ₂ (AsO ₄) ₂ ·4H ₂ O	Arseniatos de calcio hidratados	-27.49

En el caso de F⁻, la interacción entre las rocas calizas y una solución con altas concentraciones de F⁻ podría formar principalmente el mineral fluorita (CaF₂). En sí, los principales minerales en los que puede precipitar el F⁻ en soluciones saturadas dentro de los ambientes acuáticos son fluorita, fluorapatita y, dependiendo de la alcalinidad, fluorapatita de carbonato. La tabla 3.2 muestra la constante de solubilidad de estos minerales. En general, los procesos de adsorción y precipitación son controles de inmovilización para el As y F⁻.

Tabla 3.2. Constante de solubilidad a 25 ° C para los minerales en los cuales puede precipitar el F⁻. (Modificada de García y Borgnino, 2015).

Mineral	Fórmula química	Log k_{ps}
Fluorita	CaF ₂	-10.0370
Fluorapatita	Ca ₅ (PO ₄) ₃ F	-24.9940
Fluorapatita de carbonato	Ca _{9.316} Na _{0.36} Mg _{0.144} (PO ₄) _{4.8} (CO ₃) _{1.2} F _{2.8}	-114.4

4. METODOLOGÍA

4.1 Muestreo de agua

Se realizaron tres campañas de muestreo en la zona de estudio con la finalidad de hacer un monitoreo y conocer si hubo alguna variación respecto a los datos anteriores reportados. Como primer paso se realizó el muestreo en varios pozos que pertenecen a la zona de estudio, los cuales ya contaban con un análisis fisicoquímico previo desde 2010 a la fecha. Existen alrededor de doce pozos cuyas concentraciones de As o F en el agua exceden los límites permisibles de calidad establecidos en la NOM-127-SSA1-1994-(modificada 2000), en este estudio se realizó el experimento de tratamiento con rocas calizas solamente al agua de dos pozos que cuentan con las concentraciones más altas de As y F en toda la zona. En la tabla y figura 4.1 se da la ubicación de estos dos pozos muestreados.

Tabla 4.1. Ubicación de los pozos muestreados con alta concentración de As y F.

Clave de la muestra	Pozo	Municipio	Ubicación (UTM)
PV	Praderas de la Venta	Villagrán	14Q 291428mE 2272429mN
SJMer	San José de Merino	Santa Cruz de Juventino Rosas	14Q 288197mE 2277531mN

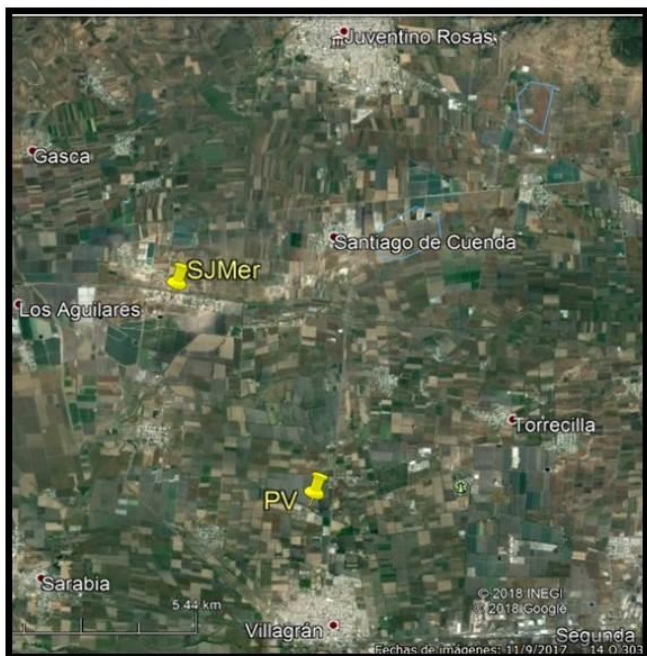


Figura 4.1. Ubicación de los pozos muestreados con alta concentración de As y F. Fuente: Google Earth Pro



Figura 4.2. A la izquierda se encuentra el pozo PV y a la derecha el pozo SJMer, ambos de uso urbano.

El muestreo de los pozos se llevó a cabo conforme a la NOM-014-SSA1-1993 que sugiere los lineamientos para el muestreo, conservación y el manejo de las muestras de agua hasta su llegada al laboratorio, y conforme a los procedimientos establecidos en APHA-AWWA (2005) que son los adecuados para el análisis de las muestras de agua para determinar elementos mayores y menores. La toma de muestra del agua se hizo antes de la cloración.

- Para analizar cationes en el laboratorio, se agregaron 50 gotas de HNO_3 en la muestra de 500mL de agua para su conservación.

- Para determinar el estado de oxidación del As en el agua de pozo, se tomaron muestras por duplicado con ayuda de cartuchos selectivos, que retienen arseniato y dejan pasar las especies de arsenito a la fase acuosa.
- En el caso de los aniones solo se tomó la muestra de agua en una botella de plástico de 1L, sin acidificar.
- La preservación de nitratos se llevó a cabo con ayuda de H_2SO_4 .
- Para realizar las pruebas de remoción, se recolectaron 8L de agua de cada pozo. Las muestras fueron transportadas en frío (para retardar cualquier acción biológica y química) hasta llegar al laboratorio.

4.1.1 Caracterización fisicoquímica del agua

In situ

La caracterización fisicoquímica del agua de los pozos muestreados se llevó a cabo en dos fases: la primera fase se realizó in situ a través de un multiparámetro de campo previamente calibrado, marca HANNA HI9829 con GPS. Se midieron parámetros como pH, conductividad eléctrica (CE), temperatura (T), sólidos totales disueltos (STD), alcalinidad, salinidad, presión, turbidez, oxígeno disuelto, resistividad y ORP.

Los datos de cada muestra fueron registrados en una cadena de custodia.

Análisis de laboratorio

La segunda fase de la caracterización se llevó a cabo en el laboratorio de Química Analítica que pertenece al Instituto de Geofísica de la UNAM. Se realizó el análisis de iones mayores, SiO_2 , As y F⁻. Para hacer comparaciones con los datos medidos en campo, se midió nuevamente pH y resistividad.

Las concentraciones del As se midieron por medio de un espectrómetro de absorción atómica en flama marca Perkin Elmer modelo AAnalyst 200 acoplado a un generador de hidruros, FIAS ([Figura 4.3](#)), de acuerdo a la NMX-AA-051-SCFI-2016. El límite de detección del equipo para As es de 0.001mg/L.



Figura 4.3. Espectrómetro de absorción atómica Perkin Elmer AAnalyst 200

La concentración del ión F^- se analizó por medio de potenciometría con electrodo selectivo ORION, con un equipo de medición Thermo scientific Orion 5 Star ([Figura 4.4](#)). La curva de calibración empleada para la determinación del F^- fue de 1 y 10mg/L, se utilizó una solución para ajustar la fuerza iónica (TISAB) para destruir los complejos metal- F^- , la preparación del TISAB se basó en el método reportado por Armienta *et al.* (1987). La medición de F^- se describe en el [Apéndice B](#).



Figura 4.4. Equipo Thermo scientific Orion 5 Star utilizado en la medición de F^- .

Determinación de parámetros

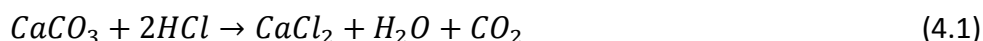
Los resultados se procesaron con el programa hidrogeoquímico The Geochemist's Workbench (GWB Student 12.0) que es un paquete de programas de cómputo muy utilizado, cuya interfaz permite resolver varios problemas relacionados con el sistema acuoso. El programa puede manipular reacciones químicas, calcular diagramas de estabilidad y estados de equilibrio de aguas naturales, rastrear procesos de reacción, modelar el transporte reactivo y trazar los resultados de estos cálculos (Lee y Goldhaber, 2017).

De acuerdo con los datos obtenidos en campo y con la caracterización fisicoquímica del agua de los pozos, se utilizó el programa Act2 dentro de GWB para crear los diagramas Eh-pH con la finalidad de conocer la especie presente de As en el agua de los pozos. También se determinó el parámetro de fuerza iónica y se realizó el diagrama de Piper por medio de la hoja de cálculo GSS (the Geochemist's Spreadsheet) dentro de GWB.

4.2 Muestreo de rocas

La primera etapa consistió en reconocer el área de estudio y los puntos de afloramiento de rocas calizas, se realizó el primer muestreo de rocas para hacer las caracterizaciones de las mismas. Durante las dos etapas siguientes se realizó un monitoreo a los afloramientos y se recolectó mayor cantidad de roca. Las rocas se recolectaron en bolsas de polietileno debidamente etiquetadas.

Los puntos seleccionados para el muestreo de rocas dependieron de la disponibilidad del afloramiento, la cercanía con los pozos seleccionados y la reactividad de la roca al HCl; se agregaron unas gotas de HCl a las rocas y se observó la efervescencia por la generación de CO₂ que se produce debido a la siguiente reacción:



La tabla [4.2](#) y la Figura [4.5](#) muestran los puntos del muestreo de las rocas calizas.

Tabla 4.2 Ubicación de las rocas calizas.

Etiqueta de la roca	Ubicación (UTM)	Localidad
RC1701	303134.00m E 2285983.00m N	Rincón de Centeno, Santa Cruz de Juventino Rosas.
DD1705	301891.00m E 2289890.96m N	Don Diego, Comonfort.
DD1706	302729.00m E 2290455.00m N	Don Diego, Comonfort.

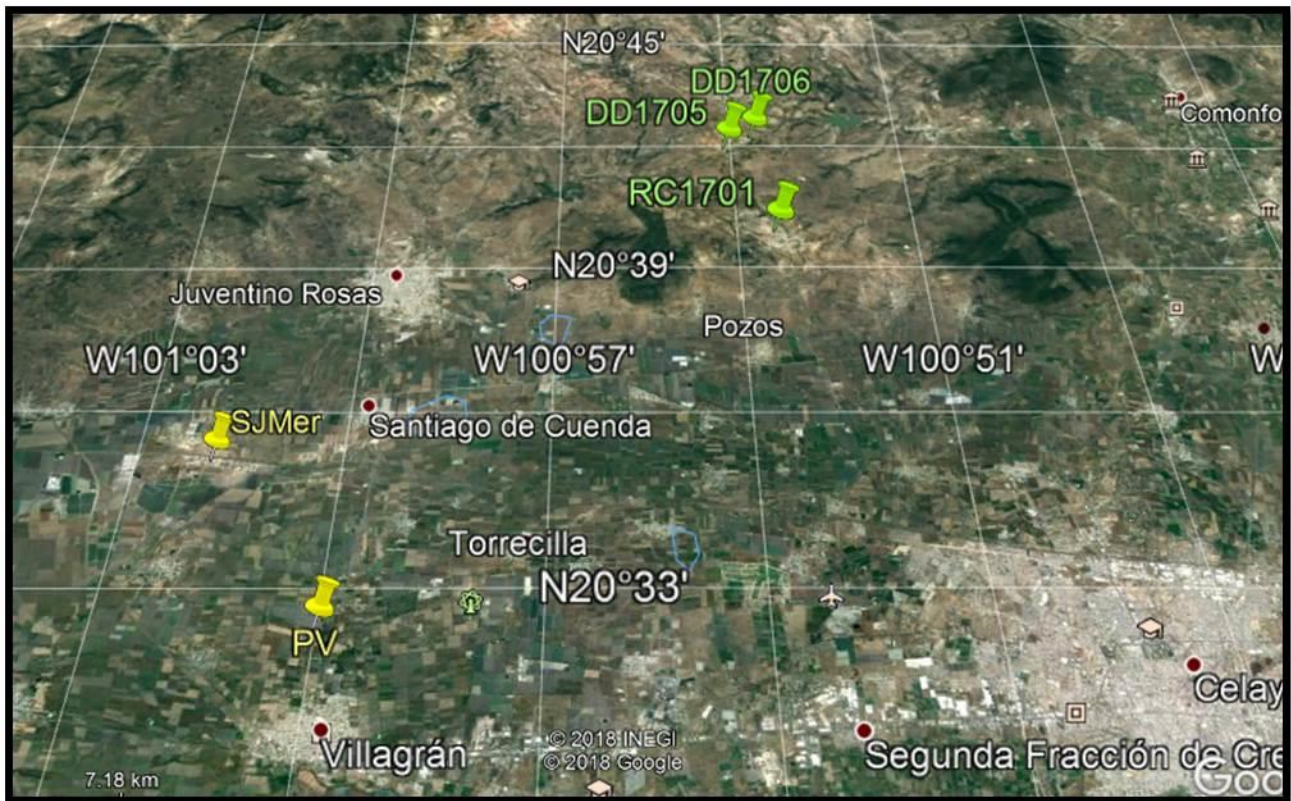


Figura 4.5. Ubicación de las rocas calizas muestreadas. La ubicación de las rocas calizas (etiqueta en color verde) es muy cercana a la de los pozos (etiqueta color amarillo). Fuente: Google Earth Pro 2018

Las siguientes imágenes muestran las distintas rocas recolectadas para su posterior tratamiento:

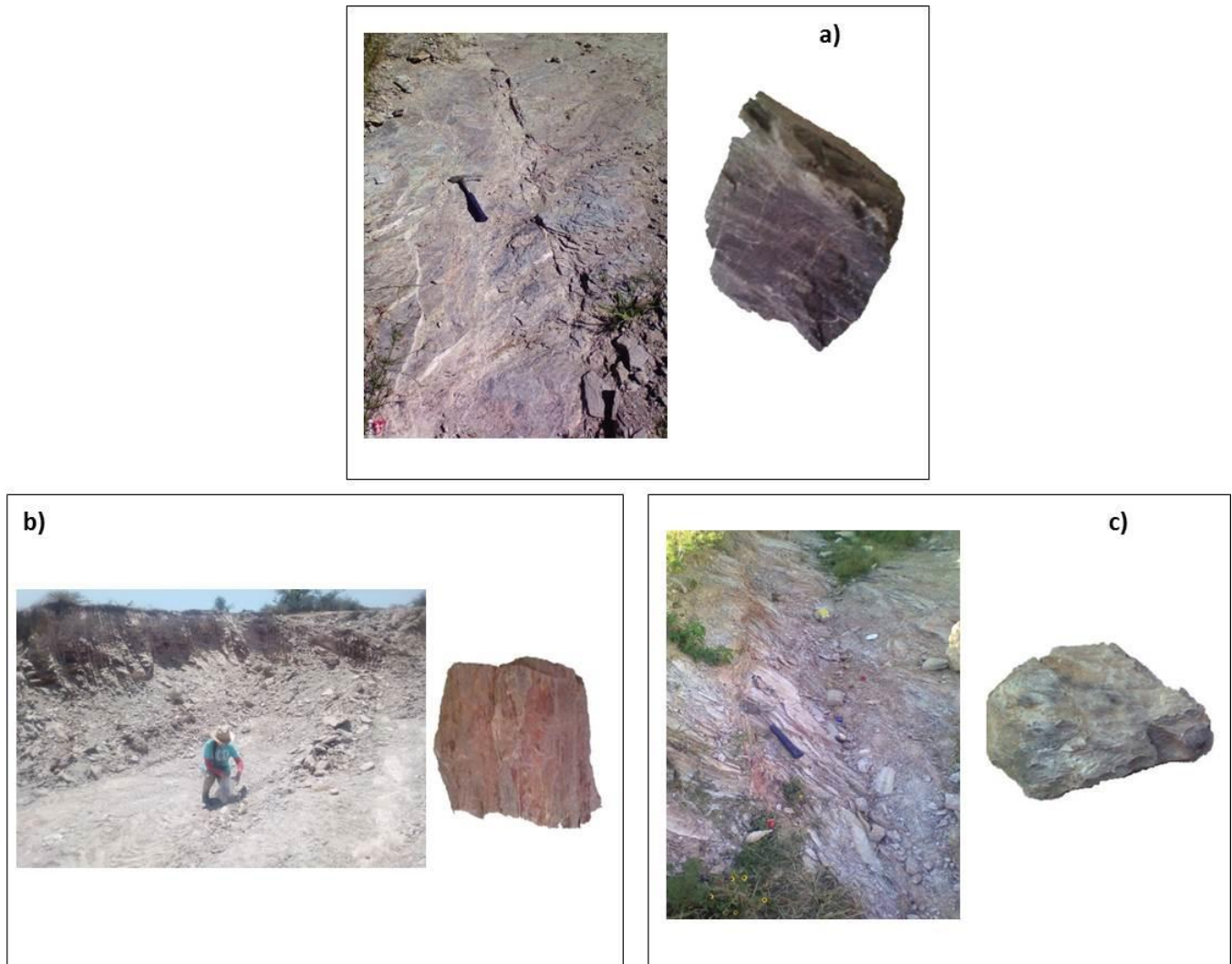


Figura 4.6. Afloramiento de las rocas calizas muestreadas: **a)** RC1701, **b)** DD1706, **c)** DD1705

Posterior al muestreo, cada roca pasó por los procesos de trituración, molienda y tamizado. El equipo de molienda fue proporcionado por el Laboratorio Universitario de Geoquímica Isotópica (LUGIS). El tamizado de las rocas se hizo con el interés de obtener un tamaño de grano de 0.5-1.41mm y un tamaño de grano inferior a 0.05mm. Estos tamaños se tomaron en cuenta debido a la recomendación dada por Micete (2005), en donde señala que el tamaño $<0.5\text{mm}$ es adecuado para los sistemas batch

y el intervalo 0.84-1.00mm es adecuado para las pruebas de agua en columnas, por lo que se decidió ampliar este rango para obtener posibles mejores resultados.

4.2.1 Caracterización química y mineralógica de las rocas

4.2.1.1. Difracción de Rayos X (DRX)

Para iniciar con el proceso de evaluación de las tres rocas calizas, se realizó una caracterización mineralógica por medio de la técnica de Difracción de Rayos X. Esta técnica es no destructiva y tiene como objetivo determinar los minerales presentes a través de su estructura cristalina.

Los análisis se realizaron en el Laboratorio de Difracción de Rayos X del Instituto de Geofísica, por medio de un difractómetro EMPYREAN equipado con filtro de Ni, tubo de cobre de foco fino y detector PIXcel3D. A continuación se describe la metodología que se siguió:

- Las rocas calizas (RC1701, DD1705 y DD1706) fueron llevadas al laboratorio en polvo.
- Las muestras en polvo se molturaron y homogeneizaron mediante un mortero de ágata.
- Se tamizaron a una malla menor a las 75 μ m.
- Se midieron las muestras utilizando un portamuestras de aluminio (fracciones no orientadas).
- La medición se realizó en el intervalo angular 2θ de 5° a 70° en escaneo por pasos con un “step scan” de 0.003° (2 Theta) y un tiempo de integración de 40s por paso.
- El difractograma que se obtuvo correspondió a la mineralogía de roca total.

4.2.1.2 Fluorescencia de Rayos X (FRX)

La preparación y el análisis de las muestras con la técnica de Fluorescencia de Rayos X se determinaron en el Laboratorio Nacional de Geoquímica y Mineralogía (LANGEM) del Instituto de Geología, UNAM.

La espectrometría de FRX se basa en la emisión de rayos X característica, con energías típicas en el intervalo de 1 a 60 KeV (Cornejo y Acarapi, 2009; Labastida, 2014), y se aplica para la identificación y cuantificación elemental en distintos tipos de materiales, como muestras de rocas, minerales, sedimentos y suelos.

Se realizaron dos tipos de análisis en el Laboratorio de Fluorescencia de Rayos X (LFRX). El primero consistió en la determinación cuantitativa de elementos mayores que tuvo las siguientes especificaciones:

- Las muestras se entregaron en polvo con sentido del tacto al talco.
- Método de preparación: Fusión con 50% $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$ - 50% LiBO_2
- Otras determinaciones: Pérdida por calcinación (P x C) a 950°C
- Los resultados de los elementos mayores fueron proporcionados como óxidos.

El segundo análisis consistió en la determinación cuantitativa de elementos traza que tuvo la siguiente especificación:

- Las muestras se entregaron en polvo con sentido del tacto al talco.
- Método de preparación: Prensado con Cera-C.

Para cada análisis el equipo utilizado fue el espectrómetro RIGAKU ZSX Primus II, que es un espectrómetro de tubo por encima de FRX de dispersión por longitud de onda.

4.2.1.3 Microscopía óptica

Durante el muestreo de la roca DD1706 se describió físicamente como una roca con probable bajo grado de metamorfismo, para corroborar esta descripción se hicieron láminas delgadas para la roca que tuvo mejores condiciones de conservación, RC1701 y para la roca alterada, DD1706 ([Figura 4.7](#)).

Las láminas delgadas se analizaron en el Laboratorio de microscopía del Instituto de Geología a través de un microscopio óptico, el cual mediante la observación tiene la finalidad de analizar cristales y distinguir su forma y color, y de esta manera poder determinar los minerales presentes en la roca y su posible diagénesis. La microscopía óptica es la técnica de caracterización más simple ya que consiste sólo en la observación. Se utilizó un microscopio con una cámara digital adaptada y se tomaron imágenes con una resolución 4x/0.013P.

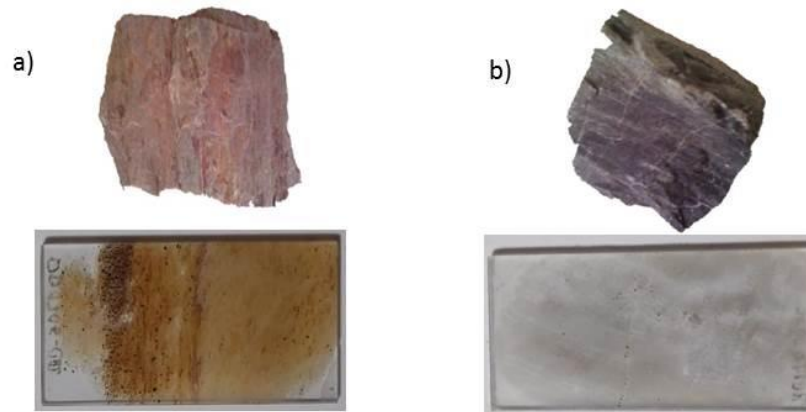


Figura 4.7. Láminas delgadas de las rocas: a) DD1706, b) RC1701.

4.2.1.4 Determinación del área específica

La superficie específica de una roca se puede medir mediante la técnica de adsorción utilizando la isoterma BET. Esta posee la ventaja de que permite medir la superficie de las estructuras finas y la textura interior de las rocas.

Se realizó la determinación de la superficie específica y distribución de tamaño de poros para dos tamaños de grano (0.5-1.41 y <0.05mm) de la roca RC1701 y un tamaño de grano (<0.05mm) para las rocas DD1706 y DD1705 con la finalidad de conocer su potencial de adsorción. El método que se utilizó fue el siguiente:

- Las muestras se entregaron en los respectivos tamaños de grano.
- El área específica fue calculada por el método BET en el equipo Autosorb-1 de la marca Quantachrome.
- Antes de la adsorción de nitrógeno, las muestras fueron colocadas en una celda Quantachrome de 9 mm.
- Las muestras fueron desgasificadas a temperatura ambiente por 24 h para remover impurezas y agua adsorbida.
- Las isotermas de adsorción de nitrógeno fueron programadas para coleccionar 44 puntos de datos, de los cuales los primeros 11 fueron usados para calcular la superficie específica.

4.2.1.5 Prueba de remoción de arsénico y fluoruro de las rocas

Para iniciar con las pruebas de remoción de As y F⁻ es importante conocer la concentración tanto de As como de F⁻ que puede liberar la roca al estar en contacto con el agua por un tiempo prolongado. Las pruebas se basaron en la siguiente metodología:

- Se utilizó el tamaño de grano menor (<0.05mm) de las rocas RC1701, DD1705 y DD1706.
- Se agregaron 100mL de agua desionizada en 20g de cada roca (relación 1:5) en matraces Erlenmeyer de 250mL por duplicado.
- La prueba se realizó en un agitador orbital a temperatura ambiente durante 72h.
- Después de la agitación, las soluciones finales pasaron por centrifugación y se filtraron a través de filtros de membranas 0.45μm marca Millipore.
- Se leyeron el pH y la CE.
- Al final se midieron las concentraciones de As y F⁻.

4.2.1.6 Arsénico total en las rocas

Debido a que la técnica de FRX no determina As, se analizó la concentración total estimada de As en las muestras de roca por medio de digestión ácida. El As total se midió en las rocas antes y después de usarse en las pruebas batch (se utilizaron muestras con las que se obtuvieron remociones altas del As). El objetivo de conocer las concentraciones finales de As en las rocas es hacer una comparación entre ellas y determinar la disposición de los residuos. Cabe señalar que este análisis no se realizó para el F⁻ ya que no se contó con una técnica en el laboratorio.



Figura 4.8. Digestor CEM MARSXpress.

La digestión ácida se llevó cabo en el Laboratorio de Química Analítica del Instituto de Geofísica, mediante un horno de microondas CEM MAR SXpress ([Figura 4.8](#)). El procedimiento fue el siguiente:

- ✚ Las muestras analizadas fueron las rocas RC1701, DD1705 y DD1706, tres muestras de residuos (con la mayor cantidad de As retenido), el material de estándar de referencia (NIST 2709) y un blanco.
- ✚ Pesar 1g de cada muestra en una balanza analítica, y colocarlas en viales.
- ✚ Añadir 5mL de H₂O₂ y dejar reaccionar por un día.
- ✚ Añadir 20 mL de agua regia normal (3HCl:HNO₃) a todos los viales.
- ✚ Digestión en horno de microondas a 180°C por 20 minutos.
- ✚ Filtrar por medio de papel filtro Whatman 4 y aforar a 50mL con agua desionizada.
- ✚ Medición del As por medio de espectrómetro de absorción atómica Perkin Elmer AAnalyst 200.

4.3 Pruebas de remoción

Para determinar si las rocas calizas RC1701, DD1705 y DD1706 son eficientes en disminuir As y F⁻ en el agua extraída de los pozos, es indispensable realizar pruebas de remoción con soluciones de As y F⁻ únicamente. En estas pruebas se consideraron las rocas calizas debido a la importancia que tienen en la retención de aniones como arseniatos y fluoruro.

Debido a que es la primera evaluación de las rocas calizas de la Formación Esperanza, las pruebas de remoción se llevaron a cabo por duplicado y en tres etapas:

4.3.1 Pruebas de remoción del fluoruro

La primera etapa consistió en hacer una evaluación de cada roca con una solución cuyo único anión es el anión F⁻. Esto con la finalidad de conocer la eficiencia de remoción de F⁻ que puede tener la roca sin otros aniones en competición. La metodología fue la siguiente:

- ❖ Se utilizaron soluciones que tuvieran concentraciones de F⁻ similares a la de los dos pozos.
- ❖ En matraces aforados de 1L, se prepararon dos soluciones utilizando fluoruro de sodio (NaF) y agua desionizada.
- ❖ La primera solución se preparó pesando en una balanza analítica 0.0161g de NaF, con la finalidad de tener la concentración del pozo Praderas de la Venta de F⁻ =7.2mg/L.

- ❖ La segunda solución se preparó con 0.0062g de NaF, con la finalidad de tener la concentración del pozo San José de Merino de $F^- = 2.8\text{mg/L}$.
- ❖ Se midieron el pH y la conductividad eléctrica inicial de cada solución.
- ❖ En matraces de 250 mL se pesaron 20g de cada roca (RC1701, DD1705 y DD1706) con tamaño de grano $<0.05\text{mm}$ y $0.5-1.41\text{mm}$.
- ❖ A cada matraz se agregaron 100mL de solución para tener una relación roca-agua de 1:5.
- ❖ En agitadores orbitales a 170 rpm, los matraces contaron con tiempos de agitación de 1, 5, 24, 48 y 72 h. En cada tiempo, no se reutilizó el mismo sólido ni la misma fase acuosa, se fue cambiando.
- ❖ La fase acuosa a analizar se obtuvo por medio de centrifugación y filtración a través de membranas marca Millipore de $0.45\mu\text{m}$.
- ❖ Las membranas fueron secadas y guardadas para análisis posteriores.
- ❖ Finalmente se midieron el pH, CE y la concentración de F^- .
- ❖ Se construyeron los histogramas del porcentaje de remoción y los diagramas de pseudo equilibrio.

4.3.2 Pruebas de remoción del arsénico

La segunda etapa consistió en hacer la evaluación de cada roca con una solución cuyo único anión es el anión arseniato ($[AsO_4]^{3-}$), con la finalidad de conocer la eficiencia de remoción de As que puede tener la roca sin la interferencia de otros aniones en competición. Se utilizó el arseniato debido a los resultados del análisis del agua subterránea, cuyo estado de oxidación del As en los pozos fue +5. La metodología que se llevó a cabo fue la siguiente:

- ❖ Se utilizaron soluciones que tuvieran concentraciones de As similares a la de los dos pozos.
- ❖ En matraces aforados de 1L, se prepararon dos soluciones utilizando el reactivo arseniato de sodio heptahidratado ($Na_2HAsO_4 \cdot 7H_2O$) y agua desionizada.
- ❖ La primera solución se preparó pesando en una balanza analítica 0.0316g de $Na_2HAsO_4 \cdot 7H_2O$, con la finalidad de tener la concentración del pozo Praderas de la Venta de $As = 0.073\text{mg/L}$.
- ❖ La segunda solución se preparó con 0.0162g de $Na_2HAsO_4 \cdot 7H_2O$, con la finalidad de tener la concentración del pozo San José de Merino de $As = 0.039\text{mg/L}$.

- ❖ Se midieron el pH y la conductividad eléctrica inicial de cada solución.
- ❖ En matraces de 250 mL se pesaron 20g de cada roca (RC1701, DD1705 y DD1706) con tamaño de grano <0.05mm y 0.5-1.41mm.
- ❖ A cada matraz se agregaron 100mL de solución para tener una relación roca-agua de 1:5
- ❖ En agitadores orbitales, los matraces contaron con tiempos de agitación de 1, 5, 24, 48 y 72 h.
- ❖ La fase acuosa a analizar se obtuvo por medio de centrifugación y filtración a través de membranas marca Millipore de 0.45µm.
- ❖ Las membranas fueron secadas y guardadas para análisis posteriores.
- ❖ Finalmente se midieron el pH, CE y la concentración de As ([Ver Apéndice C](#)).
- ❖ Se construyeron los histogramas del porcentaje de remoción y los diagramas de pseudo equilibrio.

4.3.3 Pruebas de remoción del arsénico y fluoruro con el agua subterránea

En la tercera etapa se evaluó la eficiencia de remoción de las rocas utilizando el agua recolectada de los pozos Praderas de la Venta (PV) y San José de Merino (SJMer).

La importancia de realizar los experimentos con agua proveniente de los pozos es que proporcionaría información sobre los procesos que pueden suceder al participar toda la química presente en el agua, y por supuesto, saber si las pruebas piloto de laboratorio se pueden escalar a un nivel casero.

La metodología llevada a cabo fue la siguiente:

- ❖ Determinación de parámetros fisicoquímicos visto en la sección 4.1.1.
- ❖ Se utilizó el agua recolectada de los pozos PV y SJMer.
- ❖ En matraces de 250 mL se pesaron 20g de cada roca (RC1701, DD1705 y DD1706) con tamaño de grano <0.05mm y 0.5-1.41mm.
- ❖ A cada matraz se agregaron 100mL de agua para tener una relación roca-agua de 1:5
- ❖ En agitadores orbitales, los matraces contaron con tiempos de agitación de 1, 5, 24, 48 y 72 h.
- ❖ La fase acuosa a analizar se obtuvo por medio de centrifugación y filtración a través de membranas marca Millipore de 0.45µm.
- ❖ Las membranas fueron secadas y guardadas para análisis posteriores.
- ❖ Finalmente, para cada muestra se midieron el pH, CE y las concentraciones de As y F⁻.

- ❖ Se construyeron los histogramas del porcentaje de remoción y los diagramas de pseudo equilibrio.

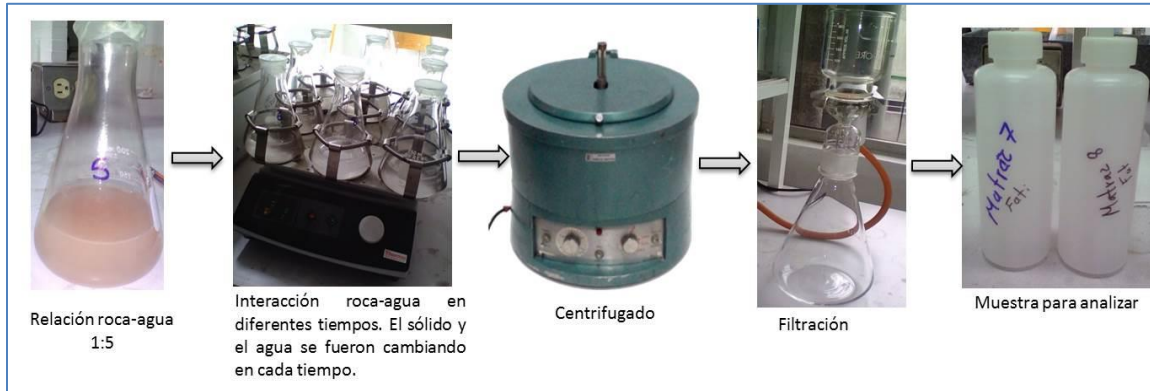


Figura 4.9. Procedimiento general de las pruebas de remoción.

La eficiencia de remoción (%) de los contaminantes se calculó de acuerdo con la siguiente ecuación:

$$\% = \frac{c_0 - c_f}{c_0} 100 \quad (4.2)$$

Donde:

c_0 = concentración inicial

c_f = concentración final

4.4 Estudio de los procesos geoquímicos

Aunque se sabe que las fases minerales estables requieren de cierto tiempo y condiciones para cristalizar, en este trabajo se determinaron las posibles fases minerales que se pueden formar con las condiciones experimentales, a través del cálculo de los índices de saturación (IS) por medio del programa Visual MINTEQ ver. 3.1, que estima la actividad iónica por medio de los coeficientes de actividad con el método de Davies. Por medio de este modelo se podrá inferir si algún mineral está precipitándose o se encuentra en disolución durante el proceso de remoción. El cálculo se realizó para las tres pruebas de remoción (F^- , As, As y F^-). Para las pruebas de As y F^- se consideraron las concentraciones de los iones presentes en cada pozo, y para todos los cálculos se consideraron pH y Ca

final de las muestras que obtuvieron una mayor remoción de As y F⁻, y por último, se tomaron en cuenta las concentraciones de As y F⁻ que aporta al agua la roca RC1701 (con la que se obtuvieron los resultados más representativos). Por su parte, para las tres pruebas de remoción se realizaron los diagramas de Eh-pH y se agregaron los elementos que aporta la roca con la finalidad de inferir si en el pH medido se propiciaría la formación de un precipitado o si se encuentra en disolución. Los diagramas de Eh-pH se realizaron en el programa HSC Chemistry 9.0.

Las muestras de roca que presentaron un porcentaje de remoción mayor fueron analizadas por medio de microscopía electrónica de barrido por espectroscopia de energía dispersa (MEB-EDS). La cual arroja resultados semi-cuantitativos de los elementos más abundantes presentes en una muestra, aunque también se realizó el mapeo de distribución del elemento As. El análisis se llevó a cabo en el Laboratorio Universitario Petrográfico (LUP) que cuenta con una microsonda electrónica JEOL modelo JXA-8900R. La preparación de la muestra consistió en colocar una cinta adhesiva sobre un soporte de vidrio y sobre ésta se adhirió el precipitado fino (<0.05mm), posteriormente fue cubierto con grafito para obtener una superficie conductora. Al finalizar la preparación, la muestra fue colocada en una porta-muestra de aluminio, el cual fue introducido al equipo para su posterior medición.

4.5 Análisis estadístico

El manejo estadístico de los datos generados durante los experimentos se llevó a cabo a través de pruebas de correlaciones bivariadas, dentro del programa IBM SPSS. Las correlaciones bivariadas miden como están relacionadas dos variables, en este caso, se emplearon para comprobar la relación que hay entre el porcentaje de remoción y las variables utilizadas: tiempo de agitación, porcentaje de calcita en la roca, el tamaño de grano y las concentraciones iniciales de As y F⁻.

5. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

5.1 Caracterización fisicoquímica del agua

La tabla [5.1](#) muestra la caracterización fisicoquímica realizada *in situ* del agua de los dos pozos con altas concentraciones de As y F⁻ dentro de la zona de estudio. La tabla [5.2](#) muestra la caracterización fisicoquímica del agua de los pozos obtenida en el laboratorio, los elementos marcados con color amarillo son los iones de interés ya que se encuentran por encima de la NOM-127-SSA1-1994- (modificada 2000). En general, las temperaturas de los dos pozos muestreados fueron de 39.52 y 45.69°C para PV y SJMer, respectivamente. Estas temperaturas son características de un sistema geotérmico de baja temperatura. Por su parte, los valores medidos de pH corresponden a los valores característicos del agua subterránea, aunque dentro del rango del pH se podría hablar de un agua alcalina. La caracterización realizada *in situ* y la realizada en el laboratorio son consistentes. El análisis llevado a cabo en el laboratorio obtuvo una concentración alta de iones de HCO₃⁻ y Na⁺ en el agua, el diagrama de Piper ([Figura 5.1](#)) deduce que el tipo de agua de ambos pozos es bicarbonatada-sódica.

Tabla 5.1 Caracterización *in situ* del agua de los pozos.

Pozo	ORP (mV)	pH	CE (μS/cm)	T (°C)	OD (%)	STD (ppm)	ALK (mg/L CaCO ₃)	R (μΩ*cm)	Turbidez (FNU)	Salinidad (PSU)	Presión (PSI)
Praderas de la Venta (PV)	-62.30	8.19	862	39.52	44.00	336	228	0.0015	0.6	0.32	12.07
San José de Merino (SJMer)	-99.20	7.74	491	45.69	34.30	244	267	0.0020	0.5	0.23	12.007

ORP=Potencial REDOX, CE=Conductividad eléctrica, OD=Oxígeno disuelto, STD=Sólido totales disueltos, ALK= Alcalinidad, R=Resistividad, FNU=Unidad de Turbidez nefelométrica, PSU=Unidades prácticas de salinidad, PSI=Libras por pulgada cuadrada.

Tabla 5.2 Caracterización fisicoquímica en laboratorio (las concentraciones están dadas en mg/L).

Pozo	pH	CE ($\mu\text{S}/\text{cm}$)	Cl^-	SO_4^{2-}	HCO_3^-	CO_3^{2-}	Na^+	Mg^{2+}	Ca^{2+}	K^+	SiO_2	Li^+	B	As	F ⁻	Balance iónico (%)
PV	8.18	621	30.9	27.08	247.57	25.73	129.8	1.38	4.57	9.99	136.32	0.12	1.62	0.073	7.2	2.4
SJMer	7.76	473	10.6	19.96	254.71	9.8	94.5	5.52	10.55	9.92	74.15	0.08	0.35	0.039	2.8	4.1

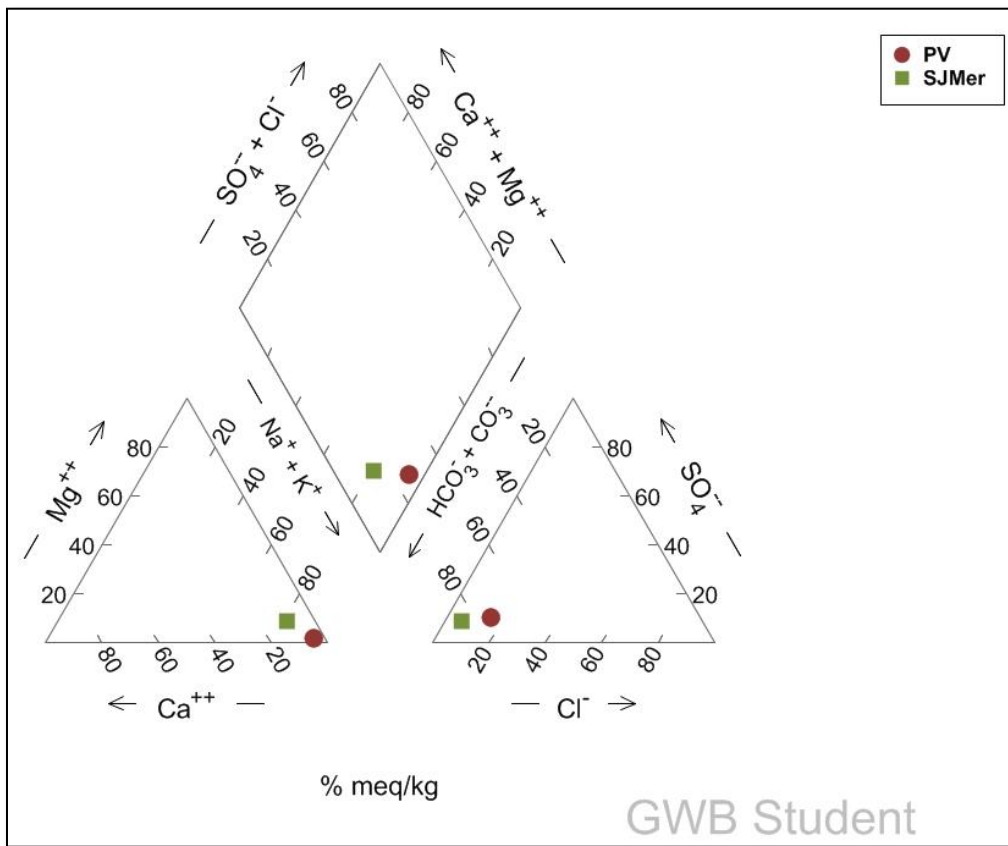


Figura 5.1. Diagrama de Piper de los pozos PV y SJMer.

Con las concentraciones iónicas determinadas, se calculó la fuerza iónica (I) utilizando del programa Geochemist's Workbench. El pozo PV tiene una $I=0.0065\text{M}$ y el pozo SJMer cuenta con una $I=0.0057\text{M}$. Con los valores obtenidos de ORP en campo utilizando el multiparámetro HANNA modelo HI9829, se calculó el valor de Eh ([Ver apéndice A](#)). Los valores de Eh en los pozos fueron los siguientes:

Tabla 5.3. Valores calculados de Eh para los pozos PV y SJMer

Pozo	Eh (mV)
PV	128.7
SJMer	88.8

Con los datos de Eh y pH, y con la ayuda del programa Geochemist's Workbench, se construyeron los diagramas Eh-pH para los dos pozos. Los diagramas arrojaron que en ambos pozos la especie dominante del As (Figura 5.2 y 5.3) es el arseniato de hidrógeno (HAsO_4^{2-}), con número de oxidación +5. Por otro lado, con las muestras recolectadas de los pozos por medio de cartuchos selectivos, se midió la concentración del arsenito en el laboratorio. Los resultados que se muestran en la tabla 5.4 comprueban que hay un predominio del arseniato en el agua de los pozos. Los diagramas de la especie dominante del F en ambos pozos se muestran en las Figuras 5.4 y 5.5.

Los resultados tanto para PV como para SJMer indican que el agua subterránea de los pozos presenta condiciones oxidantes.

Tabla 5.4. Concentración de arsenito comparado con el As total presente en los pozos.

Pozo	As ³⁺ (mg/L)	As total (mg/L)
PV	0.0017	0.073
SJMer	0.0002	0.039

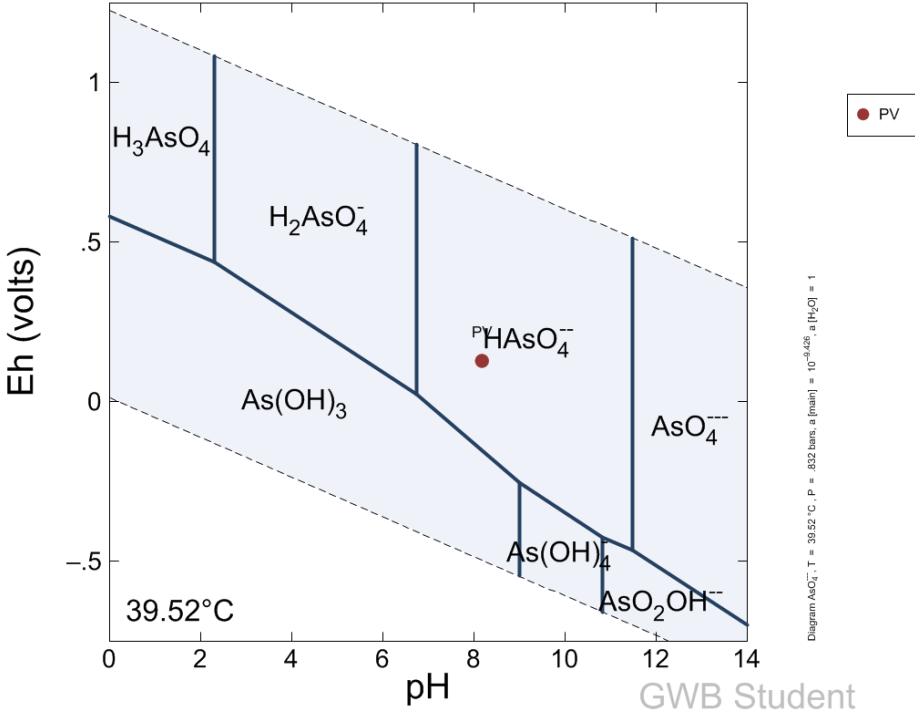


Figura 5.2. Diagrama Eh-pH de las especies acuosas del As a 39.52 °C para el pozo PV.

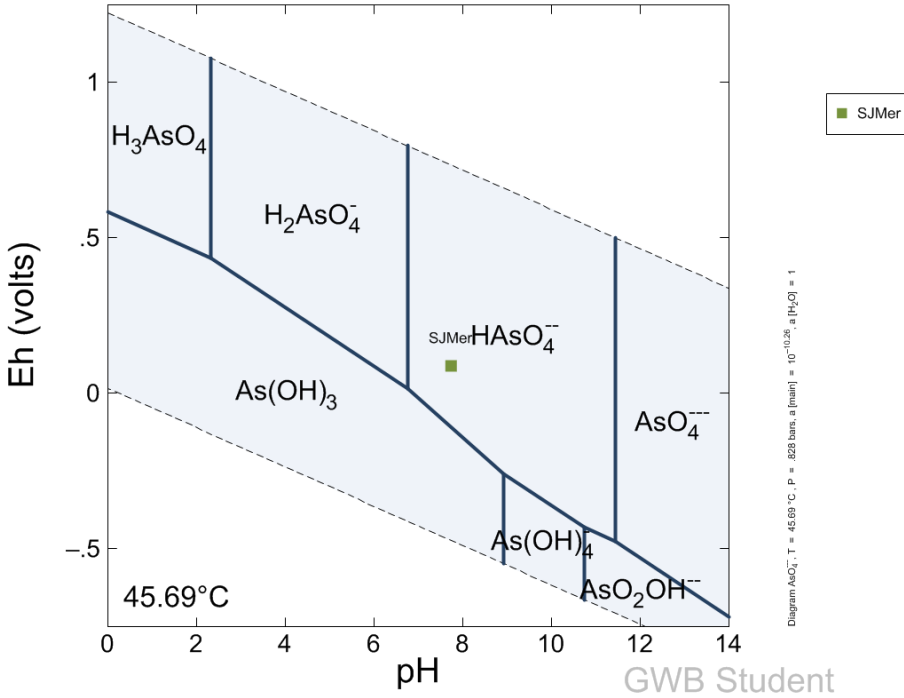


Figura 5.3. Diagramas Eh-pH de las especies acuosas del As a 45.69°C para el pozo SJMer.

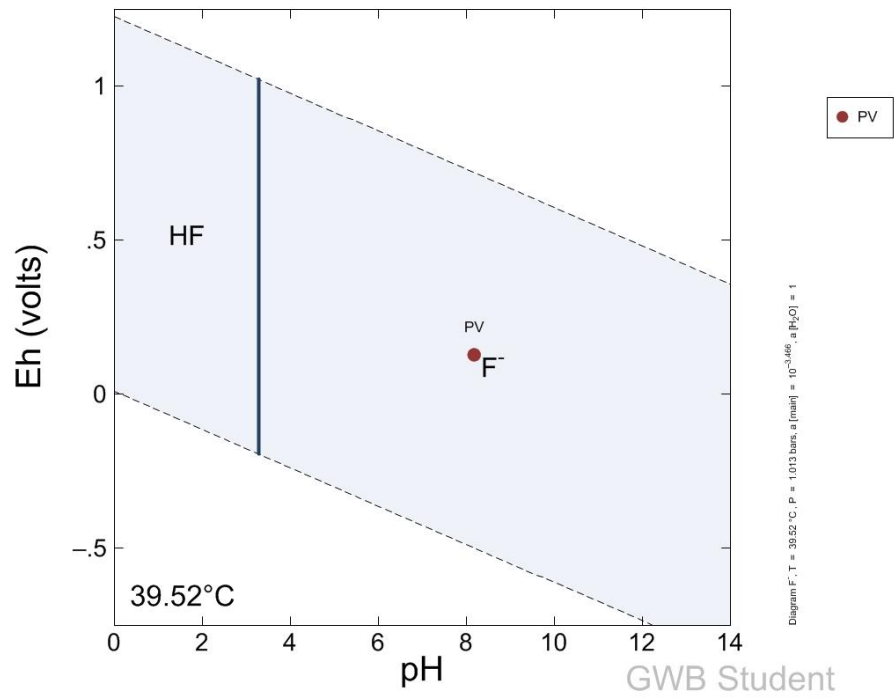


Figura 5.4. Diagramas Eh-pH de las especies acuosas del F a 39.52°C para el pozo PV.

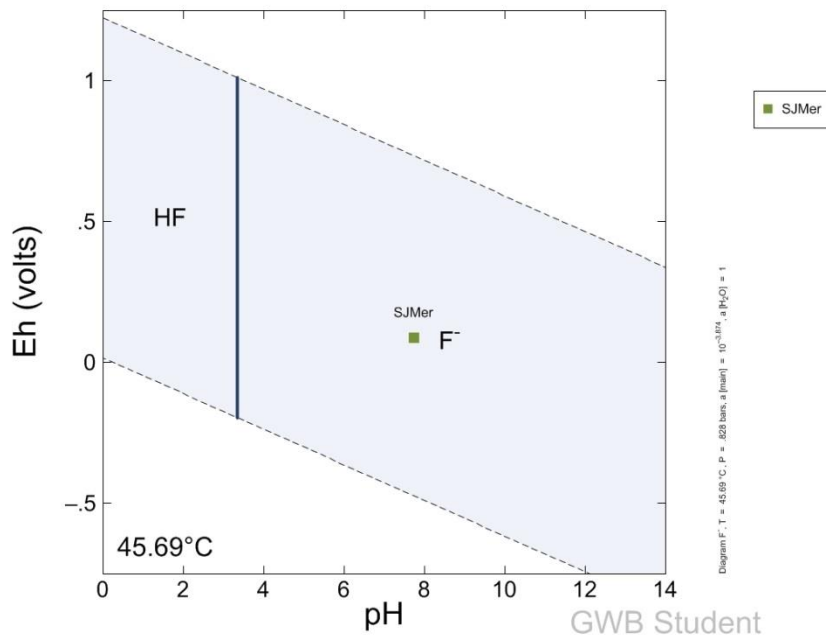


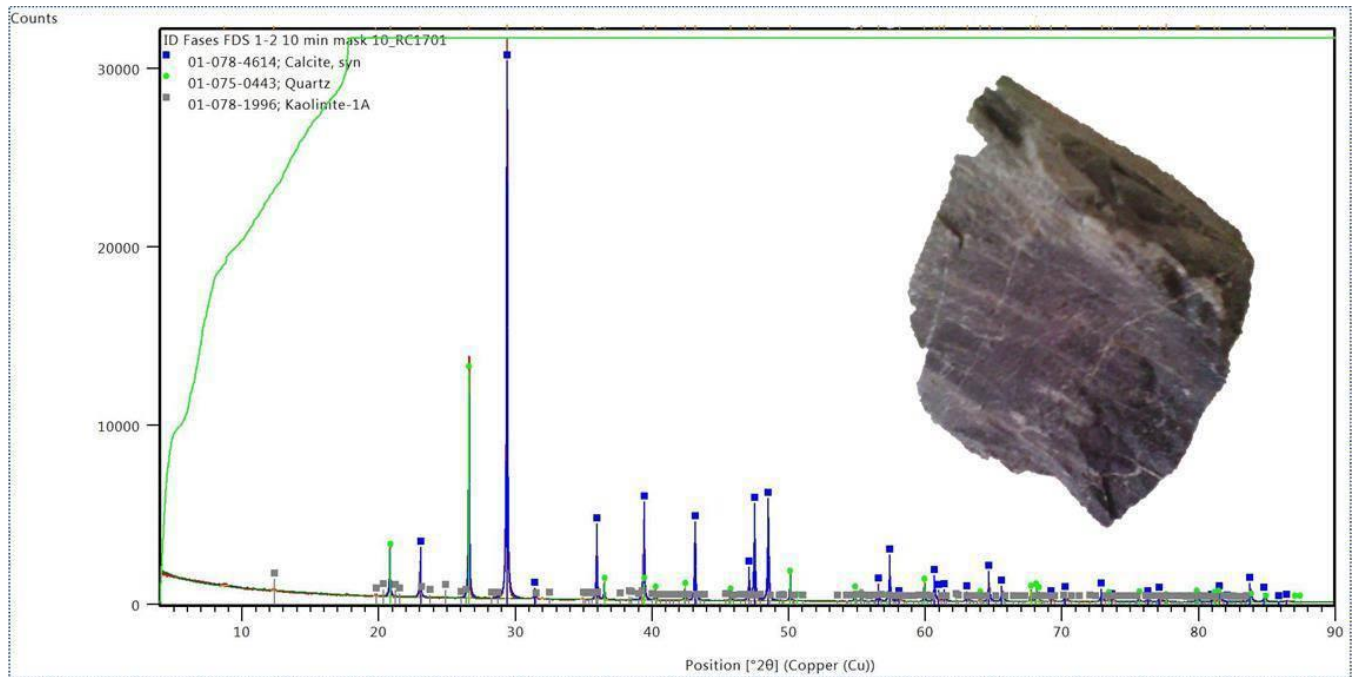
Figura 5.5. Diagramas Eh-pH de las especies acuosas del F a 45.69°C para el pozo SJMer.

5.2 Caracterización química y mineralógica de las rocas

5.2.1 Difracción de rayos X (DRX) y Microscopía óptica

La caracterización mineralógica por DRX y por microscopía óptica para las rocas se muestra en las Figuras 5.6., 5.7., y 5.8.

a)



b)

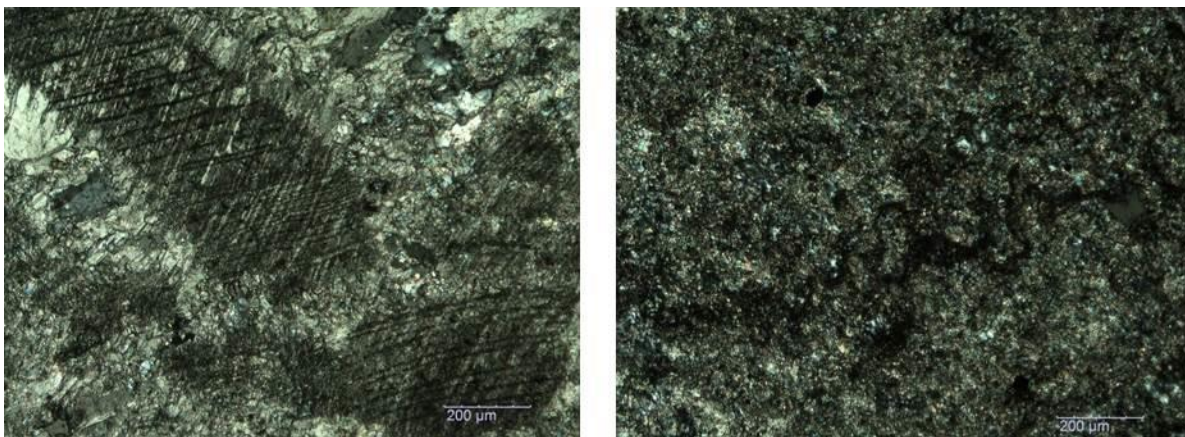
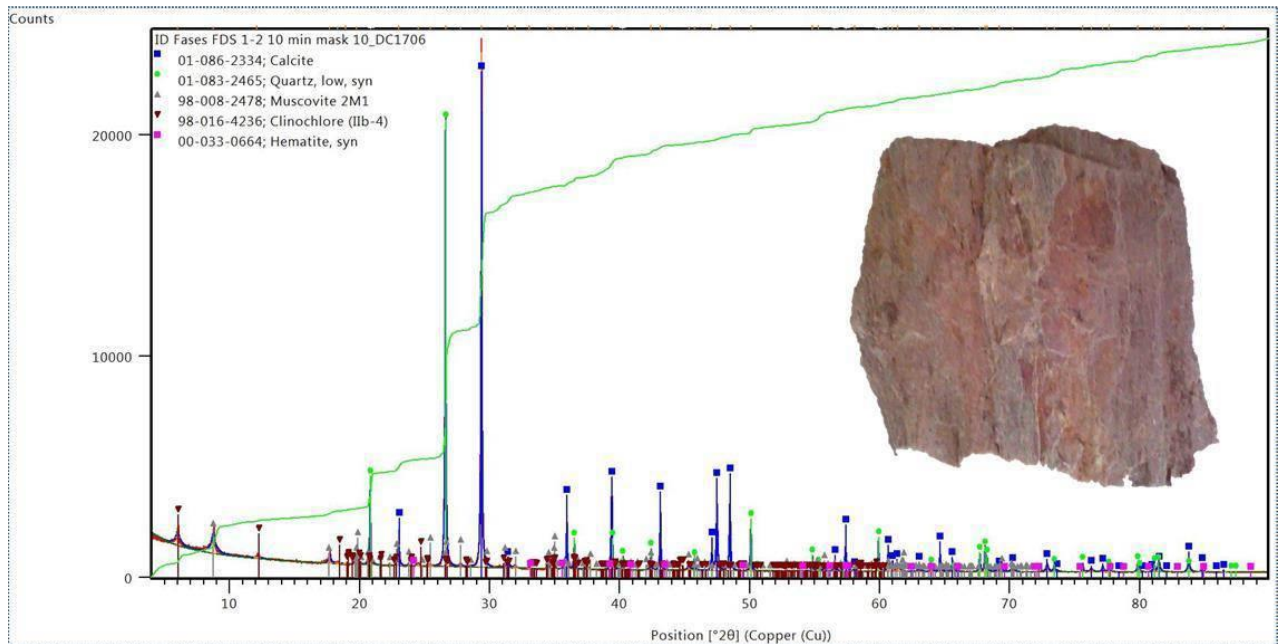


Figura 5.6 Caracterización de la roca RC1701: a) Difractograma, b) Imágenes obtenidas por microscopía óptica.

Las fases identificadas en el difractograma de la roca RC1701 fueron: 66% CaCO_3 , 29% SiO_2 , 5% trazas de filosilicatos, probablemente de tipo esmectita o clorita. La proporción de CaCO_3 define a la roca como una roca caliza, que a su vez presenta minerales en menor proporción como cuarzo y arcillas. Al tener estos minerales, la roca cambia de aspecto a un color más oscuro (gris) y cuenta con cierto grado de intemperización, presenta vetilleo de calcita cristalizada. A pesar de este factor, se puede decir que es la roca mejor preservada. En las imágenes tomadas por microscopía óptica se observa definido el crucero característico de la calcita y agregados policristalinos de calcita y cuarzo, además de granos detríticos de cuarzo.

a)



b)

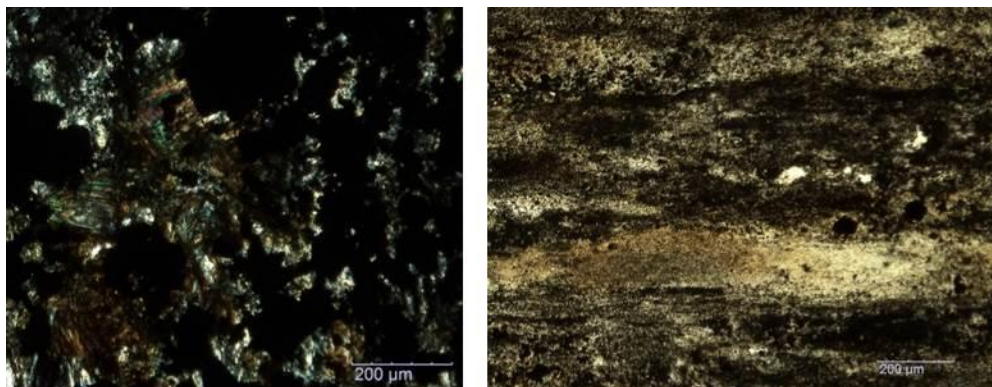


Figura 5.7 Caracterización de la roca DD1706: a) Difractograma, b) Imágenes obtenidas por microscopía óptica.

Las fases identificadas en el difractograma de la roca DD1706 fueron: 38% CaCO_3 , 36% SiO_2 , 16% micas probablemente moscovita, 8% filosilicatos probablemente de tipo clorita, 2% hematita (Fe_2O_3). La proporción de CaCO_3 define a la roca como una roca caliza, que a su vez presenta minerales en menor proporción como cuarzo y arcillas. Los minerales naturales de arcilla no son adecuados en la eliminación de aniones, al menos que estén asociados con recubrimientos de (hidr)óxido de metal, particularmente (hidr)óxidos de Fe (Zhuang y Yu, 2002). La presencia de hematita indica que ha comenzado el proceso de oxidación en la roca debido a la intemperización, además de que este mineral puede tener un origen hidrotermal en la roca. Este óxido férrico puede contribuir de manera efectiva en la remoción de As y F^- , ya que en estudios anteriores se ha demostrado la afinidad de los óxidos de Fe para adsorber As debido a su alta superficie específica y a su alta carga superficial que puede variar en función del pH (carga positiva en valores bajos de pH y negativa en valores altos de pH) (Sparks, 2005). Por su parte, las imágenes obtenidas por microscopía óptica muestran la presencia de micas (5.7b izquierda) y de foliación (5.7b derecha) lo que sugiere un bajo grado de metamorfismo. Este proceso afecta la cantidad de CaCO_3 encontrado en la roca. De las tres rocas, la roca DD1706 es la roca más alterada debido a los minerales presentes y a su textura laminar.

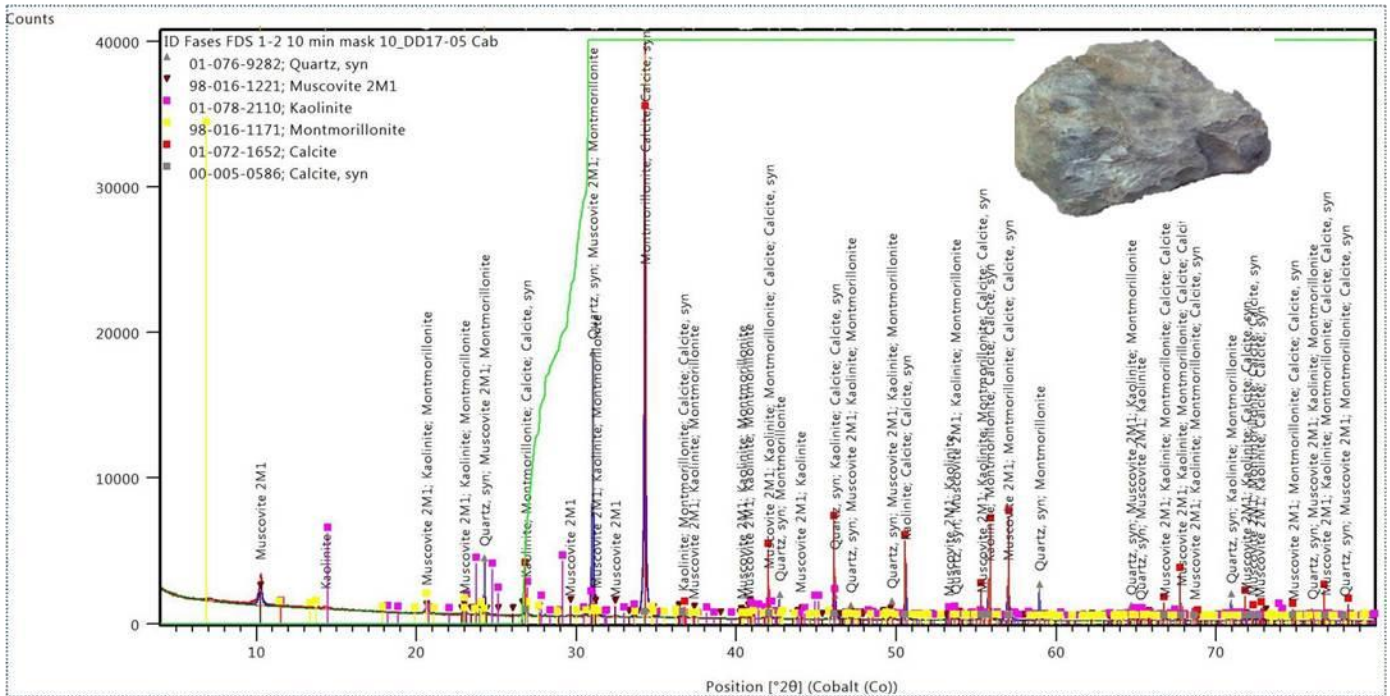


Figura 5.8. Difractograma de la roca DD1705

Las fases identificadas en el difractograma de la roca DD1705 fueron: 58% CaCO₃, 26% SiO₂, filosilicatos probablemente: 8% micas, 4% caolinita y 4% esmectita y/o clorita. Los minerales presentes sugieren que la roca cuenta con alteración y bajo grado de metamorfismo.

Aunque la cantidad de moscovita es baja, ésta podría liberar concentraciones de F⁻ al medio; o bien, contribuir con la eliminación del F⁻ ya que este puede reemplazar al OH⁻ dentro de su estructura cuando hay valores de pH >6.5 (Singh *et al.*, 2011; Labastida *et al.*, 2017).

5.2.2 Fluorescencia de Rayos X (FRX)

Los resultados del análisis químico cuantitativo por Fluorescencia de Rayos X se presentan en la tabla [5.5](#) y [5.7](#)

Tabla 5.5. Resultados de FRX de elementos mayores para las rocas calizas.

Identificación	DD1705	DD1706	RC1701
%			
SiO ₂	22.009	35.392	16.147
TiO ₂	0.174	0.208	0.094
Al ₂ O ₃	4.269	4.693	1.751
Fe ₂ O _{3t}	1.779	2.515	0.882
MnO	0.072	0.133	0.05
MgO	0.728	0.793	0.449
CaO	38.502	30.192	44.721
Na ₂ O	0.051	0.043	0.044
K ₂ O	1.15	0.918	0.263
P ₂ O ₅	0.105	0.158	0.078
P x C	31.18	25	35.48
Suma	100.019	100.045	99.959

El análisis por FRX corrobora la presencia de mayor proporción de Ca y Si en las muestras de rocas.

Se calculó el porcentaje de CaCO₃ presente en la roca de acuerdo con el cociente de los pesos moleculares del CaCO₃ y CaO multiplicado por el % reportado de CaO ([Tabla 5.6](#)); esto considerando que el Ca se asocia totalmente a con los carbonatos.

Tabla 5.6. Determinación de CaCO₃ a partir de los resultados de FRX

%	DD1705	DD1706	RC1701
CaCO ₃	68.73	53.9	79.83

Al igual que los resultados de DRX, la roca RC1701 es la roca con mayor cantidad de calcita y menor concentración de Si, seguida por la roca DD1705. La roca DD1706 es la roca que posee menor cantidad de calcita y mayor cantidad de Si. Debido a los resultados anteriores, se espera que la roca con mayor capacidad de remoción sea la roca RC1701. Por su parte, aunque las rocas DD1705 y DD1706 contengan la menor cantidad de calcita se espera que con éstas se obtengan resultados favorables en la remoción del As y F⁻, debido a la presencia de otros minerales como la hematita y la moscovita.

Tabla 5.7. Resultados de FRX de elementos traza para las rocas calizas.

Identificación	DD1705	DD1706	RC1701
µg/g			
Rb	30	29	10
Sr	264	195	430
Ba	438	373	200
Y	23	28	14
Zr	30	36	14
Nb	5	5	2
V	68	115	34
Cr	52	69	62
Co	9	13	4
Ni	24	41	16
Cu	27	35	27
Zn	45	159	37
Th	4	4	<2
Pb	7	7	6

Los elementos traza pueden utilizarse para identificar procesos geoquímicos particulares y establecer un origen sedimentario (Ángeles, 2006). Los elementos con mayor abundancia en las rocas son Ba y Sr. Las concentraciones de As y F⁻ no se identificaron con FRX debido a que esta técnica no es la adecuada para detectar los elementos de interés.

5.2.3 Área específica

Los resultados arrojados por las isothermas BET en la determinación de la superficie específica y distribución de tamaño de poros de las rocas se muestran en la tabla [5.8](#).

Tabla 5.8. Superficie específica y distribución de tamaño en poro determinada por el método BET.

Muestra	Tamaño de grano (mm)	Superficie específica (m ² /g)	Tamaño promedio de poro (Å)
RC1701	0.5 - 1.41	0.73	261.4
RC1701	< 0.05	2.34	306
DD1706	< 0.05	4.99	233
DD1705	< 0.05	4.73	263.3

Con los resultados obtenidos a partir del método BET, la roca con la mayor superficie específica (teniendo el mismo tamaño de grano, < 0.05mm) es la roca DD1706, seguida de la roca DD1705. Es de esperarse estos valores, ya que de acuerdo con los resultados de DRX ambas rocas presentan una mayor presencia de arcillas; además de que la roca DD1706 cuenta con la presencia de óxidos de Fe, esto añade una mayor superficie específica. Al tener mayor superficie específica y la presencia de óxidos de Fe, la roca DD1706 tiene mayores posibilidades de obtener resultados favorables en la remoción del As, ya que a mayor superficie específica mayor es la capacidad de reacción o sorción entre la roca y el contaminante.

De manera contraria a la superficie específica, el tamaño promedio de poros es mayor para la roca RC1701 y menor para la roca DD1706, por lo que aumenta el potencial de remoción para la roca DD1706, ya que a menor tamaño de poro en las rocas hay un mayor potencial de adsorción.

5.2.4 Arsénico total en las rocas antes de las pruebas batch

La concentración total de As en las rocas se determinó por medio de digestión ácida, donde el agua regia disuelve la matriz y da como resultado una estimación máxima de As que puede tener la muestra. En la tabla [5.9](#) se muestran los parámetros utilizados (datos) y los resultados de la digestión total. Los resultados se muestran como concentraciones en masa (µg/g).

Tabla 5.9. Valores de As total en las rocas.

DATOS				RESULTADOS
Clave	Peso (g)	Volumen (L)	Roca	As total (µg/g)
1F	1.0004	0.05	RC1701	5.58
2F	1.0006	0.05	DD1706	1.58
3F	1.0004	0.05	DD1705	1.29

Al hacer la comparación entre las rocas calizas muestreadas, las concentraciones de As totales encontradas en su estructura llevaron el siguiente orden: RC1701>DD1706>DD1705. Por lo que la roca con mayor concentración de As en su estructura fue la recolectada en Rincón de Centeno.

5.2.5 Prueba de remoción de arsénico y fluoruro de las rocas

Se realizó una prueba de remoción para cada roca caliza con el mayor tiempo de agitación (72h), el menor tamaño de grano (<0.05mm) y una relación 1:5, con la finalidad de conocer la concentración de As y F⁻ que aporta cada roca al agua.

Tabla 5.10 Concentraciones de As y F⁻ que aporta cada caliza durante la remoción.

Tipo de roca	Pozo	Tiempo de agitación (h)	F ⁻ (mg/L)	% F ⁻ (PV)	% F ⁻ (SJMer)	As (mg/L)	%As (PV)	%As (SJMer)	pH inicial	pH final	CE inicial (µS/cm)	CE final (µS/cm)
RC1701	Agua destilada	72	0.177	2.45	6.32	0.001	1.36	2.56	4.98	7.78	18.2	165.85
DD1706	Agua destilada	72	0.403	5.59	14.39	0.003	4.10	7.69	4.98	7.74	18.2	161.05
DD1705	Agua destilada	72	0.411	5.70	14.67	0.003	4.10	7.69	4.98	7.91	18.2	216

F⁻ (mg/L)= Concentración de F⁻ que aporta la roca, As (mg/L)= Concentración de As que aporta la roca, %F⁻ (PV)= Porcentaje de F⁻ respecto al agua de pozo PV, %F⁻ (SJMer)= Porcentaje de F⁻ respecto al agua de pozo SJMer, %As(PV)= Porcentaje de As respecto al agua de pozo PV, %As(SJMer)= Porcentaje de As respecto al agua de pozo SJMer.

Los resultados de la tabla [5.10](#) indican que las tres rocas calizas sí aportan cierta cantidad de F⁻ y As al agua. La roca que más contiene As en su estructura es la RC1701; sin embargo, es la que menor concentración libera, por lo que la hace más viable para los procesos de remoción. Las rocas que dan una mayor concentración de As y F⁻ son las rocas encontradas en Don Diego (DD1705 y DD1706), las cuales, como ya se mencionó, cuentan con un bajo grado de metamorfismo. Estas rocas aportarían alrededor del 14% de F⁻ y 7.69% de As respecto a las concentraciones iniciales cuando se utilice el agua del pozo SJMer. Respecto a las concentraciones iniciales en el agua de pozo PV, los porcentajes de

aportación serían de aproximadamente 5.5% de F^- y 4.10% de As. Los valores de los parámetros pH y CE como se esperaba, incrementaron y son valores correspondientes a la disolución de las calizas.

5.3 Pruebas de remoción del fluoruro

Los resultados de las pruebas de remoción utilizando la solución de NaF, con una relación roca-agua 1:5 y con los dos tamaños de grano (0.5-1.41mm y <0.05mm) para las tres rocas calizas (DD1705, DD1706 y RC1701), se muestran de la Figura [5.9](#) a la Figura [5.14](#).

Las soluciones de NaF se utilizaron para obtener concentraciones de F^- similares a las encontradas en el agua de los pozos PV (F^- =7.2mg/L) y SJMer (F^- =2.8mg/L), además de evaluar la eficiencia de remoción del F^- en el agua sin contar con otros aniones. Las soluciones iniciaron con un pH de ~5.5 y con valores de CE=40 μ S/cm y CE=17.3 μ S/cm para los pozos PV y SJMer, respectivamente.

A continuación se muestran los resultados del porcentaje de eficiencia máxima y los diagramas de cinética que se obtuvieron utilizando las tres rocas calizas a diferentes tiempos, con diferentes concentraciones y con diferente tamaño de grano.

ROCA RC1701

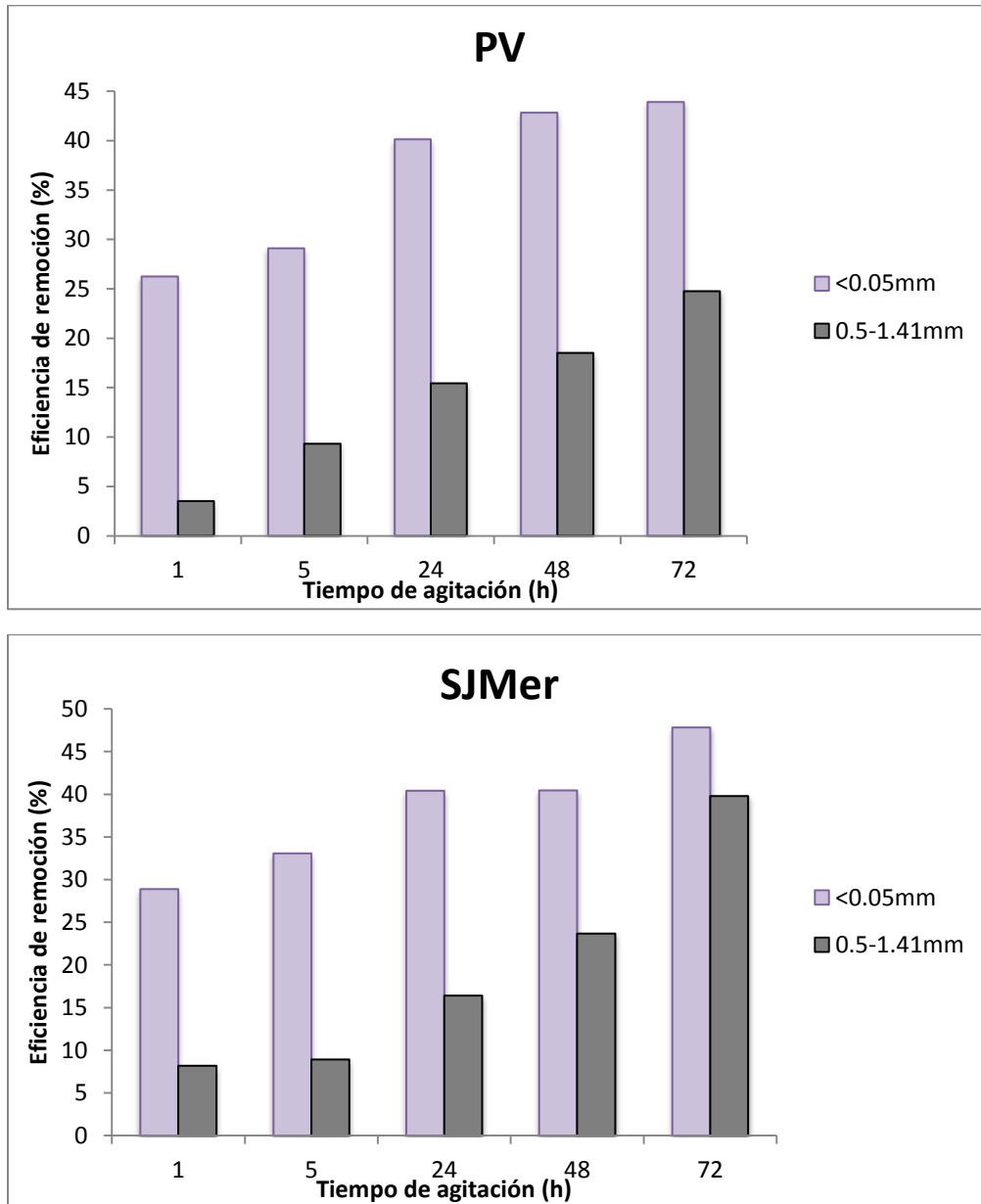


Figura 5.9. Porcentaje de eficiencia de remoción del F⁻ utilizando dos concentraciones (PV=7.2mg/L y SJMer=2.8mg/L) y dos tamaños de grano: <0.05mm (barras moradas) y 0.5-1.41mm (barras grises). La evaluación se hizo para cinco tiempos de agitación: 1, 5, 24, 48 y 72h. La roca utilizada fue la RC1701.

Como se muestra en la Figura [5.9](#), la roca RC1701 cuenta con una eficiencia de remoción de hasta el 47.86%, este valor se obtuvo con un tiempo de agitación de 72h, una concentración inicial de 2.8mg/L (SJMer) y con un tamaño de grano <0.05mm. Con los datos anteriores, la roca RC1701 logró disminuir las concentraciones de F⁻ por debajo del límite permitido por la NOM-127-SSA1-1994-(modificada

2000). Cabe señalar que en 1h remueve hasta un 28.91% con la concentración inicial del pozo SJMer y con un tamaño de grano <0.05mm. La roca RC1701 con un tamaño de grano menor a 0.05mm y para las concentraciones PV y SJMer, disminuye el F^- de un 26.22 hasta un 43.88% y de un 28.91 a un 47.86%, respectivamente. Con el tamaño de grano con intervalo de 0.5 a 1.41mm se obtuvieron los siguientes porcentajes de remoción: para PV fue 3.49-24.76% y para SJMer de 8.21-39.79%. Hay que destacar que esta roca es la que contiene mayor cantidad de CaCO_3 en su estructura y la que logra una mayor eficiencia de remoción.

Refiriéndose a la cinética de adsorción, tanto para las concentraciones de PV como las de SJMer y al utilizar un tamaño de grano menor a 0.05mm, la adsorción fue muy rápida en la primera hora de agitación (ver Figura 5.10) y comienza a ser estable después de las 24h. Al utilizar el tamaño de grano mayor (0.5-1.41mm), se nota que solo con SJMer hay una rápida disminución del F^- en la solución después del tiempo de agitación de 48h. Es por esta razón que el estado de pseudo equilibrio de las pruebas de remoción usando la roca RC1701 se tomó en el tiempo de agitación de 24h. En general, a medida de que el tiempo de agitación es mayor, la sorción también es mayor.

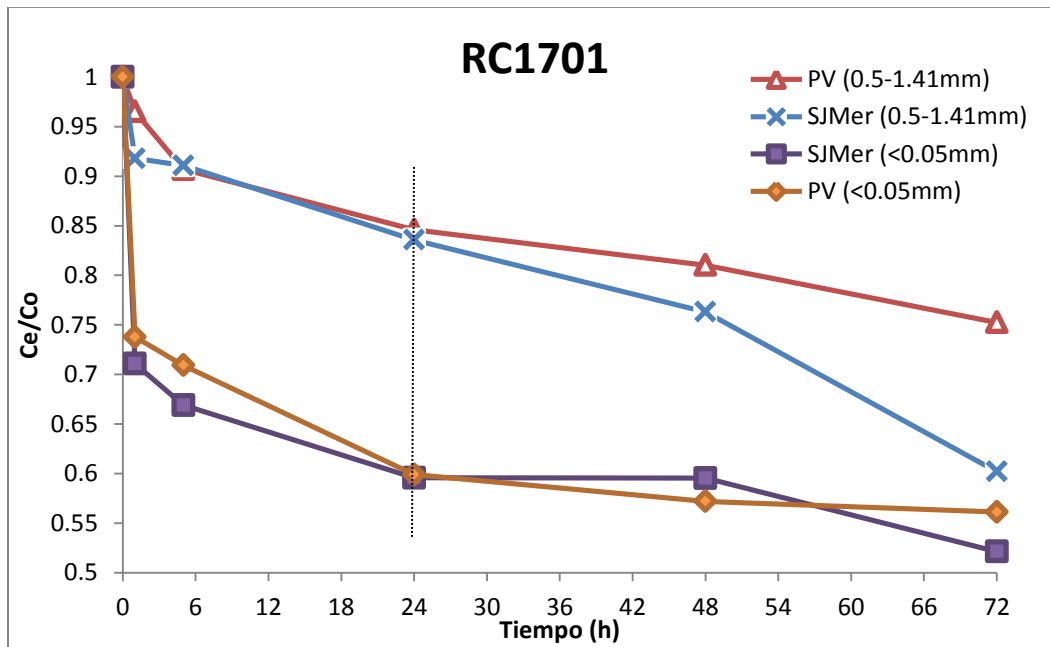


Figura 5.10. Diagramas de pseudo equilibrio del F^- resultado de las pruebas de remoción utilizando la roca RC1701. Se grafica el cociente entre la concentración en el equilibrio (C_e) y la concentración inicial (C_0) en función del tiempo de agitación (1, 5, 24, 48 y 72h).

Al finalizar las pruebas, se midieron los valores de pH y de conductividad eléctrica para cada muestra. El pH osciló entre los valores 7-8.5 y la CE entre los valores 100-120 $\mu\text{S}/\text{cm}$. Las mediciones arrojaron un incremento como era de esperarse, debido a la aportación de bicarbonatos por la disolución de la calcita.

ROCA DD1705

Como se puede observar en la Figura [5.11](#), la roca DD1705 alcanza solo hasta un 34.39% de eficiencia de remoción en 72h, con una concentración inicial de F^- de 7.2mg/L y con un tamaño de grano $<0.05\text{mm}$. Con estos mismos datos y en 1h, el F^- en la solución disminuye muy rápidamente un 22.66%. A medida que pasa el tiempo, va incrementando la eficiencia de remoción de la roca.

La roca DD1705 con un tamaño de grano $<0.05\text{mm}$ y para las concentraciones PV y SJMer remueve de un 22.66 hasta un 34.39% y de un 17.95 a un 32.68%, respectivamente. Por otro lado, utilizando el tamaño de grano de 0.5-1.41mm y las concentraciones de PV y SJMer hay una eficiencia de remoción que va de un 2.38 hasta un 13.99% y de un 0.00 a un 17.3%, respectivamente. Con estos resultados es muy evidente que hay una mayor eficiencia utilizando el tamaño de grano menor ($<0.05\text{mm}$).

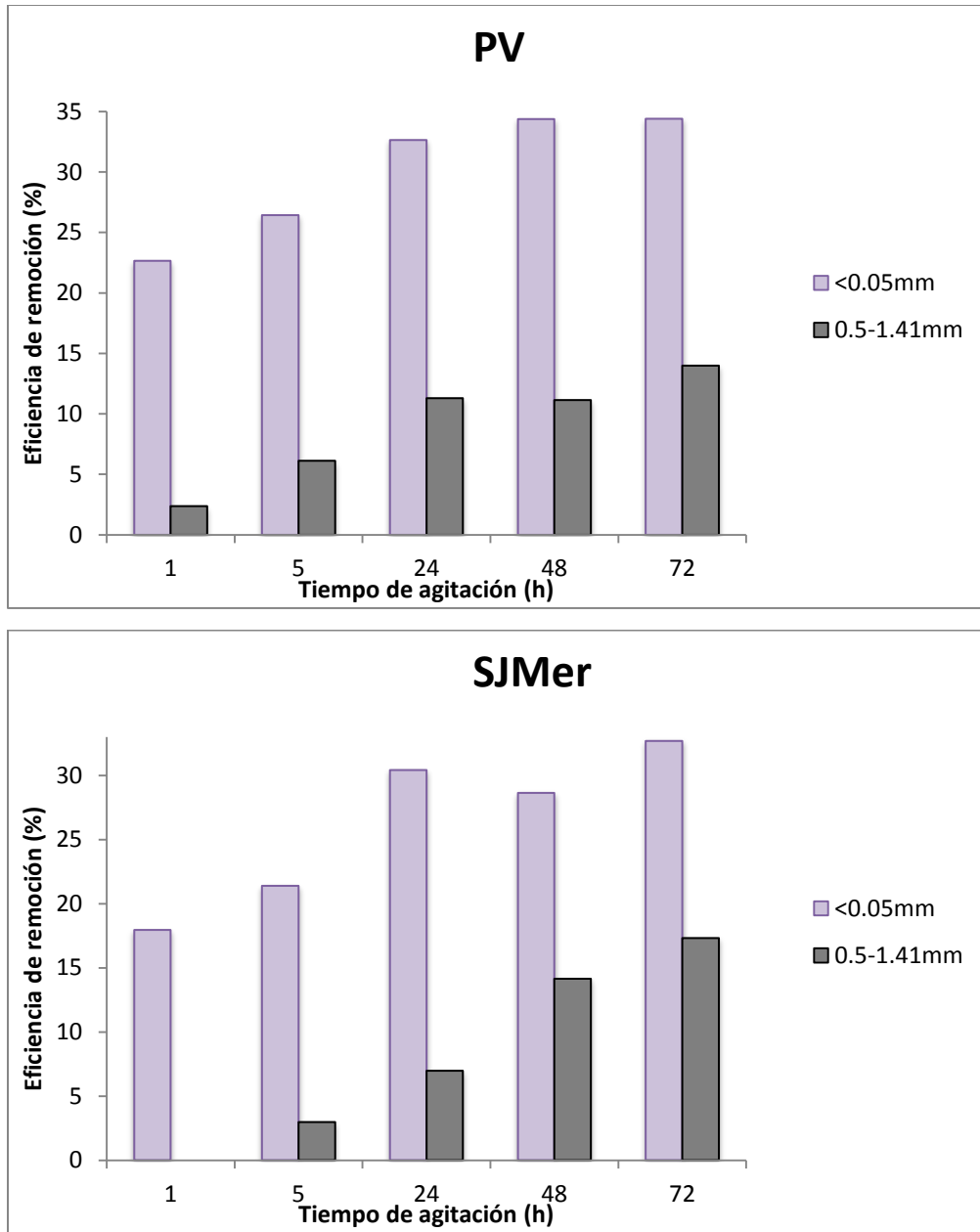


Figura 5.11. Porcentaje de eficiencia de remoción del F⁻ utilizando la roca DD1705. Las concentraciones iniciales fueron de PV=7.2mg/L y SJMer=2.8mg/L.

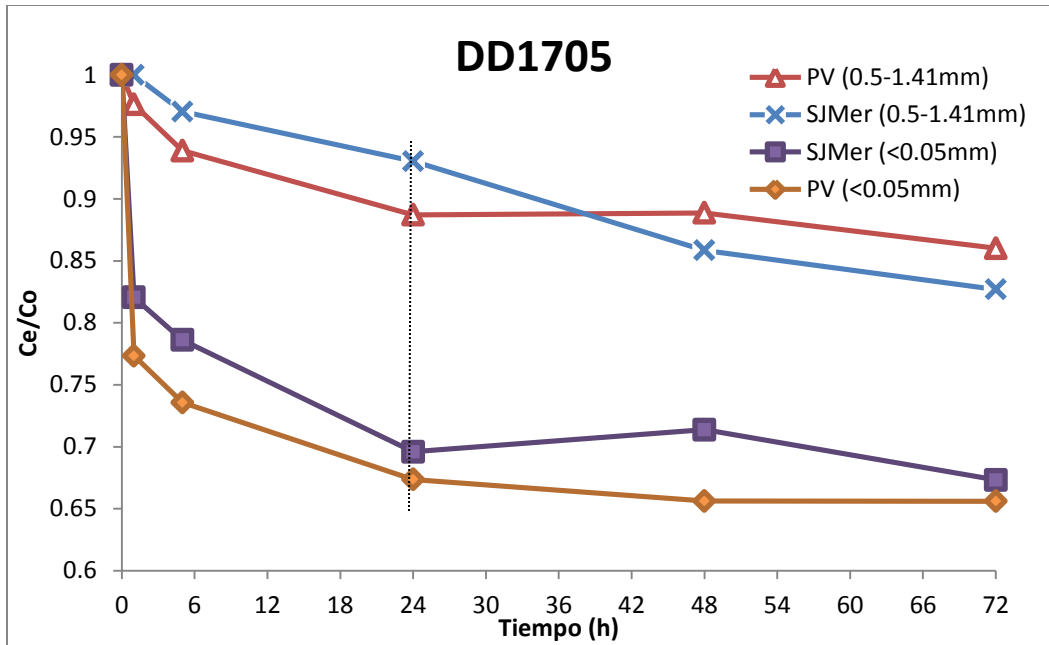


Figura 5.12. Diagramas de pseudo equilibrio del F^- resultado de las pruebas de remoción utilizando la roca DD1705. Se grafica el cociente entre la concentración en el equilibrio (C_e) y la concentración inicial (C_0) en función del tiempo de agitación (1, 5, 24, 48 y 72h).

De acuerdo con el diagrama de cinética ([Figura 5.12](#)), cuando es utilizado el tamaño de grano menor (<0.05mm), durante la primera hora de agitación hay una rápida disminución del F^- . A medida que pasa el tiempo de agitación, va incrementando la remoción pero de manera gradual. Al igual que en la roca RC1701, el tiempo de pseudo equilibrio se tomó como 24h, ya que después de este tiempo hay una mínima variación en los valores de C_e/C_0 .

Cabe señalar que la roca DD1705, es la segunda en alcanzar un mayor porcentaje de eficiencia y con el segundo mayor porcentaje de $CaCO_3$ en su estructura.

El pH inicial fue ácido para cada solución con valores entre 5 y 6, después del proceso de agitación alcanzó un pH entre 7 y 8.5. Esto se debe al aporte de carbonatos por parte de la roca al agua.

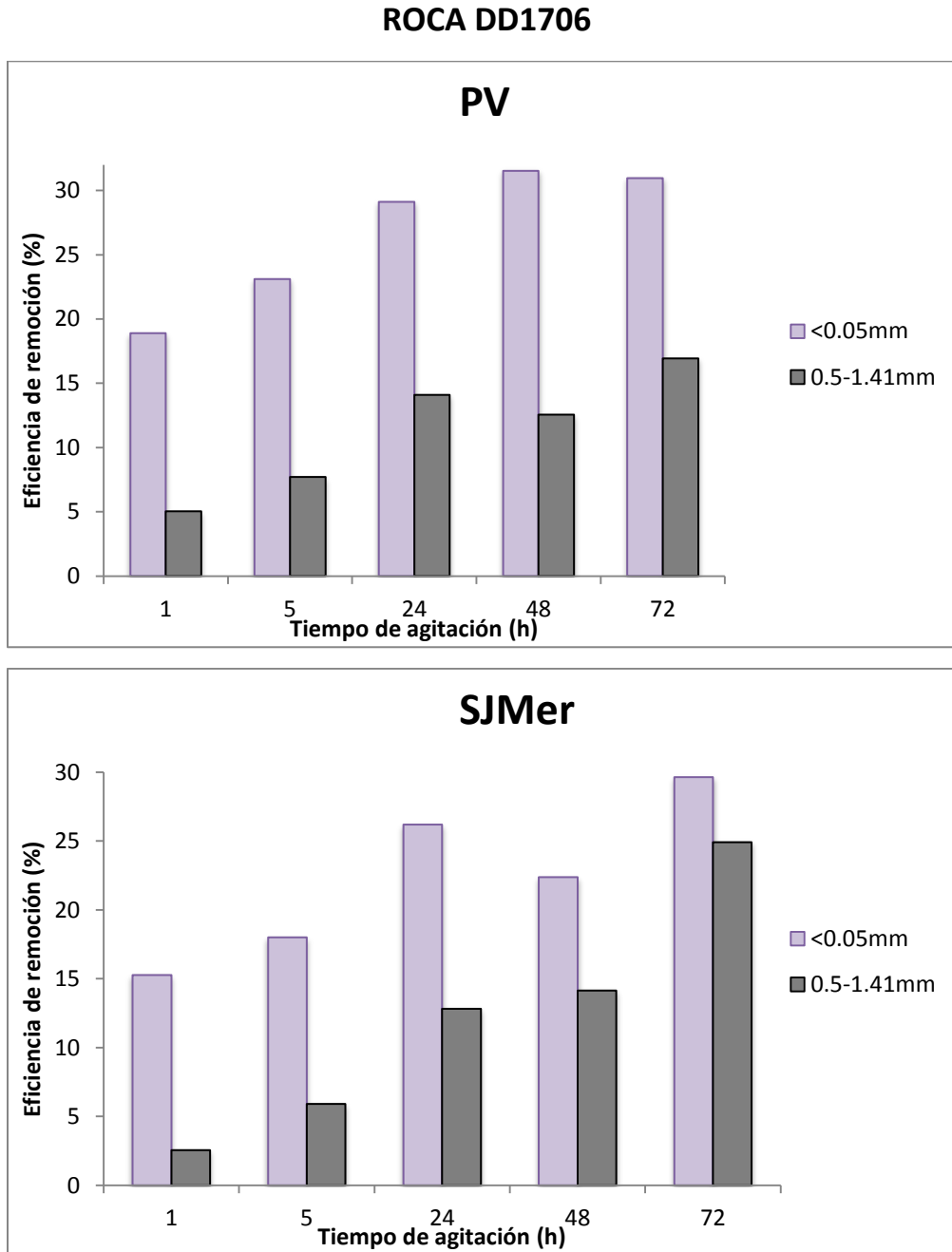


Figura 5.13. Porcentaje de eficiencia de remoción del F⁻ utilizando la roca la DD1706. Las concentraciones iniciales fueron PV=7.2mg/L y SJMer=2.8mg/L

Como se puede ver en la Figura [5.13](#), la roca DD1706 llega solo a un 31.53% de eficiencia de remoción en 48h, con una concentración inicial de F⁻ de 7.2mg/L y con un tamaño de grano <0.05mm. Al igual que las rocas calizas anteriores, alcanza su máxima remoción en 1h con un porcentaje del 18.88%, al utilizar la concentración inicial de PV y con el menor tamaño de grano.

Con esta roca se obtuvo una menor eficiencia en la eliminación del F^- a pesar de que cuenta con una mayor superficie específica con el tamaño de grano menor. Aunque hay que recordar que esta roca contiene la menor proporción de $CaCO_3$ y pueda ser el factor que influye en mayor medida en la retención del F^- .

La roca DD1706 con un tamaño de grano $<0.05mm$ y para las concentraciones PV y SJMer, disminuye el F^- de un 18.88 hasta un 31.53% y de un 15.27 a un 29.64%, respectivamente. Por otro lado, utilizando el tamaño de grano de 0.5-1.41mm y las concentraciones de PV y SJMer hay una eficiencia de remoción que va de un 5.03 hasta un 16.92% y de un 2.56 a un 24.91%, respectivamente.

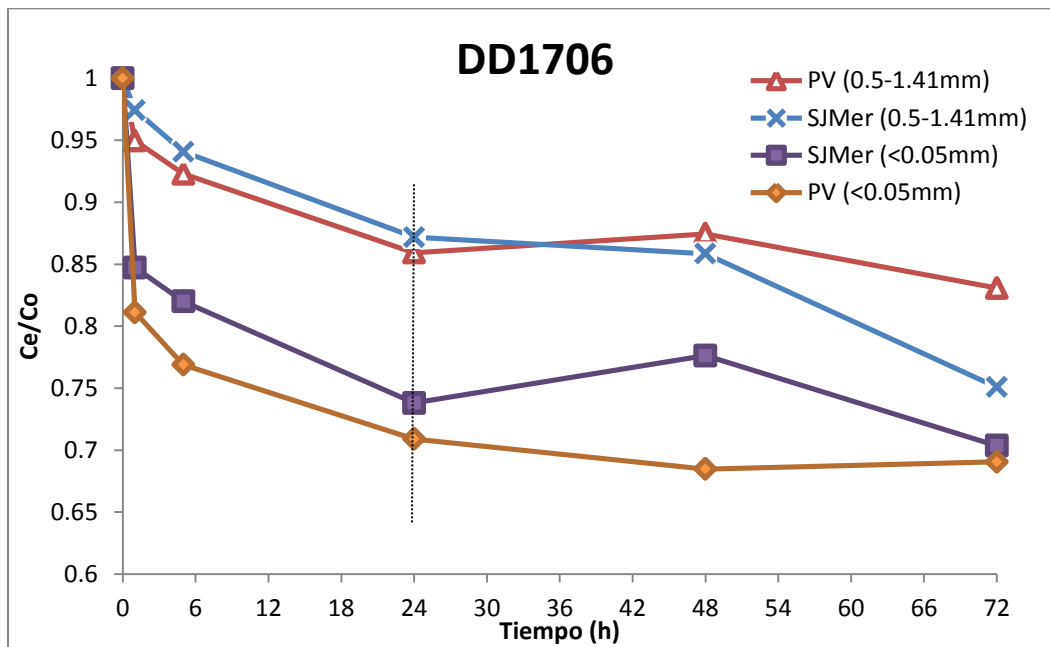


Figura 5.14. Diagramas de pseudo equilibrio del F^- resultado de las pruebas de remoción utilizando la roca DD1706. Se grafica el cociente entre la concentración en el equilibrio (C_e) y la concentración inicial (C_0) en función del tiempo de agitación (1, 5, 24, 48 y 72h).

En el diagrama [5.14](#) se puede notar un parecido con los diagramas de pseudo equilibrio de las otras rocas, en el cual a partir de las 24h de estar en contacto el agua y la roca se notan cambios muy graduales. En el tiempo de agitación de 48h para todos los casos, excepto para PV (<0.05mm), se observa que hay una variación en la adsorción. Al ser pequeña esta variación, es suficiente al admitir la condición de pseudo equilibrio en el tiempo de 24h.

En general, al experimentar con todas las calizas y con un pH ácido, las máximas eficiencias en la eliminación del F^- se obtuvieron cuando la interacción roca-agua es mayor. También, la mayor eficiencia se da al utilizar el menor tamaño de grano ($<0.05\text{mm}$), independientemente de cuál de las rocas tenga la mayor superficie específica. La roca con la mayor cantidad de CaCO_3 y con la menor superficie específica (RC1701) obtuvo el mayor porcentaje de remoción. Por otro lado, la roca que obtuvo la menor eficiencia fue la DD1706, la cual contiene la menor proporción de CaCO_3 y la mayor superficie específica. Con las gráficas de cinética de adsorción, el tiempo de pseudo equilibrio para las tres rocas calizas se generalizó a partir de la concentración PV y con el tamaño de grano $<0.05\text{mm}$ que fue de 24h.

5.4 Pruebas de remoción del arsénico

Los resultados de las pruebas de remoción utilizando la solución de arseniato de sodio heptahidratado ($\text{Na}_2\text{HAsO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$), la relación roca-agua 1:5 y los dos tamaños de grano (0.5-1.41mm y $<0.05\text{mm}$) para las tres rocas calizas (DD1705, DD1706 y RC1701), se muestran de la Figura [5.15](#) a la Figura [5.20](#).

Las soluciones de $\text{Na}_2\text{HAsO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ se utilizaron con la finalidad de obtener concentraciones de As similares a las encontradas en el agua de los pozos PV ($\text{As}=0.073\text{mg/L}$) y SJMer ($\text{As}=0.039\text{mg/L}$), además de evaluar la eficiencia remoción máxima del As en el agua, sin contar con otros iones. Las soluciones iniciaron con un intervalo de pH de 4-6 aproximadamente.

A continuación se muestran los resultados de los porcentajes de eficiencia máxima y los diagramas de cinética que obtuvieron las tres rocas calizas a diferentes tiempos, con diferentes concentraciones y con diferentes tamaños de grano.

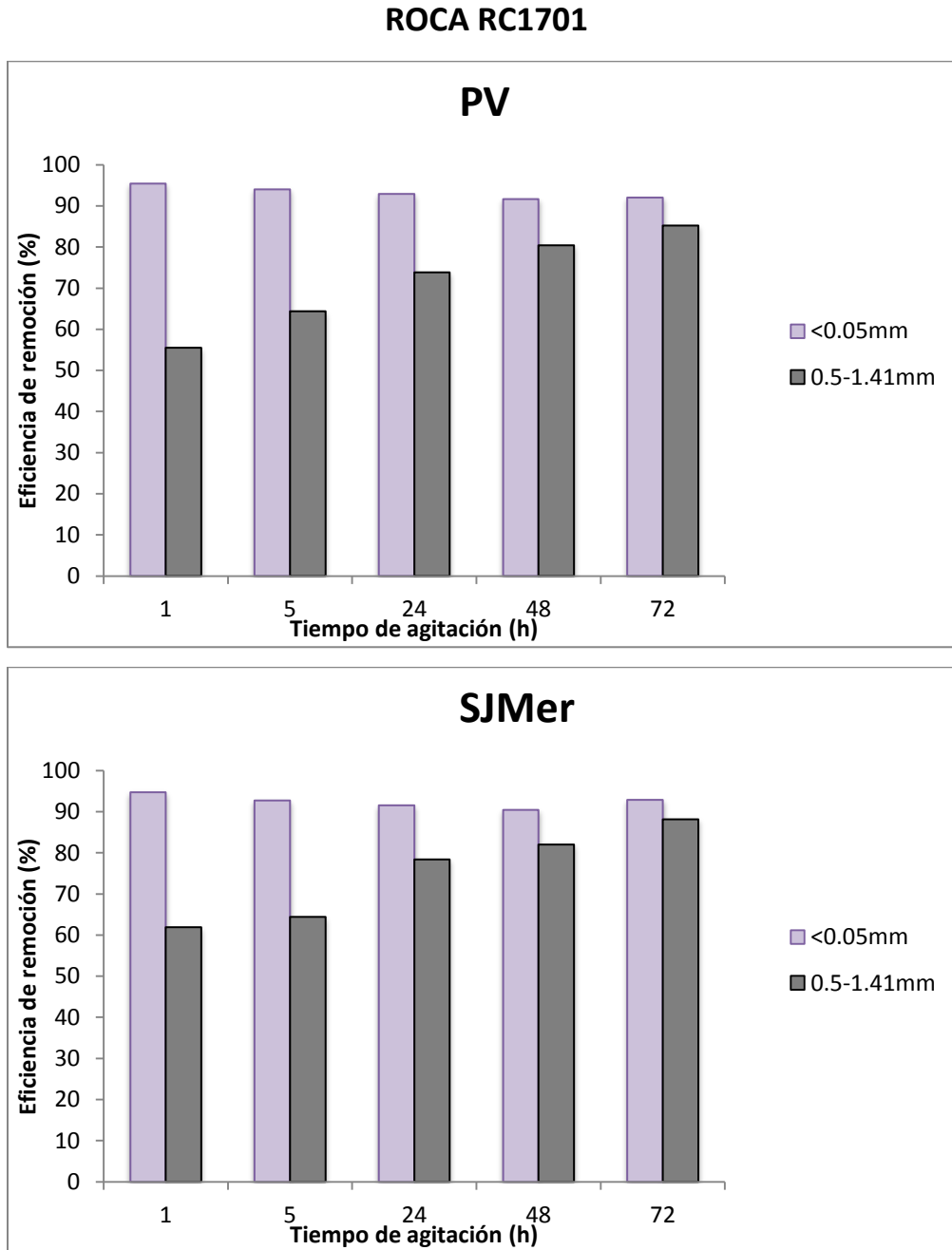


Figura 5.15. Porcentaje de eficiencia de remoción del As utilizando dos concentraciones (PV=0.073mg/L y SJMer=0.039mg/L) y dos tamaños de grano: <0.05mm (barras moradas) y 0.5-1.41mm (barras grises). La evaluación se hizo para cinco tiempos de agitación: 1, 5, 24, 48 y 72h. La roca utilizada fue la RC1701.

La Figura [5.15](#) muestra el porcentaje de eficiencia que tiene la roca RC1701 para remover el As de las soluciones preparadas. A diferencia de los resultados del F⁻, los experimentos con As muestran mayor eficiencia de remoción, ya que el máximo porcentaje de remoción fue del 95.39% durante el primer

tiempo de agitación de 1h, con el tamaño de grano menor (<0.05mm) y usando una concentración similar a la del pozo PV. Lo que se puede observar en las gráficas es que a menor tamaño de grano (<0.05mm) el porcentaje de eficiencia de la roca es mayor y sigue una tendencia casi constante con respecto a los tiempos de agitación. Utilizando el tamaño de grano mayor, la tendencia que sigue es que la remoción va en incremento con el tiempo para ambas concentraciones iniciales de As.

Utilizando el tamaño de grano <0.05mm y la concentración de PV los porcentajes variaron de 91.64 a 95.39% y con la concentración SJMer variaron de 90.48 a 94.71%. Con el tamaño de grano 0.5-1.41mm y con la concentración de PV la eficiencia fue de un 55.50 a un 85.16% y con la concentración SJMer varió de un 61.92% a un 88.17%.

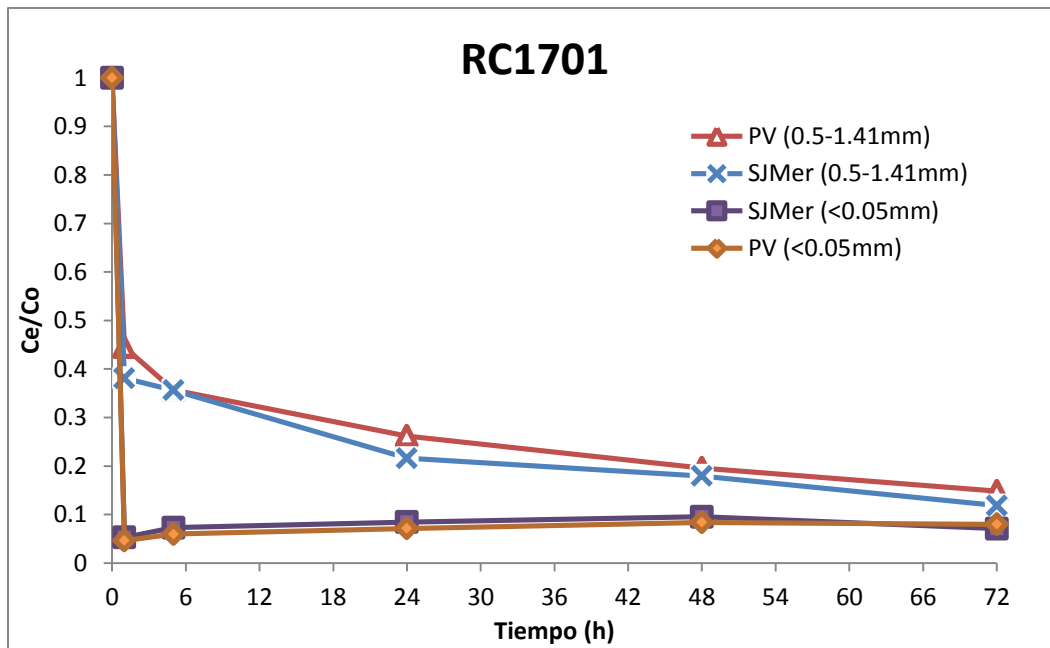


Figura 5.16. Diagrama de pseudo equilibrio del As resultado de las pruebas de remoción utilizando la roca RC1701.

Lo que muestra la Figura 5.16 es el tiempo en el cual el sorbente retiene la mayor parte del As corresponde a una hora ($C_e/C_0 < 0.053$) y conforme aumenta el tiempo de interacción roca-agua va disminuyendo la adsorción, esto al utilizar el tamaño de grano <0.05mm. Sin embargo, al utilizar el tamaño de grano mayor (0.5-1.41mm) la adsorción incrementa al incrementar el tiempo de interacción. En general, el tiempo de pseudo equilibrio se podría definir en 1h, ya que en este tiempo

se da el salto más grande de remoción, que posteriormente se vuelve gradual para ambas concentraciones y para ambos tamaños de grano.

A un pH ácido, la roca RC1701 tiene mayor afinidad para remover arseniatos en lugar de fluoruros y en un tiempo más corto.

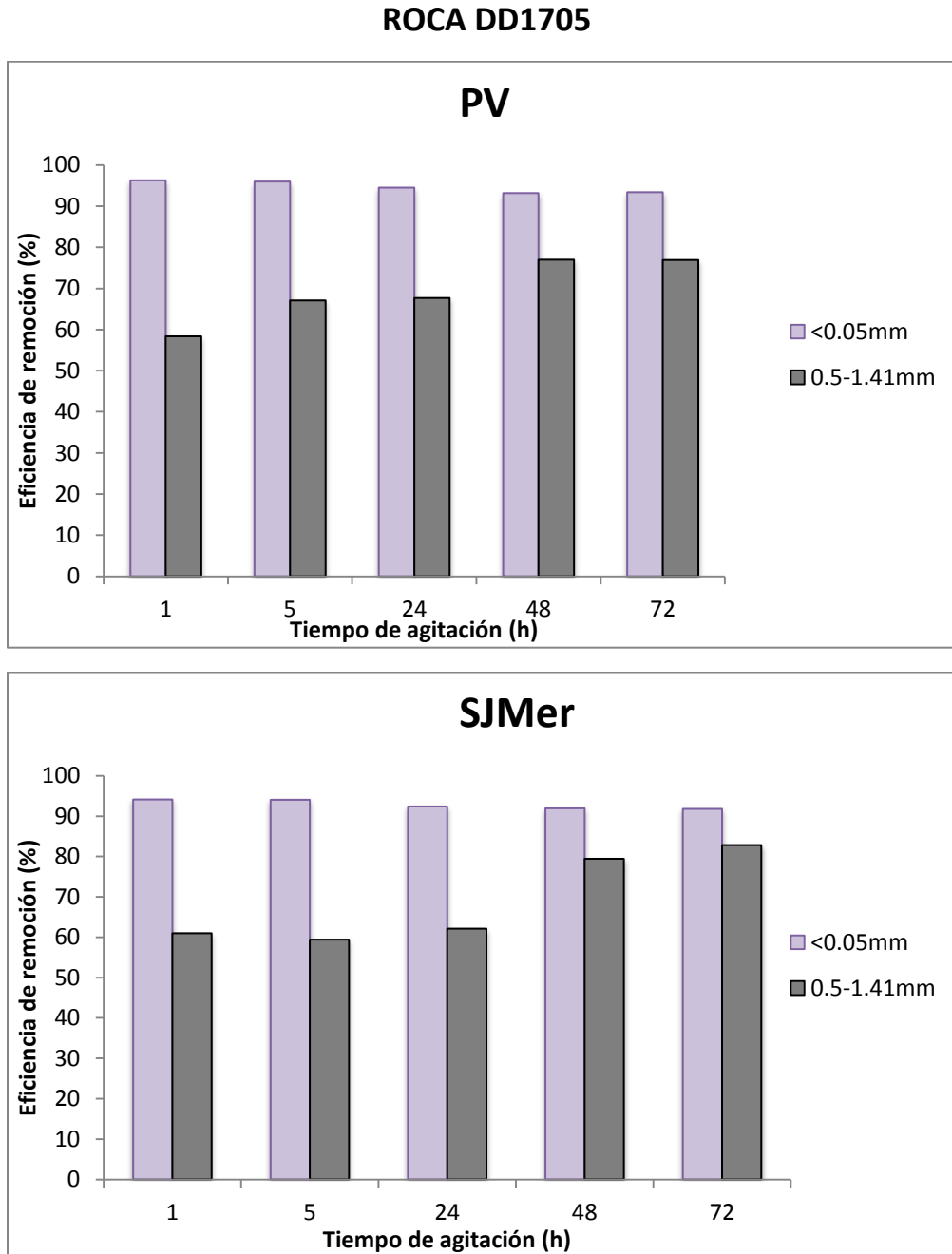


Figura 5.17. Porcentajes de eficiencia de remoción del As cuando se utiliza la roca DD1705 y las concentraciones PV=0.073mg/L y SJMer=0.039mg/L.

Los resultados de las pruebas hechas con la roca DD1705 para remover As en las dos soluciones fueron los siguientes: Con el tamaño de grano <0.05mm y con una concentración inicial de 0.073mg/L de As (PV) hubo un porcentaje de eficiencia hasta del 94.60%; para este tamaño de grano, el porcentaje de eficacia de la roca va disminuyendo conforme se incrementa el tiempo de interacción agua-roca. Los mínimos porcentajes fueron del 92.23% (con PV) y 91.77% (con SJMer).

Utilizando el tamaño de grano 0.5-1.41mm, el porcentaje de eficiencia de remoción incrementa conforme incrementa el tiempo de agitación de las muestras. Con este mismo tamaño de grano y con una concentración inicial similar al del pozo PV, los porcentajes de eficiencia van del 58.33 a 77.01%; mientras que para una concentración inicial similar al del pozo SJMer, varían del 59.37 al 82.84%. En 1h se alcanza un porcentaje de remoción alto que aumenta gradualmente con el tiempo de agitación.

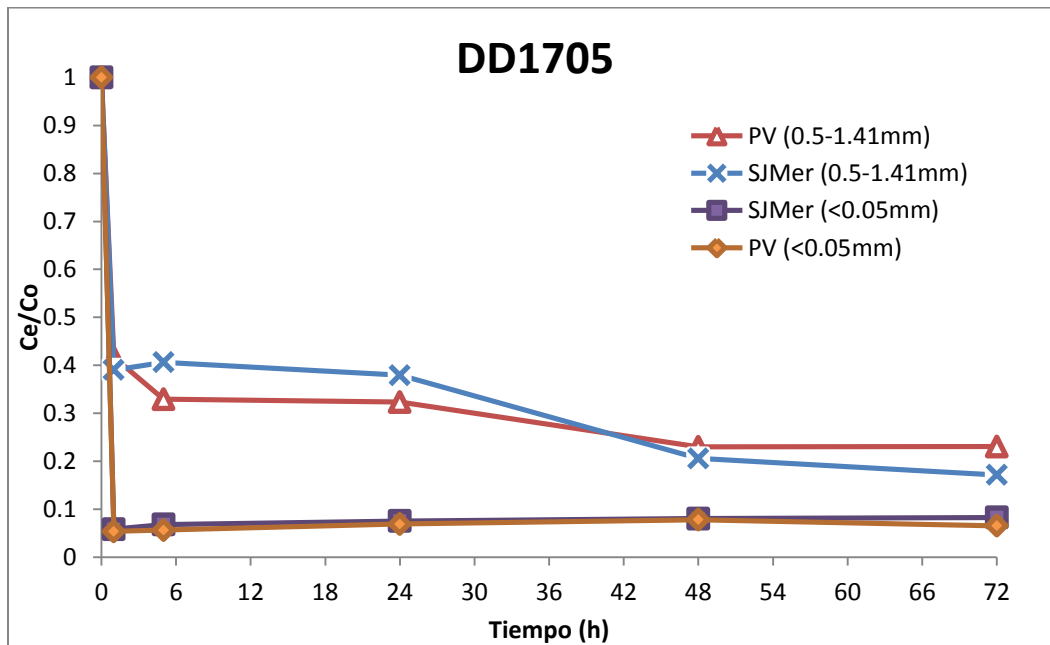


Figura 5.18. Diagrama de pseudo equilibrio del As resultado de las pruebas de remoción utilizando la roca DD1705.

La Figura 5.18 revela los resultados en la cinética de adsorción cuando se utiliza la roca DD1705. De acuerdo con ella se observa que cuando se usa el tamaño de partícula menor para las dos concentraciones, la velocidad de adsorción en la primera hora de contacto es alta ($C_e/C_0 < 0.1$). Durante el resto del tiempo de agitación hay una ligera disminución en la adsorción por lo que el tiempo de

pseudo equilibrio se toma en la primera hora de agitación. Por su parte, con los granos de roca con intervalo de 0.5-1.41mm la remoción incrementa con el tiempo de contacto.

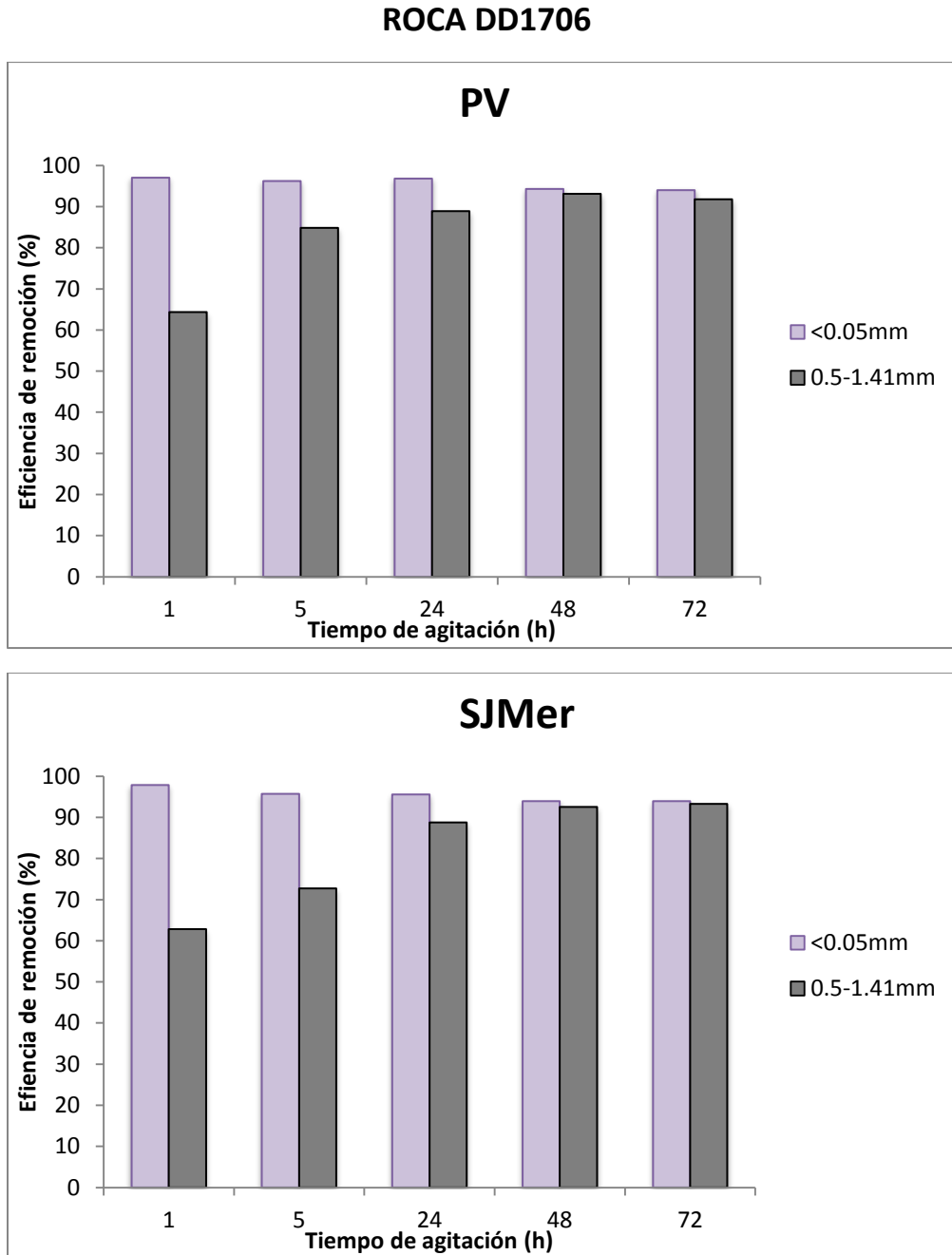


Figura 5.19. Porcentajes de la eficiencia de remoción del As para los cinco tiempos de agitación, utilizando la roca DD1706 y las concentraciones PV=0.073mg/L y SJMer=0.039mg/L.

En la Figura 5.19 se observa que con el tamaño de grano 0.5-1.41mm y utilizando ambas concentraciones, el porcentaje de remoción se incrementa al aumentar el tiempo de agitación. Este comportamiento podría estar relacionado principalmente con la capacidad de sorción de la roca, con los sitios activos sobre su superficie que van atrapando gradualmente al As. Utilizando la concentración parecida al pozo PV los porcentajes van de 64.33 a 93.08% y utilizando la concentración parecida al pozo SJMer, la eficiencia fue de un 62.79 a un 93.29%. Con la roca DD1706 se logra una mayor eficiencia de remoción del As (hasta un 95.92%) al experimentar con la concentración inicial de 0.039mg/L. Cabe señalar que al igual que las otras dos rocas, ésta tuvo su máximo de remoción en el tiempo más corto de agitación (1h) y con el menor tamaño de grano.

En la evaluación realizada solo para la medición de As y utilizando las tres rocas, se puede definir que a menor tamaño de grano el comportamiento de la eficiencia de remoción disminuye ligeramente conforme incrementa el tiempo de agitación. Esta relación se vuelve inversa cuando se utiliza el tamaño con el intervalo de 0.5-1.41mm.

Con un pH ácido en la solución y a diferencia del tiempo de eliminación del F⁻ (tiempo mayor), el mayor porcentaje de eliminación del As se alcanza en el tiempo más corto de la interacción solución-caliza.

El tiempo de pseudo equilibrio podría presentarse durante la primera hora del tiempo de contacto roca-agua al utilizar la partícula <0.05mm.

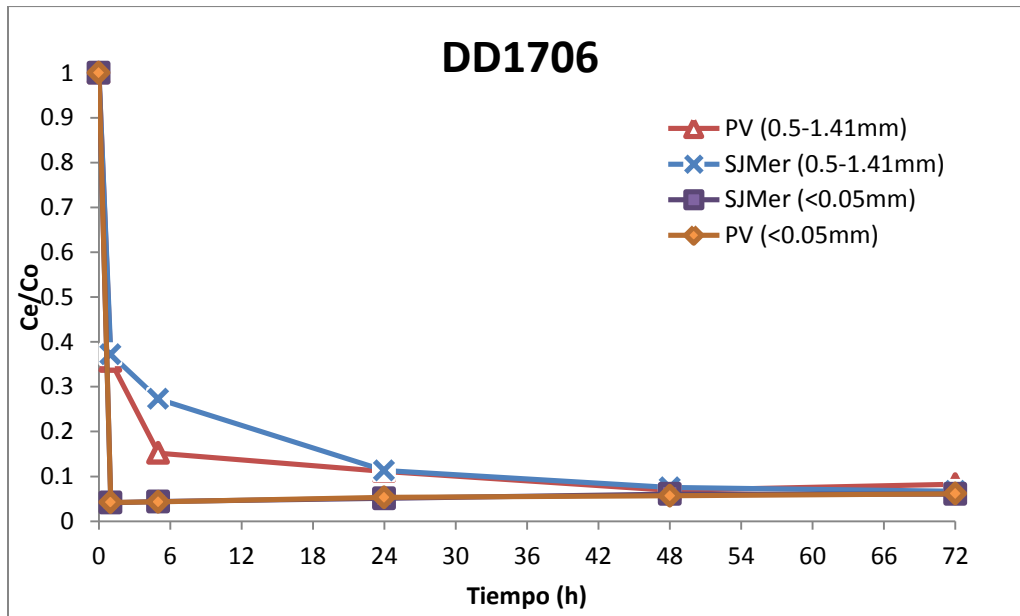


Figura 5.20. Diagrama de pseudo equilibrio del As resultado de las pruebas de remoción utilizando la roca DD1706.

Al final de las pruebas, los valores de pH en la solución aumentaron hasta un rango de 7.4-8.7 y los valores de CE aumentaron de $5\mu\text{S}/\text{cm}$ a un rango de $50\text{-}170\mu\text{S}/\text{cm}$ debido a los aportes minerales de la caliza.

5.5 Pruebas de remoción del arsénico y fluoruro con el agua subterránea

A continuación se muestran los resultados de los experimentos batch, que fueron realizados con el agua extraída de los pozos PV y SJMer y con las rocas calizas recolectadas en la Sierra de Guanajuato. Cabe señalar que se utilizaron las tres rocas calizas debido a que en los resultados de las pruebas realizadas solo para As, las tres mostraron una remoción alta.

Las concentraciones y valores iniciales de cada pozo fueron reportados en la tabla [5.2](#).

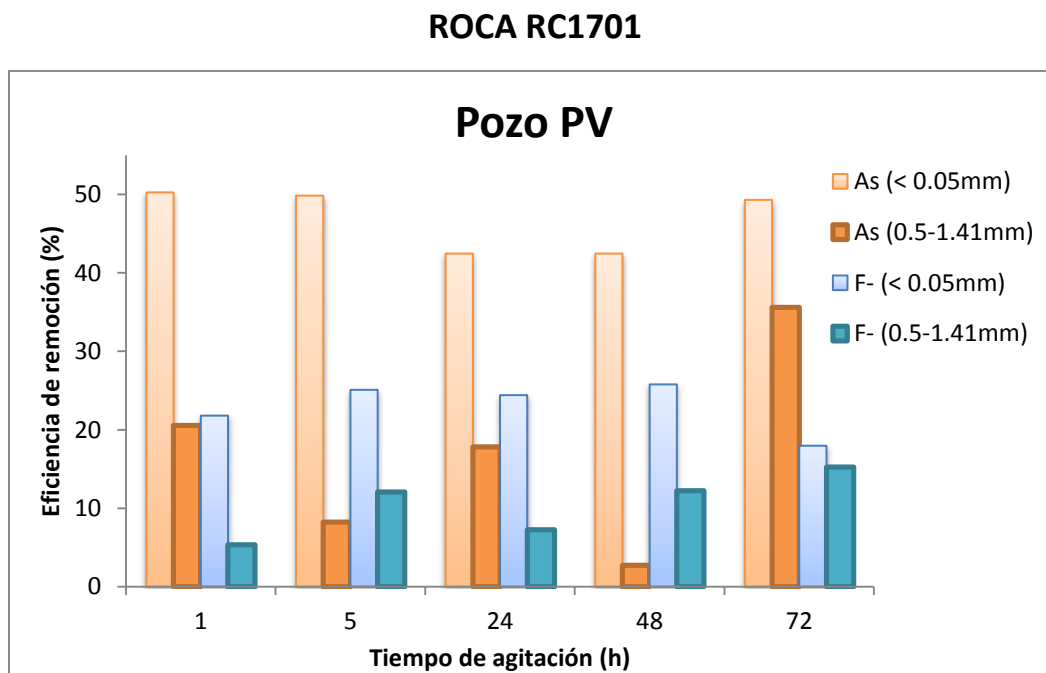


Figura 5.21. Resultados de los porcentajes de remoción para As y F⁻ en el agua del pozo PV, durante los cinco tiempos de agitación. En colores anaranjados se reportan los resultados para As y en colores azules se reportan los resultados para F⁻, con los dos tamaños de grano (<0.05 y 0.5-1.41mm). La roca usada fue RC1701.

En la Figura [5.21](#) se muestra el comportamiento de la remoción tanto del As como del F⁻ cuando se utiliza la roca con mayor porcentaje de CaCO₃ y la más alta concentración de As y F⁻ en el agua (pozo PV). El máximo porcentaje de remoción alcanzado fue del 50.27% para As y del 25.79% para F⁻, estos

resultados se obtuvieron utilizando el menor tamaño de grano y con tiempo de agitación de 1h y 48h, respectivamente. Como se observa, para ambos elementos no hay coincidencia en el tiempo para una máxima remoción pero sí hay una coincidencia en el tamaño de grano. De manera general al usar el tamaño de grano más pequeño, hay una mayor eficiencia de remoción durante todos los tiempos de agitación respecto al tamaño de grano mayor. Esto ocurre de la misma manera cuando se trabaja con concentraciones más bajas de As y F⁻ en el agua (pozo SJMer), como se observa en la Figura 5.22. Utilizando el agua del pozo SJMer y la roca RC1701 los porcentajes máximos de remoción fueron del 56.67% y del 30.28% para As y F⁻, respectivamente. Estos resultados se dieron al experimentar con el tamaño de grano <0.05mm y en el tiempo de 5h en el caso del As, y 48h en el caso del F⁻.

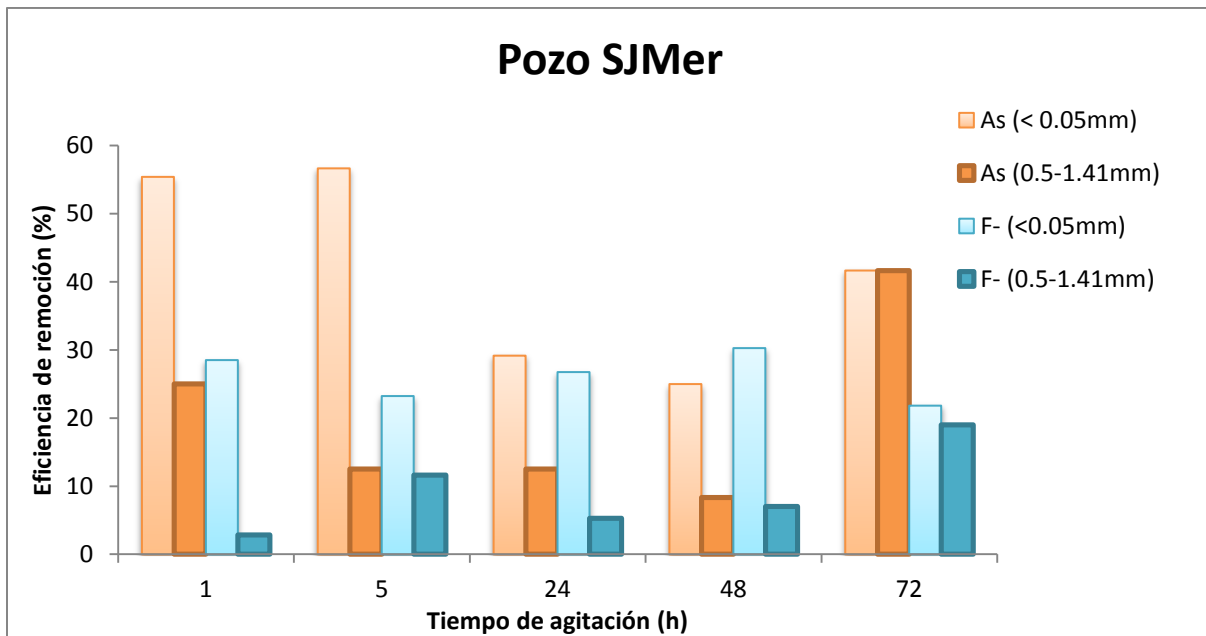


Figura 5.22. Resultados del porcentaje de remoción de As y F⁻ en el agua del pozo SJMer.

En las dos gráficas anteriores se observa que no hay una tendencia clara en el comportamiento de la remoción para ambos elementos respecto al tiempo de agitación, y utilizando los mismos tamaños de grano. Es probable que los procesos que estén ocurriendo sean sorción-desorción de los elementos en la caliza o que haya una saturación de la caliza tal que no pueda seguir sorbiendo y por lo tanto no haya una remoción importante. Lo dicho anteriormente se puede comparar con las Figuras 5.9 y 5.15 en las cuales se observa una tendencia bien marcada con el tiempo, aunque cabe recalcar que para estas pruebas solo estaban presentes los iones F⁻ y As en las soluciones y había un pH ácido.

De manera general, se determina que al usar la roca RC1701 la retención del As es mayor que la retención del F⁻ cuando se experimenta con un tamaño de grano menor. Asimismo, el tamaño de grano menor da un resultado más favorable en la remoción de ambos elementos.

Los valores de pH y conductividad eléctrica finales fueron del rango de 8-8.5 y de 400-550µS/cm respectivamente. Los valores medidos de dureza total del agua después del tratamiento fueron muy bajos comparados con el límite permisible establecido por la NOM-127-SSA1-1994-2000 (500mg/L como CaCO₃).

En las Figuras 5.23 y 5.24 se muestran respectivamente las concentraciones finales del arsénico y del fluoruro en el agua de los pozos PV (color morado) y SJMer (color verde), cuando se utilizan 1, 5, 24, 48 y 72 horas de interacción agua-roca y dos tamaños de grano (<0.05mm y 0.5-1.41mm).

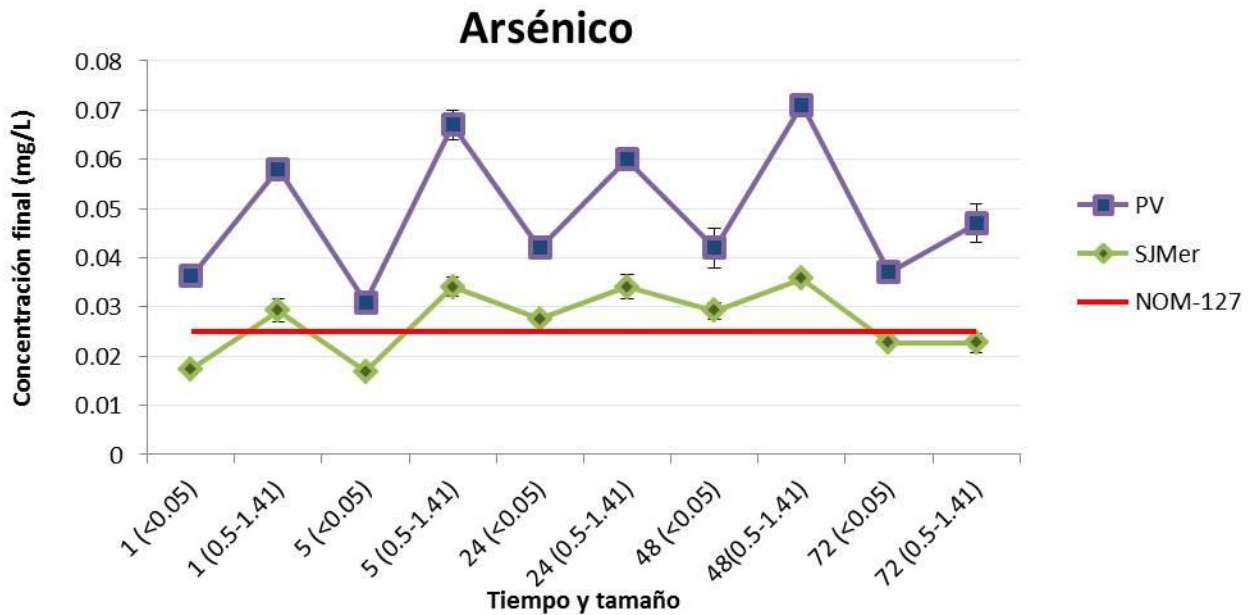


Figura 5.23. Concentraciones finales de As utilizando la roca RC1701.

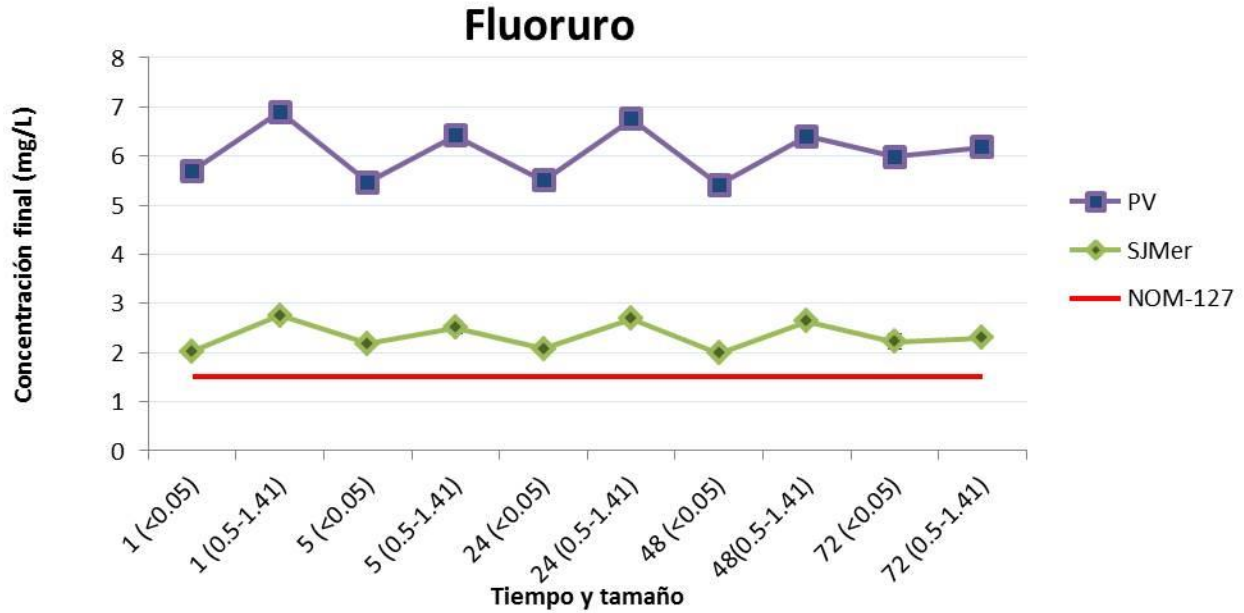


Figura 5.24. Concentraciones finales de F⁻ utilizando la roca RC1701.

Como se observa en la Figura 5.23, las concentraciones de As más bajas se obtienen al utilizar el tamaño de partícula menor y tiempos cortos de interacción agua-roca. Comparando con el límite permisible de calidad que establece la norma de agua potable (0.025mg/L), solo cuatro muestras están por debajo de este valor (línea roja) y son las que se logran encontrar a partir del agua del pozo SJMer y que cuentan con porcentajes de remoción de más del 40%. Se puede notar que aunque no todas las muestras estén por debajo del límite, la mayoría están cercanas a este. Por su parte, ninguna de las concentraciones finales de fluoruro (Figura 5.24) llega por debajo de su límite permisible (1.5mg/L). A pesar de estos resultados, cabe señalar que la roca RC1701 contribuyó con la remoción del F⁻ de hasta un 30.28%.

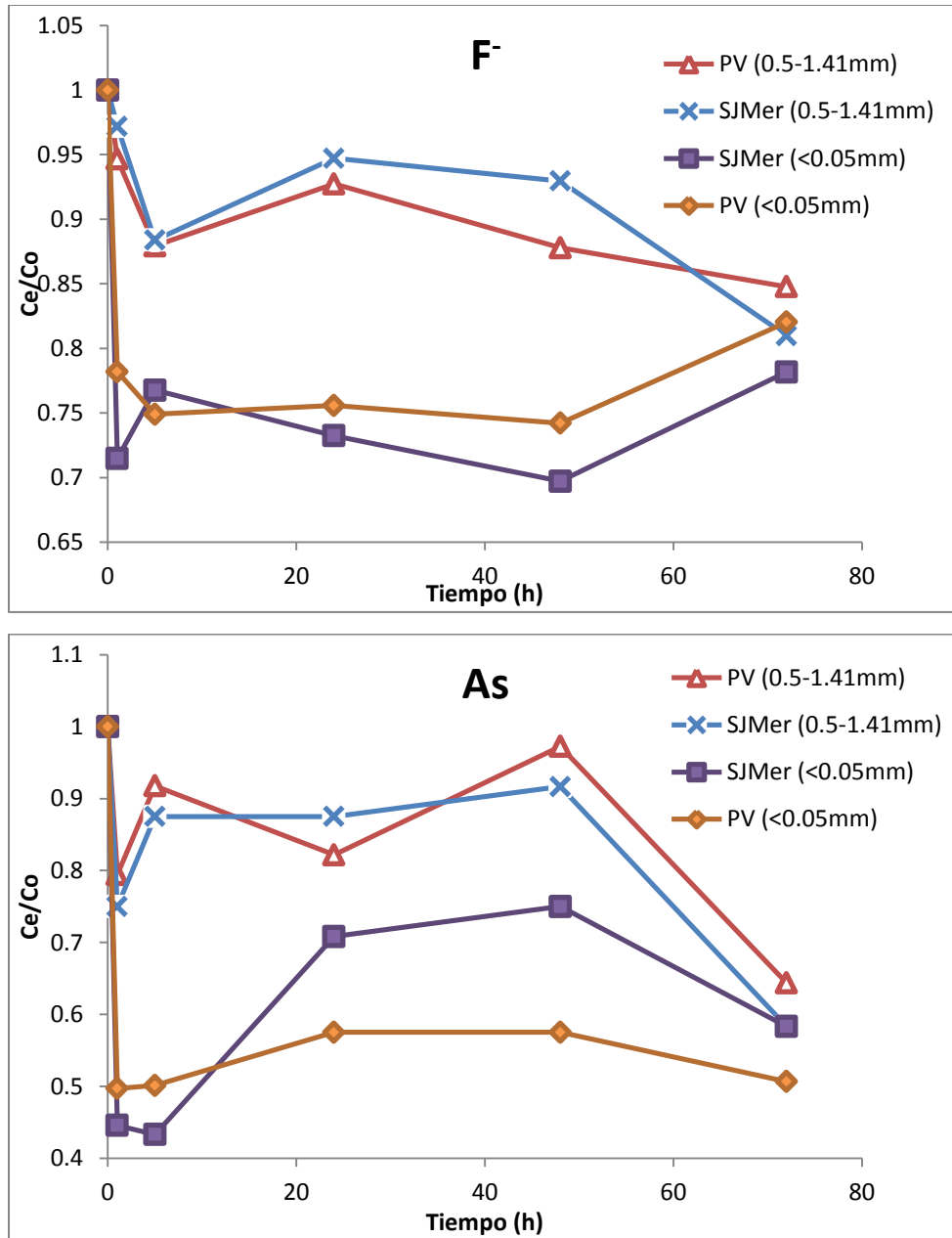


Figura 5.25. Diagramas de pseudo equilibrio del F^- (parte superior) y As (parte inferior) resultados de las pruebas de remoción utilizando la roca RC1701.

La Figura 5.25 muestra los diagramas de cinética de adsorción para los dos elementos estudiados cuando se utiliza el agua extraída de los pozos y la roca RC1701. Para el diagrama del fluoruro, se nota que con el agua del pozo SJMer y con las partículas menores a <0.05mm, hay una mayor adsorción durante la primera hora de remoción y que obtiene su máximo a las 48h. Por su parte, se puede decir que la remoción en el caso del As es más constante cuando se utiliza el agua del pozo de Praderas de la

Venta y con el tamaño de grano <0.05mm. A grandes rasgos se observa que tanto para As como para F⁻ no hay una tendencia clara para definir un tiempo de condición de pseudo equilibrio. Sin embargo, se propondría el tiempo de 1h ya que en este tiempo se logra una rápida remoción con la mayoría de las variables experimentales.

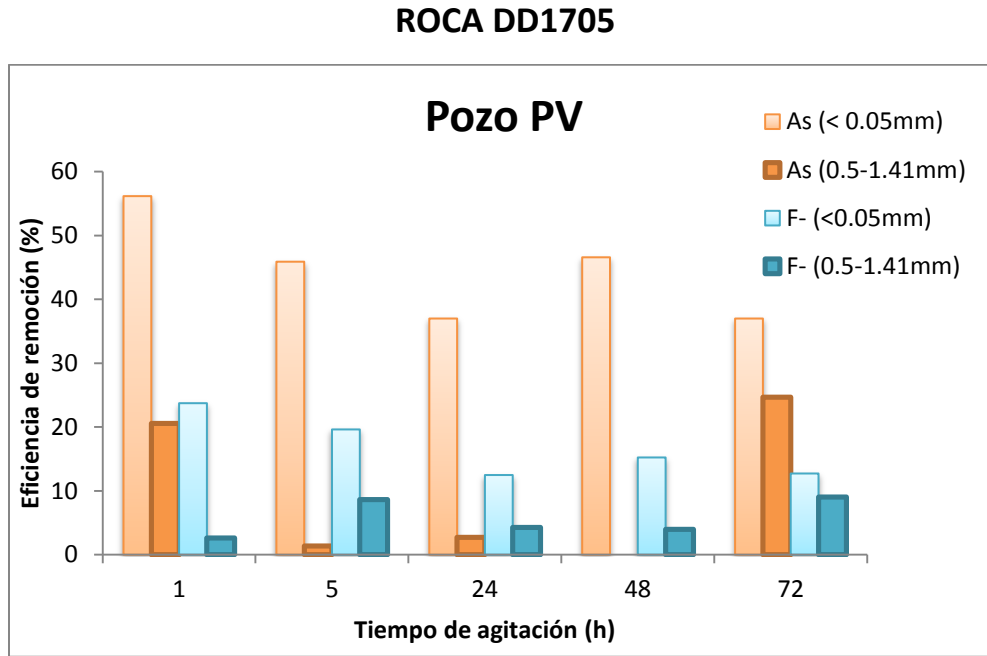


Figura 5.26. Resultados del porcentaje de remoción de As y F⁻ en el agua del pozo PV. La roca utilizada fue la DD1705

Al hacer las pruebas batch con la roca DD1705 y con el agua proveniente del pozo PV se tienen los siguientes resultados (Figura 5.26): la mayor sorción del As (56.16%) se logra en 1h con el menor tamaño de partícula. Utilizando el tamaño de grano 0.5-1.41mm solo se llega a una remoción de As del 24.66% a las 72h. Con este tamaño se observa cómo tras haber una remoción en la primera hora, hay una desorción en los tiempos de 5, 24 y 48h, y después de nuevo hay una remoción en las 72h.

En caso del F⁻, al igual que para As existe una mayor remoción (23.73%) con el tamaño de partícula <0.05mm en la primera hora de agitación.

A grandes rasgos, el porcentaje de eficiencia de remoción con la roca DD1705 es mayor para el As que para el F⁻ utilizando el menor tamaño de partícula. Esto también se muestra en la Figura 5.27 en la cual el porcentaje máximo fue del 45% para As y del 17.96% para F⁻. Un aspecto notable en la gráfica es el hecho de que hay porcentajes negativos en 5, 24 y 48h para el As usando el tamaño de grano mayor,

esto tendría como explicación que hay una aportación de As por parte de la roca, haciendo incrementar los valores iniciales del As en el agua. En sí, la disminución en la remoción de As (0.5-1.41mm) en 5, 24 y 48h es un comportamiento similar en ambos pozos.

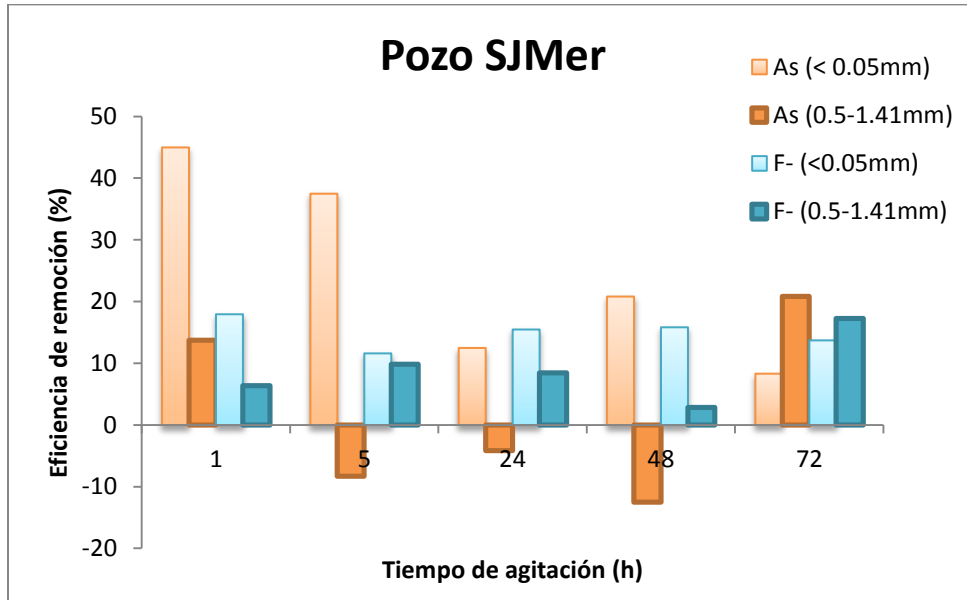


Figura 5.27. Resultados del porcentaje de remoción de As y F⁻ en el agua del pozo SJMer.

Los valores finales de As y F⁻ cuando se experimenta con la roca DD1705 se observan en las Figuras [5.28](#) y [5.29](#), respectivamente. El comportamiento de remoción de ambos contaminantes señala que con el menor tamaño de grano se logra una mayor disminución de las concentraciones. Solo dos muestras del pozo SJMer se encuentran por debajo o en el límite establecido por la NOM-127 para As. También se observa que cercano al límite, está el primer punto del pozo PV, 1(<0.05), el cual representa a la concentración con la cual se obtuvo el porcentaje de remoción del 56.16%. Para el caso del F⁻, al igual que con la roca RC1701, no se logró llegar al límite permisible.

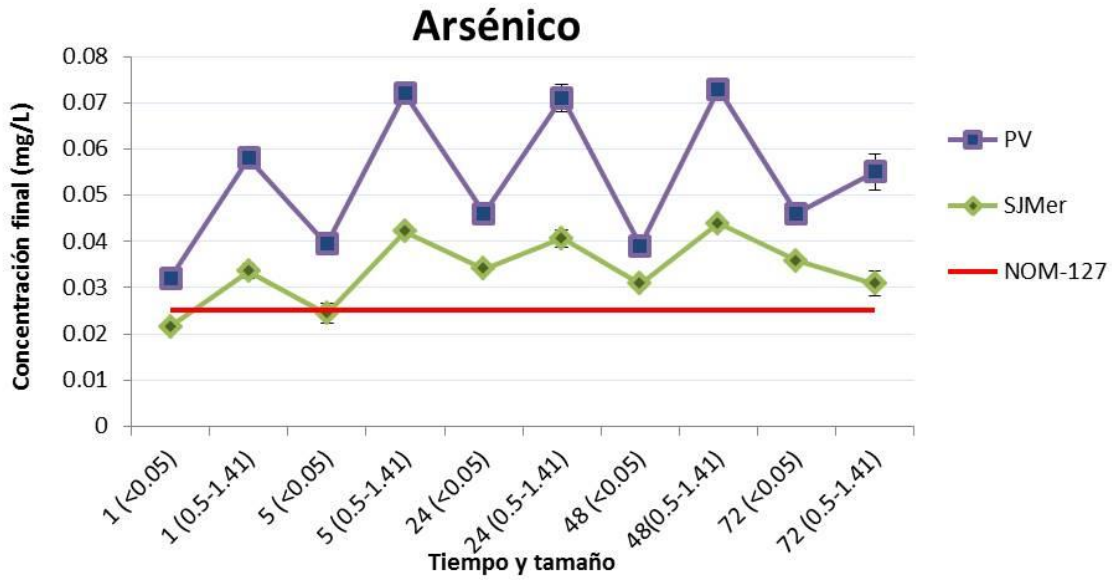


Figura 5.28. Concentraciones finales de As utilizando la roca DD1705.

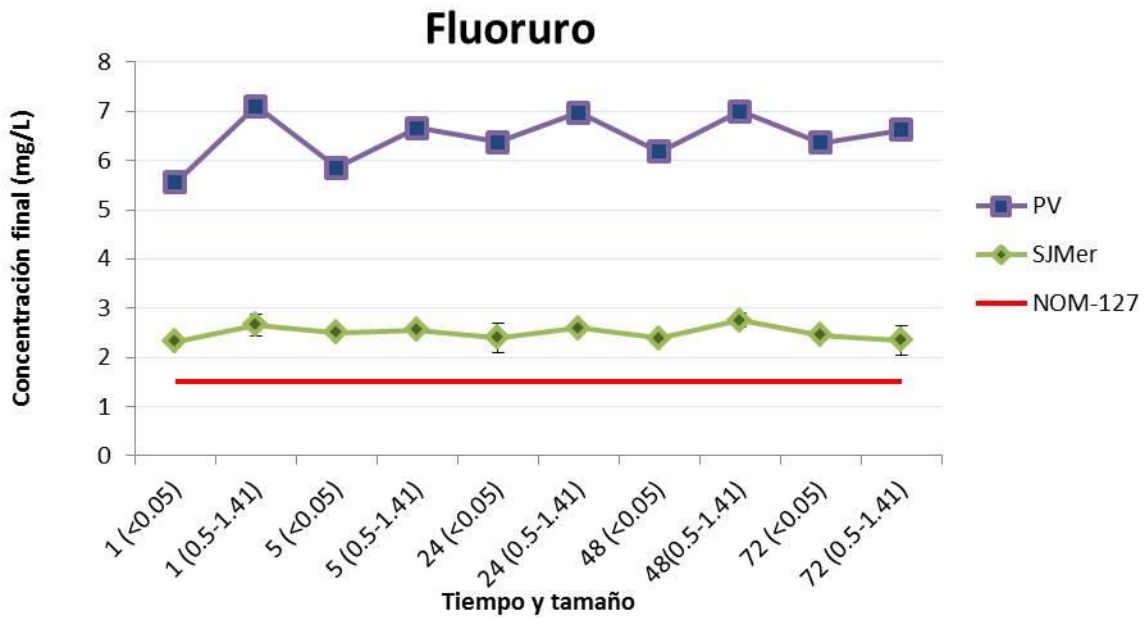


Figura 5.29. Concentraciones finales de F⁻ utilizando la roca DD1705.

A diferencia de los resultados obtenidos con esta misma roca y utilizando las soluciones tanto para As como para F⁻, se puede decir que las pruebas realizadas con el agua de los dos pozos no llevan una tendencia clara para la remoción de ambos elementos. De la misma manera que para la roca RC1701

los valores de pH y CE fueron de 8-8.5 y de 420-600 μ S/cm. La dureza de Ca medida está dentro de los valores normales del agua potable.

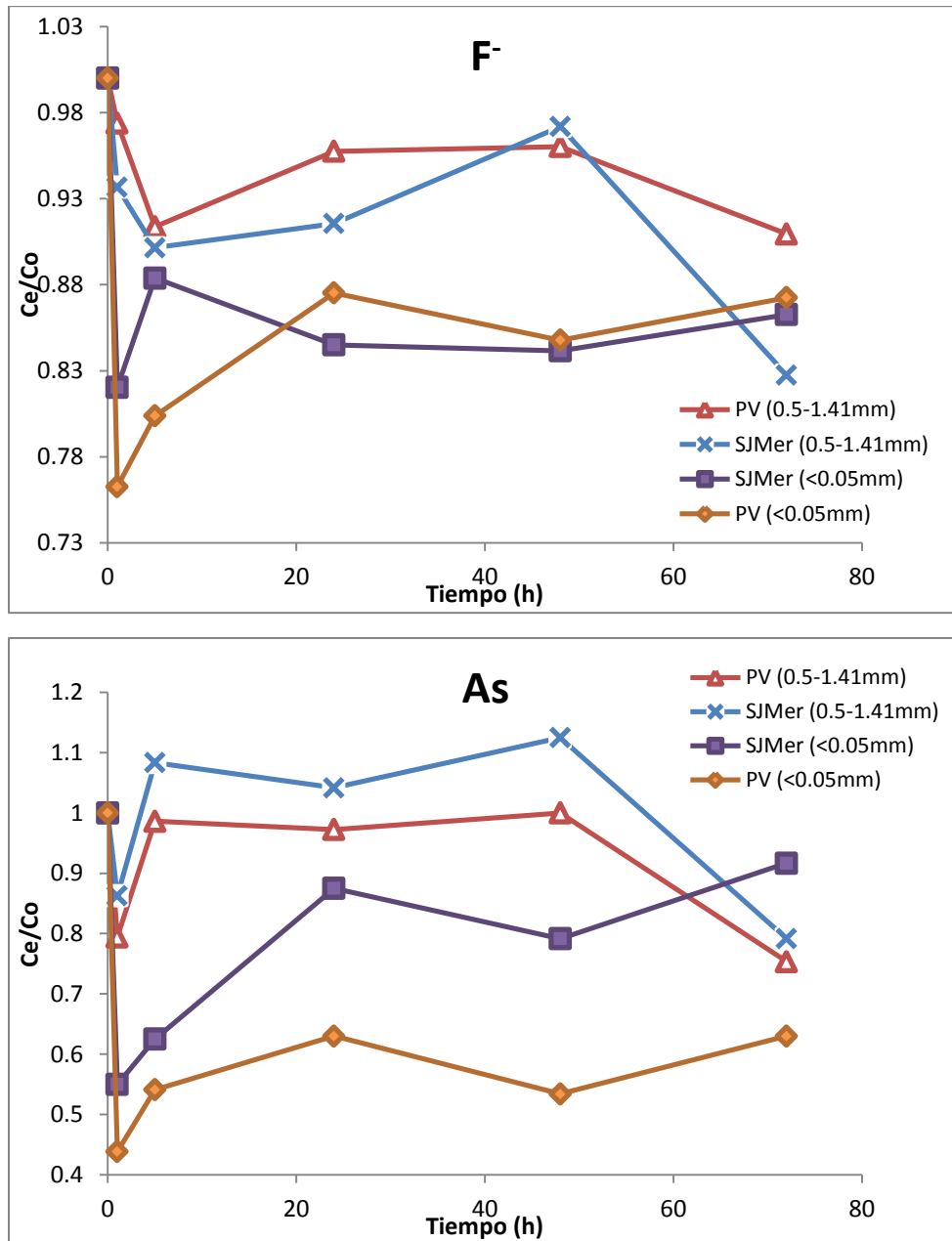


Figura 5.30. Diagramas de pseudo equilibrio del F⁻ y As utilizando la roca DD1705.

En la Figura 5.30 se nota que para ambos elementos hay una mayor remoción en el primer tiempo de contacto agua-roca cuando se utiliza la roca DD1705. Sin embargo, se observa que después existe una alta variabilidad en la cinética de adsorción por lo cual no hay una determinación en el tiempo de

pseudo equilibrio. Se propondría el tiempo de 1h ya que en este tiempo se logra una rápida remoción con la mayoría de las variables experimentales. En el diagrama del As, inclusive se puede notar que durante la adsorción del As existe una concentración que aporta la roca ya que $C_e/C_o > 1$, esto ocurre cuando se experimenta con el agua del pozo SJMer y el tamaño de grano con rango de 0.5-1.41mm. Se cree que los cambios variantes en la remoción se deben principalmente a los procesos de sorción - desorción.

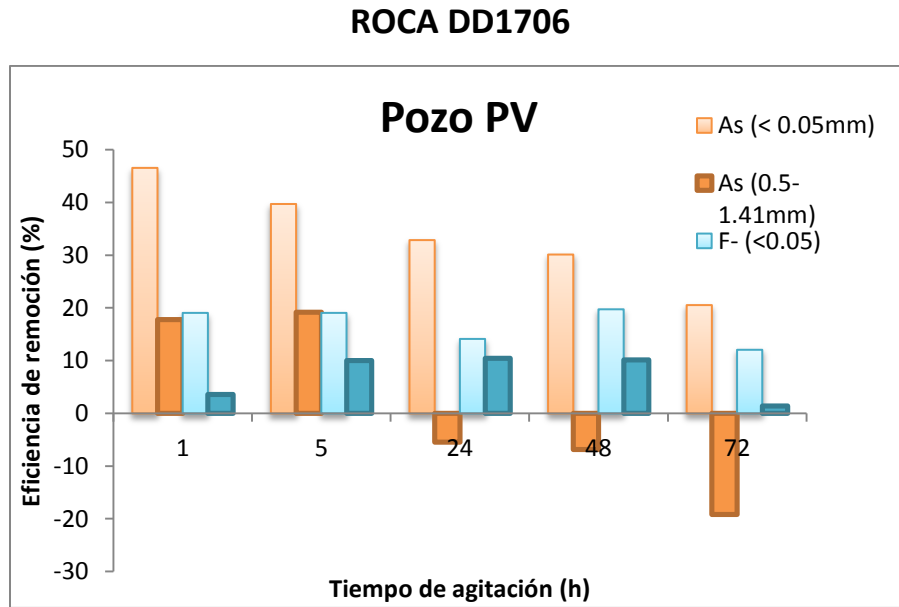


Figura 5.31. Resultados del porcentaje de remoción de As y F⁻ en el agua del pozo PV y utilizando la roca DD1706.

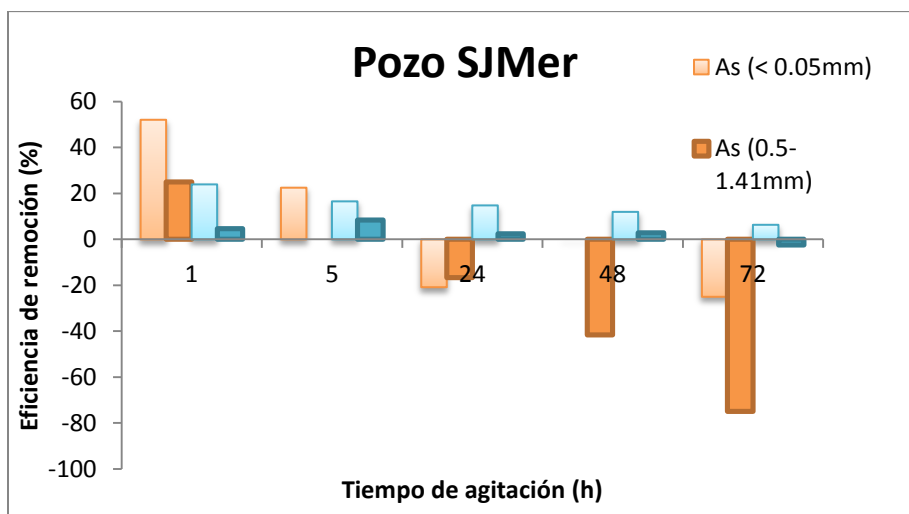


Figura 5.32. Resultados del porcentaje de remoción de As y F⁻ en el agua del pozo SJMer, utilizando la roca DD1706.

Las Figuras [5.31](#) y [5.32](#) muestran los resultados de las pruebas batch realizadas con la roca DD1706 y con todas las variables involucradas. Se observa que de manera general la eficiencia de remoción tanto para As como para F^- disminuye al aumentar el tiempo de agitación, incluso hay valores negativos después de las 24h al experimentar con ambos pozos. Los valores iniciales del As son incrementados cuando se utiliza el tamaño de grano mayor y los del fluoruro al utilizar un tamaño menor. Cabe señalar que durante las pruebas de remoción de las rocas, esta roca y la DD1705 son las que más liberaron As y F^- . Aunque la moscovita se encuentre en proporciones bajas en estas rocas, podría formar parte de la liberación del F^- a pH alcalinos, debido a que el F^- es muy común en la estructura de la moscovita (Agrawal *et al.*, 1997) y el PZC de este mineral es de 7.5 (Zhao *et al.*, 2008; Yan *et al.*, 2011; Labastida 2017); por lo cual no habría una interacción electrostática (adsorción) con los aniones contaminantes, que a diferencia de las pruebas hechas bajo un pH ácido no hubo liberación y sí una retención de los aniones.

El mayor porcentaje de remoción de As fue del 52.08% y de F^- fue del 23.94% dentro de la primera hora de interacción roca-agua y con un tamaño de roca $<0.05\text{mm}$ para el pozo SJMer. Al término de las pruebas, las muestras reportaron valores de pH ligeramente alcalinos y con dureza dentro de la NOM-127.

A diferencia de esta tesis, Manzo (2019) experimentó con agua de pozo cuyo tipo de agua fue bicarbonatada-cálcica y con rocas calizas con concentraciones de hasta 89% de CaCO_3 , encontrando una remoción máxima de más del 80% para As y de más del 40% para fluoruro; por lo cual se puede deducir que la cantidad de Ca presente en el agua y la de calcita presente en las calizas son factores importantes en la retención de As y F^- .

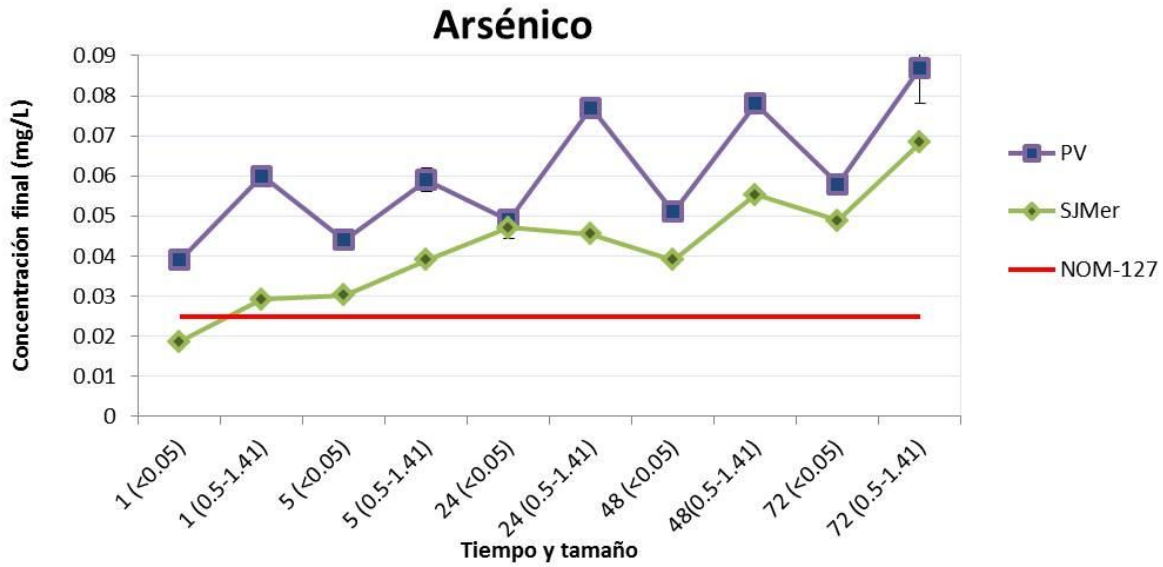


Figura 5.33. Concentraciones finales de As utilizando la roca DD1706.

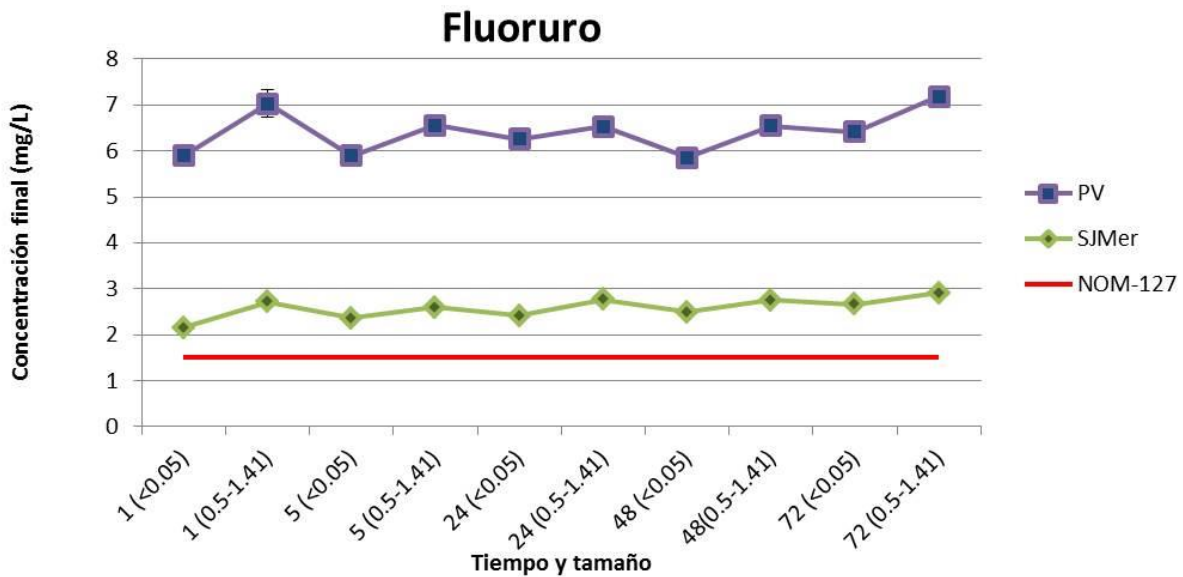


Figura 5.34. Concentraciones finales de F⁻ utilizando la roca DD1706.

En las gráficas anteriores (Figuras [5.33](#) y [5.34](#)) se muestra como hay un alejamiento entre las concentraciones finales medidas y las concentraciones límites de As y F⁻ establecidas por la NOM-127, inclusive hay concentraciones de As por encima de los valores iniciales, que ocurren a 24, 48 y 72 horas cuando se utiliza el tamaño de grano mayor. Sin embargo, se puede ver que hay una muestra del pozo SJMer que es inferior al límite y que corresponde con el máximo de remoción lograda con la roca DD1706.

Respecto a la cinética de adsorción (Figura 5.35), al igual que al usar las otras calizas, se observa que existe una alta variabilidad en la remoción por lo cual no hay una determinación como tal en el tiempo de pseudo equilibrio. También, se puede ver que después de las 24h de la adsorción del As utilizando el agua de ambos pozos y con el tamaño de grano mayor, los valores de C_e/C_o son mayores a 1 por lo que se define como una aportación de As por parte de DD1706.

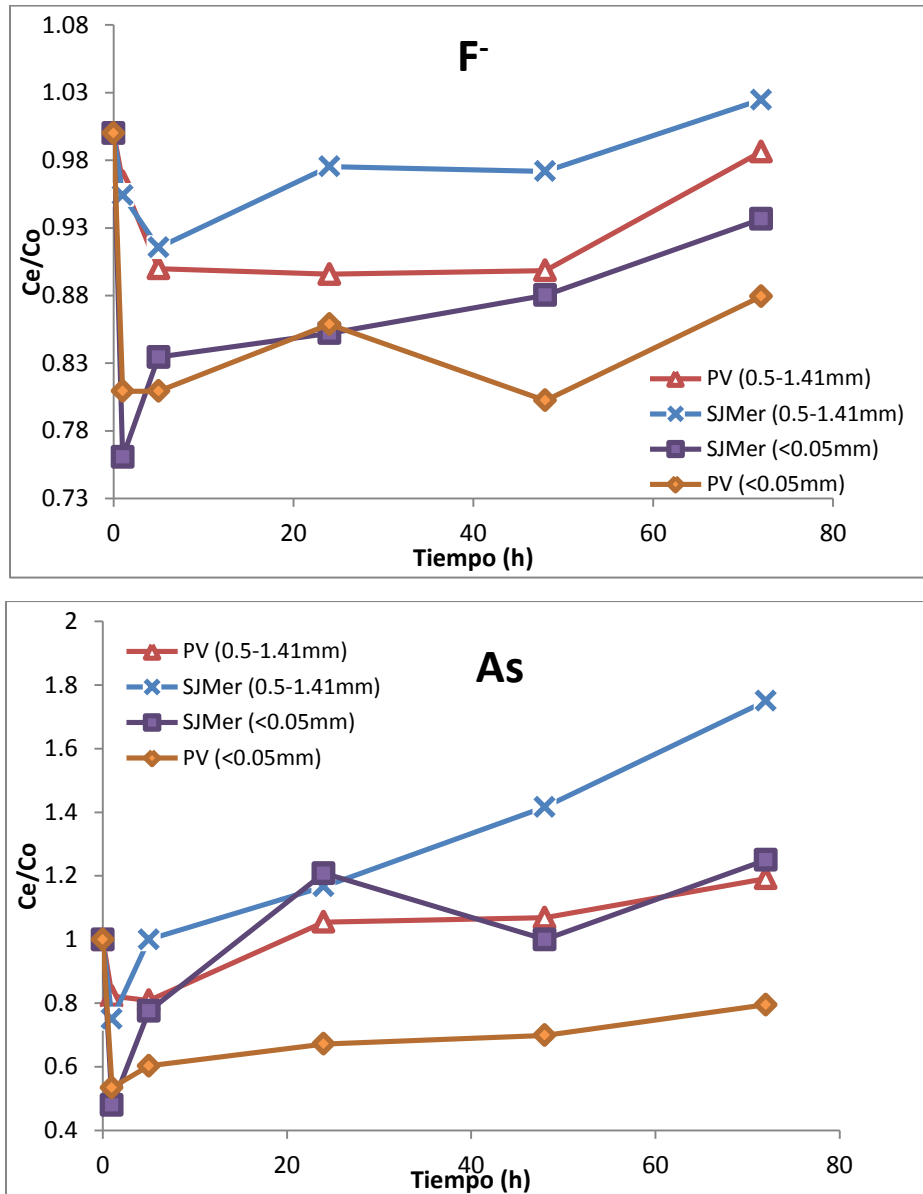


Figura 5.35. Diagramas de pseudo equilibrio del F⁻ (superior) y As (inferior) utilizando la roca DD1706.

5.6 Arsénico total en las rocas después de las pruebas batch

En la tabla [5.12](#) se muestran los parámetros utilizados (datos) y los resultados de la digestión total. Los resultados se muestran como las concentraciones promedio de las disoluciones obtenidas (mg/L) y como concentraciones en masa ($\mu\text{g/g}$). Las claves 1F, 2F y 3F son las rocas muestreadas, que no pasaron por las pruebas batch. Las claves 8F, 9F y 12F pertenecen a las muestras de roca después de los experimentos. En la tabla [5.11](#) se muestran los parámetros que se utilizaron en las pruebas batch, el porcentaje de remoción de As en el agua que se logró con las muestras, y las posibles concentraciones de As que se quedaron en la fase sólida después del tratamiento (resultados).

Tabla 5.11. Datos utilizados y concentraciones de As retenidas en las rocas después de los experimentos batch.

DATOS						RESULTADOS	
Clave	Peso (g)	Volumen (L)	Roca	Pozo	Remoción de As (%)	As final (mg/L)	As final ($\mu\text{g/g}$)
8F	20	0.1	RC1701	SJMer	55.42	0.0107	0.066
9F	20	0.1	DD1705	PV	56.16	0.032	0.205
12F	20	0.1	DD1706	SJMer	52.08	0.0115	0.062

Tabla 5.12. Datos y concentraciones finales de As después de las digestiones.

DATOS				RESULTADOS	
Clave	Peso (g)	Volumen (L)	Roca	As total (mg/L)	As total ($\mu\text{g/g}$)
1F	1.0004	0.05	RC1701	0.1118	5.58
2F	1.0006	0.05	DD1706	0.0315	1.58
3F	1.0004	0.05	DD1705	0.026	1.29
8F	1.0004	0.05	RC1701	0.0244	1.21
9F	1.0005	0.05	DD1705	0.024	1.19
12F	1.0002	0.05	DD1706	0.026	1.29

Comparando las concentraciones en masa ($\mu\text{g/g}$) de las muestras tratadas de la tabla [5.11](#) y [5.12](#) encontramos que los valores después de las digestiones son mayores como era de esperarse, ya que no solo se encuentra el As que se retuvo sino también el As presente en la mineralogía propia de las rocas. A pesar de este resultado, las concentraciones totales de As en los residuos son muy bajas.

Por su parte, es importante mencionar que en las digestiones debido a que no se contaba con un estándar de referencia para calizas, se tomó un estándar más cercano, dando un porcentaje de recuperación de casi un 40%. También hay que considerar que las concentraciones se toman como

pseudo-totales, debido a que no hay una homogeneidad en las rocas y a las posibles concentraciones de As que pudieran haber quedado en la matriz aún después de haber aplicado agua regia.

5.7 Estudio de los procesos geoquímicos

En el capítulo anterior se dieron a conocer los valores máximos de remoción tanto para As como para F. Por lo tanto, se deben inferir los mecanismos por los cuales ocurre la eliminación de estos elementos. Para conocer los mecanismos de remoción se realizaron análisis semi-cuantitativos por MEB-EDS de las muestras de rocas antes y después de ser usadas en el tratamiento (se analizaron los precipitados con los que obtuvieron un porcentaje de remoción alto). Los resultados del estudio por EDS fueron los siguientes:

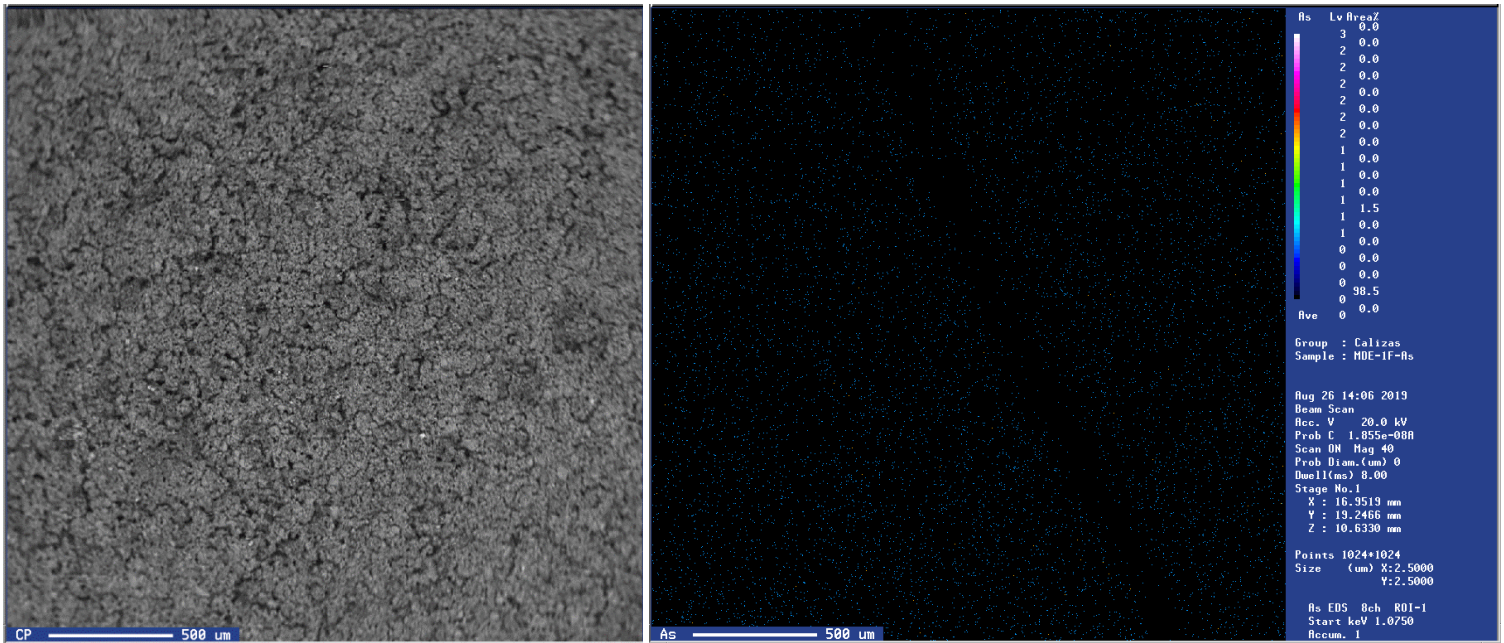


Figura 5.36. Imagen (izquierda) y mapeo del As (derecha) en la roca RC1701 antes del tratamiento.

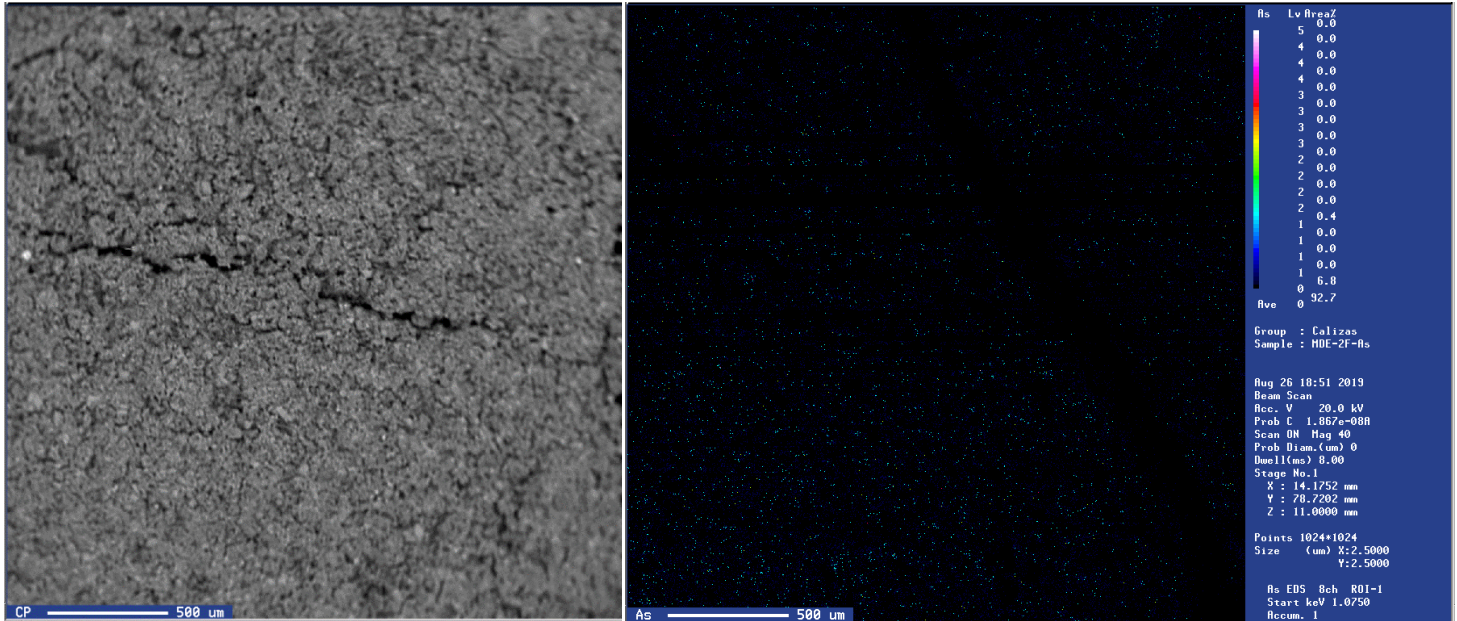


Figura 5.37. Imagen y mapeo del As en la roca DD1705 antes del tratamiento.

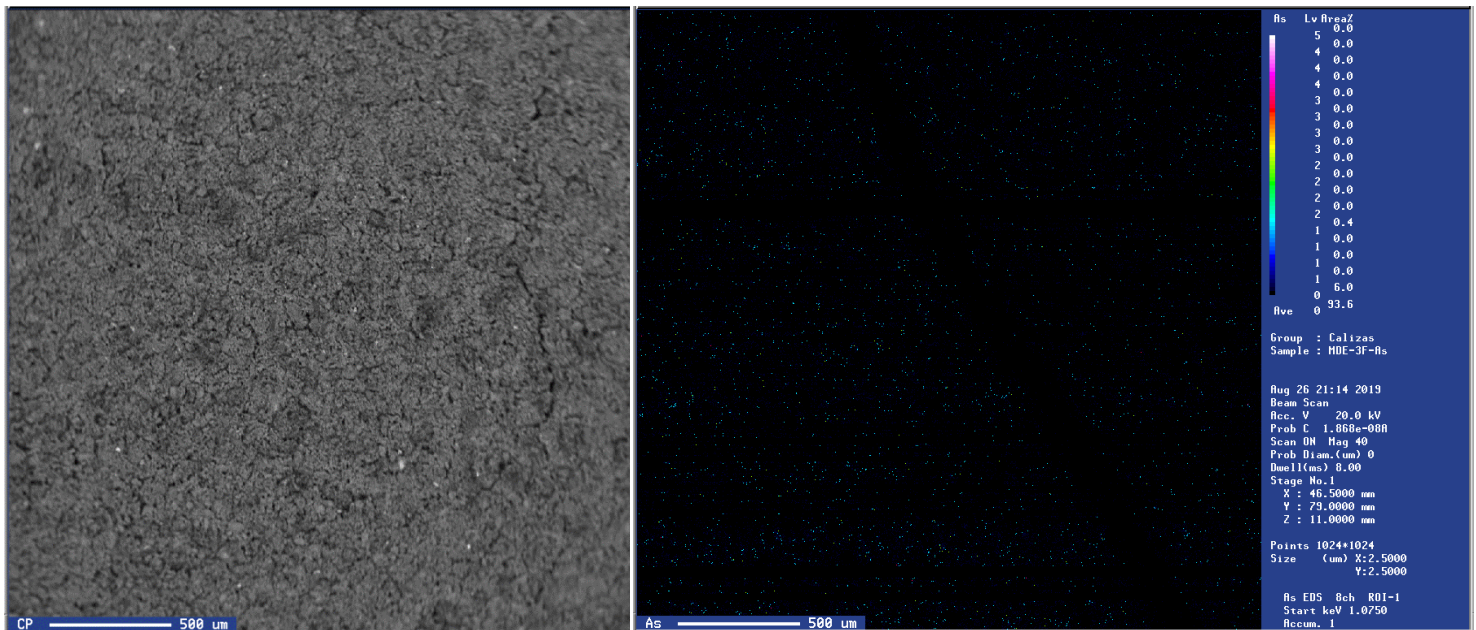


Figura 5.38. Imagen y mapeo del As en la roca DD1706 antes del tratamiento.

Las figuras anteriores muestran las imágenes y los mapeos elementales de As para las rocas antes de las pruebas en lotes. En los mapeos se observa que sí existe la presencia de As y que su distribución es relativamente homogénea en las rocas, en las cuales ya se había inferido la presencia de As debido a los resultados de remoción de las rocas ([Tabla 5.10](#)). Cabe mencionar que el F⁻ no se detectó por medio de esta técnica.

Tabla 5.13. Análisis semi-cuantitativo de la roca RC1701 posterior al tratamiento.

Elemento	Na	Al	Si	P	S	K	Ca	Ti	Cr	Mn	Fe
% W	0	1.93	6.054	0.447	0	1.074	85.85	0.465	0	0.016	4.164

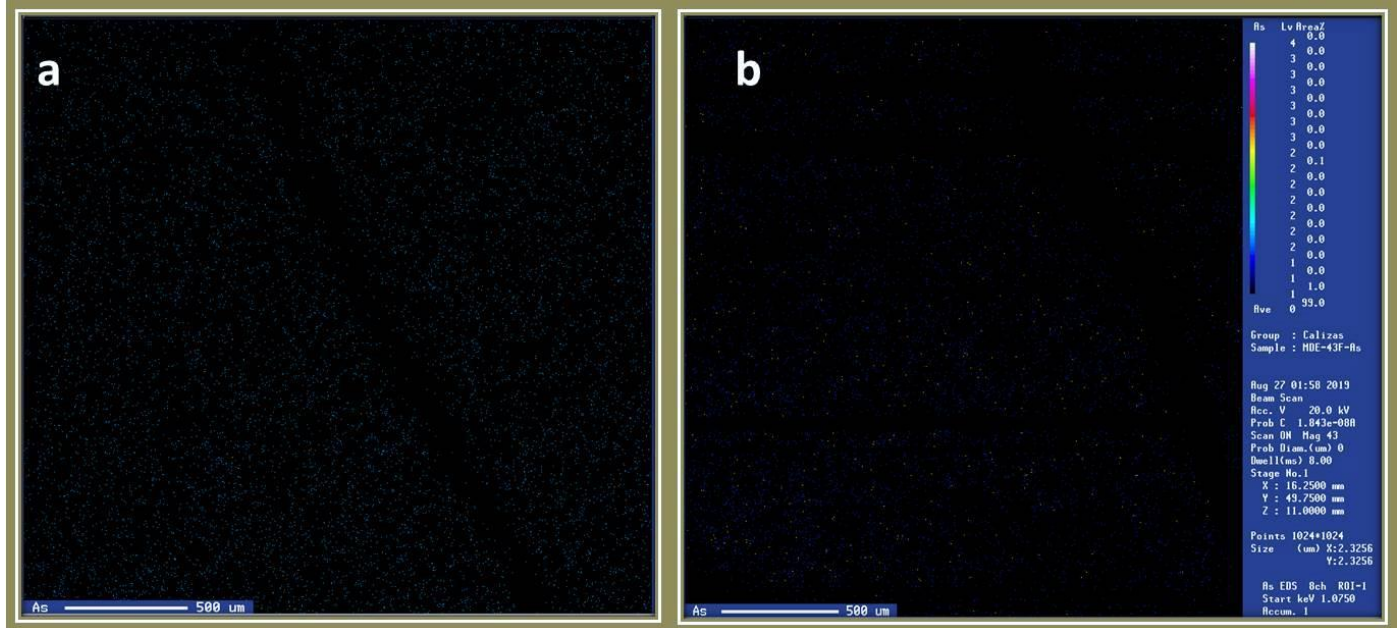


Figura 5.39. Mapeo elemental del As en la roca RC1701 anterior (a) y posterior (b) a las pruebas batch.

El porcentaje en peso (%W) de los elementos presentes en las rocas RC1701 y DD1706 después del tratamiento se muestran en las tablas 5.13 y 5.14, respectivamente. Se observa que la composición principal se conforma por Ca y Si que son elementos abundantes en las rocas originales. También se muestra la presencia de Fe, la cual está relacionada con el intemperismo sufrido por las rocas. A pesar de que no se detecta As en el análisis cuantitativo, se puede observar que sí está presente en las muestras y con sitios de mayor concentración (Figura 5.39 y 5.40) que los mostrados en las imágenes de las rocas antes de las pruebas.

Tabla 5.14. Análisis semi-cuantitativo de la roca DD1706 posterior al tratamiento.

Elemento	Na	Al	Si	P	S	K	Ca	Ti	Cr	Mn	Fe	Mg
W (%)	0.224	11.296	31.605	1.102	0.202	8.031	27.681	0.954	0	0.684	16.625	1.597

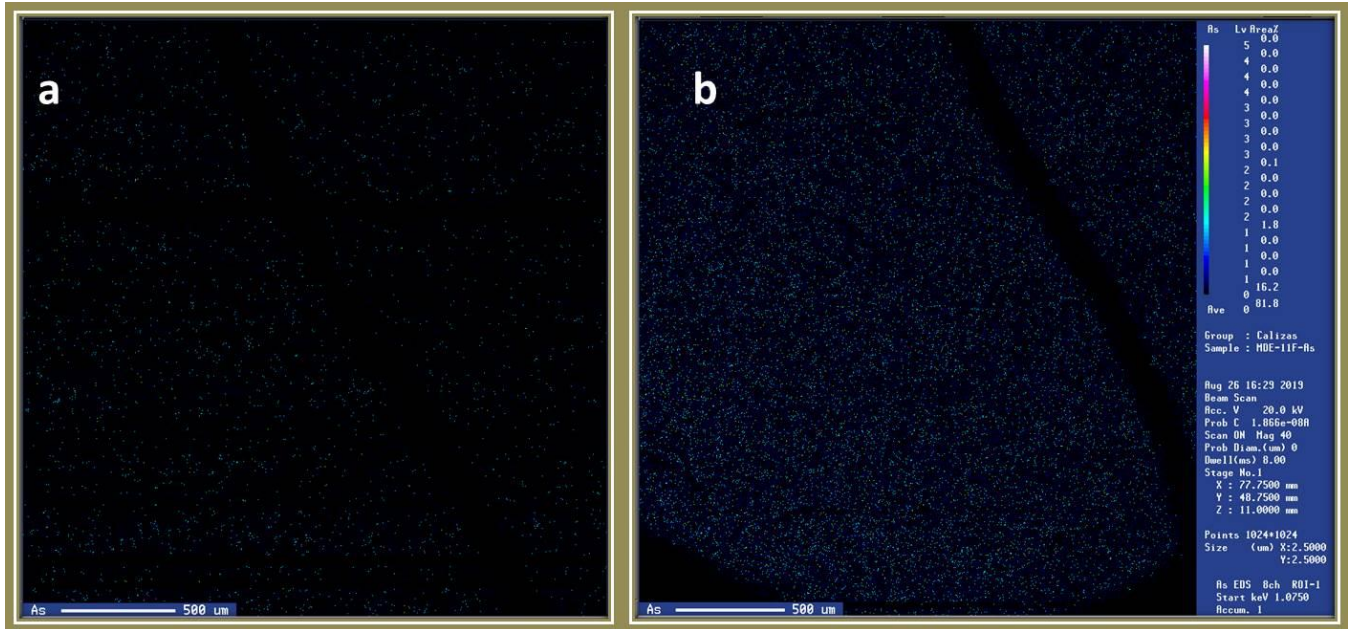


Figura 5.40. Mapeo elemental del As en la roca DD1706 antes (a) y después (b) de las pruebas batch.

Es importante recalcar que con la técnica EDS no se pudo detectar algún mineral formado por F o As ni mucho menos como se encuentra presente en la muestra (formación de algún complejo), lo que sí se logró conocer es que a pesar de la baja concentración del As, éste se encuentra presente en las muestras de rocas después de los experimentos batch.

Las fases minerales se identificaron mediante los índices de saturación arrojados por el programa Visual MINTEQ ver. 3.1. Las fases minerales identificadas en las pruebas de remoción del F⁻ (solución con NaF) fueron calcita (IS = 0.011) y fluorita (IS = 0.2), y para las pruebas de remoción del As (solución con Na₂HAsO₄·7H₂O) fueron aragonita (IS = 0.35) y calcita (IS = 0.494). Utilizando el agua del pozo SJMer, los minerales identificados fueron los siguientes: calcedonia (IS = 0.968), cristobalita (IS = 0.768) y cuarzo (IS = 1.418). Tanto calcita (IS = -1.1) como fluorita (IS = -0.737) podrían encontrarse en proceso de disolución, esto se puede constatar con el aumento de Ca durante los experimentos. Por otro lado, utilizando los parámetros químicos del agua del pozo PV, la fluorita se podría encontrar como precipitado (IS = 0.038), al igual que calcedonia (IS = 1.227), cristobalita (IS = 1.027), cuarzo (IS = 1.677) y sepiolita (IS = 1.183). Cabe señalar que de los dos pozos, PV tiene la concentración más alta de F⁻ (F⁻ = 7.2mg/L), por lo que es más factible la formación de fluorita. Los valores utilizados y sus respectivos

resultados de IS se muestran en el [apéndice D](#). Utilizando los datos del pozo SJMer (menor concentración de fluoruro y As) no se identificó la posible precipitación de la fluorita, por lo que se predice que los procesos de sorción están presentes como procesos principales de remoción durante todas las pruebas batch.

Para contar con un mayor sustento en los estudios de los procesos de remoción, se hicieron los diagramas de Eh-pH para las tres pruebas de remoción, en los cuales se agregaron los elementos principales presentes en el agua y los que aporta la roca RC1701. A continuación se muestra el diagrama resultante de las pruebas de remoción del F^- cuando el elemento principal es el F^- :

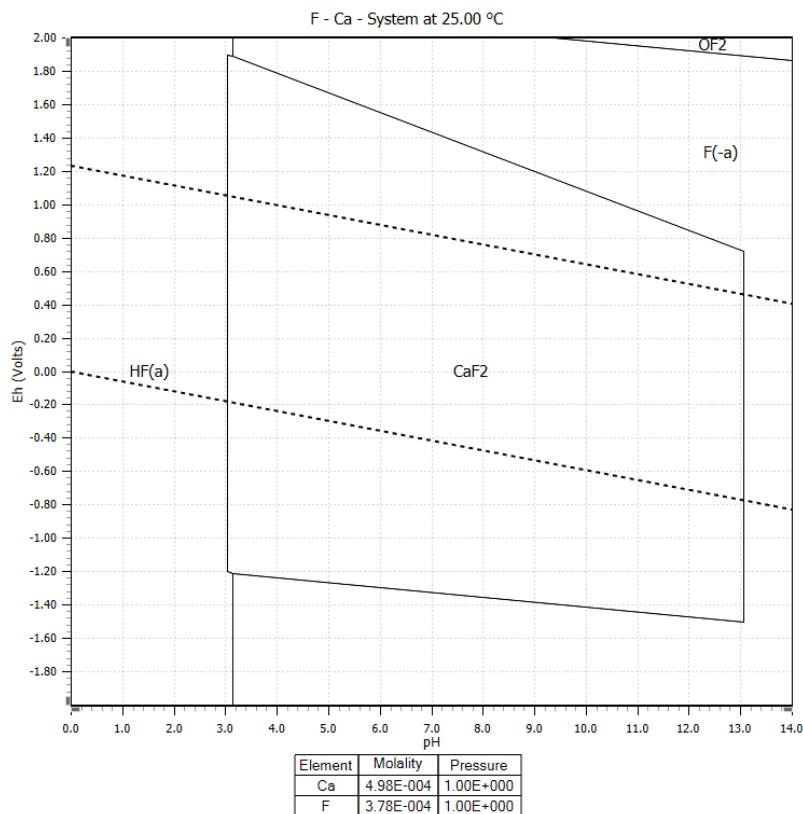


Figura 5.41. Diagrama Eh-pH para el F^- cuando se agrega Ca.

Los resultados arrojados por los IS coinciden con el resultado mostrado en la Figura [5.41](#), en el cual se observa que la fluorita está como principal mineral a partir de un pH de 3.2 y cuando las condiciones de Eh no son tan oxidantes (0.2-0.4V). Las pruebas para la remoción del F^- comenzaron con un pH ácido (5-6) y llegaron a un pH final de 7-8.5; por su parte, los valores de CE también incrementaron, lo anterior da un mayor sustento para determinar la precipitación de la fluorita debido a la disociación de

la calcita y a las concentraciones altas de F^- en la solución. Los valores de Eh de las muestras no fueron medidos (se tomará como referencia del laboratorio el rango 0.2-0.4V), así que los diagramas son solo un acercamiento a los posibles procesos de remoción que ocurren cuando existen las concentraciones dadas en los experimentos.

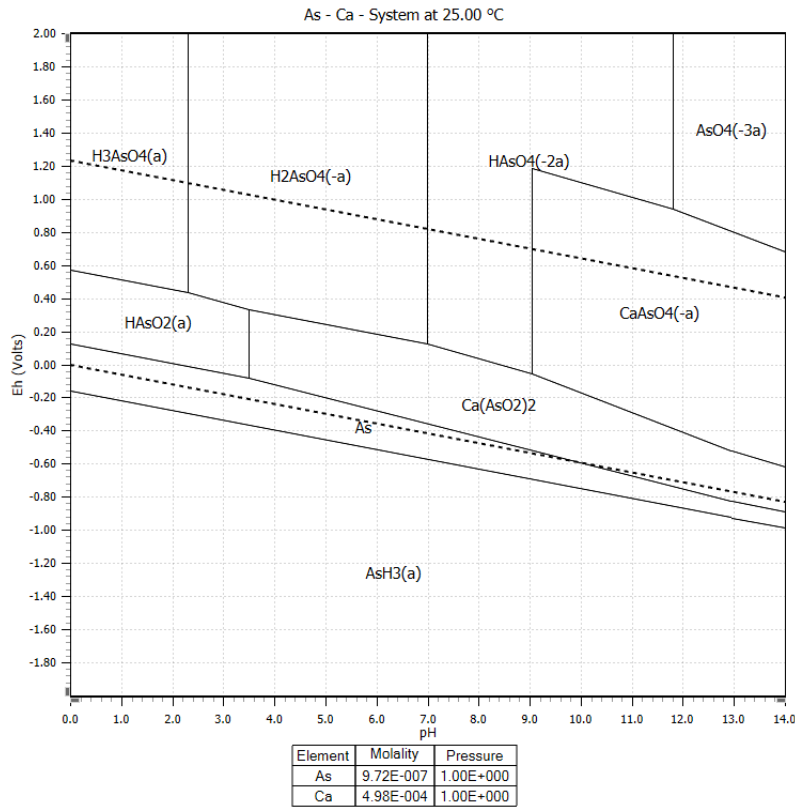


Figura 5.42. Diagrama Eh-pH para el As cuando se agrega Ca.

Las pruebas de remoción para el As comenzaron con un rango de pH de 4-6. Con este pH ácido se observa en la Figura 5.42 que puede ser favorecida la precipitación de arseniato de Ca, y conforme aumenta el pH (rango de pH final=7.4-8.7) esta precipitación ya no es favorecida debido a la baja disociación de la calcita y a la baja concentración del As en la solución.

Los diagramas de Eh-pH de las pruebas de remoción de As y F^- (cuando se utiliza el agua del pozo PV debido a que tiene las mayores concentraciones de los aniones de interés) fueron los siguientes:

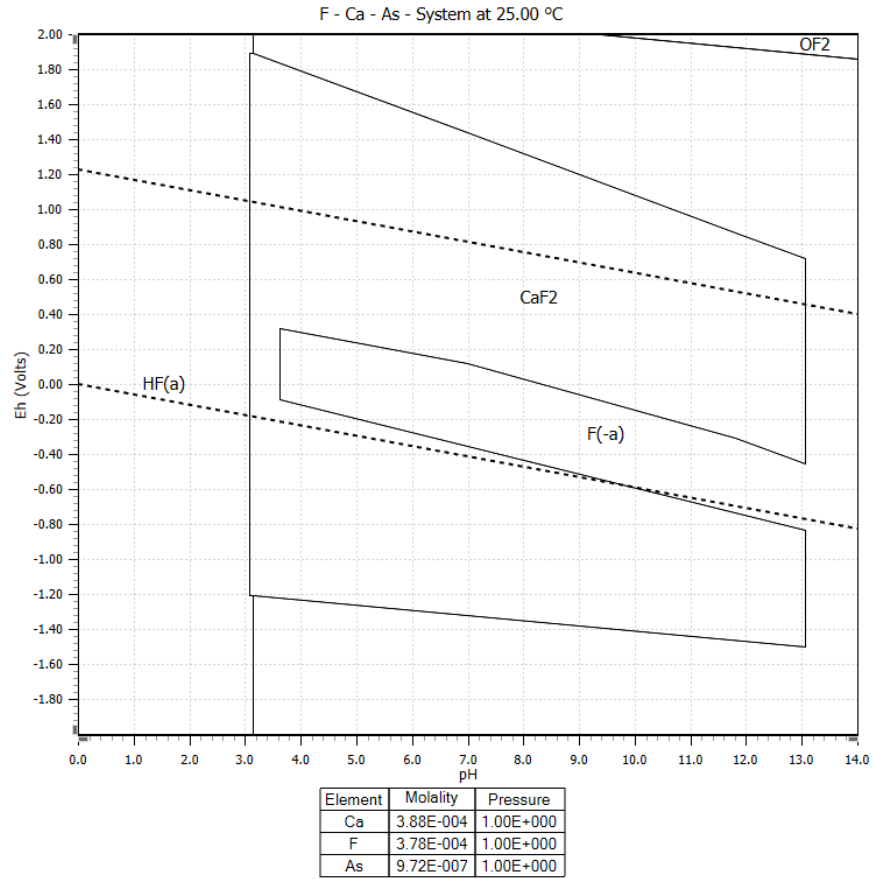


Figura 5.43. Diagrama Eh-pH para el F⁻ cuando se agrega As y Ca.

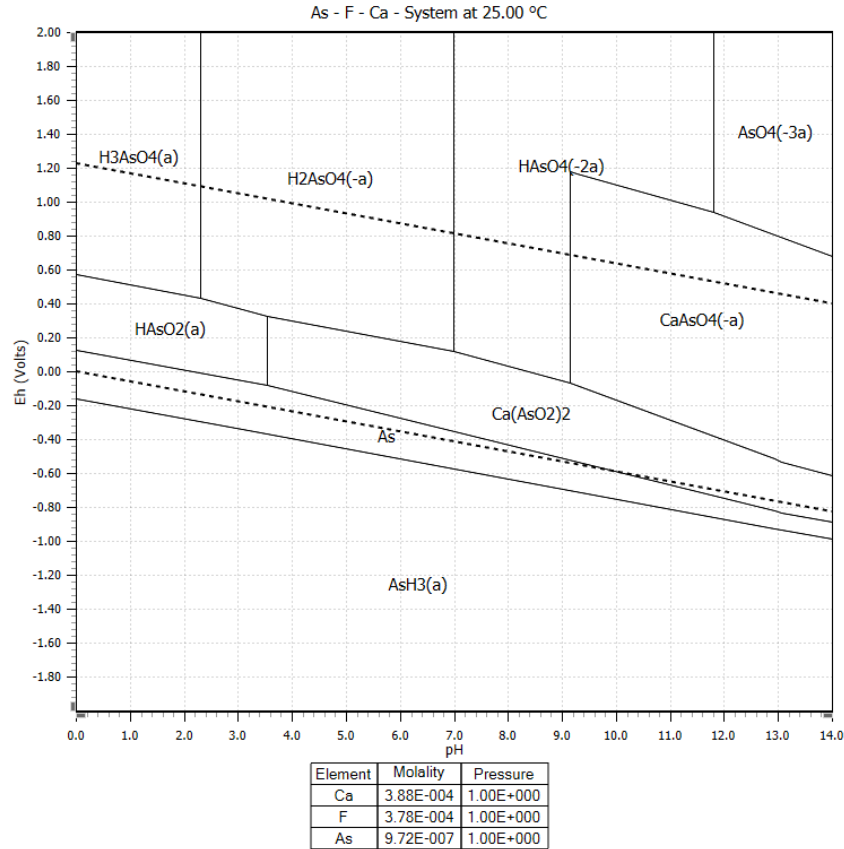


Figura 5.44. Diagrama Eh-pH para el As cuando se agrega F⁻ y Ca.

Nath y Dutta (2010) sugirieron que la defluorización con roca caliza se debe a la combinación de la precipitación y adsorción del fluoruro y que el aumento en la acidez del agua mejora la eliminación del F⁻. De acuerdo con los resultados obtenidos con las soluciones de NaF y con el agua de pozo, existe una mayor eficiencia de remoción cuando el pH del agua es menor. A pH ácidos los protones se retienen en la superficie de los grupos funcionales, incrementando la carga positiva; mientras que para pH alcalinos, los protones pueden ser liberados creando una carga negativa (Acevedo, *et al.*, 2004; Ramos, 2019). Aunque Thompson y Pownall (1989) demostraron que las especies en solución H⁺ y OH⁻, no tienen una influencia directa significativa en la carga superficial de la calcita en el rango de pH 7-12. Con un pH ácido habrá mayor disolución de la calcita que influye para la precipitación de la fluorita (Reardon y Wang, 2000). En la Figura 5.43, se observa que a un pH alcalino (8-8.5) también puede ser favorecida la precipitación de la fluorita, por lo tanto, los procesos de precipitación y sorción pueden estar presentes durante la remoción del F⁻ en el agua.

El pH (>7) y la especie de arsénico presente (HAsO_4^{2-}) en el agua podrían dar lugar a la formación de arseniato de calcio; sin embargo, Renard *et al.* (2015) afirma que deben ser concentraciones altas de As para que esto ocurra. Los resultados arrojados en la Figura [5.44](#) muestran que a un pH de 8.18 (pH del pozo PV) efectivamente no se favorece la precipitación del arseniato de calcio debido a que el pH no es ácido y a la baja concentración de arseniatos presentes en el agua. Alexandratos *et al.* (2007) sugiere que otro proceso que puede estar presente es la coprecipitación del As sobre la calcita al reemplazar al grupo carbonato. De manera global, se cree que la remoción del As en el agua con rocas calizas se debe a una combinación de procesos sorción-precipitación. Sin embargo, se debe tomar en cuenta que existen otros aspectos importantes que intervienen en los procesos de remoción.

En las gráficas correspondientes a los porcentajes de remoción de cada roca (Figuras [5.21-5.35](#)) se puede observar que hay una inestabilidad en la remoción a diferentes tiempos, por lo que se sugiere una débil intensidad de adsorción durante la interacción As-roca y F^- -roca, lo cual lleva a la formación de enlaces de esfera externa (fisorción) como lo proponen Zhan y Dixon (2004). Los resultados también demuestran que, al haber otros aniones en el agua de pozo, éstos pueden competir por los sitios de sorción, tal es el caso de los sulfatos y (bi)carbonatos que compiten con los arseniatos y fluoruros (Sosa, 2019). En este trabajo se experimentó con agua bicarbonatada-sódica, la cual contiene altas concentraciones de HCO_3^- , los cuales desplazan a los iones de interés durante la adsorción. Zhu *et al.* (2007) y Bia *et al.* (2012) sugieren que los arseniatos y fluoruros compiten por los sitios de superficie; sin embargo, Sosa (2019) concluyó que estos aniones no interfieren en la competencia. En este estudio se puede inferir que sí hay una competencia entre el As y el F^- debido a que durante el mismo tiempo de agitación, los porcentajes de remoción para ambos fueron muy distintos.

La eliminación tanto del As como del F^- también depende del punto de carga cero (PZC) de los minerales presentes en las rocas y del área específica. El PZC de la calcita es a un pH= 9.5 (Appelo, 1993) por lo cual se convierte en el principal mineral que contribuye en la remoción de los dos contaminantes, tal como lo menciona Labastida *et al.* (2017), ya que tanto el pH del agua de los pozos como de las soluciones creadas en laboratorio es menor al pH del PZC, posibilitando tanto la disolución de la calcita como la retención de aniones. Por otro lado, a pesar de contar con concentraciones bajas de hematita, su PZC que es a un pH= 7.5-8.5 (Bowell, 1994), contribuye con la adsorción del As, ya que con las calizas DD1706 y DD1705 se obtuvieron resultados muy eficientes al experimentar con la

solución de As y con el agua de los pozos. Por su parte, es factible que la moscovita haya jugado un papel importante al experimentar con agua de pozo, ya que se cuantificó una aportación de F⁻ al agua y su PZC es de 7.5 (Zhao *et al.*, 2008; Yan *et al.*, 2011; Labastida 2017), por lo cual con el pH del agua de los pozos no podría haber adsorción con el anión contaminante. Al hablar del mismo tamaño de grano utilizado (<0.05mm), se determinó que para la remoción tanto del As como del F⁻, el área específica no tiene una alta influencia en la adsorción, ya que la roca con mayor retención fue la de menor área específica (RC1701).

5.8 Relación entre las variables experimentales

Los resultados de aplicar correlaciones bivariadas a cada una de las pruebas de remoción fueron los siguientes:

Tabla 5.15. Correlaciones en la remoción del F⁻.

Soluciones con NaF	Tiempo de agitación	% calcita	F ⁻ inicial	Tamaño de grano	% remoción
% remoción	.489*	.257*	.007	-.732**	1
Correlación de Pearson	.000	0.048	.956	.000	
Sig. (bilateral)					

** La correlación es significativa en el nivel 0,01.

* La correlación es significativa en el nivel 0,05.

Tabla 5.16. Correlaciones en la remoción del As.

Soluciones con Na ₂ HAsO ₄ ·7H ₂ O	Tiempo de agitación	% calcita	As inicial	Tamaño de grano	% remoción
% remoción	.329*	.234*	.021	-.735**	1
Correlación de Pearson	.010	0.042	.874	.000	
Sig. (bilateral)					

Tabla 5.17. Correlaciones en la remoción de As y F⁻.

Agua de pozo	Tiempo de agitación	% calcita	As inicial	F ⁻ inicial	Tamaño de grano	% remoción
% remoción	-.278*	.417**	.261*	.030	-.546**	1
Correlación de Pearson	.031	0.001	.044	.819	.000	
Sig. (bilateral)						

Al utilizar la solución que solo contiene al F^- como anión ([tabla 5.15](#)), existe una correlación significativa y positiva entre el porcentaje de remoción y el tiempo de agitación, y entre el porcentaje de remoción y el porcentaje de calcita. Lo que indica que la remoción del F^- en la solución aumenta, cuando se utiliza una roca con mayor cantidad de calcita y cuando hay un mayor tiempo de agitación. Lo contrario pasa con el tamaño de grano, que se relaciona negativamente con el porcentaje de remoción, lo que indica que al experimentar con un menor tamaño de grano habrá un mayor porcentaje de remoción.

En la [tabla 5.16](#), los resultados en la remoción del As son similares a los del F^- , incluso en la relación entre el %remoción y las concentraciones iniciales de cada elemento, que en este caso, no hay una correlación significativa entre ambas variables.

Cuando se experimenta con agua extraída de los pozos ([tabla 5.17](#)), la relación entre el porcentaje de remoción y el tiempo de agitación se vuelve negativa, ya que a menor tiempo de interacción agua-roca ocurre una alta remoción (tal y como se observa en las gráficas resultantes). Por su parte, la cantidad de calcita presente en la roca es un factor determinante en la remoción del F^- y del As ya que existe una relación significativa y positiva entre ambas variables.

6. CONCLUSIONES

Pruebas de remoción del fluoruro

Utilizando una solución de NaF con dos concentraciones iniciales ($F^- = 7.2$ y $F^- = 2.8$ mg/L), una relación roca-agua 1:5, dos tamaños de grano (0.5-1.41mm y <0.05mm) e iniciando con un pH ácido, se concluye lo siguiente:

La mayor eficiencia de remoción del F^- se da al utilizar el menor tamaño de grano (debido a una mayor área de contacto entre las partículas y el agua), la menor concentración (2.8mg/L) y el mayor tiempo de agitación (72h). La roca con la mayor cantidad de $CaCO_3$ y con la menor superficie específica (RC1701) obtuvo el mayor porcentaje de remoción (47.86%). Por otro lado, la roca que obtuvo la menor remoción fue la roca DD1706 cuyo porcentaje máximo fue de 31.53%, ésta contiene la menor proporción de $CaCO_3$ y la mayor superficie específica. Los resultados experimentales y estadísticos sugieren que la capacidad de remoción del F^- de las rocas calizas de la Sierra de Guanajuato depende principalmente de la proporción de $CaCO_3$ y del tamaño de grano. Por su parte, los resultados obtenidos con las tres rocas calizas demuestran que una alta remoción del F^- no necesariamente depende de la concentración inicial de este anión en la solución. La roca que tiene mayor capacidad de remoción de F^- es la roca RC1701, encontrada en la localidad de Rincón de Centeno. Con un pH ácido se logró eliminar una mayor cantidad de F^- pero con un tiempo de agitación mayor.

El tiempo de pseudo equilibrio para las tres rocas calizas fue de 24h. A grandes rasgos, la disminución del F^- en las soluciones va aumentando a medida que el tiempo de interacción agua-roca es mayor. Se predice que el principal proceso de remoción es la precipitación de la fluorita, aunque no se descarta la adsorción como proceso importante de remoción.

Pruebas de remoción del arsénico

Utilizando una solución de arseniato de sodio heptahidratado ($Na_2HAsO_4 \cdot 7H_2O$) con dos concentraciones iniciales ($As = 0.073$ y $As = 0.039$ mg/L), una relación roca-agua 1:5, dos tamaños de grano (0.5-1.41mm y <0.05mm) y con un pH inicial ácido, se concluye lo siguiente:

Para todos los experimentos batch, la máxima eficiencia de sorción del As utilizando el menor tamaño de partícula ocurrió durante la primera hora de interacción solución-roca. En cambio, cuando se utilizó el tamaño de grano mayor la tendencia hacia un aumento de remoción fue a mayor tiempo de interacción. En general, bajo las mismas variables, los porcentajes de remoción para As fueron mucho mayores que los porcentajes obtenidos para F^- . Las tres rocas calizas lograron una eficiencia alta de remoción del As, siendo la roca DD1706 la más eficiente, pues logró un porcentaje de hasta el 95.92% con el menor tamaño de grano y la menor concentración inicial de As. El tiempo para establecer una condición de pseudo equilibrio de acuerdo con las gráficas de cinética es de 1h. Al igual que para las pruebas de remoción del F^- con las tres rocas calizas, el porcentaje de remoción no tiene una correlación significativa con la concentración inicial del As presente en la solución.

El mecanismo de remoción que es favorecido al iniciar con un pH ácido es la precipitación de arseniato de calcio. Sin embargo, cuando el pH aumenta, son los procesos de sorción los que pueden gobernar la remoción, debido a la baja disociación de la calcita y de la baja concentración de arseniatos en la solución.

Pruebas de remoción del arsénico y fluoruro utilizando agua de pozo

Las conclusiones para las pruebas realizadas a partir del agua bicarbonatada-sódica que proviene de los pozos Praderas de la Venta (PV) y San José de Merino (SJMer), y utilizando una relación roca-agua 1:5 y dos tamaños de grano (0.5-1.41mm y <0.05mm) son las siguientes:

De manera global, las tres rocas calizas que se utilizaron en las pruebas batch con el agua de los dos pozos fueron más eficientes para disminuir las concentraciones de As que de F^- . Cabe señalar que la roca más viable para el tratamiento de As y F^- en agua de pozo es la roca RC1701 debido a los porcentajes de remoción que alcanza con ambos elementos, además de que no libera al agua una cantidad de As y F^- que afecte negativamente su remoción. Esto a pesar de tener una mayor cantidad de As en su estructura respecto de las demás rocas. El porcentaje máximo de sorción del As fue del 56.67% y del F^- fue del 30.28% cuando se experimenta con el agua del pozo SJMer, el cual contiene la concentración y los valores más bajos de As, F^- , pH, CE y fuerza iónica respecto al pozo PV. Estos son los

factores que juegan un papel importante dentro de la remoción, además del menor tiempo de interacción agua-roca, en el cual se obtienen mejores resultados.

Con las digestiones realizadas a los residuos se encontró que hay muy bajas concentraciones de As. Sin embargo, se debe disponer de algún lugar donde los elementos sean menos móviles.

Con las gráficas de cinética de adsorción se puede deducir que a pesar de no haber una tendencia clara hacia el equilibrio, lo más conveniente para este estudio sería utilizar 1h como el tiempo de pseudo equilibrio, en caso de las determinaciones de las isothermas de adsorción.

Las gráficas de porcentajes de remoción indican que la retención del As y del F^- no es estable, lo cual se puede relacionar con el proceso de sorción-desorción y con la formación de complejos de esfera externa debido al valor del PZC de la calcita y de los valores del pH. También es importante recalcar que al contar con toda la química del agua subterránea, da pauta para que haya competencia entre aniones, inclusive entre los mismos aniones a analizar. Sosa (2019) encontró que los aniones que pueden participar en esta competencia son los sulfatos y (bi)carbonatos, los cuales compiten por los sitios activos contra los arseniatos y los fluoruros; esta es una de las razones por las cuales no hubo una remoción tan alta de los iones de interés ya que hay recordar que justo el agua con la que se experimentó pertenece a la familia bicarbonatada-sódica, la cual presenta un pH alcalino y una alta concentración de bicarbonatos.

Además de la adsorción, el proceso de precipitación está presente durante la remoción de los contaminantes, aunque no fue visible con MEB-EDS, se pudo inferir con los IS y con los diagramas de Eh-pH la tendencia hacia la formación de fluorita cuando se experimentó con la caliza RC1701 y con el agua de pozo con mayor concentración de F^- (PV). En el caso de los arseniatos, al tener un pH alcalino, no se favoreció la precipitación de arseniato de calcio; sin embargo, se propone que los procesos de sorción-precipitación actúan a la par para remover tanto As como F^- en el agua subterránea.

Los resultados generales obtenidos en este estudio indican que la eliminación tanto de As como de F^- con rocas calizas depende principalmente de la proporción de $CaCO_3$ y del tamaño de grano utilizado, que en este caso fue el menor tamaño ($<0.05mm$) con el cual se lograron los mayores porcentajes de eliminación. También depende del pH ya que al experimentar con diferentes pH y teniendo las mismas concentraciones de As y F^- , tanto en las soluciones como en el agua bicarbonatada-sódica, se encontró

que hay mejores resultados al contar con un pH menor. En cuanto al área específica pareciera no influir en el proceso de sorción cuando se utiliza el mismo tamaño ($<0.05\text{mm}$) para todas las rocas, pero al comparar con el tamaño de grano mayor ($0.5\text{-}1.41\text{mm}$) el área específica si influye ya que se obtuvieron mejores resultados con el tamaño de grano menor.

Con el presente estudio se reafirma que la calcita tiene mayor afinidad hacia los arseniatos que hacia los fluoruros y se puntualiza la complejidad que muestran los sistemas naturales, como el agua subterránea, cuando se requiere experimentar con ellos.

7. RECOMENDACIONES

Para inferir los mecanismos de remoción se recomienda realizar isotermas de adsorción u optar por alternativas más sofisticadas como la utilización de la radiación sincrotón, en el cual se podría confirmar qué complejos se están formando durante la interacción agua-roca.

Los resultados experimentales en lote se podrían complementar con resultados de experimentos hechos en columnas.

Debido a la alta complejidad en los sistemas naturales y a los resultados en la retención, se optaría por hacer la evaluación con las mismas rocas pero utilizando agua subterránea con diferentes características fisicoquímicas.

REFERENCIAS

- Abollino, O., Aceto, M., Malandrino, M., Sarzanini, C., Mentasti, E. (2003). Adsorption of heavy metal on Na-montmorillonite. Effect of pH and organic substances. *Water research*, 37, 1619-1627.
- Acevedo, O., Ortiz, E.H., Cruz, M.S., Cruz, E.C. (2004). El papel de óxidos de hierro en suelos. *Terra Latinoamericana*, 22(4), 485-497.
- Agrawal, V., Vaish, A. K., & Vaish, P. (1997). Groundwater quality: focus on fluoride and fluorosis in Rajasthan. *Current Science*, 73(9), 743-746.
- Alexandratos, V. G., Elzinga, E. J., Reeder, R. J. (2007). Arsenate uptake by calcite: macroscopic and spectroscopic characterization of adsorption and incorporation mechanisms. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 71(17), 4172-4187.
- Amézaga, B.S. (2016). Actualización hidrogeológica del acuífero del Valle de Celaya. Análisis y determinación por concentraciones de Arsénico; propuesta de sitio para la perforación de un pozo de adsorción. (Informe de actividades profesionales). Universidad Nacional Autónoma de México, Ciudad de México, México.
- Ángeles, C.C. (2006). Geoquímica de rocas sedimentarias jurásicas en localidades fosilíferas de la Sierra Madre Oriental (Tenango de Doria- San Bartolo Tutotepec, Hidalgo): Implicaciones paleoambientales. (Tesis de Licenciatura). Centro de Investigaciones de Ciencias de la Tierra, Pachuca de Soto, Hidalgo, México.
- APHA. (2005). Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater. 21st Edition, American Public Health Association, Washington DC.
- Appelo, C.A., Postma, D. (1993). *Geochemistry, groundwater and pollution*. A.A. BALKEMA PUBLISHERS:Broofield
- Appelo, C.A., Postma, D. (2004). *Geochemistry, groundwater and pollution*, 2nd edition. A.A. BALKEMA PUBLISHERS. Great Britain

- Aoba, T., Fejerskov, O. (2002). Dental fluorosis: chemistry and biology. *Critical Reviews in Oral Biology and Medicine*. 13: 155–170.
- Armienta, M.A., Segovia, N. (2008). Arsenic and fluoride in the groundwater of Mexico. *Environ. Geochem. Health* 30: 345–353.
- Armienta, M.A., Rodríguez, R., Aguayo, A., Cenicerros, N., Villaseñor, G., Cruz, O. (1997). Arsenic Contamination of Groundwater at Zimapán, México. *Hidrogeology Journal*. 5(2): 39-46
- Armienta, M.A., Zamora, V., Juárez, F. (1987). Manual para el análisis químico de aguas naturales, en el campo y en el laboratorio. Comunicaciones Técnicas. Instituto de Geofísica, Serie docencia y divulgación no. 4.
- Baez, L. J. A. (2012). ESTRATIGRAFÍA DE LA PARTE SUR DEL DISTRITO MINERO DE GUANAJUATO, MÉXICO. (Tesis de maestría). Universidad Nacional Autónoma de México, Centro de Geociencias, Querétaro, México.
- Bhamra, R.K., Costa, M. (1992). Trace elements, aluminium, arsenic, cadmium, mercury and nickel. En M. Lippman. (Ed.), *Environmental toxicants*: New York, Van Nostram Reinhold (pp. 575-635)
- Bia, G., De Pauli, C. P., Borgnino, L. (2012). The role of Fe (III) modified montmorillonite on fluoride mobility: adsorption experiments and competition with phosphate. *Journal of environmental management*, 100, 1-9.
- Bowell, R.J. (1994). Sorption of arsenic by iron oxides and oxyhydroxides in soils. *Applied Geochemistry*, Vol. 9, pp. 279-286.
- CEAG (Comisión Estatal del Agua de Guanajuato). (2018). Compendio del agua subterránea en Guanajuato.
- CEAG (Comisión Estatal del Agua de Guanajuato). (2000). Seguimiento del estudio hidrogeológico y modelo matemático del acuífero del valle de Celaya, Gto.
- Cerca, L. M. (1998). *RELACIÓN ESTRATIGRÁFICA Y GEOCRONOLÓGICA ENTRE EL VOLCANISMO DE LA SIERRA MADRE OCCIDENTAL Y EL CINTURÓN VOLCÁNICO MEXICANO EN LA PARTE SUR DE LA SIERRA DE GUANAJUATO. Implicaciones geocronológicas y tectónicas* (Tesis de maestría). Centro de Investigación Científica y de Educación Superior de Ensenada, Ensenada, México.

- Cerca, L.M., Aguirre, G.J., López, M. (2000). The geologic evolution of the southern Sierra de Guanajuato, Mexico: a documented example of the transition from the Sierra Madre Occidental to the Mexican Volcanic Belt: *International Geology Review*, 42:131-151.
- Chen, C. C., & Hsieh, S. J. (2010). Evaluation of fluorine ion concentration in TiO₂ NT anodization process. *Journal of The Electrochemical Society*, 157(6), K125-K130.
- Clark, I. (2015). *Groundwater Geochemistry and Isotopes*. New York, London. CRC Pres, Taylor & Francis Group.
- CONAGUA (Comisión Nacional del Agua) (2015). Actualización de la disponibilidad media anual de agua subterránea acuífero (1115) valle de Celaya, Estado de Guanajuato. Gerencia de evaluación y ordenamiento de acuíferos. Diario oficial de la Federación. Recuperado de https://www.gob.mx/cms/uploads/attachment/file/103024/DR_1115.pdf
- Cornelius, S., Hurlbut, Jr., Cornelis, K. (1974). *Manual de mineralogía de Dana*. Ed. Reverte. Barcelona. España.
- Corona, C. P. (1988). Análisis estratigráfico estructural de la porción centro-sur de la Sierra de Guanajuato, México: México, Instituto Politécnico Nacional, Escuela Superior de Ingeniería y Arquitectura, tesis de licenciatura, 60 p.
- Cuellar, J. L. (s.f.). Enciclopedia de los municipios y delegaciones de México (estado de Guanajuato). Recuperado de www.inafed.gob.mx/work/enciclopedia/EMM11guanajuato/municipios/11007a.html
- DGM (Dirección General de Minas). (2014). Perfil de mercado de la Fluorita. Recuperado de https://www.gob.mx/cms/uploads/attachment/file/5559/pm_fluorita_2014.pdf
- Echegoyén S. J., Romero M. S. y Velázquez S. S. (1970). Geología y yacimientos minerales de la parte central del Distrito Minero de Guanajuato. Consejo de Recursos Naturales No Renovables. Boletín 75. México. 36 pp.
- Edmunds, W.M., Smedley, P.L. (2013). Fluoride in Natural Waters. En O. Selinus. (Ed.), *Essentials of Medical Geology* (pp. 311-336). Alemania, Heidelberg: Springer

- Eklund, S. A., Lewis, Donald W. (1992). *Dentistry, Dental Practice and the Community*. Filadelfia, *WB Saunders*, p.147.
- Flores, J.A., López, F.A. (2004). Estudio de la eliminación de flúor del agua potable utilizando materiales adsorbentes. Congreso Internacional Conjunto Cancún 2004 LAS/ANS-SNM-SMSR. XV Congreso Anual de la SNM y XXII Reunión Anual de la SMSR. Cancún, Q.R., México.
- García, M. G., & Borgnino, L. (2015). Fluoride in the context of the environment. *Fluorine: Chemistry, analysis, function and effects*, 3.
- Garrido, M. (2004). Interpretación de análisis de suelos. Madrid: Ministerio de Agricultura, Pesca y Alimentación.
- Gonsebatt, M.E., Del Razo, L.M. (2018). Efectos a la salud por la exposición al arsénico. Arsénico y fluoruro en agua: riesgos y perspectivas desde la sociedad civil y la academia en México (pp. 57-62). Ciudad de México, México
- Griffin, S. O., Beltrán, E. D., Lockwood, S. A., & Barker, L. K. (2002). Esthetically objectionable fluorosis attributable to water fluoridation. *Community dentistry and oral epidemiology*, 30(3), 199-209.
- Hayes, K. F., Papelis, C., & Leckie, J. O. (1988). Modeling ionic strength effects on anion adsorption at hydrous oxide/solution interfaces. *Journal of Colloid and Interface Science*, 125(2), 717-726.
- Henke, K. R. (2009). *Environmental chemistry, health threats and waste treatment*. John Wiley and Sons. Ltd.
- Hernández, A. (1990). *Microfiltración, ultrafiltración y ósmosis inversa* (Vol. 4). Editum.
- Herrera, M.A., Domínguez, M.A. (2018). Introducción a sistemas de potabilización y procesos de tratamiento. Arsénico y fluoruro en agua: riesgos y perspectivas desde la sociedad civil y la academia en México (pp. 81-84). Ciudad de México, México
- Herrera, M.A., Domínguez, M.A., Rivera, M.L., Castrejón, S.P., Villegas, I.E., Reynoso, I., Armienta, M.A., Labastida, I., Olmos, M.A, Valles, M.C. (2018). Estudios en laboratorio. Arsénico y fluoruro en agua: riesgos y perspectivas desde la sociedad civil y la academia en México (pp. 85-91). Ciudad de México, México

Huízar Álvarez, R., Carrillo Rivera, J. J., & Juárez, F. (2016). Fluoruro en el agua subterránea: niveles, origen y control natural en la región de Tenextepango, Morelos, México. *Investigaciones geográficas*, (90), 40-58.

IARC (International Agency for Research on Cancer). (2018). Arsenic and arsenic compounds. <https://monographs.iarc.fr/wp-content/uploads/2018/06/mono100C-6.pdf> (Accesado el día 26/11/2018)

Instituto Nacional de Estadística y Geografía. (2015). Encuesta intercensal 2015. Fecha de consulta: diciembre de 2018.

Instituto Nacional de Estadística y Geografía. (2009a). Prontuario de información geográfica municipal de los Estados Unidos Mexicanos. Santa Cruz de Juventino Rosas, Guanajuato
Recuperado de http://www.beta.inegi.org.mx/contenidos/app/mexicocifras/datos_geograficos/11/11035.pdf

Instituto Nacional de Estadística y Geografía. (2009b). Prontuario de información geográfica municipal de los Estados Unidos Mexicanos. Villagrán, Guanajuato
Recuperado de http://www.beta.inegi.org.mx/contenidos/app/mexicocifras/datos_geograficos/11/11044.pdf

Química, I. N. T. I. (2009). Modelo de Intervención para el Abatimiento de Arsénico en Aguas de Consumo.

Jiménez, C.M.I., Cárdenas, G.M., Barbier, O.L. (2018a). Efectos a la salud por la exposición a fluoruro. Arsénico y fluoruro en agua: riesgos y perspectivas desde la sociedad civil y la academia en México (pp. 63-67). Ciudad de México, México

Jiménez, C.M.I., Cárdenas, G.M., Deogracias, O.P.M., Del Razo, L.M. (2018b). Estudios realizados en México relacionados a la exposición de arsénico y fluoruro. Arsénico y fluoruro en agua: riesgos y perspectivas desde la sociedad civil y la academia en México (pp. 68-74). Ciudad de México, México

Klein, C. (2002). Manual of Mineral Science 22 John Wiley and Sons New York.

Labastida, I. (2014). Evaluación de un sistema basado en rocas calizas, para tratar el drenaje ácido de mina en el distrito minero de Zimapán, Hidalgo (Tesis de doctorado). Universidad Nacional Autónoma de México. Ciudad de México, México.

Labastida, I., Armienta, M. A., Beltrán, M., Caballero, G., Romero, P., & Rosales, M. A. (2017). Limestone as a sustainable remediation option for water contaminated with fluoride. *Journal of Geochemical Exploration*, *183*, 206-213.

Lee, L., Goldhaber, M. (2017). The Geochemist's Workbench® Computer Program.
https://crustal.usgs.gov/projects/aqueous_geochemistry/geochemists_workbench.html

Mandal, B. K., & Suzuki, K. T. (2002). Arsenic round the world: a review. *Talanta*, *58*(1), 201-235.

Manzo, G.M. (2019). Remoción de arsénico y fluoruro de aguas subterráneas naturalmente contaminadas en Zimapán, Hidalgo mediante rocas calizas. (Tesis de licenciatura). Universidad Nacional Autónoma de México. Ciudad de México, México.

Martínez, G., (2018). Barreras Geoquímicas y estabilización físico-química para el manejo ambientalmente seguro de residuos metalúrgicos y suelos contaminados con arsénico y metales pesados en San Luis Potosí (Tesis de doctorado). Universidad Nacional Autónoma de México. Ciudad de México, México.

McDonagh, M. S., Whiting, P. F., Wilson, P. M., Sutton, A. J., Chestnutt, I., Cooper, J., Misso, K., Bradley, M., Treasure, E., & Kleijnen, J. (2000). Systematic review of water fluoridation (CRD Report 18). *Heslington, UK: NHS Centre for Reviews and Dissemination*.

Mejía, Z. F., Valenzuela, G. J. L., Aguayo, S. S., Meza, F. D. (2009). Adsorción de arsénico en zeolita natural pretratada con óxidos de magnesio. *Revista internacional de contaminación ambiental*, *25*(4), 217-227.

Mengelle-López, J. J., Canet, C., Prol-Ledesma, R. M., González-Partida, E., & Camprubí, A. (2013). Secuencia vulcano-sedimentaria La Esperanza (Cretácico Inferior) al norte de Guanajuato, México: Importancia en la exploración de sulfuros masivos vulcanogénicos. *Boletín de la Sociedad Geológica Mexicana*, *65*(3), 511-525.

Micete, S. (2005). Diseño de una planta piloto basada en adsorción en rocas calizas para el tratamiento del agua contaminada con arsénico del pozo Zimapán V en el Municipio de Zimapán, Hidalgo. (Tesis de maestría). Universidad Autónoma Metropolitana. Ciudad de México, México.

- Morales, J.I., Armienta, M.A., Barrera, P.A., Flores, Z.I. (2018). Reporte interno de los Municipios de Juventino Rosas y Villagrán, Guanajuato. México
- Morales, J.I., Armienta, M.A., Rodríguez, R., (2018). Estimation of exposure to high fluoride contents in groundwater supply in some villages in Guanajuato, Mexico. *Tecnología y Ciencias del Agua*, 9(3):156-179.
- Morales, J.I., Esteller, M.V., Armienta, M.A., Martínez, T.A.K. (2018). Characterizing the hydrogeochemistry of two low temperature thermal systems in Central Mexico. *Journal of Geochemical Exploration* 185:93–104
- Morales, J.I., Villanueva, R.E., Rodríguez, R., Armienta, M.A., (2015). Geological, hydrogeological, and geothermal factors associated to the origin of arsenic, fluoride, and groundwater temperature in a volcanic environment “El Bajío Guanajuatense”, Mexico. *Environmental Earth Sciences*, 74(6),5403–5415.
- Morales, E., Ramos-Garibay, A., Valente-Duarte de Sousa, I. C. (2012). Hiperqueratosis epidermolítica. *Dermatol Rev Mex [Internet]*, 56(5), 303-07.
- Morales, J.I., Rodríguez, R., Armienta, M.A., Villanueva, R.E., (2016a). A low-temperature geothermal system in central Mexico: hydrogeochemistry and potential heat source. *Geochemical journal*, 50 (3): 211–225.
- Morales, J.I., Rodríguez, R., Armienta, M.A., Villanueva, R.E., (2016b). The origin of groundwater arsenic and fluorine in a volcanic sedimentary basin in central Mexico: a hydrochemistry hypothesis. *Hydrogeology Journal*, 24(4),1029–1044.
- Nath, S. K., Dutta, R. K. (2010). Fluoride removal from water using crushed limestone.
- Nieto-Samaniego, A. F., Macías-Romo, C., & Alaniz-Álvarez, S. A. (1996). Nuevas edades isotópicas de la cubierta volcánica cenozoica de la parte meridional de la Mesa Central. *México: Revista Mexicana de Ciencias Geológicas*, 13(1), 117-122.
- Nieto-Samaniego, A.F., Ojeda, A. C., Alaniz, S.A., Xu, S. (2012). Geología de la región de Salamanca, Guanajuato, México. *Boletín de la Sociedad Geológica Mexicana*, 64 (3), 411-425.

NMX-AA-051-SCFI-2016, Norma Oficial Mexicana que indica el método espectrofotométrico de absorción atómica con generación de hidruros para determinar arsénico, México D.F. (2016).

NOM-127-SSA1-1994-2000 Norma Oficial Mexicana “Salud ambiental, agua para uso y consumo humano-límites permisibles de calidad y tratamientos a que debe someterse el agua para su potabilización”. México D.F.

NOM 014-SSA1, Norma Oficial Mexicana sobre parámetros a determinar y la forma correcta de llevar el muestreo, conservación y manejo de las muestras hasta su ingreso al laboratorio, México D.F. (1993).

Nordstrom, D. K., & Archer, D. G. (2003). Arsenic thermodynamic data and environmental geochemistry. In *Arsenic in ground water* (pp. 1-25). Springer, Boston, MA.

OMS (Organización Mundial de la Salud). (2018). Fact sheets: Arsenic. <http://www.who.int/news-room/fact-sheets/detail/arsenic> (Accesado el día 30/11/2018)

Ortiz, M.D. (2018). Panorama de la calidad de agua de consumo humano en México. Arsénico y fluoruro en agua: riesgos y perspectivas desde la sociedad civil y la academia en México. pp 17-20. Ciudad de México, México

Ozsvath, D. L. (2009). Fluoride and environmental health: a review. *Reviews in Environmental Science and Biotechnology*, 8(1), 59–79.

Pérez-Venzor, J. A., Aranda-Gómez, J. J., McDowell, F., & Solorio-Munguía, J. G. (1996). Geología del Volcán Palo Huérfano, Guanajuato, México. *Revista Mexicana de Ciencias Geológicas*, 13(2), 174-183.

Petterson, J.W. (1975). Wasterwater treatment technology. Ed. Ann Arbor Science, Michigan, USA. pp. 1-3

Planer-Friedrich, B. (2000). *Hydrogeological and hydrochemical investigations in the Rioverde basin, Mexico*. Verlag nicht ermittelbar. pp. 36-43

Ramos, Z.Q. (2019). Estudios de procesos de adsorción y retención competitiva de As, Pb y B, contenidos en aguas geotermales, en suelos agrícolas aledaños al campo geotérmico de Cerro Prieto Mexicali (Tesis de maestría). Universidad Nacional Autónoma de México, Ciudad de México.

Reardon, E. J., & Wang, Y. (2000). A limestone reactor for fluoride removal from wastewaters. *Environmental Science & Technology*, 34(15), 3247-3253.

Renard, F., Putnis, C. V., Montes-Hernandez, G., Ruiz-Agudo, E., Hovelmann, J., & Sarret, G. (2015). Interactions of arsenic with calcite surfaces revealed by in situ nanoscale imaging. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 159, 61-79.

Rodríguez, R., Armienta, M.A., Berlin, J., Mejía, J.A., (2001). Arsenic and lead pollution of the Salamanca aquifer, Mexico: origin, mobilization and restoration alternatives. *Groundwater Quality: Natural and Enhanced Restoration of Groundwater Pollution*, (275), 561-565.

Rodríguez, R., Morales, I., Armienta, A., Villanueva, R., & Segovia, N. (2015). Geothermal systems of low temperature in Mexican Highlands: Alternative uses and associated risks. *Procedia Environmental Sciences*, 25, 214-219.

Rodríguez, R. & Rodríguez, I., (2006). Consecuencias sociales de un desastre inducido, subsidencia. Boletín de la *Sociedad Geológica Mexicana*, (58)2, 265-269.

Romero, F. (2000). Interacción de aguas contaminadas con arsénico con rocas calizas de Zimapán, Hidalgo (Tesis de maestría), Universidad Nacional Autónoma de México. Ciudad de México, México.

Romero, F., Armienta, M.A., & Carillo, A. (2004). Arsenic sorption by carbonate-rich aquifer material, a control on arsenic mobility at Zimapán, México. *Archives of environmental contamination and toxicology*, 47(1), 1-13.

Sandoval, M. A., Fuentes, R., Nava, J. L., Coreño, O., Li, Y., & Hernández, J. H. (2019). Simultaneous removal of fluoride and arsenic from groundwater by electrocoagulation using a filter-press flow reactor with a three-cell stack. *Separation and Purification Technology*, 208, 208-216.

- SEDESOL (Secretaría de Desarrollo Social). (2015a). Informe anual sobre la situación de pobreza y rezago social. Guanajuato, Santa Cruz de Juventino Rosas (11035). Recuperado de https://portalsocial.guanajuato.gob.mx/sites/default/files/documentos/2017_SEDESOL_Informe_anual_situacion_pobreza_rezago_social_juventino_rosas.pdf
- SEDESOL (Secretaría de Desarrollo Social). (2015b). Informe anual sobre la situación de pobreza y rezago social. Guanajuato, Villagrán (11044). Recuperado de https://portalsocial.guanajuato.gob.mx/sites/default/files/documentos/2017_SEDESOL_Informe_anual_situacion_pobreza_rezago_social_villagran.pdf
- Smedley, P. L., & Kinniburgh, D. G. (2002). A review of the source, behaviour and distribution of arsenic in natural waters. *Applied geochemistry*, 17(5), 517-568.
- Smedley, P. L., & Kinniburgh, D. G. (2013). Arsenic in groundwater and the environment. In *Essentials of medical geology* (pp. 279-310). Springer, Dordrecht.
- Sø, H. U., Postma, D., Jakobsen, R., & Larsen, F. (2008). Sorption and desorption of arsenate and arsenite on calcite. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 72(24), 5871-5884.
- Sosa, A.S. (2019). Aplicación de rocas calizas para la remediación de acuíferos contaminados. (Tesis de maestría). Universidad Nacional Autónoma de México. Ciudad de México, México.
- Sparks, D. L. (2005). Toxic metals in the environment: the role of surfaces. *Elements*, 1(4), 193-197.
- Thompson, A., Goyne, K. W. (2012). Introduction to the sorption of chemical constituents in soils. *Nature Education Knowledge*, 4(4), 7.
- Thompson, D. W., Pownall, P. G. (1989). Surface electrical properties of calcite. *Journal of colloid and interface science*, 131(1), 74-82.
- Valenzuela, V.L., Ramírez, J., Reyes, J., Uribe, A., & Mancilla, O. (2006). The origin of fluoride in groundwater supply to Hermosillo City, Sonora, Mexico. *Environmental Geology*, 51(1), 17-27.
- Valverde, J., Castillo, F., (2002). Inventario físico de los recursos minerales del municipio Santa Cruz de Juventino Rosas, Gto. Recuperado de https://mapserver.sgm.gob.mx/InformesTecnicos/InventariosMinerosWeb/T1102VARJ0002_01.pdf

- Wedepohl, K. H. (1995). The composition of the continental crust. *Geochimica et cosmochimica Acta*, 59(7), 1217-1232.
- White, D. E. (1948). *Antimony Deposits of Soyatal District State of Queretaro, Mexico*. US Government Printing Office.
- Zidarova, B. (2010). Hydrothermal fluorite-forming processes in the Mikhalkovo deposit (Central Rhodopes, Bulgaria)—field observation and experimental confirmation. *Neues Jahrbuch für Mineralogie-Abhandlungen: Journal of Mineralogy and Geochemistry*, 187(2), 133-157.
- Zhan, C. G., & Dixon, D. A. (2004). Hydration of the fluoride anion: structures and absolute hydration free energy from first-principles electronic structure calculations. *The Journal of Physical Chemistry A*, 108(11), 2020-2029.
- Zhou, J., Wang, H., Cravotta III, C. A., Dong, Q., & Xiang, X. (2017). Dissolution of fluorapatite by *Pseudomonas fluorescens* P35 resulting in fluorine release. *Geomicrobiology journal*, 34(5), 421-433.
- Zhu, M. X., Ding, K. Y., Jiang, X., & Wang, H. H. (2007). Investigation on co-sorption and desorption of fluoride and phosphate in a red soil of China. *Water, air, and soil pollution*, 183(1-4), 455-465.
- Zhu, Y. N., Zhang, X. H., Xie, Q. L., Wang, D. Q., & Cheng, G. W. (2006). Solubility and Stability of Calcium Arsenates at 25° C. *Water, air, and soil pollution*, 169(1-4), 221-238.
- Zhuang, J., & Yu, G. R. (2002). Effects of surface coatings on electrochemical properties and contaminant sorption of clay minerals. *Chemosphere*, 49(6), 619-628.

APÉNDICES

APÉNDICE A

Cálculo del Eh del agua subterránea

La medición del ORP del agua de los pozos SJMer y PV se hizo a través de un multiparámetro HANNA HI9829, con electrodo de plata-cloruro de plata. De acuerdo con Clark (2015), las mediciones de ORP en agua se convierten a Eh utilizando un valor de temperatura corregida para $E_{Ag/AgCl}$ (Tabla 1):

$$Eh = ORP + E_{Ag/AgCl} \quad (1)$$

Tabla 1. Potenciales estándar para el electrodo redox de Ag / AgCl a diferentes temperaturas.

T(°C)	$E_{Ag/AgCl}$	T(°C)	$E_{Ag/AgCl}$	T(°C)	$E_{Ag/AgCl}$
0	220	20	206	40	191
5	216	25	202	45	188
10	213	30	198	50	184
15	209	35	195	55	180

Tabla 2. Datos obtenidos en campo de los pozos para el cálculo de Eh.

POZO	ORP(mV)	T(°C)
SJMer	-99.20	45.69
PV	-62.30	39.52

Utilizando los valores de las tablas 1 y 2 en la ec. 1, tenemos los siguientes resultados para los pozos.

➤ **Pozo SJMer**

$$Eh = -99.20 + 188mV$$

$$Eh = 88.8mV = 0.088V$$

➤ **Pozo PV**

$$Eh = -62.30 + 191mV$$

$$Eh = 128.7mV = 0.1287V$$

APÉNDICE B

Medición del fluoruro

Para medir la concentración de F^- con el equipo Thermo scientific Orion 5 Star, primero se preparan los estándares:

- Estándar de 10mg/L

Agregar estándar de F^- 100 ppm con una pipeta volumétrica de 10mL a un matraz volumétrico de 100mL, aforar con agua destilada.

- Estándar de 1mg/L

Del estándar de 10, tomar 5mL con una pipeta volumétrica y agregar a un matraz de 50mL, aforar con agua destilada.

Calibración y medición

1. Para calibrar el equipo tomar 10 mL de cada estándar y agregar 10mL de TISAB.
2. La curva de calibración empleada para la determinación del F^- es de 1 y 10mg/L.
3. En un vaso de precipitados agregar 10 mL de la muestra y añadir 10mL de TISAB.
4. Leer las muestras con el electrodo e ir lavando con agua destilada el electrodo cada vez que haya una nueva lectura.

APÉNDICE C

Medición del arsénico

Después de obtener las muestras para hacer analizadas, se preservaron con HNO_3 y se guardaron en refrigeración. La preparación para su análisis en el espectrómetro de absorción atómica fue de manera directa:

Preparación de KI 10%

1. Pesar 10g de KI granular.
2. Añadirlo en un matraz aforado de 100mL.
3. Agregar agua destilada hasta aforar.

Preparación directa de la muestra (pre reducción)

1. En un matraz aforado de 25mL (previamente lavado con HCl) agregar un poco de muestra.
2. Agregar 1.25mL de KI 10%.
3. Agregar 2.5mL de HCl.
4. Aforar con la muestra.
5. Las muestras se prepararon un día antes de su análisis y se guardaron en la oscuridad.

Medición del As

1. A través de estándares, se calibró el espectrómetro.
2. Las muestras fueron analizadas de manera directa o en su defecto diluidas de acuerdo a su medición.
3. Las muestras analizadas se neutralizaron antes de desechar.

APÉNDICE D

Datos y resultados de los índices de saturación

Tabla 3. Concentraciones de los pozos (mg/L) que se ingresaron en el programa Visual MINTEQ ver. 3.1.

Pozo	Cl ⁻	SO ₄ ²⁻	HCO ₃ ⁻	CO ₃ ²⁻	Na ⁺	Mg ²⁺	K ⁺	SiO ₂	Li ⁺	B
PV	30.9	27.08	247.57	25.73	129.8	1.38	9.99	136.32	0.12	1.62
SJMer	10.6	19.96	254.71	9.8	94.5	5.52	9.92	74.15	0.08	0.35

Tabla 4. Concentraciones (mg/L) y parámetros de las muestras con alta remoción de As y F⁻.

Muestra	Roca	Pozo	As (mg/L)	F (mg/L)	Ca ²⁺ (mg/L)	pH	I calculada
1	RC1701	Agua sintética	0.001	7.377	20	7.8	2.79E-03
2	RC1701	Agua sintética	0.074	0.177	25	8.2	2.83E-03
3	RC1701	SJMer	0.074	2.977	15.57	8.2	4.79E-03
5	RC1701	PV	0.074	7.377	15.57	8.31	6.19E-03

En las tablas 3 y 4 se muestran las concentraciones y los parámetros para la obtención de los índices de saturación, se utilizaron las concentraciones más altas con la finalidad de determinar si estos valores propician la precipitación de un mineral. Los valores de As y F⁻ en la tabla 4 representan las concentraciones totales de estos elementos en el agua (concentración inicial más la concentración liberada por la roca). La fuerza iónica (I calculada) fue medida por Visual MINTEQ.

Los resultados para cada muestra fueron los siguientes.

Muestra 1:

Pruebas de remoción del F⁻ (solución con NaF).

Mineral	log IAP	Sat. index
Aragonite	-8.469	-0.133
As ₂ O ₅ (s)	-70.857	-36.167
Ca ₃ (AsO ₄) ₂ ·4H ₂ O(s)	-34.328	-15.428
CaCO ₃ ·xH ₂ O(s)	-8.469	-1.324
Calcite	-8.469	0.011
Fluorite	-10.3	0.2
Lime	12.177	-20.523
Portlandite	12.177	-10.527
Vaterite	-8.469	-0.555

Muestra 2:

Pruebas de remoción del As (solución con Na₂HAsO₄·7H₂O).

Mineral	log IAP	Sat. index
Aragonite	-7.986	0.35
As ₂ O ₅ (s)	-	-33.968
Ca ₃ (AsO ₄) ₂ ·4H ₂ O(s)	29.455	-10.555
CaCO ₃ ·xH ₂ O(s)	-7.986	-0.842
Calcite	-7.986	0.494
Fluorite	-13.45	-2.95
Lime	13.068	-19.632
Portlandite	13.068	-9.636
Vaterite	-7.986	-0.073

Muestra 3: Pruebas de remoción del As y F⁻ (pozo SJMer)

Mineral	log IAP	Sat. index
Anhydrite	-7.388	-3.028
Aragonite	-9.579	-1.243
Artinite	1.926	-7.674
As ₂ O ₅ (s)	-67.54	-32.85
Brucite	11.74	-5.36
Ca ₃ (AsO ₄) ₂ :4H ₂ O(s)	-31.618	-12.718
CaCO ₃ xH ₂ O(s)	-9.58	-2.435
Calcite	-9.579	-1.1
Chalcedony	-2.582	0.968
Chrysotile	30.057	-2.143
Cristobalite	-2.582	0.768
Dolomite (disordered)	-19.393	-2.853
Dolomite (ordered)	-19.393	-2.303
Epsomite	-7.622	-5.496
Fluorite	-11.237	-0.737
Gypsum	-7.388	-2.778
Halite	-5.973	-7.523
Huntite	-39.02	-9.052
Hydromagnesite	-27.514	-18.748
KCl(s)	-7.183	-8.083
LiF(s)	-8.814	-6.044
Lime	11.974	-20.725
Magnesite	-9.813	-2.353
Mg(OH) ₂ (active)	11.74	-7.054
Mg ₂ (OH) ₃ Cl:4H ₂ O(s)	12.164	-13.836
MgCO ₃ :5H ₂ O(s)	-9.814	-5.274
MgF ₂ (s)	-11.471	-3.361
Mirabilite	-8.677	-7.563
NaF(s)	-6.262	-5.772
Natron	-10.868	-9.557
Nesquehonite	-9.814	-5.144
Periclase	11.74	-9.844
Portlandite	11.974	-10.73
Quartz	-2.582	1.418
Sepiolite	15.735	-0.025
Sepiolite (A)	15.735	-3.045
SiO ₂ (am,gel)	-2.582	0.128

SiO ₂ (am,ppt)	-2.582	0.158
Thenardite	-8.676	-8.998
Thermonatrite	-10.868	-11.505
Vaterite	-9.579	-1.666

Muestra 4: Pruebas de remoción del As y F⁻ (pozo PV)

Mineral	log IAP	Sat. index
Anhydrite	-7.279	-2.919
Aragonite	-9.223	-0.887
Artinite	2.134	-7.466
As ₂ O ₅ (s)	-69.625	-34.935
Brucite	12.197	-4.903
Ca ₃ (AsO ₄) ₂ ·4H ₂ O(s)	-30.515	-11.615
CaCO ₃ ·xH ₂ O(s)	-9.223	-2.079
Calcite	-9.223	-0.743
Chalcedony	-2.327	1.223
Chrysotile	31.938	-0.262
Cristobalite	-2.327	1.023
Dolomite (disordered)	-19.287	-2.747
Dolomite (ordered)	-19.287	-2.197
Epsomite	-8.119	-5.993
Fluorite	-10.483	0.017
Gypsum	-7.279	-2.669
Halite	-5.377	-6.927
Huntite	-39.413	-9.445
Hydromagnesite	-28.056	-19.29
KCl(s)	-6.722	-7.622
LiF(s)	-8.257	-5.487
Lime	13.037	-19.662
Magnesite	-10.063	-2.603
Mg(OH) ₂ (active)	12.197	-6.597
Mg ₂ (OH) ₃ Cl·4H ₂ O(s)	12.999	-13.001
MgCO ₃ ·5H ₂ O(s)	-10.064	-5.524
MgF ₂ (s)	-11.323	-3.213
Mirabilite	-8.282	-7.168
NaF(s)	-5.743	-5.253
Natron	-10.226	-8.915
Nesquehonite	-10.063	-5.393
Periclase	12.197	-9.387
Portlandite	13.037	-9.667
Quartz	-2.327	1.673
Sepiolite	17.414	1.654
Sepiolite (A)	17.414	-1.366
SiO ₂ (am,gel)	-2.327	0.383

SiO ₂ (am,ppt)	-2.327	0.413
Thenardite	-8.281	-8.603
Thermonatrite	-10.226	-10.863
Vaterite	-9.223	-1.31