



**UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO**  
**FACULTAD DE QUÍMICA**

**PARÁMETROS FISICOQUÍMICOS Y PRESENCIA DE ARSÉNICO EN  
AGUA SUBTERRÁNEA DEL SUR DEL DISTRITO FEDERAL**

**TESIS**  
**PARA OBTENER EL TÍTULO DE**  
**QUÍMICA**

**PRESENTA**  
**ALEXIA MOLINA GARDUÑO**

**MÉXICO, D.F.**

**2014**





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 ASIGNADO:**

PRESIDENTE: Liliana Virginia Raquel Saldívar Y Osorio

VOCAL: Minerva Carrasco Fuentes

SECRETARIO: María Aurora Armienta Hernández

1er. SUPLENTE: Héctor Ariel Rico Morales

2° SUPLENTE: Silvia Citlalli Gama González

## **SITIO DONDE SE DESARROLLÓ EL TEMA:**

LABORATORIO DE QUÍMICA ANALÍTICA, INSTITUTO DE GEOFÍSICA, UNAM

## **ASESOR DEL TEMA:**

MARÍA AURORA ARMIENTA HERNÁNDEZ

## **SUSTENTANTE:**

ALEXIA MOLINA GARDUÑO

“Omnia venenum sunt; nec sine veneno quicquam existit. Dosis sola facit, ut venenum non fit” Paracelsus (1494-1541)

“Todas las sustancias son venenosas; no existe ninguna que no sea un veneno. La dosis correcta diferencia entre un veneno y un remedio”

# INDICE

## Abreviaturas

### Capítulo 1. Introducción

Justificación .....	1
Objetivos .....	7
Hipótesis .....	7

### Capítulo 2. Marco teórico .....

8

#### **Agua subterránea .....**

8

#### **Calidad y composición del agua subterránea .....**

11

#### Química del agua natural .....

15

#### Contaminación del agua subterránea .....

22

#### **Arsénico .....**

24

#### Presencia y distribución de As .....

26

#### Formas y movilidad del As en agua .....

28

#### Diagramas eh-pH .....

30

#### Fuentes de contaminación por As .....

32

#### Efectos del As en la salud .....

35

#### Presencia de As en México .....

37

#### **Métodos de Análisis .....**

39

#### Métodos espectrofotométricos .....

39

#### Espectroscopía de absorción atómica con flama .....

41

#### Espectroscopía de absorción atómica por generación de hidruros .....

43

#### FIA .....

44

### Capítulo 3. Área de estudio .....

46

### Capítulo 4. Metodología .....

48

### Capítulo 5. Resultados y discusión .....

52

### Capítulo 6. Conclusiones .....

63

### Bibliografía .....

65

### Anexo I .....

71

### Anexo II .....

73

## ABREVIATURAS

As	Arsénico
AsH <sub>3</sub>	Arsina
As <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Arsenolita
CaCO <sub>3</sub>	Carbonato de calcio
CO <sub>2</sub>	Dióxido de carbono
Conc	Concentración
CCA	Arseniato de cobre cromatado
D.F.	Distrito Federal
EAA	Espectroscopia de absorción atómica
Eh	Potencial normal de reducción respecto al electrodo de hidrógeno
EPA	Agencia de Protección Ambiental de los Estados Unidos
FIA	Análisis de inyección por flujo
GDF	Gobierno del Distrito Federal
H <sup>+</sup>	Protón
H <sub>2</sub> O	Agua
H <sub>3</sub> AsO <sub>3</sub>	Ácido arsenioso
H <sub>3</sub> AsO <sub>4</sub>	Ácido arsénico
Ha	Hectárea
HCl	Ácido clorhídrico
HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	Bicarbonato
HNO <sub>3</sub>	Ácido nítrico
IARC	Agencia Internacional para la Investigación del Cáncer
IPCS	Programa Internacional en Seguridad Química
KI	Yoduro de Potasio

L	Litro
$\lambda$	Longitud de onda
Lim.	Límite
m	Metro
M	Molar
m <sup>3</sup>	Metro cúbico
mg	Miligramos
$\mu$ g	Microgramos
$\mu$ S	MicroSiemens
mV	Milivolts
$\nu$	Frecuencia
NaBH <sub>4</sub>	Borohidruro de sodio
NaCl	Cloruro de sodio
n.d.	No detectable
n.m.	No medido
nm	Nanómetro
NOM	Norma Oficial Mexicana
NMX	Norma Mexicana
°C	Grados Celsius
OMS	Organización Mundial de la Salud
POR	Potencial de Oxido Reducción
pH	Potencial de hidrógeno
ppb	Partes por billón
ppm	Partes por millón
ZMCM	Zona Metropolitana de la Ciudad de México

# Capítulo 1. INTRODUCCIÓN

---

## *Justificación*

El 70% de la superficie de la tierra está compuesta por agua, sin embargo sólo el 2.5% corresponde al agua dulce de todo el planeta. De ese 2.5% que no está en el mar, sólo el 0.014% está en la atmosfera, los ríos, los lagos, como humedad del suelo. En cambio, la mayor parte del agua no marina está en el subsuelo y principalmente en los casquetes polares y glaciares. Esto se traduce a que la cantidad de agua dulce superficial junto con la subterránea de todo el planeta es menor a 1%, lo que implica que solamente 200 000 km<sup>3</sup> están disponibles para el consumo humano y el mantenimiento de los ecosistemas naturales (Guerrero et al., 2009; Chávez et al 1993). Sin lugar a dudas el agua subterránea es el depósito más grande de agua dulce que realmente está disponible para los humanos (Tarbuck et al; 1999).

Por otro lado, la ciudad de México, con una extensión territorial de 1 504 km<sup>2</sup> (tan sólo 0.1% de la superficie total del país) es una de las ciudades más sobrepobladas del mundo (Guerrero et al., 2009). En las últimas décadas la acelerada urbanización en la ciudad de México ha sido generada por la concentración de las actividades económicas, políticas y culturales. Todas las características anteriores influyen en que la problemática del agua se ha incrementado, generando una mayor dificultad para satisfacer la demanda de la población.

El agua que se utiliza en el D.F. proviene de tres fuentes: 71% del subsuelo, 26.5% del Río Lerma y Cutzamala y 2% de manantiales y escurrimientos superficiales pertenecientes al Valle de México, de esta forma, la principal fuente de suministro la constituyen los mantos acuíferos (Guerrero et al., 2009).

El déficit hidráulico ha inducido a la sobreexplotación de los acuíferos, lo cual es resultado de un mayor volumen de extracción de agua del subsuelo con respecto de la cantidad que se infiltra. Se estima que en la ZMCM que incluye al

Distrito Federal, se extrae 1.73 veces la cantidad de recarga natural, es decir, por cada litro de agua de recarga se extrae casi el doble (Jiménez et al., 2005; Oswald., 2011).

La zona de recarga del Distrito Federal está ubicada esencialmente en el sur de la ciudad, la cual posee una superficie de 87 422.7 ha. De acuerdo al balance hidrológico, se estima que se obtiene en promedio un volumen de agua de lluvia de 1 674 millones de m<sup>3</sup> por año, sin embargo más del 60 % de éstos se evapotranspiran , tan sólo el 12.5% logra infiltrarse hasta el subsuelo profundo , lo que permite recargar los acuíferos (SMA-GDF,2000).El acelerado crecimiento urbano que se ha venido dando en las últimas décadas, los procesos de deforestación, la canalización de las aguas pluviales al drenaje ponen en riesgo la cantidad y calidad del agua, así como los mecanismos de recarga (Academia nacional de la ciencias.,1995).

Desgraciadamente las áreas de conservación son cada vez más amenazadas por estos asentamientos urbanos, áreas en donde se podría tener una recarga natural se encuentran cementadas, o bien con asentamientos irregulares. Debe mencionarse que alrededor de dos millones de habitantes viven en la zona de recarga, en suburbios nuevos o en crecimiento, principalmente sin servicios sanitarios adecuados, lo que representa un riesgo considerable para el suministro del agua subterránea. En el año 2000 el 76% de las nuevas construcciones que se realizaron, se ubicaron en las siete delegaciones con mayor área de conservación (Tortajada., 2006; Academia Nacional de Ciencias., 1995).

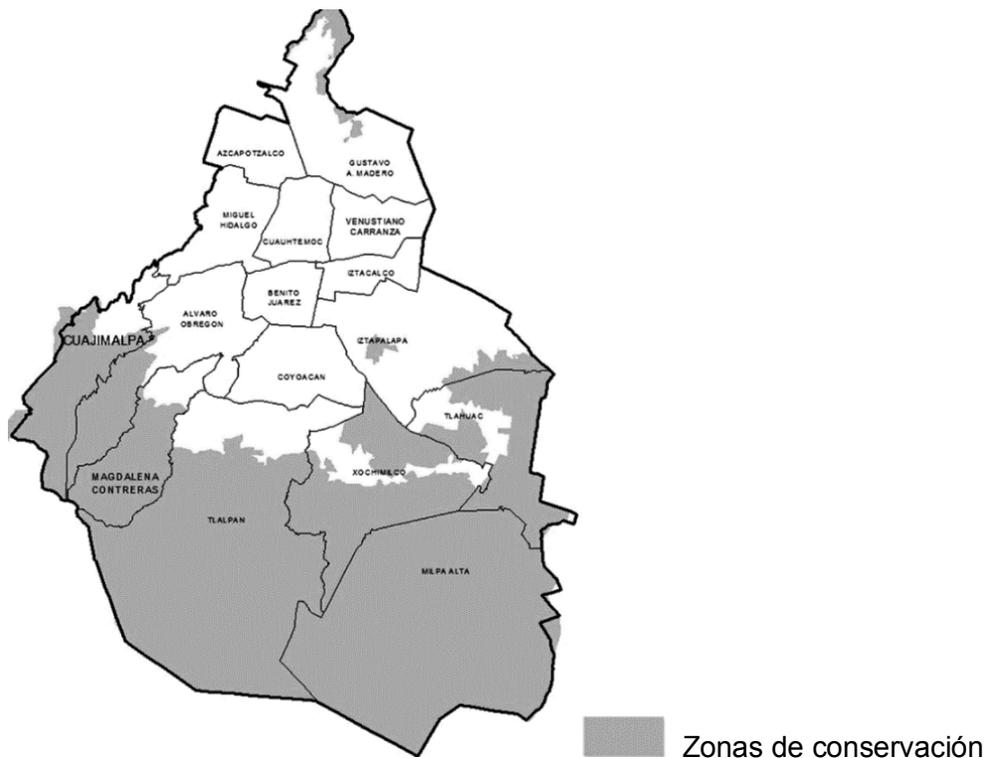


Fig. 1 Áreas de conservación en el Distrito Federal (Tomado de Tortajada, 2006).

Con base en la constitución del subsuelo y el funcionamiento hidrológico de la Cuenca de México, se divide al acuífero en superficial o principal, medio y profundo. El acuífero superficial está compuesto por sedimentos fluviolacustres, depósitos de rocas volcánicas, depósitos aluviales y de andesitas. La fuente principal de recarga de este acuífero se localiza en Sierra de Las Cruces y la Sierra Chichinautzin. Debido a su permeabilidad y su profundidad, este acuífero es el más explotado en la cuenca de México. Además de ser el acuífero de mayor importancia, posee la mejor calidad del agua, la cual varía espacialmente; el agua con mejor calidad se encuentra generalmente cerca de las zonas de recarga. El acuífero medio está compuesto por andesitas, riolitas y basaltos. De acuerdo a su profundidad, se estima que posee baja permeabilidad, sin embargo, debido a los procesos tectónicos y hundimientos, posee un escenario de fracturas. Perforaciones realizadas por PEMEX reportan un espesor que va de 830 m a 2,590 m. La recarga hacia el acuífero medio debe de ser mínima, aunque debe de ser mayor hacia los límites de la cuenca, los cuales poseen materiales fracturados

más permeables. El acuífero profundo está formado por calizas y areniscas. Poco se sabe de la calidad del agua de este acuífero a consecuencia de su profundidad dentro de la Cuenca de México. Este acuífero posee una limitada recarga debido a sus materiales poco permeables (Ramos et al., 2010).

La geología de la cuenca de México se divide en tres zonas principales: la zona montañosa, la zona lacustre y la zona de transición. La zona montañosa, resultado de la actividad volcánica, dirige agua por precipitación hacia la zona central de la cuenca (Mazari et al., 1993). En la superficie hay un acuitardo, también conocido como la zona lacustre, el cual está compuesto por arcillas con baja permeabilidad y alta capacidad de almacenamiento. Su calidad de agua es baja debido a procesos de salinización asociados a la evaporación, que resultaron en la formación de salmueras. El agua del acuitardo en la zona lacustre está más mineralizada que la del acuífero superficial. Las arcillas son unidades poco permeables y esporádicamente muestran fracturas. Estas arcillas proveen cierto grado protección de los contaminantes propios de la ciudad de México. La ciudad y el acuífero están separados, en su mayor parte por este acuitardo arcilloso, su espesor es de alrededor de 50 m, el acuífero alcanza profundidades mayores a 800 metros (Warren., 1996; CONAGUA 2002).

La zona de transición es el área entre la zona lacustre arcillosa y montañosa. En áreas cercanas a los volcanes, la zona de transición está compuesta por basaltos fracturados. En general su área superficial posee una alta permeabilidad comparada con la de las arcillas lacustres, por ello, es donde se lleva a cabo la mayor recarga del acuífero. Se considera que la zona de transición es el área con mayor potencial para acarrear contaminantes al acuífero. En las zonas de recarga la presencia de basaltos fracturados incrementan la posibilidad de contaminación del agua subterránea. A pesar de que la vulnerabilidad de la zona de transición es obvia, existen otras áreas potencialmente vulnerables. Estas áreas se encuentran dentro de la zona lacustre, que puede poseer mayor permeabilidad de lo que se asume. Hay al menos dos formas para poner en riesgo

la integridad de las arcillas: actividades humanas y fracturas naturales (Mazari et al., 1993; Ramos et al., 2010).

Tales fracturas constituyen una amenaza para la calidad del agua del acuífero, pues pueden actuar como conductos que facilitan la migración de contaminantes. La composición litológica y mineralógica de las formaciones geológicas permeables por las cuales circula el agua subterránea propicia la incorporación de algunos componentes que alteran la calidad del agua. Su concentración puede variar principalmente por dos causas: incrementos en la extracción, ubicación de nuevos pozos y a su extracción a mayor o menor profundidad (Academia Nacional de Ciencias., 1995).

Un problema de contaminación importante que se ha dado a través de los años es la presencia de Arsénico en aguas subterráneas, este problema ha emergido como una situación global muy extendida. El arsénico es una de las 10 sustancias químicas que la OMS considera más preocupantes para la salud pública (OMS., 2012). En México se han reportado en varias regiones concentraciones altas de arsénico en el agua subterránea; Comarca Lagunera, Salamanca, Zimapán entre otros (Rodríguez et al., 2004; Armienta y Segovia., 2008). La presencia de arsénico puede provenir de fuentes naturales y/o antropogénicas. Se estima que del total de arsénico contenido en los diferentes reservorios naturales (rocas, océanos, suelos, biota, atmósfera), más del 99% está asociado con rocas y minerales (Nriagu et al., 2007).

Generalmente los problemas de contaminación por As provienen de fuentes naturales. Su presencia en el medio ambiente se relaciona con la meteorización de las rocas y sedimentos, menas minerales de origen hidrotermal, erupciones volcánicas, actividad geotermal, partículas de polvo, así como su liberación al ambiente desde minerales que lo contengan, desorción de superficies como oxihidróxidos de hierro

Millones de personas en la Ciudad de México dependen del suministro de agua subterránea, así como de su calidad, es por ello que en este trabajo se documentan las concentraciones de arsénico y algunos parámetros correspondientes a la calidad fisicoquímica del agua subterránea de la zona sur del Distrito Federal. El interés de analizar el agua proveniente del sur se debe a que, como ya se mencionó, es una de las zonas principales de recarga del acuífero. Se analizaron pozos de las delegaciones de Tlalpan, Xochimilco, Coyoacán. Si bien no se han reportado concentraciones altas de arsénico en la Ciudad de México, es importante tener un control de monitoreo constante, ya que las exigencias de agua subterránea son cada vez mayores y la sobreexplotación puede ocasionar cambios en las condiciones del agua.

Este proyecto se llevó a cabo en el Laboratorio de Química Analítica del Instituto de Geofísica de la UNAM, pues aunque el control permanente de la calidad de agua forma parte del organismo responsable de su abastecimiento, en este caso la SACM, la cuantificación y especiación de arsénico así como la determinación de parámetros fisicoquímicos por la UNAM fue parte de un estudio más amplio para evaluar los posibles riesgos a los que está expuesta la población del D.F. Los resultados obtenidos fueron comparados con los límites establecidos en la NOM-127-SSA1-2000 y por la OMS.

## OBJETIVOS

### Objetivo general

Evaluar los parámetros Fisicoquímicos del agua subterránea, así como las concentraciones y especiación de Arsénico en relación a su uso como agua potable.

### Objetivos particulares

- Determinar los parámetros fisicoquímicos de pH, POR, temperatura, conductividad eléctrica.
- Evaluar las concentraciones de Arsénico por el método de Absorción Atómica por generación de hidruros y FIA, realizar la especiación de As (III y V) por medio de una resina específica.
- Analizar si el As pudiera provenir de la oxidación de la arsenopirita y/o desorción de superficies de oxihidroxidos de hierro.

### Hipótesis

De acuerdo a las condiciones del agua subterránea estudiada, principalmente por su contacto con el oxígeno al infiltrarse en las fracturas, se espera una predominancia de As (V). Las muestras estudiadas contendrán As, que no sobrepasa la concentración estipulada en la NOM-127-SSA1-2000, sin embargo la concentración de As podría sobrepasar los límites recomendados por la OMS.

## Capítulo 2. MARCO TEÓRICO

---

### *EL AGUA SUBTERRÁNEA*

El agua subterránea se describe como el agua que ocupa los poros o espacios dentro de un estrato geológico. Cuando llueve una porción del agua se evapora y otra se absorbe en el suelo como parte del ciclo hidrológico, este camino es la fuente primaria de casi toda el agua subterránea, dicho de otra forma, el agua del subsuelo se origina como agua meteórica. Parte del agua que se escurre en el suelo no logra infiltrarse muy profundamente, esto se debe a que es retenida por las partículas del suelo, aquella porción que se infiltra a mayor profundidad, llega a un área donde todos los poros están cubiertos por agua, a esta zona del subsuelo se le conoce como zona de saturación (Keith et al., 2005; Tarbuck et al., 1999).

Si se perfora un pozo, desde la superficie del suelo hacia abajo, hasta llegar a la zona saturada, el agua fluirá del material no consolidado o roca hacia la perforación, hasta alcanzar un nivel constante. Existe un límite superior a la zona saturada llamado nivel freático, el cual se eleva y baja con la superficie del terreno, de modo que es más profundo por debajo de las montañas, y somero debajo de las planicies y valles. La zona superior al nivel freático se le conoce como zona de aeración o zona vadosa, en este nivel la presión hidráulica de los poros del suelo iguala a la presión atmosférica, posee espacios que están llenos de aire y agua (Price., 2003; Mazor., 2004).

El agua que llega al nivel freático se convierte en agua subterránea, la cual se percola a través de los acuíferos, ésta fluye hacia una salida natural, que generalmente es un punto de intersección del nivel freático con la superficie del terreno. El flujo de las aguas subterráneas es una consideración esencial para determinar su propósito en diversas actividades humanas. Este flujo depende de la permeabilidad de las rocas, es decir, que haya la suficiente interconexión entre sus poros o grietas para permitir su movilidad. Una roca porosa o fracturada es

relativamente permeable, lo que implica que el agua puede migrar a través de los poros de la misma. (Keith et al.2005; Price., 2003).



Fig.2.1 Distribución del subsuelo (modificado de [www. geociencias. unam. mx/~rmolina/ geologia%20fisica/ aguas1. html](http://www.geociencias.unam.mx/~rmolina/geologia%20fisica/aguas1.html))

El agua subterránea está presente en muchas formaciones geológicas; aquellas llamadas acuíferos son de gran importancia. Un acuífero es una formación que contiene suficiente material saturado y permeable para almacenar cantidades significativas de agua. Esto implica una capacidad para almacenar y transportar agua. Aquellas porciones de roca que no están ocupadas por minerales sólidos, pueden ser ocupadas por agua en sus poros. Los acuíferos son extensos y pueden estar por encima o por debajo de un material confinante. Estos materiales se clasifican en acuífugo, que no posee capacidad de circulación ni de retención de agua, acuícludo, que contiene agua en su interior, incluso hasta la saturación, pero no la transmite, y acuífero, que contiene agua y la transmite muy lentamente (Keith et al., 2005).

De acuerdo a los materiales litológicos que constituyen los acuíferos, pueden clasificarse en consolidados o no consolidados. Los acuíferos formados por depósitos no consolidados están constituidos por materiales dispersos como son las arenas, gravas o una mezcla de ambas. Los acuíferos formados por depósitos no consolidados son de gran importancia, ya que constituyen el 90% de los acuíferos en explotación en el mundo. Es sencillo perforarlos y realizar estudios sobre ellos, poseen buena capacidad de recarga; su permeabilidad y porosidad son altas. Los acuíferos consolidados están formados por rocas cuyo origen puede ser diverso, calizas y dolomitas, conglomerados y areniscas, rocas volcánicas (Muñoz et al., 2005).

En términos económicos y de bienestar, el agua subterránea tiene un valor incalculable. El uso del agua subterránea ha aumentado de modo dramático en casi todo el mundo desde mediados del siglo XX (Llamas et al., 2001).

La vertiginosa explotación de este recurso hídrico se produjo durante 1950 - 1975 en muchos países industrializados y en 1970-1990 en la mayor parte del mundo en vías de desarrollo. Según las estadísticas se estima que a nivel mundial el agua subterránea es al menos el 50% del abastecimiento de agua potable. Gran parte del agua potable se extrae de fuentes superficiales pero particularmente en países desarrollados, se prefiere el agua subterránea como principal fuente de agua potable, debido a su bajo costo, permanencia en el tiempo, distribución en el espacio, gran magnitud de este recurso, mejor calidad bacteriológica (Llamas et al., 2004).

A diferencia de los depósitos de agua superficial, que ocupan áreas amplias, constantemente de gran valor para la agricultura, la presencia y utilización de agua subterránea no presenta inconvenientes por el uso del suelo bajo el cual se encuentra. Su ubicación en el subsuelo, la resguarda de los cambios de temperatura y la evaporación que en verano puede causar pérdidas sustanciales en presas y lagos. Gracias a la profundidad a la que se encuentra el

agua subterránea, es menos susceptible a la contaminación, que es un riesgo a considerar del agua superficial (Llamas et al., 2001).

En cuestión de abastecimiento, el agua subterránea tiene ventajas sobre el agua superficial. Un reservorio superficial debe ser embalsado en algún momento, aun cuando su capacidad total no sea requerida por varios años. El agua subterránea puede ser extraída donde y cuando se necesite por medio de los pozos que se perforan en lugares determinados. El agua del subsuelo es más adecuada que al agua superficial para el suministro de agua potable en áreas donde el tratamiento a gran escala no es posible. Si se toman las precauciones adecuadas para la perforación de los pozos, el agua extraída del subsuelo podría generalmente ser ingerida directamente. Otro beneficio, es su capacidad de dilución de contaminantes, es decir, entre mayor sea el volumen de agua del acuífero en cuestión, mayor será su capacidad asimilativa de agentes contaminantes, considerando también otras variables hidrológicas. A pesar de poseer estas características, que disminuyen su vulnerabilidad a la contaminación, sería ingenuo afirmar que el agua subterránea es inmune a la contaminación, a pesar de poseer una cubierta natural del suelo y roca que le proporciona una protección considerable (Price.,2003. Llamas et al., 2001)

## *CALIDAD Y COMPOSICIÓN DEL AGUA SUBTERRÁNEA*

La calidad del agua subterránea es tan importante como su cantidad. La calidad del suministro de agua dependerá de su propósito; como agua potable, agua de uso industrial, la calidad para irrigación varía ampliamente (Keith et al., 2005). El agua del subsuelo tiene mayor posibilidad de disolver minerales que las aguas superficiales, debido a su prolongado contacto con los componentes geológicos a través de los cuales se desplaza, a la presencia de CO<sub>2</sub> y O<sub>2</sub> disueltos en el agua y a la lentitud con que ésta se mueve. Por ello, en términos generales, el agua subterránea suele presentar una concentración iónica mayor que las aguas superficiales (Llamas et al., 2001).

La composición natural del agua subterránea puede ser modificada por causas naturales o antropogénicas. Dentro de las causas naturales se encuentran el clima, el tipo de suelo a través del cual se infiltra el agua, el tiempo de residencia en el acuífero, las características de las rocas que constituyen el acuífero y la contribución de gases, principalmente  $\text{CO}_2$  y  $\text{O}_2$ . Por otro lado las actividades humanas pueden afectar la composición natural (a veces intensamente) del agua que se infiltra, esto puede suceder por contacto con los suelos contaminados o directamente en el agua. Las características del agua que afectan su calidad dependen tanto de las sustancias disueltas como de sus propiedades (Muñoz et al., 2005. Llamas et al., 2001).

Los principales componentes químicos del agua subterránea los forman los constituyentes mayoritarios ( $\text{HCO}_3^-$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Na}^+$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{SiO}_2$ ), que poseen concentraciones mayores a 5 mg/L. Los componentes minoritarios (B,  $\text{F}^-$ ,  $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{K}^+$ , Fe,  $\text{CO}_3^{2-}$ ) tienen concentraciones que van desde 0.1 a 5.0 mg/L. Los elementos traza (Al, Sb, As, Ba, Br, Cd, Ce, Cr, Cu, I, Pb, Li, Mn, Ni, Se, Ag, Sn, Zn) generalmente tienen una concentración menor a 0.1 mg/L (Bedient et al., 1999).

La composición del agua subterránea puede variar espacialmente, en general los minerales disueltos en aguas someras presentan una predominancia de bicarbonatos y carbonatos, procedentes de rocas calizas y dolomitas, así como de la disolución de  $\text{CO}_2$ . En áreas donde existe una contaminación por riego, urbana o volcánica se observa una concentración considerable de  $\text{SO}_4^{2-}$ . Estos pueden surgir también por la presencia del yeso y la oxidación de  $\text{S}^{2-}$ . La presencia de  $\text{NO}_3^-$  es consecuencia de la actividad agrícola, ganadera y/o urbana, así como de la descomposición de materia orgánica. La composición de elementos minoritarios y traza en las aguas naturales dependerá de su disponibilidad en fases solubles o en sitios de sorción y en las condiciones redox del agua en el acuífero. Las fuentes antropogénicas pueden introducir niveles superiores de elementos traza cuando el agua de recarga está contaminada y se infiltra al acuífero (Muñoz et al 2005. Keith et al., 2005).

Para evaluar su calidad es necesario determinar parámetros como temperatura, pH, conductividad eléctrica y potencial redox.

Uno de los aspectos físicos más importantes de la calidad del agua subterránea es su temperatura, esta tiende a incrementarse con la profundidad. En muchas partes del mundo la temperatura del agua puede ser un buen indicador de la profundidad a la que se infiltró. En general la temperatura se incrementa en aproximadamente 3°C por cada 100 m de profundidad. No se ve afectada fuertemente por las variaciones climatológicas externas y cualquier cambio repentino en la temperatura del agua subterránea indica la cercanía de zonas de recarga. Los parámetros que se determinan para evaluar la calidad del agua deben referirse a una temperatura específica, debido a que ésta influye en la solubilidad de los solutos (Price., 2003).

El valor de pH de muchas aguas naturales que interactúan con los minerales varía en un estrecho intervalo, por lo general entre 6 y 9, lo cual entre otras causas, se debe a la gran distribución de las rocas carbonatadas y el carácter ácido base de las mismas (Fagundo et al., 2012).

Tabla 2.1. Características que afectan la calidad del agua (Tomado de Keith et al)

Características	Causa Principal	Relevancia
Dureza	Ca y Mg disueltos en agua	El calcio y el magnesio combinados con jabón forman un precipitado insoluble y así dificultan la formación de espuma. La dureza también afecta el uso adecuado del agua en las industrias textiles y de papel.
pH	Disociación del agua, ácidos y bases disueltos en	Valores bajos de pH, particularmente debajo de

	agua	4, indican agua corrosiva que disolverá sustancias y especialmente metales. Altos valores de pH, por arriba de 8.5, indican un agua alcalina.
Conductividad eléctrica	Compuestos que forman iones en el agua	La conductividad eléctrica es una medida de la cantidad de iones disueltos en agua. A mayor conductancia, mayor cantidad de iones disueltos.
Sólidos disueltos totales	Minerales que se disuelven en agua	La cantidad de sólidos disueltos indica la concentración de iones disueltos en el agua, por ello es un parámetro muy útil para evaluar la calidad del agua. Una concentración menor de 500 mg/L es preferida para uso doméstico.

La conductividad eléctrica es una medida de la capacidad del agua para transportar la corriente. Esta habilidad depende de la presencia de iones; su concentración y la temperatura de medición. Las disoluciones de compuestos inorgánicos son relativamente buenas conductoras (Clesceri et al., 1998).

Las mediciones de conductividad eléctrica sirven para establecer el grado de mineralización y así evaluar el efecto de la concentración total de los iones, analizar su efecto fisiológico en plantas y animales, velocidad de corrosión, estimar la cantidad de reactivos necesarios en ciertas reacciones de precipitación y neutralización (Clesceri et al., 1998). Una conductividad elevada se traduce en

una salinidad elevada o en valores anómalos de pH. El agua muy mineralizada se mide en mS/cm y agua poco mineralizada en  $\mu\text{S/cm}$ . (Barrenetxea et al., 2003).

El potencial redox (POR) es un indicador de las propiedades del agua natural y residual. El agua natural que está en mayor contacto con la atmósfera está caracterizada por valores más positivos de POR a diferencia de las aguas subterráneas que interactúan con agentes reductores como los sulfuros, silicatos, materia orgánica. Los valores de POR son vitales para la estimación de las propiedades fisicoquímicas del agua, ya que nos permite tener una aproximación razonable para la elección en el tratamiento del agua y para regular las propiedades oxidantes del agua (Goncharuk et al., 2010).

Aunque las mediciones del POR en el agua son relativamente sencillas, muchos factores limitan la interpretación de esos valores. Estos factores pueden incluir reacciones irreversibles, la presencia de varios pares redox. Los valores medidos en campo se correlacionan poco con los potenciales calculados para los pares redox presentes. No obstante, las mediciones del potencial redox, son útiles para un mejor entendimiento de la química del agua natural (Clesceri et al., 1998)

## *Química del Agua natural*

El agua es una sustancia muy común, sin embargo, tiene una gran cantidad de propiedades que determinan su comportamiento en el subsuelo. Es el disolvente por excelencia en la naturaleza; así, es el medio de transporte para los nutrientes y desechos en los procesos de la vida. Su alta constante dieléctrica, en comparación con otros disolventes puros, tiene un efecto significativo en su gran capacidad para disolver sustancias. Posee una alta capacidad calorífica (un cuerpo de agua puede poseer un efecto de estabilización sobre la temperatura en las regiones geográficas cercanas a él). El agua opera como reactivo y como medio de transporte de sustancias disueltas de la tierra al mar (Manahan., 1990; Stumm et al., 1995).

Muchos minerales formadores de rocas están enlazados por cargas eléctricas, cuando el agua fluye en forma constante sobre la superficie de estos minerales, las cargas de la molécula del agua pueden ser lo suficientemente fuertes para romper los enlaces del mineral; por lo que el mineral se disocia y entra en disolución con el agua (Price., 2003).

En general, el agua subterránea posee una composición química que es el resultado de un proceso complejo de interacciones, donde principalmente el agua que proviene de las precipitaciones adquiere los gases de la atmósfera y en el suelo por procesos de descomposición de la materia orgánica, luego reaccionan con los minerales que subyacen el medio rocoso. Debido a que las reacciones que se llevan a cabo son lentas y el flujo del agua se encuentra constantemente en contacto con diversos minerales, no existe un equilibrio perfecto del agua con los minerales sólidos que la rodean. El agua puede disolver minerales de su matriz o puede precipitar componentes e integrarlos a una. La concentración de ciertos iones puede estar gobernada por la presencia de más de una fase del mineral, que al disolverse libera al ion en cuestión (efecto del ion común). (Fitts ,2002; Fagundo et al .2012).

La composición química del agua se rige por procesos que se llevan a cabo en el medio acuático; reacciones ácido-base, procesos de sorción, reacciones redox, formación de complejos, precipitación –disolución.

## Reacciones redox

Los procesos de oxidación y reducción ejercen un control importante sobre la concentración natural de diversos componentes en el agua subterránea. También determinan el destino de los contaminantes, como la lixiviación de nitratos provenientes de suelos agrícolas, lixiviados de vertederos de basura, derrames industriales o la presencia de metales pesados en los drenajes ácidos de minas (Appello et al., 2005).

Muchas reacciones que tienen lugar en el medio acuático y especialmente en las aguas subterráneas, implican una transferencia de electrones. Debido a ello se producen cambios en los estados de oxidación de los reactivos y productos. El proceso ocurre en la presencia de una especie reductora y otra oxidante, para que se pueda producir el intercambio de electrones. Las condiciones del agua en el acuífero como la presencia de otras especies químicas, determinará la forma; oxidada o reducida, de un elemento o compuesto en ese medio (Fagundo et al, 2012). La fortaleza del par redox se mide por el potencial de óxido reducción, mediante la ecuación de Nerst:

$$E = E^{\circ} - \frac{RT}{nF} \ln \frac{[Red]}{[Ox]}$$

Donde

$E^{\circ}$  es el potencial normal estándar

R es la constante universal de los gases

F es la constante de Faraday

n es el número de electrones intercambiados

[Red] las especies reductoras y [Ox] las especies oxidantes

El potencial redox se mide en volts o milivolts, a través de un equipo (POR) de campo es posible obtener este valor en las aguas naturales.

## Solubilidad- precipitación

El ciclo hidrológico interactúa con el ciclo de las rocas. Bajo ciertas condiciones fisicoquímicas, los minerales precipitan y se acumulan en los sedimentos. El agua natural varía en su composición química; considerar las relaciones de solubilidad nos ayuda a entender esta variación. Las reacciones de precipitación- disolución son generalmente más lentas que en las especies

disueltas (Stumm et al., 1995). La solubilidad de un mineral en el agua está controlada por la temperatura, presión, pH, potencial redox (Eh) y las relativas concentraciones de otros componentes en disolución acuosa. En el medio natural estas variables se relacionen de manera compleja, de modo que la solubilidad exacta de un mineral no puede predecirse de manera tan precisa (Fagundo et al. 2012).

Algunos minerales reaccionan más rápido que otros en contacto con el agua. Éste es el caso de los minerales más solubles; como el yeso ( $\text{CaSO}_4$ ), halita ( $\text{NaCl}$ ), fluorita ( $\text{CaF}_2$ ), y la mayoría de los minerales carbonatados (Appello et al., 2005). La solubilidad de muchas sales inorgánicas incrementa con la temperatura, sin embargo varios componentes de interés en el agua natural ( $\text{CaCO}_3$ ,  $\text{CaSO}_4$ ) disminuyen su solubilidad con el aumento de la temperatura. La influencia de la presión ejerce un efecto mínimo pero se debe considerar cuando el sistema posea presiones muy altas (Stumm et al., 1995)

## Procesos de Sorción

El 80% del material que se transporta por ríos y libera en el océano se encuentra en forma de partículas suspendidas, y el 20% restante en forma de especies disueltas. Las reacciones de precipitación-disolución y ácido-base controlan los ciclos de los cationes y aniones mayoritarios. Para el caso de los elementos traza, su geoquímica es dominada por sus reacciones con superficies sólidas (Morel et al., 1995).

Los procesos que se indican en el término general de sorción son: la absorción, la adsorción y el intercambio iónico. El término adsorción se refiere a la adherencia de un componente en una superficie sólida, la absorción sugiere que un componente es llevado al interior del sólido, y el intercambio iónico involucra el reemplazo de un ión por otro que se encuentre en la superficie sólida. Los procesos de sorción dependen de la presencia de una superficie sólida

preexistente. Estos procesos regulan también el transporte de contaminantes en acuíferos y suelos. (Appello et al., 2005).

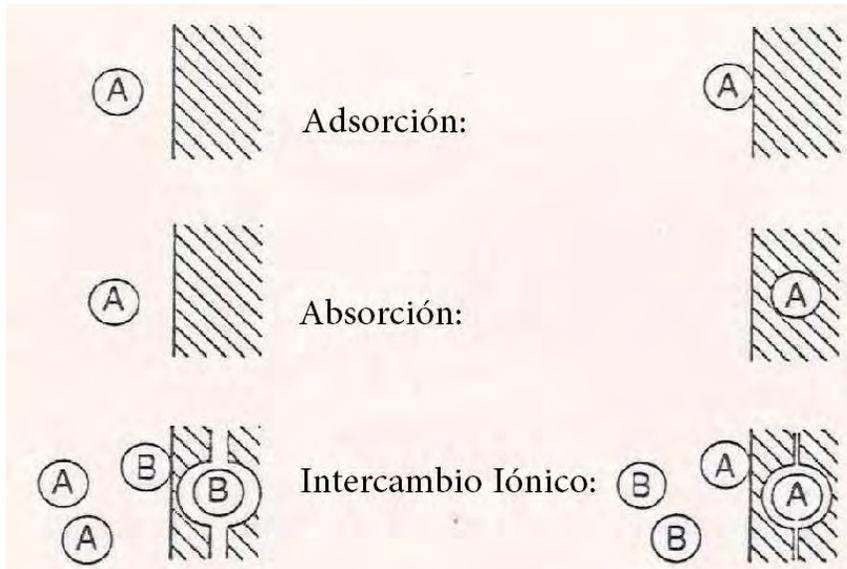


Fig. 2.2 Procesos de sorción (modificado de Appello et al, 2005)

La acumulación de materia en la interfaz del sólido-líquido es la base de muchos procesos químicos de superficie. La afinidad de los solutos con la superficie determina su tiempo de residencia, su concentración residual, la adsorción posee un efecto significativo en la especiación de los constituyentes acuáticos (Stumm et al., 1995). La cantidad adsorbida de una determinada especie depende no sólo de la composición del suelo o acuífero sino también de la especie química de la que se trata y de su concentración en la solución.

Los materiales geológicos porosos están compuestos de un porcentaje apreciable de partículas de tamaño coloidal que tiene la capacidad de intercambiar iones adsorbidos en su superficie. Como resultado del intemperismo de las rocas, se originan los suelos, constituidos por minerales de tipo arcilloso. Estos pueden presentar tamaños de partículas del orden de coloides, originando procesos de intercambio iónico entre las arcillas de la zona del suelo y el agua que discurre a través de las mismas (Fargundo et al., 2012).

Algunos metales pesados como el Cd, Pb, Ni, así como el As, son potencialmente tóxicos y por ello la máxima concentración permitida para estas sustancias es muy baja. La presencia de metales pesados constituye un serio problema para los suministros de agua en el mundo. Una vez que se liberan en el agua subterránea, su movilidad es en gran medida controlada por procesos de sorción (Appello et al., 2005).

## Reacciones ácido- base

Es bien sabido que el rumbo de muchos procesos tales como la precipitación, disolución, reacciones redox dependen del grado de acidez o alcalinidad de las disoluciones involucradas. Debido a que el agua subterránea se origina de la precipitación que se logra infiltrar en las zonas de recarga, mantiene gran contacto con los materiales geológicos. De manera que el agua migra a través del subsuelo disolviendo minerales. El agua pura disuelve con facilidad aquellos minerales de tipo salino, sin embargo, en la mayoría de los casos, la solubilidad de un mineral se incrementa considerablemente con una disminución de pH (Fagundo et al, 2012. Fitts., 2002).

El agua recién infiltrada suele ser ligeramente ácida, debido al contacto con el CO<sub>2</sub> atmosférico, el cual genera ácido carbónico al disolverse con el agua, ésta va disolviendo los minerales de las rocas y así obtiene una gran cantidad de sus solutos. En la mayoría del agua subterránea, el pH es regulado por la interacción del CO<sub>2</sub> y los carbonatos presentes (CO<sub>3</sub><sup>2-</sup>, HCO<sub>3</sub><sup>-</sup>) provenientes principalmente de rocas calizas y dolomitas, estas especies carbonatadas están relacionadas entre sí por una serie de equilibrios químicos. Las reacciones de disolución de los carbonatos son de gran importancia en el estudio de la química de agua natural (Fitts., 2002).

Los carbonatos son las bases primarias que regulan el pH, aunque también pueden contribuir las pequeñas concentraciones de otras bases como los boratos,

fosfatos, amoníaco, silicatos, que pueden estar presentes en la disolución. Los volcanes y algunas fuentes termales pueden generar agua ácida por la adición de gases como HCl y SO<sub>2</sub> (Stumm et al., 1995).

El destino y transporte de los componentes en el agua subterránea depende de la especie, sólida o disuelta, que sea dominante. El cambio en ciertas condiciones, tales como el pH, puede causar una movilización mayor de los componentes o disminuir su transporte. (Fitts., 2002).

## Formación de complejos

En el agua los cationes metálicos están rodeados por moléculas de agua, de esta manera forman complejos coordinados por el agua. A diferencia de los iones mayoritarios, que generalmente se encuentran como iones libres, muchos elementos traza que están en el agua, están en forma de complejos (Fitts; 2002).

Los metales en medio acuoso intercambian moléculas coordinadas de agua, que son sustituidas por otros ligantes que posean pares de electrones libres con mayor capacidad de formar un complejo con el metal. Estos ligantes incluyen aniones simples como los halogenuros (Cl<sup>-</sup>, F<sup>-</sup>, Br<sup>-</sup>, I<sup>-</sup>), ligantes inorgánicos más complejos (NO<sub>3</sub><sup>-</sup>, CO<sub>3</sub><sup>2-</sup>, SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>, NH<sub>3</sub>, S<sup>2-</sup>, PO<sub>4</sub><sup>3-</sup>, CN) y una gran variedad de moléculas orgánicas, con grupos funcionales convenientes, usualmente conteniendo O, N, S que provean pares de electrones. La reacción de un metal con un ligante puede ser de naturaleza electrostática, covalente, o ambas. En el agua natural, los complejos que posean más de un núcleo metálico (complejos polinucleares) son raros, excepto por las especies de hidróxidos poliméricas (Morel et al., 1993)

La formación de un complejo con un metal causará una disminución en la actividad de sus iones libres en el agua, de esta forma incrementa la solubilidad de algunos minerales y también la movilidad de metales traza. La complejación tiene un papel relativamente minoritario en los ciclos de los elementos mayoritarios.

Aunque para muchos elementos traza, sus ciclos geoquímicos pueden estar controlados por procesos de precipitación y disolución de los minerales, su química en el agua, se domina por la complejación y la sorción (Stumm et al., 1995).

Teóricamente se podría predecir la existencia de las especies complejas en el agua natural. A pesar de ello, es difícil analizar las especies presentes en las condiciones que prevalecen en los sistemas acuáticos, donde las concentraciones son bajas y la cantidad de constituyentes es alta (Appello et al., 2005).

### *Contaminación del agua subterránea*

Se considera comúnmente contaminación a la introducción en el sistema de una sustancia artificial o sintética, sin embargo, actualmente es difícil definir que es realmente “natural” en nuestro planeta. Es importante mencionar que las sustancias naturales también pueden ser dañinas para la salud, esto implica que no todos los compuestos sintéticos son perjudiciales y mucho dependerá de la concentración de la sustancia en cuestión y de la cantidad que se ingiere (Price., 2003).

El agua subterránea puede contener sustancias peligrosas que afectan la salud cuando ésta se ingiere o que podrían deteriorar el medio ambiente cuando encuentra una salida a la superficie. La calidad del agua puede cambiar durante su explotación o puede ser afectada también por actividades humanas, sin embargo, el impacto puede ser inmediato, a mediano o largo plazo (Appello et al., 2005).

Muchas actividades humanas generan causas adicionales de contaminación. Algunas fuentes importantes de esta contaminación son la minería, descargas de desechos industriales y derrames, fugas de petróleo, el uso de fertilizantes, herbicidas y pesticidas en la agricultura, los escurrimientos

provenientes de la zona urbana, que incluyen combustibles derramados, metales disueltos, residuos orgánicos, lixiviados de vertederos de basura, fosas sépticas, partículas provenientes de la atmósfera (Weiner., 2008).

Consecuentemente las propiedades fisicoquímicas y biológicas del agua subterránea se degradan, afectando así sus usos, al ciclo hidrológico y al medio ambiente. Antes de que el agua de lluvia se convierta en agua subterránea, diversos procesos pueden ocurrir en la atmósfera y el suelo, que pueden afectar su composición (Llamas et al., 2001).

Por lo general, los acuíferos poseen una notable capacidad depuradora. Sin embargo, una vez que se han contaminado las aguas subterráneas, su regeneración es lenta (Llamas et al 2001). Debido a que el movimiento del agua subterránea es usualmente lento, el agua contaminada puede transportarse sin ser detectada por un largo tiempo. Muchos casos de contaminación se han descubierto sólo hasta que el agua contaminada es utilizada para el consumo humano, consecuentemente, genera repercusiones a la salud. Una vez que se identifica y elimina la fuente de contaminación, se suele abandonar el suministro de agua en esa área y dejar que los contaminantes se desplacen gradualmente, estas acciones son de bajo costo y fácil solución, sin embargo, el suministro podría dejar de usarse por varios años (Tarbuck et al., 1999).

Los cambios que sufren los contaminantes en el medio ambiente son impulsados por fuerzas físicas, cambios químicos y actividad biológica. Las fuerzas físicas trasladan los contaminantes a nuevos sectores sin que haya un cambio significativo en sus propiedades químicas. Las sustancias que son liberadas en el suelo y el agua pueden desplazarse lejos de su origen por las fuerzas del viento, gravedad, y flujo del agua. Los cambios químicos implican un rearrreglo de enlaces para formar un nuevo compuesto con diferentes propiedades. Los cambios químicos suelen poseer el potencial para alterar los contaminantes en sustancias más deseables. La actividad biológica, descompone muchos tipos de partículas contaminantes, y devuelve sus componentes al medio ambiente, por

medio de los ciclos del carbono, oxígeno, nitrógeno, azufre, fósforo, y otros componentes a través de nuestro ecosistema (Weiner., 2008).

Los contaminantes poseen propiedades que determinan su comportamiento en el ambiente, las más importantes son: su solubilidad en agua, volatilidad, densidad, reactividad química, biodegradabilidad, fuerza de sorción etc. Así mismo, el destino de los contaminantes puede variar, una porción puede permanecer en su lugar de origen, también pueden ser trasladados a otro lugar por procesos de transporte, y pueden ser transformados en otra especie química por procesos de biodegradación, bioacumulación, y desgaste por reacciones químicas (Weiner., 2008).

## *ARSÉNICO (As)*

El arsénico está presente en el agua, principalmente en la subterránea, debido a los procesos naturales y también a diversas actividades humanas. La contaminación del agua por arsénico es un problema muy extendido que afecta a muchas regiones del mundo. En América Latina, se estima que la población en riesgo rebasa los 4 millones de personas, con elevada incidencia en México, Argentina, Chile, Nicaragua y Perú. La presencia de altos niveles de As en el agua es un tema de gran importancia y de preocupación ambiental, que reduce el uso del recurso para el agua potable, impide el crecimiento socioeconómico, la sostenibilidad del uso racional de los suelos y el desarrollo sostenible de la agricultura (Bundschuh et al., 2008).

En el pasado, no era una tarea sencilla medir la concentración de arsénico en el agua. Al no haber sido reconocido como un problema y por la falta de información acerca de sus efectos sobre la salud, no se examinaba rutinariamente. Desafortunadamente, en muchas partes del mundo, el arsénico está presente de forma natural en el agua subterránea, ésta se puede obtener fácilmente y por otra parte es adecuada para beber. A mediados del siglo XX, muchos países determinaron el estándar para agua potable de 50ppb, pero en 1993, la OMS redujo el valor a 10 ppb en su guía para la calidad del agua potable. Muchos

países como Japón, Estados Unidos, la Comunidad Europea, entre otros, han adoptado este valor como un estándar legal, de manera que los países que no contaban con el problema del arsénico, de repente lo tengan, y se ven obligados a reforzar los tratamientos para remover el arsénico en muchos suministros de agua (Ravenscroft et al., 2009).

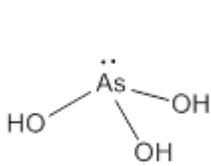
Sin embargo, muchos países en desarrollo que enfrentan los problemas más severos, conservaron el valor de 50 ppb como el estándar para agua potable, por las limitaciones analíticas y financieras de medir concentraciones muy bajas (Henke., 2007).

Se tiene la creencia que los casos de arsenosis en el mundo son un fenómeno reciente, por este hecho la gente asume que es debido a actividades antropogénicas. Aunque esta afirmación es incorrecta, y el arsénico ha estado presente en el agua por miles de años, existe una conexión humana, debido al cambio de agua superficial al agua subterránea como fuente mayoritaria de suministro (Ravenscroft et al., 2009)

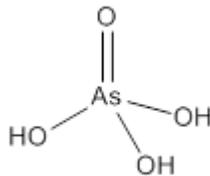
La exposición a altos niveles de arsénico puede deberse a diversas causas, las vías principales de exposición en seres humanos son la ingestión de agua contaminada y/o su uso en la preparación de alimentos, y en menor medida, por inhalación. Una ruta de exposición significativa, es su presencia en aguas subterráneas destinadas para el consumo humano, ya que se puede encontrar de manera natural en las mismas. Se sabe que la exposición a altas dosis de arsénico se presenta comúnmente en poblaciones que residen cerca de áreas mineras y de fundición (OMS., 2012).

## Presencia y distribución del arsénico

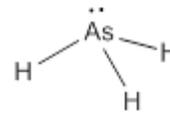
El arsénico es un metaloide con un número atómico de 33, pertenece al grupo principal, sus estados de oxidación más comunes son -3, 0, +3 y +5. El arsénico en estado nativo (As (0)) tiende a ser frágil, no dúctil e insoluble en agua. Estas propiedades resultan de los enlaces covalentes que posee. No es tan común encontrarlo en estado elemental en la naturaleza, sin embargo se puede encontrar en depósitos hidrotermales bajo condiciones anóxicas y poca presencia de azufre en el medio (Henke., 2009).



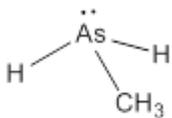
Ácido Arsenioso



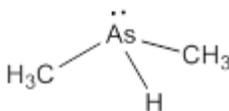
Ácido Arsénico



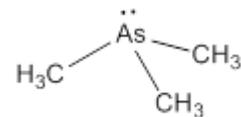
Arsina



Metil Arsina



Dimetil Arsina



Trimetil Arsina

Fig. 2.3. Estructuras de compuestos comunes de arsénico

El arsénico es un constituyente natural de la corteza terrestre que se encuentra ampliamente distribuido en la atmósfera, la hidrosfera y en la biosfera. En la corteza se encuentra en un promedio de entre 2 y 3 mg As/Kg (Nriagu et al.,

2007). Es considerado un elemento calcófilo, por su tendencia a concentrarse en las fases sulfuradas. El arsénico se encuentra en 320 formas minerales, pero sólo 10 son comunes en los sedimentos de la corteza, suelos y rocas (Henke., 2009)

Se puede clasificar a los minerales de arsénico principalmente en arsénico elemental, arseniuros, arsenosulfuros, arsenitos y arseniatos. La mayor cantidad de arsénico está asociada con rocas y minerales, sin embargo hay una gran variedad de concentraciones dependiendo del tipo de roca. El principal mineral del As es la arsenopirita (FeAsS). El realgar (As<sub>4</sub>S<sub>4</sub>) y oropimento (As<sub>2</sub>S<sub>3</sub>) son los minerales más importantes que contienen azufre y arsénico. El arseniato (As (V)) es la especie más difundida en el agua y suelo, el arsenito (As (III)) es la especie reducida, que es 60 veces más tóxica que el As (V) y está presente en forma minoritaria en el medio ambiente. (Bundschuh et al., 2008. Henke., 2009).

Tabla 2.2 Clasificación de minerales comunes de arsénico (Tomado del Henke, 2009)

Mineral	Fórmula	Grupo mineral
Adamita	Zn <sub>2</sub> (OH)(AsO <sub>4</sub> )	Arsenitos
Arsénico	As(0)	Elemental
Arsenolita	AsO <sub>3</sub>	Arsenitos
Arsenopirita	FeAsS	Arsenosulfuros
Lolingita	FeAs <sub>2</sub>	Arseniuros

Desde su origen en las matrices rocosas, el arsénico inorgánico se introduce en el suelo, donde su concentración dependerá de la roca parental, actividades humanas, el clima, las formas del arsénico y condiciones redox del suelo. La interacción del agua con las rocas y sedimentos activa el múltiple reciclaje del As a través de la biosfera. En ambientes acuáticos, la movilidad y adsorción del As en los sedimentos, arcillas y minerales dependerá de la forma

química del As. En condiciones anóxicas, la actividad microbiológica del suelo puede generar la forma metilada del As, que es volátil, de esta forma lo introduce en la atmosfera (Nriagu et al., 2007).

La concentración del As en aguas subterráneas cambia con el tiempo, y generalmente varía en un rango de <0.5 a 5,000 µg/L. Las concentraciones elevadas no se limitan a determinadas condiciones, y se registran en acuíferos con condiciones oxidantes y de pH alto, acuíferos con condiciones reductoras, acuíferos con circulación geotermal, acuíferos con depósitos minerales y acuíferos ligados a procesos antropogénicos; la mayor parte de los acuíferos con contenido elevado de As se originan por procesos geoquímicos naturales (Bundschuh et al., 2008).

### *Formas y movilidad del As en el agua natural*

En los ambientes acuáticos, el arsénico se encuentra en varias especies disueltas, cuya química depende de las propiedades del agua. Las especies predominantes son As (V) y As (III), el As (0) disuelto y las especies de  $As^{-3}$  se encuentran rara vez en el agua natural, los compuestos organo-arsenicales suelen estar ausentes o en concentraciones muy bajas. En agua subterránea de ciertas zonas y drenaje de minas, el As inorgánico puede formar especies solubles con amoníaco, cianuro, fluoruro. La especiación del As en el agua depende de las condiciones redox, pH, otras especies químicas presentes y actividad biológica. La movilidad del As en el agua subterránea, su toxicidad y los tratamientos para removerlo dependerán de las especies presentes en el medio acuático (Henke., 2009; Ravenscroft et al., 2009)

Los estados de oxidación que predominan son As (V) y As (III) y con menos frecuencia, As (0) y -3. El As (V) está presente como  $H_3AsO_4$  y sus correspondientes productos de disociación ( $H_2AsO_4^-$ ,  $HAsO_4^{2-}$ , y  $AsO_4^{3-}$ ), mientras que el As (III) puede encontrarse como  $H_3AsO_3$  y sus productos de disociación ( $H_2AsO_3^-$ ,  $HAsO_3^{2-}$ , y  $AsO_3^{3-}$ ), la disociación de los arsenitos y arseniatos dependerá del pH del agua. Aunque el As (V) es la especie dominante en aguas

con carácter oxidante, la actividad biológica puede conducir a concentraciones significativas de As (III) metaestable. El  $\text{H}_3\text{AsO}_4$  se encuentra bajo condiciones ácidas ( $\text{pH} < 2$ ) y sus aniones disociados ( $\text{H}_2\text{AsO}_4^-$ ,  $\text{HAsO}_4^{2-}$ , y  $\text{AsO}_4^{3-}$ ), bajo condiciones menos ácidas, neutras y alcalinas. Si el agua subterránea posee condiciones anóxicas la especie dominante será el arsenito, el cual se encuentra protonado ( $\text{H}_3\text{AsO}_3$ ) a un pH por debajo de 9.2 y sus especies cargadas se encuentran en condiciones más alcalinas (Henke., 2009).

El As es un elemento particular entre los elementos traza por su tendencia a movilizarse en los valores típicos de las aguas subterráneas ( $\text{pH}$  6.5-8.5) y bajo ambas condiciones oxidantes y reductoras, lo que se traduce en un mayor problema ambiental (Smedly et al., 2001). Como muchos metales traza, la concentración del As está normalmente controlada por interacciones del soluto-fase sólida, así como fenómenos de transporte y transferencia a otros medios, dilución del agua y condiciones geoquímicas (condiciones redox, pH, presencia de materia orgánica, sitios de sorción) (Bundschuh et al., 2008).

Los acuíferos se consideran sistemas semicerrados, donde las condiciones varían pero de forma discontinua con el tiempo, permitiendo que el sistema disolución-fase sólida se equilibren. Sin embargo la explotación del agua subterránea genera cambios importantes en las condiciones originales del acuífero, lo que resulta en variaciones temporales de las concentraciones de As (Smedley et al., 2001).

Los mecanismos geoquímicos de transporte están influidos por las condiciones redox, ya que pueden controlar indirectamente la adsorción y desorción del As por sus efectos sobre la especiación. En varios mecanismos el As se encuentra adsorbido inicialmente por fases sólidas. Debido a que la adsorción es un fenómeno superficial, son de suma importancia los sólidos con altas áreas superficiales, como las arcillas, óxidos e hidróxidos, carbonatos y fosfatos. Estos materiales sólidos tienen una dependencia del pH, ya que a bajos valores de pH, sus superficies se cargan positivamente, y se cargan negativamente a valores altos de pH. De esta forma se pueden adsorber los

arsenitos y arseniatos en los minerales con superficies cargadas positivamente (Ravenscroft et al., 2009).

La fuerte afinidad del As en sólidos de oxihidróxidos metálicos contribuye a la retención de cantidades significativas de As después de décadas de su aplicación original (Yongqiang et al., 2008). El As (V) suele ser fuertemente adsorbido por estos minerales a un pH que va desde relativamente neutro hasta condiciones más ácidas. A un pH alcalino, las superficies de los minerales se cargan negativamente, por ello promueven la desorción del As (V) (Henke., 2009).

Otros factores que influyen en la movilidad del As en aguas naturales, es la presencia de materia orgánica natural. La materia orgánica suele tener altas áreas superficiales y posee la capacidad de formar complejos solubles con el As, inhibiendo así la sorción del As en las superficies de los minerales (Henke., 2009).

### *Diagramas Eh-pH*

El pH es un parámetro fácilmente determinable en las aguas naturales, en contraste con el potencial redox de una muestra acuosa. El Eh es un parámetro complejo que suele involucrar muchas reacciones redox por separado. Los diagramas pH-Eh pueden ser utilizados para predecir o describir las especies disueltas y precipitados que deberían existir al equilibrio en disolución acuosa, incluyendo el agua superficial, agua subterránea, disoluciones de laboratorio, sedimentos y rocas. Sin embargo muchos sistemas naturales no se encuentran en equilibrio y muchas veces contienen especies metaestables que no se encuentran predichas en los diagramas pH-Eh. Muchas de las especies metaestables resultan de la actividad biológica. Estos diagramas son diseñados para temperaturas y presiones específicas (generalmente 25°C y 1 bar). Cada campo del diagrama representa las especies de As que deben de ser las predominantes al equilibrio bajo esas condiciones de Eh y pH. Las variaciones en la temperatura, presión, composición gaseosa y la adición de nuevos componentes podría cambiar los

campos de estabilidad, generando nuevas especies químicas y eliminando otras (Henke; 2009).

El diagrama Eh-pH nos ayuda a evaluar las especies predominantes de As en el agua de acuerdo a sus condiciones redox y de pH. El diagrama muestra que bajo condiciones oxidantes, el arseniato puede hidrolizarse en cuatro especies posibles, al pH que poseen las aguas superficiales y subterráneas, aunque la disociación completa del arseniato sería inusual, ya que muy pocas aguas naturales sobrepasan un pH de 11.5. Bajo condiciones reductoras, el arsenito completamente protonado es la especie predominante bajo un amplio rango de pH, debido a que no se ioniza, se adsorbe en menor proporción que las especies de arseniato, por lo que el arsenito suele ser más soluble (Welch et al., 2002)

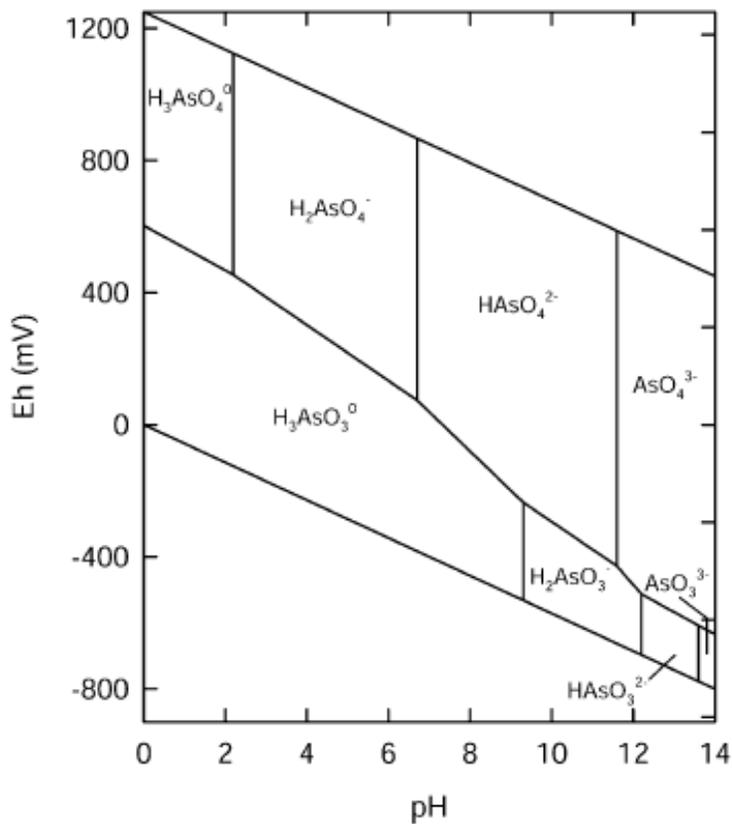


Fig. 2.4 Diagrama pH-Eh de las especies acuosas de As a 25°C y 1 bar (Tomado de Smedley et al, 2002)

## *Fuentes de contaminación por As*

El As puede ser liberado al medio ambiente por diferentes vías. Fenómenos naturales, tales como actividad volcánica, disolución de minerales (especialmente en agua subterránea), polvo atmosférico. Las actividades humanas son una fuente localizada de contaminación, que es producida por actividades mineras, combustión de combustibles fósiles, producción y uso de pesticidas en la agricultura, preservativos de madera, también puede existir una removilización de fuentes históricas, como el drenaje ácido de minas, así como la movilización de depósitos geológicos por la perforación el acuífero para realización de pozos (OMS., 2012).

### *Fuentes naturales*

El As ha sido detectado en aguas subterráneas en varios países, con concentraciones que exceden tanto los valores establecidos por la OMS (10µg/L), como los estándares regulatorios nacionales (Bhattacharya et al., 2007). Por otro lado el As no es elemento raro en la corteza de la tierra, se puede encontrar en diversos minerales formadores de rocas. A diferencia de la contaminación debida a actividades humanas, las cuales producen una problemática de carácter localizado, las concentraciones elevadas de As de origen natural afectan a grandes áreas. Los extensos casos de presencia de As en aguas subterráneas en el mundo están relacionados con los diferentes ambientes geológicos (Bundschuh et al., 2008; Ravenscroft et al., 2009).

Los minerales de sulfuros son una de las fuentes naturales más importantes de As en el agua subterránea. La fuente primaria de As en la naturaleza es la oxidación de los sulfuros de As, como la arsenopirita (FeAsS), que puede contribuir con altas concentraciones de As en el agua. Los minerales pueden ser oxidados por O<sub>2</sub>, Fe<sup>3+</sup> y NO<sub>3</sub><sup>-</sup>, liberando al As tanto en el agua natural como en otros minerales secundarios, especialmente óxidos de hierro. Los oxihidróxidos de hierro que contienen al As adsorbido pueden ser proveedores potenciales de As disuelto en el agua subterránea, si hay condiciones reductoras o si el As es

transportado como coloide al acuífero. (Bundschuh et al., 2008; Shreiber et al., 1999).



### ***Oxidación de la arsenopirita***

El As puede estar presente en la atmosfera, se encuentra principalmente como As (III) y As (V). Los vapores de As consisten esencialmente de  $\text{As}_4\text{O}_6$  y cantidades traza de arsina y metilarsina. El  $\text{As}_4\text{O}_6$  suele originarse por la combustión de los sulfuros que contienen al As en el carbón. Tanto el As gaseoso como en partículas pueden ser potencialmente un riesgo, si se inhalan. Pueden contribuir a contaminar los suelos, sedimentos y el agua cercana a la fuente. Eventualmente el As atmosférico entra en contacto con la superficie terrestre por medio de la precipitación (Henke., 2009).

La contaminación natural se puede dar por la influencia indirecta del ser humano, con la realización de actividades que alteran las condiciones geológicas del subsuelo, generando una liberación substancial de As en el agua subterránea (Appello et al., 2005).

### ***Fuentes antropogénicas***

Grandes cantidades de As son liberadas al medio ambiente por ciertas actividades industriales, las cuales tienen un papel muy importante en la contaminación del suelo, aire y agua. Además de las fuentes naturales, la mayoría (cerca del 80%) del arsénico producido por fuentes antropogénicas se ha utilizado en el ambiente de forma disipativa (Nriagu et al., 2007).

Algunos compuestos inorgánicos, tales como el arseniato de calcio, arseniato de plomo y arseniato de sodio, han sido utilizados como insecticidas/pesticidas en la agricultura por muchos años. Los pesticidas y herbicidas que contienen As, tienden a acumularse en los suelos agrícolas por un largo tiempo. El As puede adherirse a minerales de fosfatos, que son utilizados

como fertilizantes. Aunque las concentraciones de As en los fertilizantes con fosfatos no son muy altas, el fosfato puede desorber y movilizar al As en los suelos (Bhattacharya et al., 2007).

Países como Francia, Alemania, Perú, México, Estados Unidos, han sido de los principales productores de As. Durante los 70's, el 80% del uso de As se destinó a la agricultura. Sin embargo, el uso de compuestos inorgánicos de As en la agricultura ha ido desapareciendo gradualmente debido al mayor entendimiento de la toxicidad del As, la conciencia sobre la seguridad alimenticia y la contaminación ambiental (Mandal et al., 2001, Henke., 2009).

En el siglo XX se desarrollaron una serie de preservadores base de arseniatos para proteger la madera de microorganismos, hongos e insectos. Entre estos compuestos se incluye al CCA, arseniato de cobre amoniacal, arseniato de cobre-zinc amoniacal. Aunque el uso de productos con As, como los pesticidas y herbicidas, ha disminuido significativamente en las últimas décadas, el uso del As como preservador de madera sigue siendo común. El uso de compuestos con As tiene un impacto en el medio ambiente que persistirá por varios años (Smedley et al., 2001).

El As elemental es utilizado principalmente en aleaciones con Pb, Cu, Sb, Sn, Al y Ga. También se utiliza para la síntesis de semiconductores. Su producción usa la arsina ( $AsH_3$ ), que es un gas severamente tóxico, pequeñas cantidades del mismo se liberan a la atmosfera, una vez ahí, la arsina se oxida a  $As_4O_6$ , la cual se deposita en las partículas de la atmosfera, estas pueden ser inhaladas posteriormente. El arseniuro de indio (InAs) se aplica en la fabricación de dispositivos laser, el arseniuro de galio (GaAs) se utiliza en la fabricación de celdas solares y LEDs. Una vía importante de liberación de As a la atmosfera, es a través de la combustión de carbón, el cual al ser calentado libera al As y otros componentes en forma de gases y aerosoles (Henke., 2009; Bhattacharya et al., 2007)

## *Efectos del As a la salud*

La toxicidad del As es bien conocida desde los tiempos de Roma, cuando la arsenolita ( $\text{As}_2\text{O}_3$ ) era usada usualmente como veneno. El As fue el primer elemento por el cual se entendieron las propiedades cancerígenas. En el año de 1879 se detectaron altas tasas de cáncer de pulmón en mineros, atribuido en parte a la inhalación del As. El As es el elemento más cancerígeno de todas las sustancias mencionadas en las regulaciones para el agua potable (Reimann et al., 2009; WHO., 2010).

La toxicología del As es un fenómeno complejo, se clasifica generalmente en intoxicación aguda o intoxicación crónica a largo plazo. Los síntomas inmediatos de la intoxicación aguda por As incluyen vómito, dolor abdominal, diarrea. Estos síntomas están seguidos por entumecimiento de extremidades, calambres musculares y en casos muy extremos la muerte. La ingestión de As por un largo periodo conduce a un envenenamiento crónico (arsenosis). Los efectos pueden tardar años en presentarse, dependiendo del nivel de exposición (WHO., 2010).

En general, hay cuatro escenarios reconocidos de la arsenosis, o intoxicación crónica. En el preclínico el paciente no muestra síntomas, pero el As puede ser detectado en la orina o en muestras de tejido. El clínico puede presentar varios efectos sobre la piel, el obscurecimiento (melanosis) es el síntoma más común, generalmente observado en las palmas de las manos, también pueden presentarse puntos negros en el pecho, espalda, también han sido reportadas en extremidades y encías. La queratosis es un síntoma más serio que se presenta generalmente en las palmas y en las plantas de los pies. Esta etapa requiere de 5 a 10 años de exposición según estimaciones de la OMS (WHO., 2010).

En el escenario de complicación clínica, los síntomas se vuelven más pronunciados y los órganos internos pueden ser afectados. Se ha reportado agrandamiento de hígado, riñones y bazo. Algunas investigaciones indican que síntomas gastrointestinales, efectos en el sistema renal, presión sanguínea alta,

enfermedades cardiovasculares, diabetes, destrucción de los eritrocitos, conjuntivitis, están ligados a la exposición al As. El escenario de carcinogénesis se refiere al desarrollo de tumores o cáncer que afectan a la piel y otros órganos (WHO., 2011).

El As inorgánico es uno de los pocos elementos que han mostrado causar cáncer en humanos a través de su consumo en el agua. El desarrollo de cáncer suele tardar más de diez años en presentarse. Se conoce que el As puede causar cáncer en la piel, vejiga y pulmones, aun no existe evidencia lo suficientemente concluyente para ligar la exposición del As con el desarrollo de cáncer en riñones, hígado y próstata. La IARC ha clasificado al As y los compuestos inorgánicos de As como cancerígenos para humanos (WHO., 2010; Choong et al., 2007).

En el 2001 la IPCS concluyó a base de estudios realizados, que hay un incremento en el riesgo de cáncer de pulmón y vejiga, así como lesiones en la piel, asociados a la ingestión de agua con concentraciones menores o iguales a 50  $\mu$ /L de As. Sin embargo aún no se conoce con exactitud la relación dosis-respuesta para la carcinogénesis a concentraciones bajas de As (WHO., 2011).

Estudios realizados en animales han demostrado que la toxicidad del As es dependiente de la forma química en la que se encuentre y el estado de oxidación. La toxicidad también puede depender de otros factores como el estado físico, el tamaño de partícula, la tasa de absorción en las células, la tasa de eliminación, la naturaleza de sus sustituyentes y por supuesto el estado de salud previo del paciente (Mandal et al., 2002). La arsina es considerada la forma química de As más tóxica, seguida por los arsenitos (As (III)), arseniatos (As (V)), con los arsenitos siendo 60 veces más tóxicos que los arseniatos, los compuestos orgánicos de As son los menos tóxicos (Farrant; 2012).

A pesar de la magnitud en la toxicidad del As, no hay una terapia efectiva para estos efectos. Las complicaciones de moderadas a severas podrían no ser impedidas aun después de dejar de ingerir agua contaminada con As (Masotti., 2013).

## *Presencia de As en México*

El agua subterránea en México, como en otros países áridos y semiáridos, tiene un papel significativo en el desarrollo económico y de bienestar. Aproximadamente el 75% de la población en México depende del agua subterránea como suministro de agua potable. Por otro lado, elementos potencialmente tóxicos pueden alcanzar concentraciones peligrosas como resultado de procesos geoquímicos. Estos elementos son intrínsecos en ciertos ambientes geológicos y podrían, con el tiempo, ser liberados en el agua subterránea. La explotación de los acuíferos que están naturalmente enriquecidos con elementos tóxicos, puede aumentar la concentración y producir efectos adversos sobre la salud en la población expuesta. México posee una geología compleja y actividad tectónica significativa, esto predispone al medio ambiente a una contaminación natural del agua subterránea. (Armienta et al., 2008).

La contaminación por As está distribuida en varias regiones de México. Sin embargo existen pocas descripciones sobre la distribución ambiental del As. En México hay abundante actividad geotermal y depósitos minerales de sulfuros. Las publicaciones que se han reportado afirman que la contaminación por As proviene principalmente de fuentes geogénicas y como resultado de actividades mineras, esto ha causado impactos significativos en el agua subterránea, así como en agua superficial y en la calidad del aire. Elevadas concentraciones de As se han encontrado en agua subterránea en diferentes regiones de México, que cubren amplias zonas de los estados de Baja California Sur, Chihuahua, Coahuila, Durango, Zacatecas, San Luis Potosí, Aguascalientes, Guanajuato, Guerrero, Jalisco, Hidalgo, Michoacán, Morelos, Nuevo León y Puebla (Bundschuh et al., 2009 (Ravenscroft et al., 2009)).

La minería ha sido una de las principales actividades en México desde la época colonial. Sin embargo los beneficios también conllevan implicaciones ambientales. La presencia de As en las matrices rocosas es una de las causas de enriquecimiento del As en el agua subterránea. México es uno de los mayores

productores de As del mundo, en el 2002 generó 1946 t. Esto refleja la abundancia de As en las rocas de ciertas zonas (Armienta et al., 2008).

En varias áreas de México existe una presencia considerable de minerales portadores de As como la arsenopirita, escorodita, mimemita, adamita, tenantita, y niquelita. La contaminación por As en Zimapán, Hidalgo es un ejemplo del tipo de problema al que se enfrentan varias regiones del país. Zimapán ha sido un área minera desde el siglo XVI, tanto los residuos mineros como las fuentes naturales han generado un problema de contaminación importante en los pozos de extracción. Existe evidencia de un envenenamiento crónico por As en muchos de los residentes. Enfermedades epidérmicas se han observado, posiblemente resultado del consumo continuo de agua con un contenido de As mayor a 0.3 mg/L (Armienta et al.2008).

Tabla. 2.3 Presencia de As en México (Tomado de Armienta et al., 2007)

Ubicación	Concentración máxima de arsénico (mg/L)	Fuente	Efectos a la salud
Comarca Lagunera (Durango y Coahuila)	0.80	Geogénica	Hipopigmentación, Hiperpigmentación, keratosis, enfermedad del pie negro.
Sonora	0.305		No reportado
Zimapán, Hidalgo	1.1	Geogénica y Antropogénica (minería)	Hipopigmentación, Hiperpigmentación, queratosis
Baja California Sur	0.41	Antropogénica (minería)	No reportado
Río Verde, San Luis Potosí	0.050	Geogénica	No reportado
Villa de la Paz, San Luis Potosí	5.9	Geogénica y Antropogénica (minería)	Daño genético
Acoculco, Puebla	0.206	Geogénica	No reportado
Valle de Guadiana, Durango	0.167	Geogénica	No reportado
Acámbaro,	1.006	Antropogénica	No especificado

Guanajuato		(minería)	
Los Azufres, Michoacán	24	Geogénica (salmueras geotérmicas)	No reportado
Meoqui, Chihuahua	0.134	No reportado	No reportado
Salamanca, Guanajuato	0.2	Geogénica?	No reportado

## MÉTODOS DE ANÁLISIS

### *Métodos espectrofotométricos*

El término espectrofotometría se refiere al uso de la luz para medir las concentraciones de sustancias químicas. La luz se puede describir en términos de partículas así como de ondas. Cuando una molécula absorbe un fotón (partícula luminosa), la energía de la molécula se incrementa. Se dice entonces que la molécula pasa a un estado excitado. En el proceso contrario, si una molécula emite un fotón, su energía disminuye (Harris., 2003).

Cuando una muestra absorbe luz, la potencia radiante del haz de luz disminuye. La potencia de luz,  $P$ , se evalúa como la energía por unidad de área del haz de luz. Para aislar sólo una longitud de onda se utiliza un monocromador, la luz monocromada atraviesa una muestra y se mide la potencia de luz que sale (Harris., 2009).

La transmitancia,  $T$ , se define como la fracción de la luz incidente que sale de la muestra.

$$T = P/P_0$$

La  $T$  varía de cero a uno. La transmitancia porcentual es simplemente  $100 T$  y varía entre cero y el 100%.

La absorbancia se define como:

$$A = \log_{10} (P_0/P) = -\log T$$

La importancia de determinar la absorbancia estriba en que es directamente proporcional a la concentración de la especie absorbente en la muestra en un cierto rango. A esta relación se le conoce como la ley de Lambert-Beer.

$$A = \epsilon bc$$

La absorbancia,  $A$ , es adimensional, la concentración de la muestra,  $c$ , suele expresarse en moles por litro (M). La longitud del paso óptico,  $b$ , se expresa comúnmente en cm. La cantidad  $\epsilon$  se llama coeficiente de absortividad molar, y es característica de cada sustancia, indica cuánta luz se absorbe a una longitud de onda determinada (Harris., 2003).

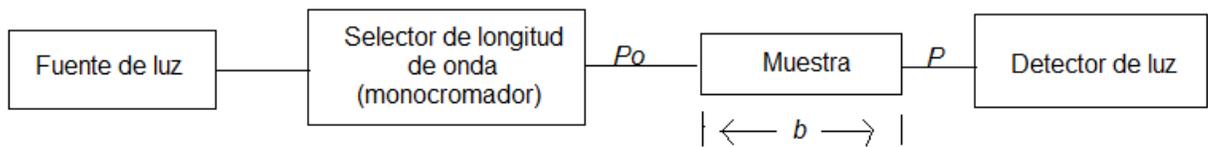


Fig. 2.5. Esquema del principio de medición espectrofotométrica.

En la fig. 2.5 se muestran los requisitos mínimos que debe cumplir un espectrofotómetro. La luz de una fuente continua pasa a través de un monocromador, que selecciona una banda estrecha de longitudes de onda del haz incidente. Esta luz monocromática atraviesa una muestra de espesor  $b$  y se mide la potencia radiante de la luz que sale (Harris., 2003).

## *Espectroscopía de Absorción Atómica con Flama*

La mayoría de las sustancias se descomponen en átomos en fase gaseosa cuando se calientan a una temperatura suficientemente alta. Cada elemento tiene su propio espectro característico (Harris., 2003). La espectroscopia atómica contempla tres técnicas de uso analítico; la emisión, la absorción, y la fluorescencia. En el caso de absorción atómica la característica de interés es la cantidad de luz a la longitud de onda resonante, que es absorbida cuando la luz pasa a través de los átomos del analito. Conforme el número de átomos se incrementa en el paso de la luz, la cantidad de luz absorbida aumentará. Es posible efectuar una determinación cuantitativa del analito presente, midiendo la cantidad de luz absorbida. El uso de fuentes especiales de luz y la selección cuidadosa de la longitud de onda permite la determinación cuantitativa de elementos individuales en la presencia de otros (Beaty., 1979).

El método de absorción atómica incluye dos procesos principales: La atomización del analito y la absorción de radiación específica. La muestra líquida es aspirada a través de un tubo capilar hasta un nebulizador, éste se encargará de generar las gotas de la muestra. Las gotas son posteriormente desplazadas a la flama, en donde se lleva a cabo la atomización (Skoog et al., 2000).

En la espectroscopía atómica las muestras se vaporizan a muy altas temperaturas. Para generar la atomización del analito se utiliza una flama con suficiente energía térmica para disociar los compuestos en átomos libres. Bajo condiciones apropiadas de flama, muchos de los átomos permanecerán en estado fundamental y son capaces de absorber luz de la longitud de onda específica. La combinación más común de combustible y oxidante es la de acetileno y aire, la cual produce una flama con temperatura de aproximadamente 2400 K a 2700 K (Harris., 2003). La flama posee la misma función de una celda en espectroscopia visible/ultravioleta. Los átomos absorben energía de acuerdo a la ley de Lambert-Beer.

Comúnmente se utiliza como fuente de radiación, una lámpara de cátodo hueco, la cual contiene el mismo elemento que se va a analizar. Estas lámparas

son diseñadas para emitir el espectro atómico de un elemento. La lámpara es llenada con Ne o Ar a presiones de 130- 700 Pa. Se produce un alto voltaje entre el cátodo y el ánodo, que genera una ionización del gas, los iones del gas se desplazan hacia los electrodos y colisionan con la superficie del cátodo. Este impacto hace que se liberen átomos metálicos y se vaporicen. Los átomos metálicos en estado excitado emiten fotones al volver a su estado fundamental. La radiación atómica emitida posee la misma frecuencia ( $\nu$ ) que aquellos átomos que se encuentran en la flama (Harris., 2009; Beaty., 1979).

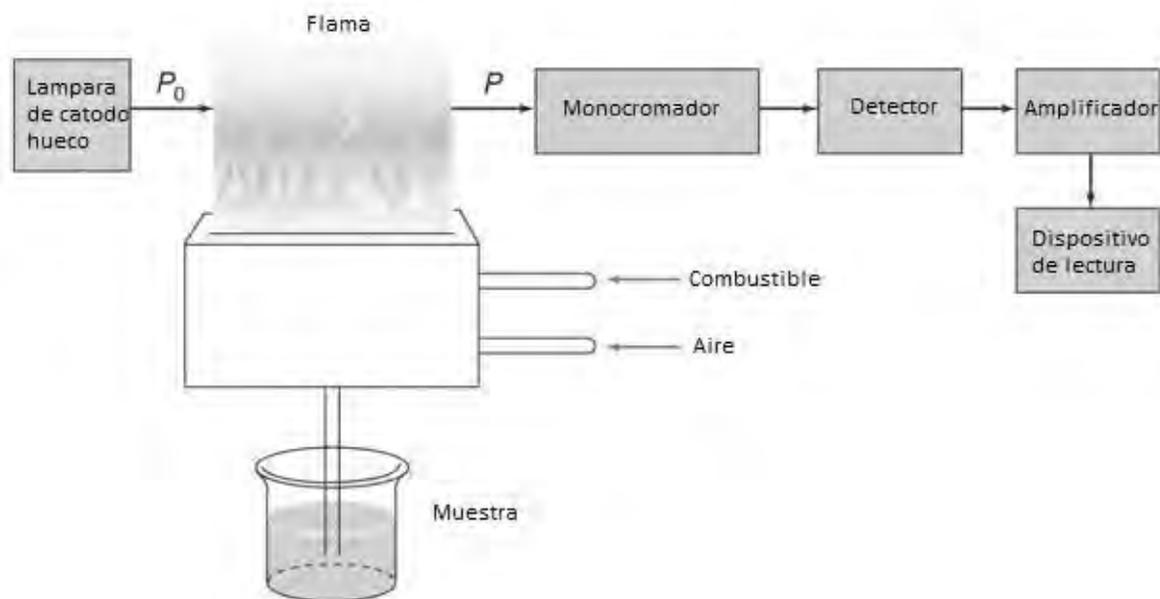


Fig.2.5 Esquema básico de un espectrofotómetro de absorción atómico por flama (modificado de Harris, 2009).

Es común determinar concentraciones de analito en niveles de partes por millón (ppm) y en algunos casos se determinan en niveles de partes por billón (ppb). Para el análisis de constituyentes mayores de una muestra, se suele diluir a fin de reducir las concentraciones a nivel de ppm. Se utilizan curvas de calibración con objeto de relacionar correctamente la señal y la concentración del analito. Es importante que la composición de las disoluciones patrones sea lo más cercana a la disolución problema, ya que disoluciones diferentes tienen diferentes tipos de interferencias que afectan la señal (Harris., 2003).

La espectrometría de absorción atómica con flama es una técnica muy utilizada para la cuantificación de metales y metaloides. Dependiendo del requerimiento de medición, el equipo puede estar acoplado a otros instrumentos como FIA, generación de hidruros, horno de grafito, estos pueden mejorar la detección del analito (Clesceri et al., 1998).

### *Espectroscopia de absorción atómica por generación de hidruros*

El As es muy volátil para ser analizado por el método de AA por flama o por horno de grafito. Éste se vaporiza tan rápido en la flama o en plasma que genera un límite de detección muy pobre. El método más utilizado es mediante la conversión del As en su hidruro correspondiente ( $\text{AsH}_3$ ), éste se volatiliza a temperatura ambiente para su análisis (Girad; 2005). La técnica de AA con generación de hidruros nos permite cuantificar en orden de ppb elementos como As, Se, Hg, Sn, Ge, Bi y Te, que tienen la capacidad de formar el hidruro correspondiente (Armienta et al., 2009).

Los elementos determinables utilizando la técnica de generación de hidruros gaseosos son de importancia ambiental o de interés toxicológico, por lo que los pequeños límites de detección hacen que estos métodos sean atractivos para este tipo de aplicaciones. Esta técnica es capaz de analizar muchas muestras de naturaleza compleja que son difíciles de analizar por otro método (Beaty., 1979).

La muestra se mezcla con un agente reductor, tal como es el  $\text{SnCl}_2$  o  $\text{NaBH}_4$ . Esta reacción produce hidrógeno atómico que reacciona con As, Se, Hg, Sn, Ge, Bi y Te en la disolución para formar hidruros volátiles. El borohidruro es el agente reductor más utilizado. Los hidruros volátiles como la arsina ( $\text{AsH}_3$ ), son trasladados a una celda de cuarzo por un gas acarreador inerte como el  $\text{N}_2$ , la celda es calentada por una llama producida por una mezcla de aire-acetileno, a una temperatura optimizada para generar la atomización del analito (Armienta et al., 2009).



Al pasar la luz emitida por la lámpara, a través de los átomos del analito, la absorción aumentará a medida que estos se producen, llega a un máximo y cae al consumirse el analito y agotarse los átomos de la celda. Se registra la altura del pico, o el área del pico, esto se refiere al máximo de absorción, que se relaciona con la concentración del analito (Armienta et al., 2009).

El análisis de As en muestras de agua, requiere de la reducción de las especies de As (V) a As (III) para realizar la cuantificación. En una muestra se puede esperar la presencia de As (V), así como la mezcla del As (V) y As (III), por ello, para determinar la concentración de As total debe asegurarse la reducción del As (V). El KI se utiliza comúnmente para que se lleve a cabo la reducción del As (V) (Behari et al., 2006).

### *Análisis por inyección de flujo (FIA)*

El FIA es un método automatizado para introducir una porción de muestra líquida en una disolución portadora que fluye a través de mangueras. La porción de la muestra es inyectada usualmente al flujo acarreador por una válvula de inyección con un volumen fijo (Clesceri et al., 1998). La muestra es transportada hacia el detector, este registra la absorbancia u otro parámetro, de manera continua. Este método es muy utilizado para la cuantificación de arsénico, ya que permite el análisis de menor cantidad de muestra, disminuye la producción de residuos y de arsina (gas altamente tóxico) y posibilita la automatización de la técnica (Armienta et al., 2009).

El FIA posee la ventaja de los métodos de flujo continuo; se pueden analizar una gran cantidad de muestras, la medición del volumen de la muestra, la adición de reactivos, el tiempo de reacción, la detección, ocurren sin la necesidad de usar pipetas y matraces volumétricos (Clesceri et al., 1998).

Un arreglo típico de FIA consta de una bomba peristáltica, una válvula de inyección y un sistema de mangueras. La bomba peristáltica se utiliza para impulsar una o más corrientes al detector por una manguera angosta. Estos flujos pueden contener los disolventes, reactivos o disoluciones reguladoras. La válvula de inyección se utiliza para introducir periódicamente un pequeño volumen de la muestra hacia el detector. En el sistema de inyección por flujo es muy importante tener en cuenta que la sensibilidad depende de la cantidad de muestra inyectada, del tiempo permitido para la reacción, del flujo de gas acarreador y de las condiciones de la superficie de la celda de cuarzo (Armienta et al., 2009).

Es importante señalar que el momento de detección del analito no implica un equilibrio químico en la reacción de generación del hidruro. Las características del pico de absorción dependerán de la hidrodinámica del sistema. En condiciones óptimas el área y altura del pico son proporcionales a la concentración (Armienta et al., 2009).



Tabla. 3.1 Relación de pozos

Num SACM	Nombre pozo	Clave IGF
63	Jardín San Jacinto	SJ
158	Tizapán	TIZ
57	Huertas del Carmen	HC
PS14	Periférico Sur 14	Z14
P ER16	Periférico 16	Z16
PER18	Periférico 18	PS18
260	Pedregal Santo Domingo	PSD
259	Los reyes de Coyoacán	LRC
74	La Ciénaga	CIEN
129	Romero de Terrenos	RT
19	Altillo Universidad	AL-UNI
130	Ruíz Cortines	RC
PS24	Inyección Directa 24	D24
309	Nahuatlacas	NH
270	Rey Moctezuma	RM
310	Pedregal Carrasco	PPC
311	Pedregal Sta. Ursula	PSU
176	Reloj 1	R1
248	Reloj 2	R2
314	Zapotecas	ZAP
PS33	Periférico 33	TUL33
PS35	Periférico Sur 35	TUL35
PER23	Periférico 23	TUL23
PS34	Periférico Sur 34	PS34
PER13	Periférico 13	PERI13
316	Cedros	CED
PER2	Periférico 2	PERI2
48	Educación 2	ED2
122	Prepa 5	PREPA5
197	Pedregal San Francisco Culhuacán	CUL
002B	Auxiliar Xotepingo 2B	AX2B
255	Paseos de Tasqueña	PAH
18	Altavista	ALT
SL16	San Luis 16	SL16
M3	Mirador 13	M-3

## Capítulo 4. METODOLOGÍA

---

### *Toma de Muestra*

El muestreo de agua subterránea se llevó a cabo en el mes de febrero del 2013. Las muestras de agua fueron almacenadas en botellas de 1 L para el análisis de aniones, 500 mL para los cationes y 125 mL para el As (III). Se utilizaron botellas nuevas prelavadas (se lavaron varias veces con agua destilada y posteriormente se enjuagaron con HCl al 10%).

Para cada punto de muestreo se abrió la llave principal del pozo y se dejó fluir por 10 min. Posteriormente se llenó un contenedor individual para realizar las mediciones *in situ* de los parámetros fisicoquímicos (Temperatura, pH, conductividad y POR) (Armienta et al., 1994).

Las botellas se enjuagaron por lo menos 3 veces con el agua que fluía del pozo hecho esto se llenó la botella de 500mL hasta el 75% de su capacidad y se adicionaron 2.5 mL de  $\text{HNO}_{3\text{conc}}$  (50 gotas) como preservador (marca J.T.Baker), finalmente se llenaba con el agua del pozo, dejando 1% de espacio y se colocaron dos tapas. Para la determinación de  $\text{SO}_4^{2-}$  y As total no se adicionó ácido y se almacenaron en botellas de 1 L, el As (III) se almacenó en botellas de 125mL. Las botellas que contenían las muestras fueron etiquetadas con la clave del sitio, fecha, el tipo de preservador y la persona que realizó el muestreo. Las muestras se colocaron en una hielera para su mejor preservación y se trasladaron al IGF (Clesceri et al., 1998; Armienta et al., 1994).

Para la especiación del As se utilizaron cartuchos desechables marca Metalsoft Center. Con jeringas de 50 mL se tomó una muestra de agua, se colocó un adaptador en el cartucho, posteriormente se dejaron fluir lentamente 5 mL de agua, y el resto se almaceno en botellas de 125 mL (sin preservador) (Indicaciones de MetalSoft Center).

## *Determinación de las propiedades Fisicoquímicas en campo*

Para determinar el pH se utilizó un potenciómetro marca HANNA modelo HI98129. Se calibró el potenciómetro con disoluciones buffer de pH=7 y pH=4 (dependiendo de la lectura de la muestra) previamente equilibrado a la temperatura del agua.

La conductividad se midió con un conductímetro marca Conductronic modelo PC18, se calibró cada 5 puntos de muestreo con una disolución estándar de NaCl al 0.1% preparada previamente en el laboratorio (1990  $\mu\text{S}/\text{cm}$  a 25°C).

El POR se midió con un potenciómetro ProODO marca YSI modelo PRO PLUS, éste se calibró con una disolución Zobell (227mV) preparada en el laboratorio. Varios valores cambiaban constantemente, por lo que se tomó la primera lectura y el valor en el que se estabilizaba el equipo.

El valor de la temperatura se tomó con un potenciómetro marca HANNA modelo HI98129. Las lecturas de temperatura se tomaron en la sombra, para evitar que se calentara el agua durante las mediciones.

## *Cuantificación de As*

La concentración de arsénico se determinó mediante espectrometría de absorción atómica por generación de hidruros y FIA con un equipo Perkin Elmer AAnalyst 100. Para la cuantificación del As, se considera que la técnica esta optimizada, con los diámetros de las mangueras, la velocidad de flujo y la cantidad de muestra inyectada al detector (500 $\mu\text{L}$ ).

El tratamiento de las muestras se llevó a cabo un día antes del análisis. Las muestras se colocaron en matraces volumétricos y se les añadió 1.25 mL de una disolución de KI (J.T. Baker) al 10% y 2.5 mL de  $\text{HCl}_{\text{conc}}$  (J.T.Baker), posteriormente se afora con la muestra. Las muestras se dejaron reposar un día en un lugar oscuro y se analizaron al día siguiente. El tratamiento de muestra se realizó tanto para las muestras de As total como las muestras de As (III).

Para la generación de hidruros se preparó una disolución de  $\text{NaBH}_4$  al 10% en  $\text{NaOH}$ ; es importante recalcar que esta disolución debe de ser preparada el día del análisis.

La calibración del equipo Perkin Elmer AAnalyst 100 se llevó acabo con disoluciones de concentración conocida de As.

### *Cuantificación de Fe*

Las concentraciones de Fe se determinaron por espectrofotometría de absorción atómica con flama en un equipo Perkin Elmer AAnalyst 100 con su respectiva lámpara de cátodo hueco, se ajustó la  $\lambda$  y el ancho de rejilla a los valores indicados.

### *Cuantificación de Sulfatos*

Las concentraciones de sulfatos se midieron por turbidimetría en un espectrofotómetro uv/visible modelo HP8452A. Se realizó la curva de calibración a partir de una disolución de  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  anhidro (ACS J.T. Baker) preparada en el laboratorio. En matraces de 100 mL se adicionaron las muestras, 5 mL de una disolución acondicionadora de etanol-glicerol. Se adicionaron 130 mg de  $\text{BaCl}_2$  y se agitó durante 1 min. Se dejó reposar por 4 minutos y se colocaron en las celdas para realizar la medición a una  $\lambda$  de 420 nm.

### *Especiación de As*

En campo se realizó la especiación del As por medio de unos cartuchos desechables marca MetalSoft Center, estos contienen una resina selectiva que remueve al arseniato (As (V)). Las condiciones óptimas para la adsorción del arseniato son: pH de muestra entre 4-9, la muestra debe tener una concentración de As (V) menor a  $500\mu\text{g/L}$ , el volumen de la muestra debe ser aproximadamente 50 mL( Indicaciones de MetalSoft Center).

Se probó la eficiencia de los cartuchos utilizados para la especiación de As en las muestras del D.F., mediante la preparación en el laboratorio de disoluciones de concentraciones conocidas de As (V) y As (III). Para el As (V) se utilizó

$\text{Na}_2\text{HAsO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  (grado reactivo) y para el As (III) se utilizó  $\text{NaAsO}_2$  (grado reactivo), ambos de la marca J.T. Baker.

Se prepararon disoluciones compuestas (que contuvieran As(III) y As(V) en concentraciones conocidas), así como disoluciones que solo contuvieran As(III) o As(V), con la finalidad de observar si efectivamente los cartuchos retiene con eficacia al As(V).

Se realizó el mismo tratamiento de muestra (adición de HCl y KI, reposo) para posteriormente llevar a cabo el análisis por AA por generación de hidruros y FIA.

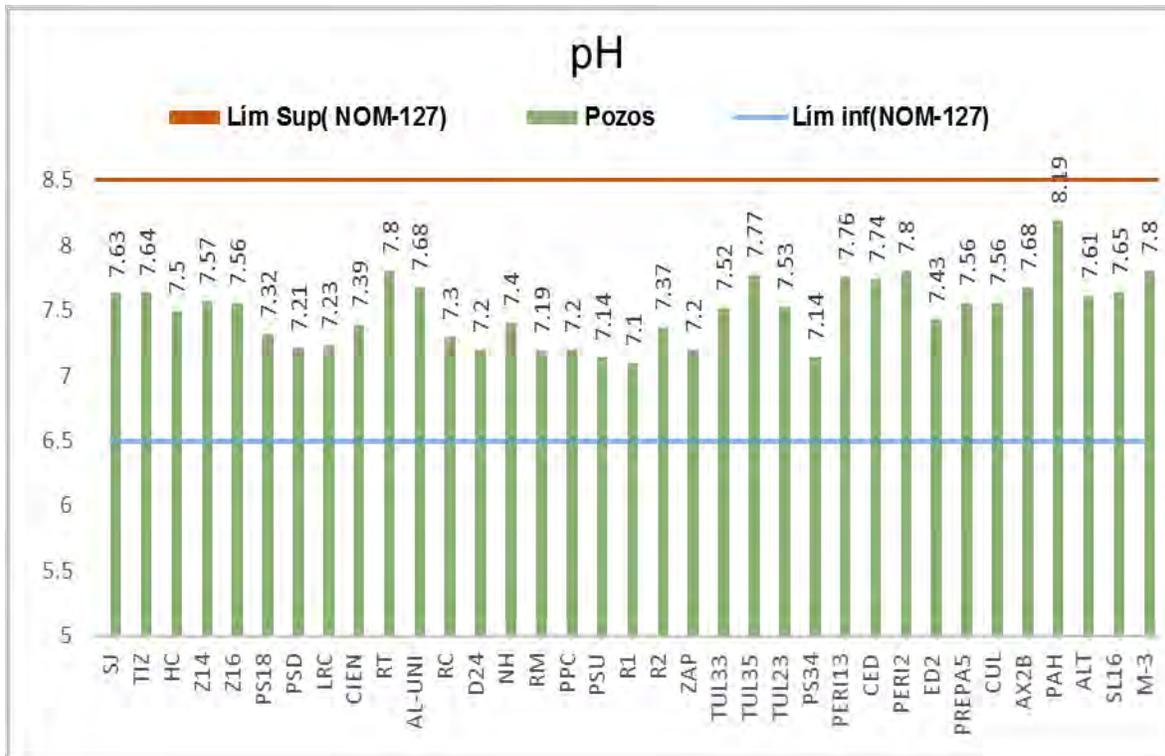
Los cartuchos deben retener al As (V), por lo que el equipo nos da la concentración de As (III). Se determinó el porcentaje de recuperación del As (III), por medio de un análisis en la concentración conocida de As (III) y la concentración medida por el equipo de AA por generación de hidruros y FIA.

## Capítulo 5. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Tabla.5.1 Propiedades fisicoquímicas del agua *in situ*

Pozo	Clave IGF	Temperatura °C	pH	Conductividad eléctrica $\mu\text{S/cm}$	Potencial redox mV
Jardín San Jacinto	SJ	17.3	7.63	73	137
Tizapán	TIZ	18.5	7.64	470	146.05
Huertas del Carmen	HC	17.2	7.5	370	141.5
Periférico Sur 14	Z14	14.5	7.57	297	210
Periférico 16	Z16	14.5	7.56	331	203.8
Periférico 18	PS18	15.5	7.32	391	89.5
Pedregal Santo Domingo	PSD	15.4	7.21	488	712.8
Los reyes de Coyoacán	LRC	17.4	7.23	570	210.7
La Ciénaga	CIEN	17.8	7.39	524	183.2
Romero de Terrenos	RT	19.3	7.8	517	160.4
Attilo Universidad	AL-UNI	18	7.68	425	398
Ruíz Cortines	RC	15.3	7.3	406	191.8
Inyección Directa 24	D24	15.5	7.2	520	292.2
Nahuatlacas	NH	15.9	7.4	697	201.3
Rey Moctezuma	RM	16	7.19	574	244.3
Pedregal Carrasco	PPC	15.7	7.2	472	720.4
Pedregal Sta. Ursula	PSU	15.4	7.14	403	134.7
Reloj 1	R1	15.1	7.1	434	154.2
Reloj 2	R2	14.4	7.37	403	181.6
Zapotecas	ZAP	15.8	7.2	538	228.6
Periférico 33	TUL33	18	7.52	449	70.5
Periférico Sur 35	TUL35	20.1	7.77	1024	n.m.
Periférico 23	TUL23	19.2	7.53	904	145.5
Periférico Sur 34	PS34	18.2	7.14	695	171
Periférico 13	PERI13	16.4	7.76	411	116.05
Cedros	CED	19.9	7.74	460	16.95
Periférico 2	PERI2	18.9	7.8	303	140.7
Educación 2	ED2	17	7.43	613	168.8
Prepa 5	PREPA5	15.2	7.56	318	139.15
Pedregal San Francisco Culhuacán	CUL	19.3	7.56	702	108.6
Auxiliar Xotepingo 2B	AX2B	18.5	7.68	649	46.33
Paseos de Tasqueña	PAH	21.6	8.19	300	117.45
Altavista	ALT	17.7	7.61	414	208.35
San Luis 16	SL16	14.6	7.65	309	695.7
Mirador 13	M-3	14	7.8	190	-2.8

Grafica 5.1 Valores de pH del agua *in situ*.



La medición del pH es una de las pruebas más importantes comúnmente determinada en el análisis de agua, ya que afecta las formas químicas y el impacto ambiental y a la salud de muchas sustancias. A valores bajos de pH los iones metálicos se encuentran disueltos, a pH más altos precipitan como hidróxidos y óxidos, y se redisuelven de nuevo a pH muy altos, por lo que este parámetro es esencial para evaluar la calidad del agua.

Se recomienda tener un valor de pH menor a 8 para que la desinfección bacteriológica por cloro sea eficaz. Sin embargo un pH más bajo promueve la disolución de metales y así su movilización (OMS, 2006).

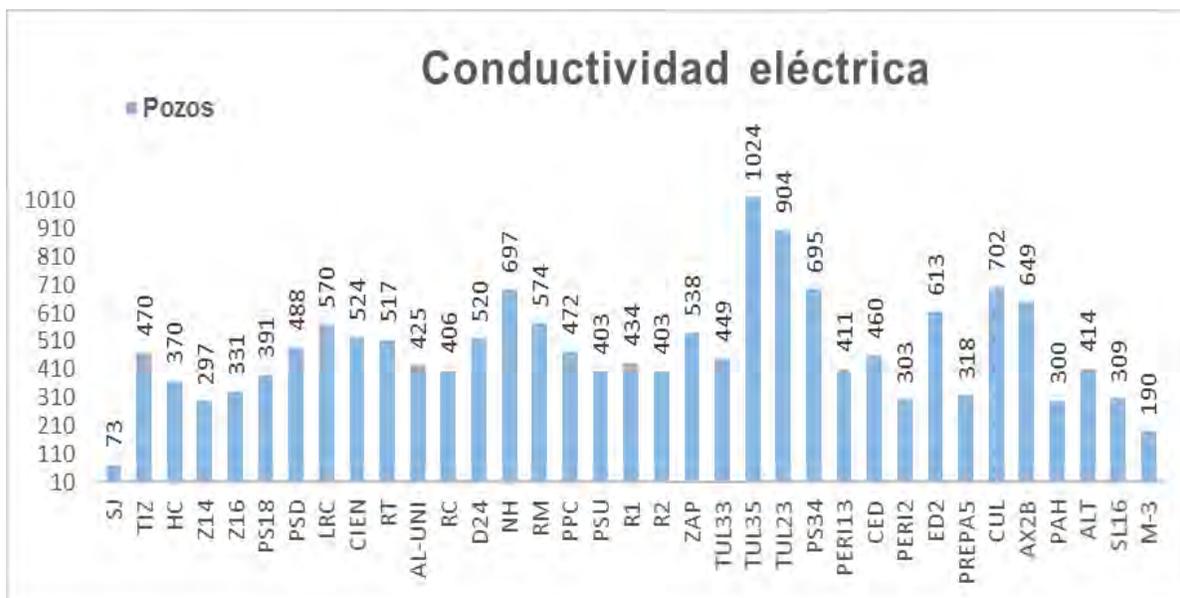
El valor de pH promedio fue de 7.5, con un valor mínimo de 7.1 en el pozo Reloj 1, y un valor máximo de 8.19 para el pozo Paseos de Taxqueña. En el resto del área se encontraron valores ligeramente por encima de 7.

Recordando que el valor de pH del agua está regido principalmente por el equilibrio de especies carbonatadas, un pH más alto podría indicar una mayor

concentración de  $\text{HCO}_3^-$  y  $\text{CO}_3^{2-}$ , que pueden provenir de la disolución de diferentes rocas carbonatadas.

La NOM-127-SSA1-2000 establece un límite inferior de 6.5 y como límite superior 8.5. Todos los pozos muestreados tienen un pH que cumple con la norma, sin embargo es necesario hacer un monitoreo constante, ya que las condiciones pueden cambiar con el tiempo, afectando así la calidad del agua.

Grafica 5.2 Valores de conductividad eléctrica del agua *in situ*.



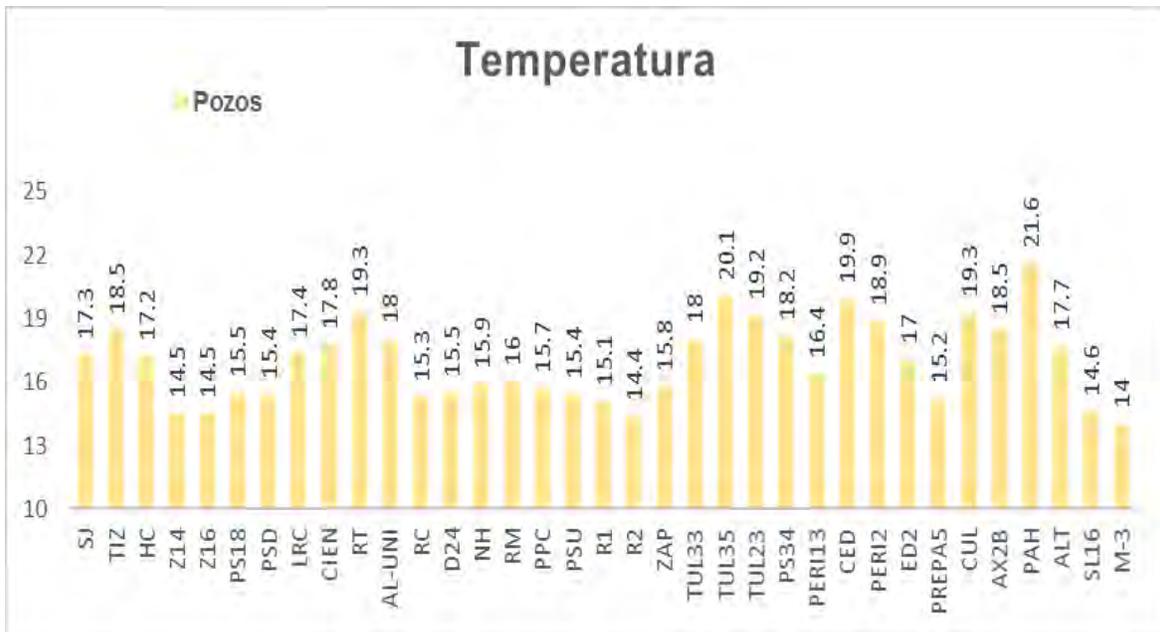
El agua pura no es buena conductora, sin embargo la presencia de iones genera una disminución de la resistencia del agua al paso de la corriente eléctrica. La conductividad del agua da una buena apreciación de la concentración de los iones en disolución, una conductividad elevada se traduce en un mayor grado de mineralización. El cuerpo humano requiere la ingestión de cierta cantidad de sales, sin embargo, no es deseable la ingestión de agua con una gran cantidad de sales disueltas.

La medición de la conductividad eléctrica se lleva a cabo en campo para evitar en medida de lo posible, la disolución de gases durante el trayecto que alteren la composición del agua.

La distribución de los valores de conductividad fue muy variada en los pozos muestreados. Se observa un valor mínimo de 73  $\mu\text{S}/\text{cm}$  en el pozo Jardín San Jacinto y un valor máximo de 1024  $\mu\text{S}/\text{cm}$  en el pozo Periférico Sur 35 (Tulyehualco 35), este valor es relativamente elevado, lo que indica que este ramal posee una mayor concentración de sales disueltas. El valor de 73  $\mu\text{S}/\text{cm}$  implica que hay pocas sales disueltas, sin embargo no significa que no pueda poseer material sólido no disociado.

La OMS no ha propuesto un valor límite recomendado para la conductividad eléctrica, tampoco se encuentra normado en la NOM-127-SSA1-2000, sin embargo la comunidad europea establece un valor máximo de 2500  $\mu\text{S}/\text{cm}$  (dwi., 2009). Todos los pozos muestreados se encuentran muy por debajo de ese valor.

Grafica 5.3 Valores de temperatura del agua *in situ*.



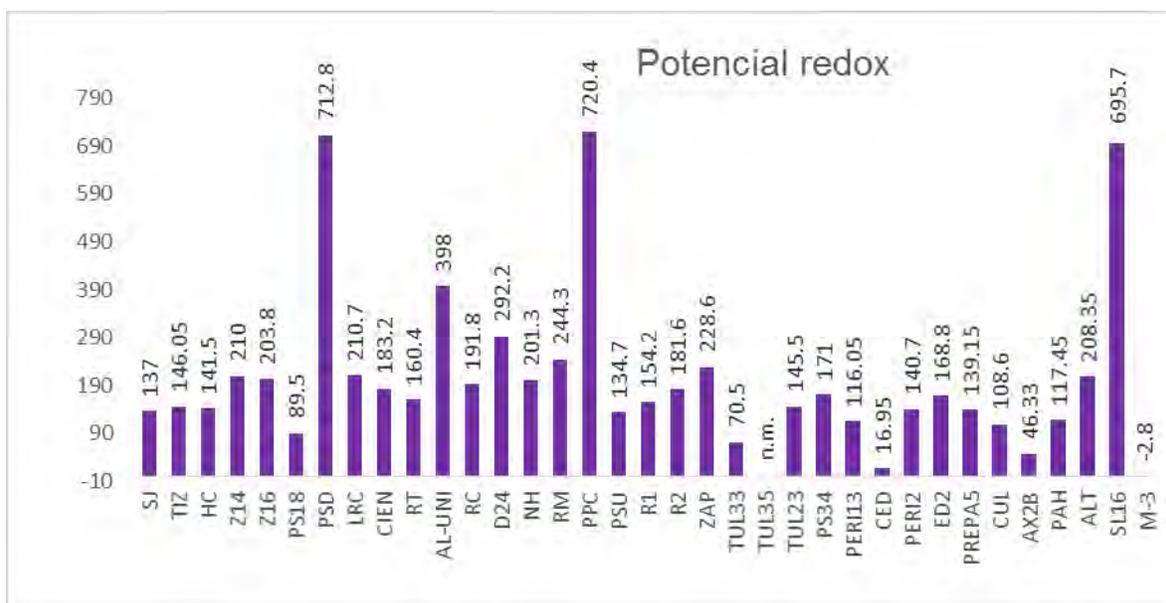
La temperatura es una variable física que influye notablemente en la calidad del agua. Tiene un efecto sobre la solubilidad de los gases y minerales, cinética de

las reacciones químicas y bioquímicas, desarrollo de microorganismos, aceleración de procesos de putrefacción. Es importante recalcar que al ser la temperatura una variable que afecta la solubilidad de diversos compuestos químicos, ésta tiene un efecto sobre los contaminantes en ambiente acuático (Barrenetxea et al., 2008).

El contenido de oxígeno en el agua es afectado por la temperatura (el nivel de oxígeno es menor cuando la temperatura aumenta). Es importante determinar este valor, ya que tiene repercusiones organolépticas, principalmente porque una temperatura relativamente elevada potencia la proliferación de microorganismos.

Los valores de temperaturas en las muestras fueron muy variadas, el valor más bajo fue de 14°C en el pozo Mirador 3, y un máximo de 21.6°C en el pozo de Paseos de tasqueña. No hay un valor límite establecido en la NOM-127-SSA1-2000, ni en la OMS. En el pozo Periférico Sur 35 (Tulyehualco 35) se obtuvo el mayor valor de conductividad (1024µS/cm), con una temperatura de 20.1°C, esta temperatura podría influir en una mayor disolución de minerales, ya que es relativamente más elevada al promedio.

Grafica 5.3 Valores de POR del agua *in situ*



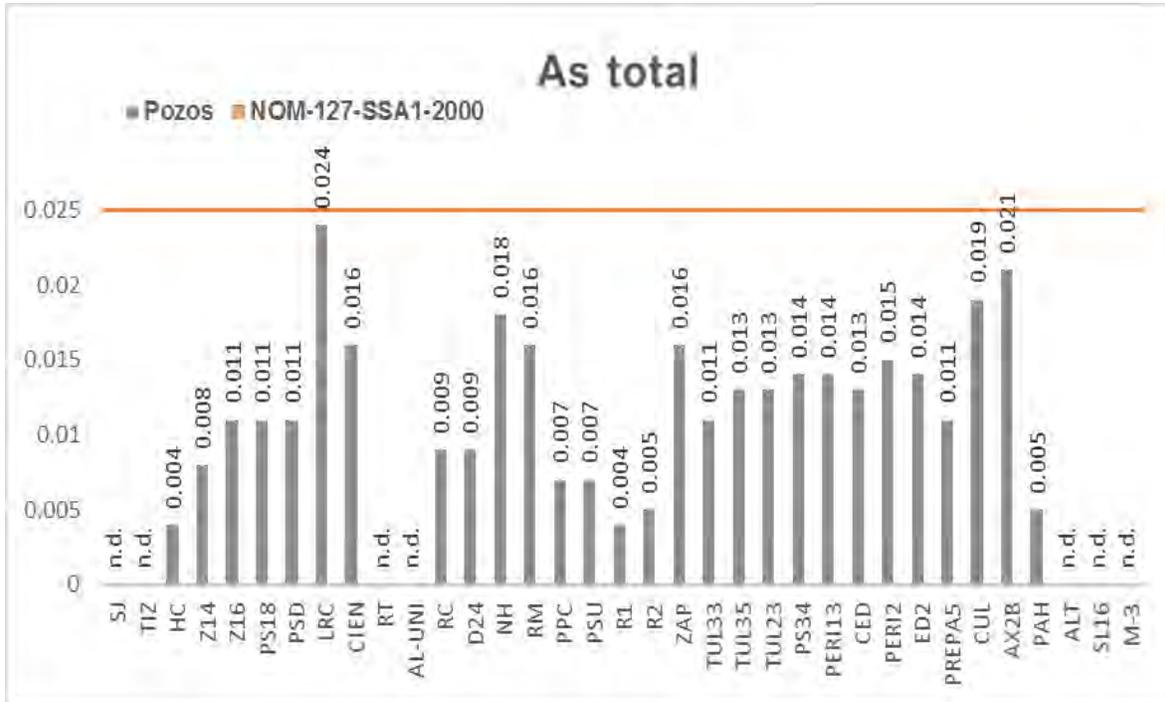
Debido a que el POR refleja procesos redox integrales independientemente de la composición química del agua (mismos valores de POR pueden referirse a

diferentes composiciones químicas), no es posible evaluar la calidad del agua sin ambigüedades. Por esta razón ni la OMS ni la EPA poseen un valor de referencia para este parámetro. Sin embargo este valor es importante para la estimación de las propiedades fisicoquímicas del agua y nos permite también hacer aproximaciones para los procesos de tratamiento (Goncharuk et al., 2010).

El agua con valores de POR de 100mV-300mV está caracterizada por la presencia de oxígeno y diversas especies con grados de oxidación altos ( $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{As}^{5+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{V}^{5+}$ ). Ciertas condiciones del agua pueden alcanzar valores de 700mV. Valores en un intervalo de 0mV-100mV refieren a condiciones tanto oxidantes como reductoras. Valores negativos indican condiciones reductoras, comunes en el agua subterránea con la presencia de especies con bajos estados de oxidación ( $\text{Fe}^{2+}$ ,  $\text{Mn}^{2+}$ ,  $\text{Mo}^{4+}$ ,  $\text{V}^{4+}$ ). El agua de pozo suele tener un valor entre 200-320mV, sin embargo a una profundidad mayor a 100m, este valor puede ser hasta -50 mV (Goncharuk et al 2012).

Se obtuvieron valores muy variados de POR en los pozos muestreados. El más bajo se encontró en el pozo Mirador 3, con un valor de -2.8 mV, lo que indica que el agua posee condiciones reductoras, éstas pueden deberse a las especies redox presentes, la profundidad del pozo o a la presencia de microorganismos asociados a la descomposición de la materia orgánica. Los valores más altos fueron de 712.8mV en el pozo Pedregal Santo Domingo y de 720.4 mV en el pozo Pedregal Carrasco, éste sugiere la presencia de oxígeno disuelto, que resulta en condiciones más oxidantes. La sobreexplotación de un pozo puede generar un aumento en la cantidad de oxígeno presente. El resto de los valores de POR están en un rango aproximado de 100mV a 200mV, por lo que el agua puede poseer propiedades tanto oxidantes como reductoras.

Grafica 5.4 Valores de As total en el agua muestreada



La determinación de As es de especial interés debido a sus efectos sobre la salud. Es importante conocer la forma en que se encuentra el As, ya que se sabe que el As (III) es potencialmente más tóxico que el As(V). El As posee efectos cancerígenos por exposición prolongada, por lo que es de vital importancia mantener un constante análisis de este elemento.

La NOM-127-SSA1-2000 establece un valor máximo permisible de 25 µg/L, sin embargo muchos países tienen un valor normado de 10 µg/L, para proteger a los consumidores de los efectos de exposición a largo plazo de As.

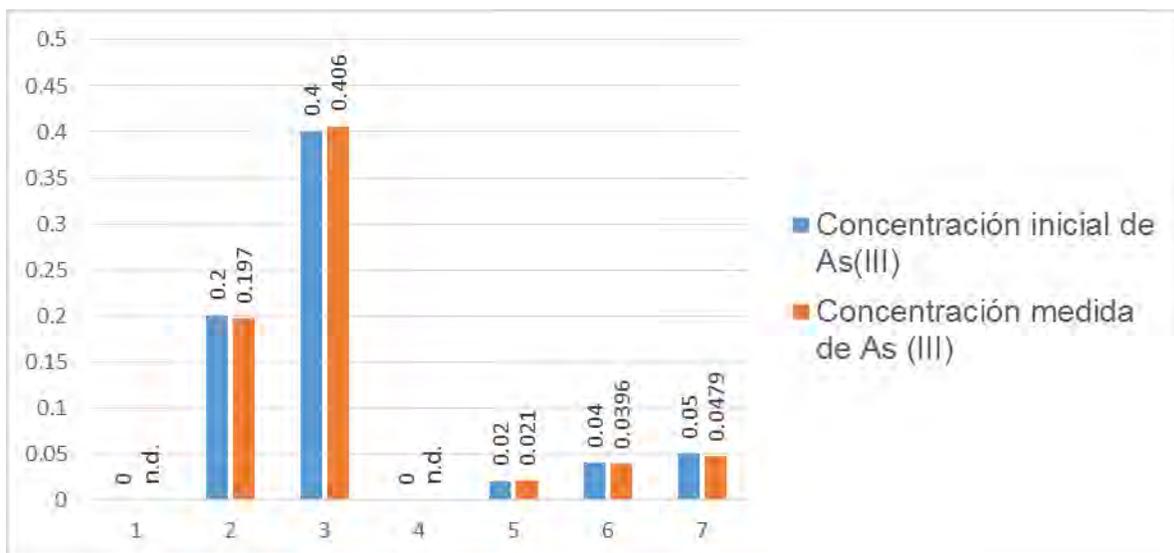
Todos los pozos muestreados poseen una concentración menor a la establecida por la NOM-127-SSA1-2000, sin embargo el pozo Los reyes de Coyoacán posee una concentración de 24 µg/L, que se acerca al valor límite. Apesar de que todos los pozos cumplen con la norma mexicana, varios de los analizados sobrepasan el valor recomendado por la OMS de 10 µg/L.

Para poder tener resultados confiables sobre la especiación del As que se realizó en las muestras del D.F., se efectuaron pruebas previas con disoluciones compuestas e individuales de As(V) y As(III) de concentración conocida. En las primeras dos columnas de la tabla 5.3 se muestran las concentraciones utilizadas de As (V) y As (III). Se utilizaron los cartuchos para retener la cantidad conocida de As (V). En la columna 3 de la tabla 5.3 se reporta la concentración de As (III) que se determinó por medio del equipo de AA por generación de hidruros y FIA, la cuarta columna es referente al porcentaje de recuperación del As (III).

Tabla.5.3 Pruebas de especiación de As

As(III) inicial (mg/L)	As(V) inicial (mg/L)	As(III) medido	% recuperación
0	0.4	n.d	0
0.2	0.2	0.197	98.5
0.4	0	0.406	101
0	0.05	n.d	0
0.02	0.02	0.021	105
0.04	0.01	0.0396	99
0.05	0	0.0479	95.8

Grafica 5.5 Eficiencia de la especiación de As



Las pruebas realizadas demuestran que los cartuchos (que retiene solamente el As(V)), son eficaces para determinar la especiación de As. El porcentaje de recuperación en las pruebas es satisfactorio, ya que en soluciones con As (III) se obtuvo casi el 100% de recuperación. Las pruebas que exceden el 100%, puede deberse a errores propios de la medición, tanto en la preparación de la muestra como en el funcionamiento del equipo.

En las muestras donde no se puso As(III) se obtuvo un valor de n.d., lo que indica que es un valor demasiado bajo para que el resultado sea confiable por esta técnica. El equipo de AA por generación de hidruros y FIA posee un límite de detección de 2.5 µg/L, por lo que concentraciones por debajo de este valor se consideran como no detectables.

El porcentaje de recuperación se obtuvo con una relación de la concentración conocida de As(III) y la concentración As(III) medida por el equipo multiplicado por 100.

Con estos resultados fue posible retener con confiabilidad al As (V) de las muestras de agua del D.F. En el laboratorio se determinaron las concentraciones de las muestras del D.F. (As (III) y As total) con el equipo de AA por generación de hidruros y FIA.

Para reportar los valores de As (V) en las muestras del D.F., se debe restar a la concentración de As total, la concentración de As (III) obtenida. De esta manera se puede determinar la forma química en que se encuentra el As.

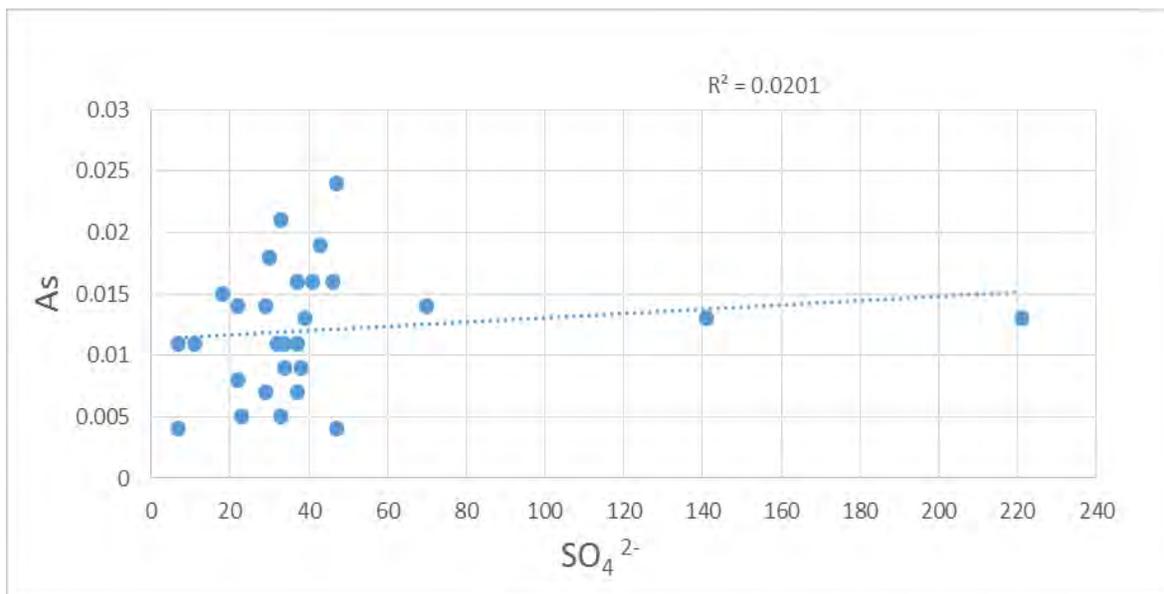
Tabla.5.2 Valores de As total y especiación en muestras del D.F.

Pozo	Clave IGF	As total (mg/L)	As (V) (mg/L)	As(III) (mg/L)
Jardín San Jacinto	SJ	n.d	n.d	n.d
Tizapán	TIZ	n.d	n.d	n.d
Huertas del Carmen	HC	0.004	0.004	n.d
Periférico Sur 14	Z14	0.008	0.008	n.d
Periférico 16	Z16	0.011	0.011	n.d
Periférico 18	PS18	0.011	0.011	n.d
Pedregal Santo Domingo	PSD	0.011	0.011	n.d
Los reyes de Coyoacán	LRC	0.024	0.024	n.d
La Ciénaga	CIEN	0.016	0.016	n.d
Romero de Terrenos	RT	n.d	n.d	n.d
Altillo Universidad	AL-UNI	n.d	n.d	n.d
Ruíz Cortines	RC	0.009	0.009	n.d
Inyección Directa 24	D24	0.009	0.009	n.d
Nahuatlacas	NH	0.018	0.018	n.d
Rey Moctezuma	RM	0.016	0.016	n.d
Pedregal Carrasco	PPC	0.007	0.007	n.d
Pedregal Sta. Ursula	PSU	0.007	0.007	n.d
Reloj 1	R1	0.004	0.004	n.d
Reloj 2	R2	0.005	0.005	n.d
Zapotecas	ZAP	0.016	0.016	n.d
Periférico 33	TUL33	0.011	0.011	n.d
Periférico Sur 35	TUL35	0.013	0.013	n.d
Periférico 23	TUL23	0.013	0.013	n.d
Periférico Sur 34	PS34	0.014	0.014	n.d
Periférico 13	PERI13	0.014	0.014	n.d
Cedros	CED	0.013	0.013	n.d
Periférico 2	PERI2	0.015	0.015	n.d
Educación 2	ED2	0.014	0.014	n.d
Prepa 5	PREPA5	0.011	0.011	n.d
Pedregal San Francisco Culhuacán	CUL	0.019	0.019	n.d
Auxiliar Xotepingo 2B	AX2B	0.021	0.021	n.d
Paseos de Tasqueña	PAH	0.005	0.005	n.d
Altavista	ALT	n.d	n.d	n.d
San Luis 16	SL16	n.d	n.d	n.d
Mirador 13	M-3	n.d	n.d	n.d

Los resultados revelan que de todas las muestras que tuvieron una concentración detectable de As, éste se encontraba como As(V). Aunque se puede esperar que la especie dominante sea el As (III) por ser agua subterránea, esto no fue así, tal vez por la profundidad de los pozos, la cantidad de oxígeno en el agua u otras especies oxidantes. Aunque no es posible asociar directamente los valores medidos en campo del potencial redox, con la especiación de As, podemos estimar que para los valores de POR, es coherente que el As esté en su forma más oxidada. El diagrama teórico pH-Eh nos indica que el As(III) existe en condiciones altamente reductoras a los pH propios del agua subterránea.

De acuerdo a los pH medidos en campo, y comparando con el diagrama de predominio de especies teórico, podemos decir que el As(V) encontrado, está como  $\text{H}_2\text{AsO}_4^-$  y  $\text{HAsO}_4^{2-}$  esencialmente, sin embargo también podrían existir otras especies en el medio natural adsorbidas en fases sólidas.

Gráfico.5.6 Correlación As- $\text{SO}_4^{2-}$



Una de la principales fuentes naturales de As es la oxidación de la arsenopirita( $\text{FeAsS}$ ). En esta reacción se produce el ión sulfato junto con el arseniato por la acción del oxígeno u otros agentes oxidantes.

En el gráfico 5.6. se puede observar que los puntos están muy dispersos, el coeficiente de correlación es de 0.0201, lo que indica que no existe una tendencia lineal en la relación de concentraciones de  $\text{As-SO}_4^{2-}$ . Aunque no se puede descartar que ocurra este proceso, estos resultados indican que el As no proviene principalmente de la oxidación de la arsenopirita.

Otra fuente natural potencial de As proviene de la desorción a partir de los oxihidróxidos de hierro. En condiciones reductoras el As se liberará junto con el hierro, pudiendo existir una tendencia similar entre ambas concentraciones en el agua.

En casi todos los pozos se encontraron valores no detectables de hierro, salvo el pozo Los Reyes de Coyoacán con una concentración de 0.22 mg/L, el pozo Paseos de Taxqueña con 0.21 mg/L, el pozo Auxiliar Xotepingo 2B con 0.11 mg/L, el pozo Cedros con 0.55 mg/L y el pozo Periferico 13 con 0.61 mg/L. Por ello no fue posible realizar un gráfico que mostrara alguna tendencia entre ambos elementos.

## Capítulo 6. CONCLUSIONES

---

Los parámetros analizados indican que las muestras de agua subterránea de esta zona poseen buenas características fisicoquímicas en general. El único valor normado en México de los parámetros determinados en campo es el pH. Todos los pozos cumplen con la NOM-127-SSA1-2000 pero hay que tener especial cuidado en aquellos valores de pH que se acerquen a los límites de la norma.

Aunque la temperatura es un parámetro que no posee un valor límite establecido, es de gran importancia. Varias características del agua pueden verse influidas por su temperatura. Los pozos con valores de conductividad y pH más altos poseen las temperaturas más altas, esto puede verse relacionado, ya que al aumentar la temperatura aumenta generalmente la disolución de minerales.

No es sencillo relacionar la temperatura con el potencial redox, sin embargo podemos observar que los dos valores más altos de POR poseen temperaturas ligeramente más bajas que el promedio, esto implica una mayor disolución de oxígeno, que resulta en potenciales más elevados. Por el contrario, en las temperaturas más altas se esperarían potenciales redox más bajos o reductores, esto debido a una menor disolución de oxígeno o bien porque a mayor temperatura el desarrollo de microorganismos se ve favorecido, de manera que éstos son de los factores responsables en generar un medio reductor. Para los dos resultados con mayor temperatura; uno de los potenciales no fue medido y el otro valor (aunque no es el más bajo) es relativamente más bajo que el promedio.

En el agua natural hay muchas variables involucradas, por lo que es difícil tener una explicación clara de por qué se dan ciertas anomalías. Aun así, los parámetros fisicoquímicos analizados nos dan una buena aproximación de la calidad del agua, que tiene muchos fines, pero el de mayor interés para términos prácticos en esta tesis, es el de uso doméstico.

Por otro lado, se ha comentado lo importante que es cuantificar el As en el agua subterránea, por todas las implicaciones que conlleva. Ningún pozo rebasó el valor establecido por la NOM-127-SSA1-2000 (sólo un valor estuvo muy

cercano). Es importante mencionar que aunque los valores encontrados cumplen con la normatividad mexicana, algunos sobrepasan el valor recomendado por la OMS y establecido como marco legal en muchos países (10µg/L). Las complicaciones analíticas para determinar concentraciones muy bajas, así como los métodos de remoción de As en el orden de 10 µg/L, han generado, probablemente, problemas económicos en México para disminuir el valor límite permitido para el agua potable y uso doméstico.

Podría afirmarse que el valor que se encuentra en la norma mexicana es suficiente para no poner en riesgo a la población, sin embargo aun no son bien conocidos los efectos por exposición crónica a concentraciones muy bajas.

La especiación de las muestras analizadas y los valores de pH y POR medidos revelan que el As se encuentra en su forma más oxidada (As(V)), lo cual es desde cierto punto benefico, ya que su toxicidad es menor. En la NOM-127-SSA1-2000 no se cuenta con información sobre la especiación del As, aunque debería ser un dato incluido en el documento dada su importancia. Si se encontraran valores por encima de la norma y estos fueran de As(III) habría más probabilidad de tener repercusiones sobre la salud.

De los resultados obtenidos ( Fe y  $\text{SO}_4^{2-}$ ), no se encontró alguna correlación significativa con el As, por lo que se concluye que ni la oxidación de arsenopirita ni la desorción de oxihidróxidos de Fe son las fuentes naturales principales del As.

Cabe mencionar que en la zona lacustre, el suelo tiene una cantidad importante de materiales arcillosos, esto puede influir en la retención del As (aunque su adsorción es menor que en los oxihidróxidos metálicos). La sobreexplotación de los acuíferos ha generado fracturas y los famosos hundimientos, esto es bien sabido por la mayoría de la población, sin embargo poco se sabe o se informa sobre la afectación de estas fracturas en el paso de contaminantes, así como en la liberación de componentes tóxicos intrínsecos en el suelo.

## BIBLIOGRAFÍA

---

Academia Nacional de las Ciencias. El Agua y la Ciudad de México Abastecimiento y drenaje, Calidad, Salud Pública, Uso Eficiente, Marco Jurídico e Institucional.1995.Págs.124-126, 130-136.

Armienta M.A.,Esparza, M.L.,López, Clara M.,Piñeiro,Adriana E., Sassone, Adriana H. Metodologías analíticas para la determinación y especiación de arsénico en aguas y suelos.Cap 4: Determinación de arsénico por el método: absorción atómica-generación de hidruros-FIAS. CYTED.Argentina 2009. Págs. 65-92.

Armienta M.A.,Segovia, N.Arsenic and fluoride in the groundwater of Mexico.Environmental Geochemistry Health.2008.Vol.30.Págs. 345-353.

Appello, C., Postma, D.Geochemistry, Groundwater and Pollution. Second Edition. A.A. Balkema Publishers.Amsterdam, The Netherlands,2005.Págs. 1,128,241,311,415.

Armienta M.A., Zamora V., Juarez S. Manual para el análisis químico de aguas naturales en el campo y laboratorio. Comunicaciones Técnicas, Serie de Docencia y Divulgación, No. 4. Instituto de Geofísica, UNAM, Laboratorio de Química Analítica.México. Reimpresión 1994.

Armienta M. A., Rodríguez C. R., Ongley L. K., Brust H.,Morales F., Aguayo A., Cruz O., Ceniceros N. Originate and fate of arsenic in a historic mining area of Mexico en Arsenic in Soil and Groundwater Environment Biogeochemical Interactions Health Effects and Remediation.ElSevier.Amsterdam ,2007. Cap 18. Pags.476-478.

Barrenetxea, Carmen O., Serrano, Antonio P., Delgado, M.N, Vidal, Francisco J., Blanco José M. Contaminación Ambiental Una visión desde la Química.Editorial Thomson.España, 2003.Págs.5-7

Beatty, Richard D. Conceptos, Instrumentación y Técnicas de Espectrofotometría por Absorción Atómica. Perkin-Elmer. 1979. 7-11.

Bhattacharya, Prosun., Welch, Alan H., Stollenwerk, Kenneth G., McLaughlin, Mike J., Bundschuh, J., Panaullah, G. Arsenic in the environment: Biology and Chemistry. Science of Total Environment. 2007. Vol. 379. Págs. 109-120

Bedient, Philip B., Rifai, Hanadi S., Newell, Charles J. Groundwater Contamination Transport and Remediation. Prentice Hall PTR. 1999. Págs. 161-162, 203-207.

Behari, Jai R., Prakash, R. Determination of total arsenic content in water by atomic absorption spectroscopy (AAS) using vapour generation assembly (VGA). Chemosphere. 2006. Vol. 65. Págs. 17-21.

Bundschuh, J., Carrera, Perez., Litter, M.I. Iberoarsen Distribución del Arsénico en las Regiones Ibérica e Iberoamericana. CYTED. Argentina, 2008. Págs. 2-11, 33-35.

Bundschuh, J., García, M.E., Birkle, P., Cumbal, L.H., Bhattacharya, P., Matschellat. Occurrence, health effects and remediation of arsenic in groundwaters of Latin America en Natural in Groundwaters of Latin America. CRC PRESS. London, UK, 2009. Cap 1. Págs. 3-10

Chavez, J., Nuñez, H., Godínez, A., Escolero, F., Alvarez, R. El agua recurso vital. 1993.

Choong, Thomas S.Y., Chuah, T.G., Robiah, Y., Koay, Gregory., Azni, I. Arsenic toxicity, health hazards and removal techniques from water: an overview. Desalination. 2007. Vol. 217. Págs. 139-166.

Clesceri, Lenore S., Greenberg, Arnold E., Eaton, Andrew D. Standard Methods for the Examination of Water and Waster. American Public Health Association. 20<sup>th</sup> Edition. 1998. Págs

CONAGUA. Determinación de la disponibilidad del agua en el acuífero Zona Metropolitana de la Ciudad de México. 2002.

The Drinking Water Inspectorate (dwi). Drinking Water Safety Guidance to health and water professionals.UK, 2009.

Fagundo, Juan R., González, Patricia. Hidrogeoquímica del Agua Subterránea. Editorial Académica Española. 2012. Págs.55,239,225

Farrant, Jessica N. Cellular Metabolism of Arsenic. Bachelor of Medical Science, University of Canberra.2012.Págs.8-12.

Fitts, Charles R.Groundwater science. Academic Press.2002.Pags.297,302-306.

Girard James E.Principles of Enviomental Chemistry.

Goncharuk V. V., Bagrii V. A., Mel'nik L.A., Chebotareva R.D., Bashtan S. Yu.The use of Redox Potencial in water treatment Processes.Journal of Water Chemistry and Technology, Vol. 32, 2010.

Guerrero, T., Rives, C., Rodriguez, A., Saldivar, Y., Cervantes, V. El agua en la Ciudad de México. Ciencias, Núm.94, (abril-junio, 2009).

Harris, Daniel C. Analisis químico cuantitativo. Tercera edición. Editorial Reverté. Barcelona España,2003. Págs 495-499, 579-583,590-591

Henke, Kevin. Arsenic Enviromental Chemistry, Health Threats and Waste Treatment.Wiley.2009. Pags. 15,40,45,310.

Jiménez C., Mazari H., Domínguez M., Cifuentes G. El agua en el valle de México en el agua e.n México vista desde la ácademia.Academia Mexicana de Ciencias.México, 2004.

Keith,David.,Mays,Larry. Groundwater Hydrology.Third Edition. Wiley. 2005. Pags. 36-37,329,337

Llamas Madurga, Ramón. Aguas subterráneas: retos y oportunidades. Fundación Marcelino Botín Mundi Prensa.Madrid, España 2001.Págs.1,58,175-176.

Llamas, Ramón. Water and ethics, use of groundwater. UNESCO.Paris, Francia, 2004. Pags. 11-13

Manahan, Stanley E.Environmental Chemistry.Lewis Publishers.Fourth Edition.1990.Págs.12

Mandal, Badal K.,Susuki, Kazuo T. Arsenic round the world: a review.Talanta.2002.Vol.58.Págs.201-235.

Mazari M., Mackay D. M. Potencial of groundwater contaminación in Mexico City. Enviomental Science Technology. Vol. 27, No. 5, 1993.

Mazor, Emanuel.Chemical and Isotopic Groundwater Hydrology.Marcel Dekker.Third Edition.2004.Págs.15-19.

MetalSoft Center. 160 Dartmouth Street Highland Park, NJ 08904, USA.

Morel, Francois M.M., Hering, Janet G.Principles and Applications of Aquatic Chemistry.A Wiley-Interscience Publication.New York, 1993.Págs.322, 509.

Muñoz C., Ritter R. Hidrología agroforestal. Dirección Gneral de Universidades e investigación del Gobierno de Canarias: Mundi –Prensa. España, 2005. Págs. 264-266,259.

Nriagu, J.O.,Bhattacharya, P.,Mukherjee,J., Bundschuh., R.Zevenhoven., Loeppert, R.H. Arsenic in soil and groundwater:an overview en Arsenic in Soil and Groundwater Environment Biogeochemical Interactions Health Effects and Remediation.ElSevier. Amsterdam, 2007. Cap1.Pags. 3-8.

NOM-127-SSA-2000.Salud ambiental. Agua para uso y consumo humano. Límites permisibles de calidad y tratamientos a que se debe someterse el agua para su potabilización.

OMS.Guías para la calidad del agua potable. Tercera edición, Ginebra, Suiza.2006

OMS.Arsénico Nota descriptiva No.372. 2012.

Oswald, U. Aquatic systems and water security in the Metropolitan Valley of Mexico City. Environmental sustainability.2011.Vol.3.Pags.497-505

Prince, Michael. Agua subterránea. Editorial Limusa. México, 2011. Págs.6-7,175-179,231.

Ramos Leal J. A., Noyola Medrano C., Tapia Silva F.O. Aquifer vulnerability and groundwater quality in mega cities: case of Mexico Basin. Environmental Earth Science.,2010. Vol 61.Pags 1309-1320.

Reimann, Clemens., Matschullant, Jorg., Birke, Manfred., Salminen, Reijo. Arsenic distribution in the environment: The effects of scale.Applied Geochemistry.2009.Vol.24. Págs 1147-1167.

Ravenscroft, Peter., Brammer, Hugh.,Richards Keith. Arsenic Pollution A Global Synthesis.Wiley-Blackwell.First Edition.2009.Pags. 8-10,28,422.

Rodríguez, R., Ramos, J.A., Armienta, A. Groundwater arsenic variations: the role of local geology and rainfall.Applied Geochemistry.2004.Vol.19.Págas.245-250.

Secretaría del Medio Ambiente-Gobierno del Distrito Federal, Estudio para la recarga del acuífero en el suelo de conservación del D.F. Disponible en:[www.sma.df.gob.mx/sma/links/download/archivos/estudio\\_recarga\\_acuidero\\_suelo\\_%20de\\_conservación.pdf](http://www.sma.df.gob.mx/sma/links/download/archivos/estudio_recarga_acuidero_suelo_%20de_conservación.pdf).

Scheiber, M.E., Simo, J.A., Freiberg, P.G. Stratigraphic and geochemical controls on naturally occurring arsenic in groundwater, eastern Wisconsin. Hydrogeology Journal. 2000.Vol. 8.Págs 161-176.

Smedly, P.I.,Kinniburgh, D.G. A review of the source, behavior and distribution of arsenic in natural waters.Applied Geochemistry.2002.Vol.17.Págs-517-568.

Scoog D., Holler J., Nieman T . Principios de análisis instrumental. Editorial Mc Graw Hill. Barcelona, España, 2001. 219-229.

Stumm, Werner., Morgan, James J. Aquatic Chemistry Chemical Equilibria and Rates in Natural Waters. Third edition. A Wiley Interscience publication. New York, año. Págs 88, 258, 349-350, 519.

Tarbutk, Edward J., Lutgens, Frederick K. Earth An Introduction to Physical Geology. Prentice Hall. New Jersey, U.S.A., 1999. Págs. 285

Tortajada C. Water Management in Mexico City Metropolitan Area. Water Resources Development, Vol. 22, 2006. Págs. 353-356.

Warren, C.J., Rudolph, D.L. Clay minerals in basin of Mexico Lacustrine sediments and their influence on ion mobility in groundwater mobility. Journal of Contaminant Hydrology. 1996. Vol. 27. Págs. 177-198.

Weiner, Eugene R. Applications of Environmental Aquatic Chemistry A practical Guide. Second Edition. 2008. Págs. 8-9, 23-25.

Welch, Alan H., Stollenwerk, Kenneth G. Arsenic in Ground Water Geochemistry and Occurrence. Springer. 2002. Págs. 14-15.

WHO. Arsenic in Drinking-water Background document for development of WHO Guidelines for Drinking-Water Quality. 2011. Págs. 3-5.

WHO. Exposure to Arsenic: A Major Public Health Concern. Geneva, Switzerland, 2010.

Yongqiang, Qi., Donahoe, Rona J. The environmental fate of arsenic in surface soil contaminated by historical herbicide application. Science of the Total Environment. 2008. Vol. 405. Págs. 246-254.

## Anexo I

Datos de la calibración del equipo de AA por generación de hidruros y FIA.

Estandar 1 (2.5 µg/L)

Estandar 2 (5.0 µg/L)

Estandar 3 (7.0 µg/L)

Estandar 4 (10.0 µg/L)

Gráfico. 6.1 Curva de calibración

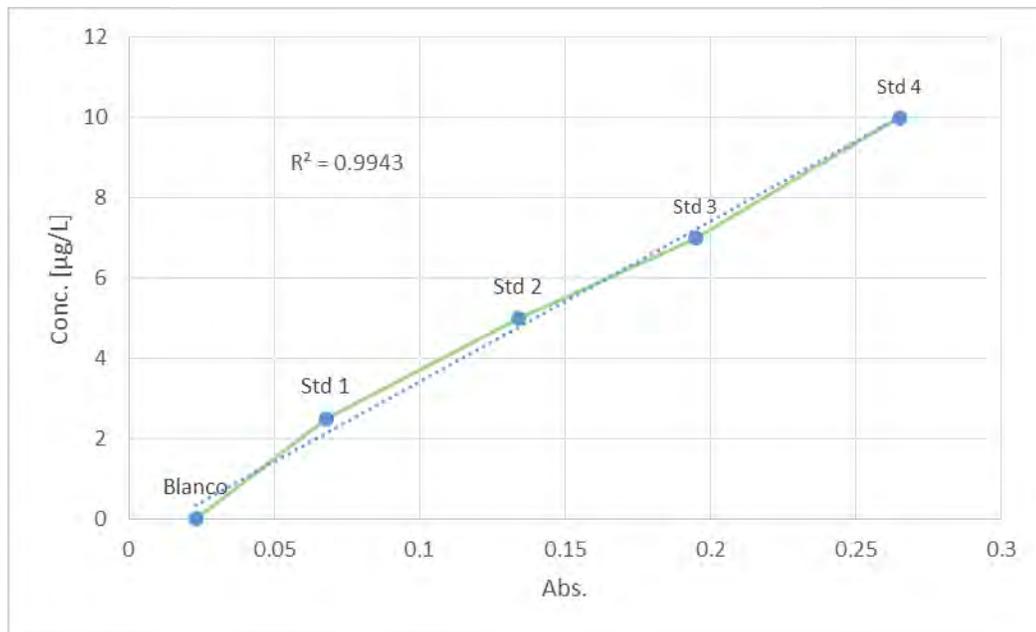


Gráfico. 6.2 Espectro de absorción de As( 0.05 mg/L)

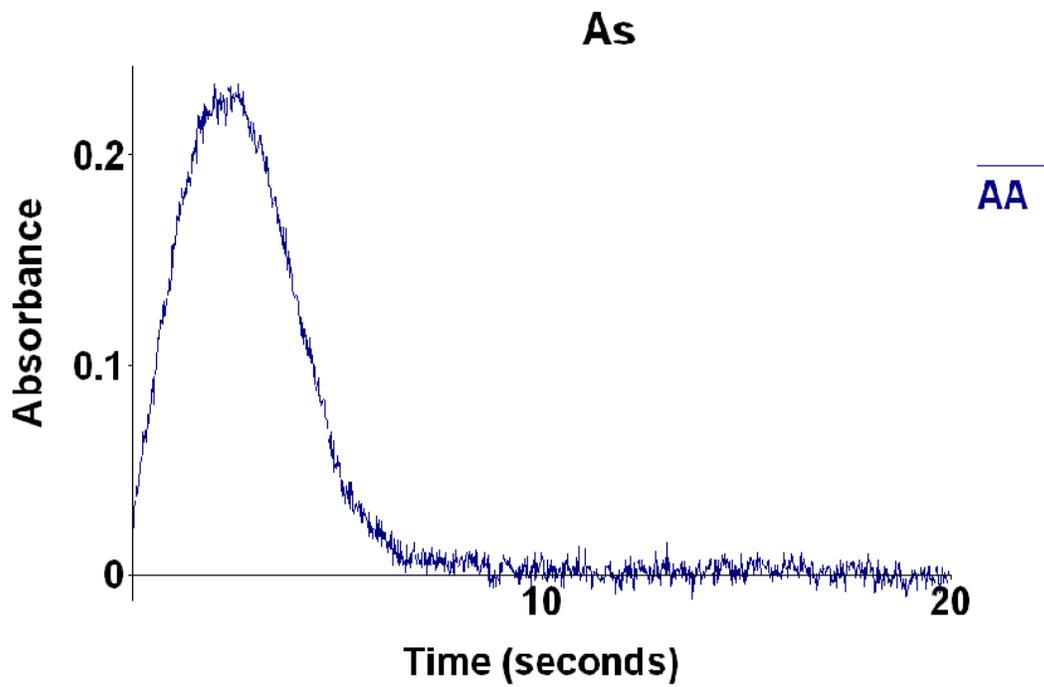
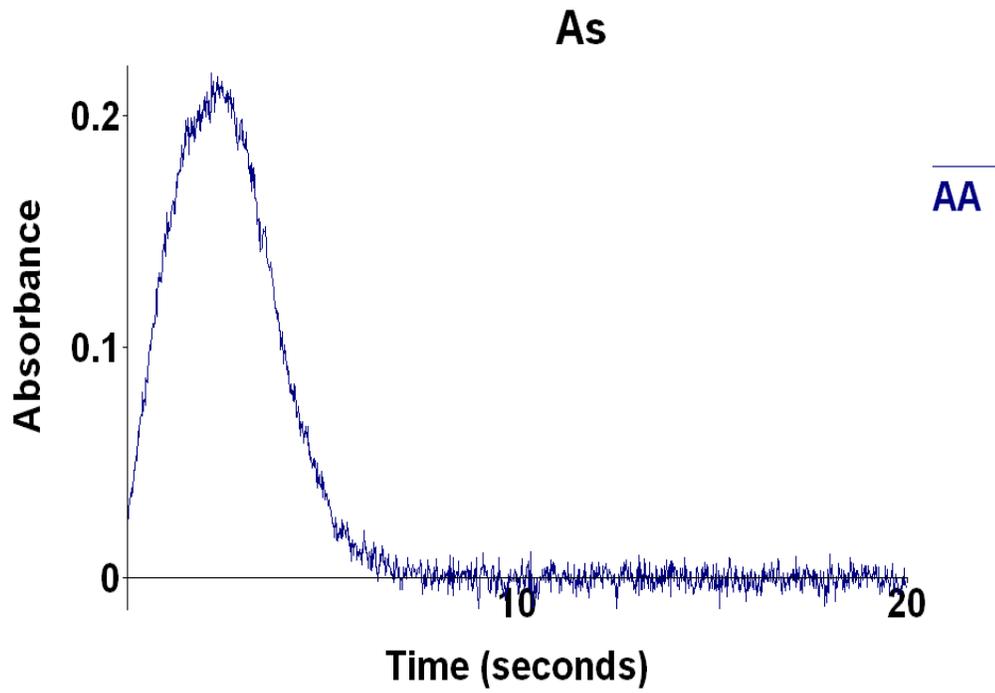


Gráfico. 6.3 Espectro de absorción de As( 0.2mg/L)



## *Anexo II*

### Composición de disoluciones empleadas en el análisis

#### *Disolución de etanol-glicerol empleada para la determinación de sulfatos*

-25mL de glicerol, 30 mL de HCl, 150 mL de agua destilada, 50 mL de etanol al 95% (marca J.T. Baker) y 35.5 g de cloruro de sodio (marca teci-quim).

#### *Disolución Zobell*

-Ferrocianuro de potasio 0.003M, ferricianuro de potasio 0.003M y cloruro de potasio 0.1M (marca J.T. Baker), en agua desionizada.

#### *Disolución 1990 $\mu\text{S/cm}$*

-NaCl ACS (marca teci-quim) en agua desionizada .

#### *Disoluciones buffer*

-Disolución de fosfato pH=7.01 marca J.T. Baker

-Disolución de Biftalato pH=3.99 marca J.T Baker

#### *-Estandar de Fe*

Concentración 1.002  $\mu\text{g/L}$ , en  $\text{HNO}_3$  al 5%. Marca VHG LABS.

#### *-Estandar de As*

Concentración 997  $\mu\text{g/L}$ , en  $\text{HNO}_3$  al 5%. Marca VHG LABS.