



UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DEL ESTADO DE MÉXICO
INSTITUTO INTERAMERICANO DE TECNOLOGIA Y
CIENCIAS DEL AGUA



**“Remoción de arsénico presente en agua subterránea de
origen kárstico mediante un proceso dinámico de adsorción
utilizando zeolita natural”**

Tesis que para obtener el grado de
Doctor en Ciencias del Agua

Presenta

Humberto Edgardo Burgos Huevo

Tutor académico:

Dr. en Ing. Jaime Garfias Soliz

Tutores adjuntos:

Dr. Richard Martel
Dr. Javier Salas García

Toluca, México

Septiembre de 2021

Índice de contenido

Índice de tablas.....	v
Índice de figuras	vii
Resumen.....	x
Abstract	xii
Agradecimientos	xiv
Dedicatoria	xv
Acrónimos y abreviaturas	xvi
1. Introducción	1
1.1. Arsénico en agua de consumo humano: una perspectiva general de su incidencia.....	1
1.2. Problemática de la zona de estudio.....	9
1.3. Enfoques de remoción de arsénico disuelto en agua de consumo humano	11
1.3.1. La adsorción dinámica de arsénico como alternativa de tratamiento	13
1.4. Principales limitaciones de la técnica de adsorción.....	14
1.4.1. Eficiencia depurativa varía como función de las características físicoquímicas del agua a tratar	14
1.4.2. Riesgo ambiental a partir de residuos derivados del proceso de depuración	16
1.5. Objetivos de la tesis.....	17
1.6. Organización de la tesis y contribuciones	19
2. Caracterización espacio-temporal de la distribución del arsénico en un acuífero kárstico en el sur del Estado de México.....	23
Resumen	23
2.1. Introducción.....	24
2.2. Trabajos previos	26
2.3. Descripción del área de estudio	28
2.3.1. Entorno geológico e hidrogeológico	31
2.4. Materiales y métodos.....	33
2.4.1. Caracterización hidrogeoquímica.....	33
2.4.2. Análisis estadístico multivariado.....	34
2.4.3. Geoestadística para el mapeo de la calidad de agua.....	35
2.5. Resultados y discusión.....	38
2.5.1. Análisis de la caracterización hidroquímica.....	38
2.5.2. Análisis de componentes principales (ACP).....	52
2.5.3. Análisis geoestadístico	65
2.6. Conclusiones.....	73
2.7. Agradecimientos.....	76

3. Remoción de arsénico (V) utilizando zeolita natural: pruebas de columna de lecho fijo	77
Resumen	77
3.1. Introducción.....	78
3.2. Materiales y métodos.....	80
3.2.1. Preparación de agua sintética utilizada en las pruebas de adsorción.....	80
3.2.2. Acondicionamiento químico de la zeolita tipo clinoptilolita.....	82
3.2.3. Caracterización microscópica, química y mineralógica de las partículas sorbentes.....	82
3.2.4. Pruebas de adsorción en columnas de lecho fijo empacadas con zeolita	83
3.2.5. Métodos analíticos.....	86
3.2.6. Análisis de parámetros de diseño de columnas	86
3.2.7. Modelación matemática de las curvas experimentales de ruptura	88
3.3. Resultados y discusión.....	92
3.3.1. Preparación de agua sintética utilizada en las pruebas de adsorción.....	92
3.3.2. Caracterización química, microscópica y mineralógica de las partículas sorbentes.....	94
3.3.3. Pruebas de columna de lecho fijo empacadas con zeolitas	100
3.4. Conclusiones.....	114
3.5. Agradecimientos.....	115
4. Influencia del análisis de regresión lineal y no lineal en la estimación paramétrica de los modelos de adsorción en un sistema dinámico	117
Resumen	117
4.1. Introducción.....	118
4.2. Materiales y métodos.....	121
4.2.1. Preparación de agua sintética utilizada en la prueba de adsorción.....	121
4.2.2. Acondicionamiento químico de la zeolita tipo clinoptilolita.....	122
4.2.3. Prueba de adsorción en columna de lecho fijo empacada con zeolita.....	124
4.2.4. Análisis de parámetros de diseño de columnas	126
4.2.5. Modelación matemática de la curva experimental de ruptura.....	127
4.2.6. Modelación del proceso de adsorción de $As(V)$ sobre zeolita modificada químicamente	130
4.3. Resultados y discusión.....	134
4.3.1. Regresión lineal de los modelos para la adsorción de $As(V)$ sobre la ZMQ.....	134
4.3.2. Regresión no lineal de los modelos para la adsorción de $As(V)$ sobre la ZMQ.....	138
4.3.3. Suma de los errores normalizados (SNE).....	141
4.3.4. Comparación de los modelos lineales y no lineales para la predicción de la adsorción de $As(V)$ sobre las ZMQ.....	146
4.4. Conclusiones.....	150
4.5. Agradecimientos.....	153

5. Conclusiones y recomendaciones	154
Referencias	160
Anexos.....	175

Índice de tablas

Tabla 1-1. Concentraciones de arsénico en diversas partes del mundo, con niveles de cuantificación tanto dentro como fuera de la Normativa Internacional establecida por la OMS.....	5
Tabla 1-2. Límites máximos permisibles para Arsénico en aguas de consumo para diferentes países del mundo y organizaciones relacionadas al agua para el año 2017 (Nidheesh y Anantha-Singh, 2017).	8
Tabla 1-3. Principales ventajas y desventajas de la implementación de los procesos de depuración basados en oxidación, coagulación-floculación, adsorción, intercambio iónico y membranas para la remoción de arsénico desde la fase acuosa (modificado de Mondal <i>et al.</i> , 2013).	12
Tabla 2-1. Composición fisicoquímica del agua de la región de estudio para el período de muestreo del año 2019. La ubicación física de cada sitio de muestreo se presenta en la Figura 2-1.	42
Tabla 2-2. Análisis de Componentes Principales con rotación Varimax. Los valores en negritas representan las variables identificadas como representativas en cada factor.	54
Tabla 2-3. Valores promedio de los parámetros fisicoquímicos en los grupos identificados a partir del modo Q del Análisis de Componentes Principales para el año 2019.	64
Tabla 2-4. Parámetros de ajuste del análisis variográfico para las variables en estudio determinados para el período de muestreo del año 2019.	67
Tabla 3-1. Concentración catiónica y aniónica promedio utilizada para la composición del agua sintética y su comparación con los resultados experimentales.	93
Tabla 3-2. Composición elemental de las zeolitas naturales (ZN), zeolitas modificadas químicamente (ZMQ) y zeolitas modificadas químicamente posterior al tratamiento de depuración de arsénico en las pruebas de columna (ZMF).....	95
Tabla 3-3. Resumen de los parámetros experimentales de las columnas de adsorción empacadas con ZN y ZMQ para la remoción de $As(V)$	105
Tabla 3-4. Comparación de la capacidad de adsorción máxima (q_e) para diferentes materiales y condiciones de operación para el $As(V)$	108
Tabla 3-5. Estimación de los parámetros de los modelos y los índices de ajuste utilizados para el proceso de adsorción de $As(V)$ realizado en las pruebas de columna de lecho fijo empacada con ZMQ.	110

Tabla 4-1. Concentración catiónica y aniónica promedio utilizada para la composición del agua sintética y su comparación con los resultados experimentales.	123
Tabla 4-2. Parámetros de los modelos obtenidos por minimización del error empleando seis diferentes índices de ajuste para la adsorción de $As(V)$ sobre ZMQ, utilizando regresión lineal y no lineal de los modelos.....	137
Tabla 4-3. Valores de los índices de ajuste y sumas de los errores normalizados para los modelos no lineales de Thomas, Yan y la Ecuación de advección dispersión para la adsorción de $As(V)$ sobre las ZMQ.....	144

Índice de figuras

Figura 1-1. Ciclo simplificado del arsénico en la litósfera, biósfera, hidrósfera y atmósfera. Las flechas en negrita indican las transferencias principales de arsénico en dichos medios (modificado de Kirk, 2003).	4
Figura 1-2. Diagrama de potencial de óxido reducción y pH para arsénico a 25 °C y 101.3 kPa mostrando las principales especies de arsénico encontrados en el ambiente (arsenito y arsenato) (modificado de Mohan y Pittman, 2007).....	6
Figura 2-1. Localización general y regional de la zona de estudio en la que se contrasta la ubicación de los puntos de muestro para el año 2019 con: (a) la geología predominante y (b) La división administrativa municipal circundante y su conformación topográfica.	30
Figura 2-2. Diagrama de Piper mostrando la composición química de las muestras de agua para los dos períodos de muestreo establecidos en la zona de estudio: (a) 2015 y (b) 2019, (c) el diagrama que muestra la relación entre el $EpCO_2$ y la composición química del agua para el año 2019.	39
Figura 2-3. Relaciones químicas entre aniones y cationes mayores para el período de muestreo del año 2019. (a) Cationes mayoritarios y cloruros, (b) $(Ca^{2+}+Mg^{2+})-(HCO_3^-+SO_4^{2-})$ y $(Na^++K^+)-Cl^-$, (c) Na^+ y Cl^- , (d) $(Ca^{2+}+Mg^{2+})$ y $(SO_4^{2-}+HCO_3^-)$, (e) $(Ca^{2+}+Mg^{2+})$ y HCO_3^- , (f) Ca^{2+} y HCO_3^- , (g) Ca^{2+} y SO_4^{2-} , (h) Mg^{2+} y HCO_3^- , (i) Mg^{2+} y SO_4^{2-} , (j) Cl^- y SO_4^{2-} y (k) HCO_3^- y pH.....	45
Figura 2-4. Gráfica de los niveles de: (a) pH, (b) Sulfatos, (c) Cloruros, (d) Nitratos, (e) dureza total y (f) sodio+potasio en función del $EpCO_2$ para las muestras de agua para el período de muestro del año 2019.....	51
Figura 2-5. Distribución bidimensional de las variables en las componentes principales (a) 2015 y (b) 2019 y de los sitios de muestreo en las puntuaciones factoriales en: (c) 2015 y (d) 2019.....	57
Figura 2-6. Mapas de distribución espacial, establecidos a partir del kriging ordinario, para las variables (a) CP-I, (b) CP-II y (c) As (mg/L) para el período de muestreo correspondiente al año 2015.....	71
Figura 2-7. Mapas de distribución espacial, establecidos a partir del kriging ordinario, para las variables (a) CP-I, (b) CP-II y (c) As (mg/L) para el período de muestreo correspondiente al año 2019.....	72
Figura 3-1. Esquema general de funcionamiento de las pruebas de adsorción realizadas en columnas de lecho fijo empacadas con zeolitas. Condiciones de operación: flujo vertical ascendente, Q_v : 10 mL/min, C_0 : 0.2432 mg/L y 0.2598	

mg/L para la prueba realizada, respectivamente, con ZN y ZMQ (modificado de Bibiano-Cruz <i>et al.</i> , 2016)	85
Figura 3-2. Imágenes de composición electrónica de retrodispersión correspondientes a la zeolita tipo clinoptilolita antes y después de la modificación química ácida: (a) ZN 33×, (b) ZN 500×, (c) ZMQ 33× y (d) ZMQ 500×.	98
Figura 3-3. Patrón resultante del análisis de Difracción de rayos X de polvo realizada a la zeolita tipo clinoptilolita utilizada en la investigación: (a) ZN y (b) ZMQ. Letras A a la E identifican los principales 2θ (grados) en los que ocurren las variaciones más representativas en los conteos del difractograma.	99
Figura 3-4. Evolución de las variables fisicoquímicas en el sistema de tratamiento de columna de lecho fijo empacada con ZN (líneas rojas discontinuas) y ZMQ (Línea azul continua) durante el proceso de remoción de $As(V)$ para un Q_v de 10 mL/min: (a) sulfatos, (b) pH, (c) sólidos disueltos totales, (d) conductividad eléctrica, (e) alcalinidad y (f) bicarbonatos. Líneas discontinuas horizontales negras representan el límite máximo permisible estipulado en la NOM-127-SSA1-1994. Recuadros en cada Figura indican la concentración o cuantificación inicial de la variable fisicoquímica en el agua sintética inyectada a la columna.	103
Figura 3-5. Curvas de predicción del proceso de adsorción de $As(V)$ en la columna de lecho fijo empacada con ZN (triángulos y modelación en línea discontinua) y ZMQ (puntos y modelación en línea continua) para un Q_v de 10 mL/min: (a) modelo lineal de Yan, (b) modelo lineal de Thomas, (c) modelo no lineal de Yan, (d) modelo no lineal de Thomas y (e) Ecuación de advección dispersión. Línea magenta horizontal indica el LMP de concentración de 10 µg/L.	112
Figura 4-1. Esquema general desarrollado para la investigación de la adsorción de $As(V)$ utilizando ZMQ: 1. Modificación química ácida de la zeolita tipo clinoptilolita, 2. Ejecución de la prueba de adsorción en columna de lecho fijo con flujo vertical ascendente y 3. Modelación de la cinética del proceso de adsorción. Condiciones de operación: flujo vertical ascendente, Q_v : 10 mL/min, C_0 : 0.2598 mg/L (modificado de Bibiano-Cruz <i>et al.</i> , 2016).	125
Figura 4-2. Resultados experimentales y curvas de ruptura predicción de la adsorción de $As(V)$ en la columna empacada con ZMQ para los modelos lineales de Thomas y Yan utilizando regresión lineal.	136
Figura 4-3. Resultados experimentales y curvas de ruptura de predicción para la adsorción de $As(V)$ sobre ZMQ, utilizando seis diferentes índices de ajuste para minimizar la distribución de error para los modelos no lineales de: (a) Thomas, (b) Yan y (c) Ecuación de advección dispersión.	139
Figura 4-4. Resultados experimentales y curvas de ruptura de predicción para la adsorción de $As(V)$ sobre ZMQ para los modelos no lineales de: (a) Thomas basado en r^2 , (b) Yan basado en EABS y (c) EAD basado en ERRSQ.	145

Figura 4-5. Comparación de las curvas de ruptura de predicción establecidas por regresión lineal y no lineal para los modelos de (a) Thomas y (b) Yan respecto de los resultados experimentales de adsorción del arsénico sobre las ZMQ..... 148

Resumen

La dimensión de la contaminación con arsénico en agua para consumo humano es tal, que es ya considerada una problemática global, afectando, para 2017, a cerca de 150 millones de personas. Las implicaciones relacionadas al Hidroarsenicismo Crónico Regional Endémico (HACRE) se vinculan con cáncer en piel, vejiga y pulmón, neurotoxicidad, diabetes, enfermedades cardíacas y respiratorias. Por medio del estudio de las características particulares de una región específica, los municipios de Ixtapan de la Sal y Tonalico, al sur del Estado de México, cuya agua subterránea presenta contaminación geogénica con arsénico, este trabajo de investigación aporta elementos para dar respuesta puntual a esta problemática de importancia mundial. En consecuencia, el objetivo principal de esta investigación consistió en diseñar, acondicionar e implementar, bajo un enfoque sistemático, un conjunto combinado de etapas orientadas a la generación de una alternativa para la depuración de arsénico presente en agua con alto contenido de bicarbonatos y sulfatos, basada en el proceso de adsorción, llevado a cabo en presencia de soluciones multiiónicas. Para el cumplimiento de este objetivo se partió, metodológicamente, de la caracterización fisicoquímica espacio-temporal de las fuentes en la zona de estudio para, a partir de dicha composición, proceder a la formulación de soluciones sintéticas. Con ellas se realizaron, a nivel de laboratorio, pruebas dinámicas de adsorción de arsénico sobre clinoptilolita natural y modificada químicamente. El material mineral fue caracterizado por las técnicas de microscopía electrónica de barrido (MEB), espectroscopía de energía dispersiva de rayos X (EDS) y por difracción de rayos X de polvos (DRXP). En una etapa posterior, dicha cinética de adsorción fue analizada a través de las metodologías de regresión lineal y no lineal, con fines de optimización de la estimación paramétrica de los modelos matemáticos utilizados. El empleo concomitante de técnicas de hidroquímica, estadística multivariada y geoestadística fueron útiles para la identificación e individualización de los procesos antropogénicos y geogénicos de conformación fisicoquímica del agua en la zona de estudio. Concretamente, el estudio demuestra que el

arsénico es la principal causa para que el recurso no pueda utilizarse para consumo humano, puesto que fue cuantificado, para 2019, en una concentración promedio de 285 $\mu\text{g/L}$ para las fuentes actualmente utilizadas para tal fin. Este metaloide ocasiona que, espacial y temporalmente, el sistema acuífero deteriore su calidad en el sentido geográfico sur-oeste hacia nor-este. Sus predicciones de concentración muestran niveles máximos de hasta 1240 $\mu\text{g/L}$ para dicho año, en un ambiente acuífero caracterizado por concentraciones altas de sulfatos (956 mg/L) y bicarbonatos (1543 mg/L). Las técnicas de caracterización desarrolladas mostraron que la modificación química ácida no genera cambios estructurales en el material mineral, pero sí induce cambios morfológicos y de química elemental en la superficie del mismo que influyen en el aumento de la capacidad de adsorción de $As(V)$. En ese sentido, la modificación química ácida tuvo impacto positivo en la curva de ruptura experimental, expresada en los incrementos, respecto de las zeolitas naturales (sin acidificar), de las variables: capacidad de adsorción máxima de la zeolita (150%), tiempo de ruptura (45%), tiempo de saturación (88%) y volumen efluente (tratado) con concentración menor o igual a 10 $\mu\text{g/L}$ (281%). La simulación de la cinética de adsorción muestra que, en función de los valores de los índices de ajuste r^2 (0.9975), ERRSQ (0.0018), HYBRID (0.3245), MPSD (40.8751), ARE (0.4115) y EABS (0.0840), el modelo no lineal de Thomas es el más idóneo para representar el proceso de adsorción dinámico de As . Se demostró la existencia de divergencia en la estimación paramétrica de los modelos comparando sus formas lineales y no lineales, situando a esta última como la más adecuada para tal fin. Esto es causado por los cambios establecidos en la distribución del error entre los resultados experimentales y modelados, producto de la linealización de los modelos matemáticos de adsorción seleccionados. Este estudio contribuirá a la comprensión de los mecanismos de enriquecimiento iónico del agua en el sistema acuífero y su distribución espacio-temporal en el mismo. El enfoque desarrollado permite la generación de una alternativa de mejora de la calidad de agua destinada a consumo humano para los municipios de Ixtapan de la Sal y Tonalico y permite, a partir de su sistematización, su aplicación posterior en otras regiones de naturaleza kárstica con problemas de contaminación similares.

Abstract

The dimension of contamination with arsenic in water for human consumption is such that it is already considered a global problem, affecting, by 2017, about 150 million people. Implications related to Endemic Regional Chronic Hydroarsenicism (HACRE) are linked to skin cancer, bladder and lung cancer, neurotoxicity, diabetes, heart and respiratory diseases. Through the study of the particular characteristics of a specific region, the municipalities of Ixtapan de la Sal and Tonatico, in the south of the State of Mexico, whose groundwater presents geogenic contamination with arsenic, this research work provides elements to give a specific response to this problem of global importance. Consequently, the main objective of this research was to design, condition and implement, under a systematic approach, a combined set of stages aimed at generating an alternative for the removal of arsenic present in water with a high content of bicarbonates and sulphates, based on the sorption process, carried out in the presence of multi-ionic solutions. For the fulfillment of this objective, methodologically, this investigation started from the spatio-temporal physicochemical characterization of the sources in the study area to, from that composition, proceed to the formulation of synthetic solutions. From them, dynamic arsenic sorption tests were performed at the laboratory scale onto natural and chemically modified clinoptilolite. The mineral material was characterized by scanning electron microscopy (SEM), energy dispersion X-ray spectroscopy (EDS) and by X-ray powder diffraction (DRXP) techniques. In a later stage, sorption kinetics was analyzed through linear and nonlinear regression methodologies, in order to optimize the parametric estimation of the mathematical models used. The concomitant use of hydrochemical techniques, multivariate statistics and geostatistics were useful for the identification and individualization of the anthropogenic and geogenic processes of physicochemical conformation of water in the study area. Specifically, the study shows that arsenic is the main reason why the resource should not be used for human consumption, since it was quantified, for 2019, at an average concentration of 285 $\mu\text{g/L}$ for the sources currently used for this purpose. This metalloid shows that,

spatially and temporally, the aquifer system deteriorates its quality in the geographical south-west to the north-east direction. The concentration predictions show maximum levels of up to 1240 $\mu\text{g/L}$ for that year, in an aquifer environment characterized by high concentrations of sulfates (956 mg/L) and bicarbonates (1543 mg/L). The characterization techniques developed showed that the acidic chemical modification does not generate structural changes in the mineral material, but it does induce morphological and elemental chemical changes on its surface that influence the increase in the sorption capacity of *As(V)*. In this way, the acidic chemical modification had a positive impact on the experimental breakthrough curve, expressed in the increases, with respect to the natural zeolites (without acidification), of the variables: maximum sorption capacity of the zeolite (150%), breakthrough time (45%), saturation time (88%) and effluent volume (treated) with a concentration less than or equal to 10 $\mu\text{g/L}$ (281%). The simulation of the sorption kinetics shows that, depending on the values of the fit indices r^2 (0.9975), ERRSQ (0.0018), HYBRID (0.3245), MPSD (40.8751), ARE (0.4115) and EABS (0.0840), the non-linear Thomas model is the most suitable to represent the dynamic sorption process of *As*. The existence of divergence in the parametric estimation of the models was demonstrated by comparing their linear and non-linear forms, placing the latter as the most suitable for that purpose. This is caused by the established changes in the error distribution between the experimental and modeled results, product of the linearization of the selected sorption mathematical models. This study will contribute to the understanding of the ionic enrichment mechanisms of the water in the aquifer system and its spatio-temporal distribution in it. The approach developed allows the generation of an alternative to improve the quality of water intended for human consumption for the municipalities of Ixtapan de la Sal and Tonatico and allows, based on its systematization, its subsequent application in other regions of karst nature with similar contamination problems.

Agradecimientos

Mis muestras de agradecimiento van dirigidas, en primer lugar, a mi familia, quienes han vivido conmigo esta etapa desarrollada...mis muestras de cariño hacia ellos jamás serán suficientes...

A mis tutores académicos, Dr. en Ing. Jaime Garfias Soliz, Dr. Richard Martel y el Dr. Javier Salas García, quienes guiaron la definición y desarrollo de cada una de las etapas ejecutadas en esta investigación.

Al Dr. Guillermo Morales y Dra. Verónica Martínez, quienes con sus acertadas recomendaciones ayudaron a fortalecer el contenido de esta tesis.

A la Universidad Autónoma del Estado de México (UAEM), al personal del Laboratorio de Calidad del Agua del Instituto Interamericano de Tecnología y Ciencias del Agua (IITCA), al Laboratorio de Difracción de Rayos X de Polvos del Centro de Investigación en Química Sustentable UAEM-UNAM, al Centro de Cooperación Academia-Industria del Tecnológico de Estudios Superiores de Jocotitlán en el Estado de México, al Departamento de Química Ambiental de la Facultad de Química UAEMex, todas ellas instituciones que, con su apoyo desinteresado, fueron parte importante en la realización de las distintas etapas desarrolladas en este trabajo.

Al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (CONACYT), institución que, al generar y garantizar las condiciones materiales adecuadas, facilitó e hizo posible la realización de cada una de las etapas ejecutadas en el trabajo de tesis.

Dedicatoria

A Jesús, mi hermano, quien se convirtió en luz...

Acrónimos y abreviaturas

a :	constante del modelo no lineal de Yan
ACP:	análisis de componentes principales
a_{mdr} :	constante del modelo lineal de Yan
ARE:	error relativo promedio
A_{Stot} :	cantidad total de arsénico suplementado a la columna
b :	constante del modelo no lineal de Yan
CD:	coeficiente de determinación
CE:	conductividad eléctrica
CFD:	análisis de distribución de frecuencias
CLF:	columna de lecho fijo
CP:	componente principal
CRE:	curva de ruptura experimental
CRM:	coeficiente de masa residual
CRP:	curva de ruptura de predicción
C_t :	concentración efluente a un tiempo “t”
C_0 :	concentración inicial en el influente
C_r :	concentración de arsénico a ruptura
D :	coeficiente de dispersión hidrodinámico del modelo de la EAD
DDE:	distribución del error
DRXP:	difracción de rayos X de polvos
EABS:	suma del error absoluto
EAD:	ecuación de advección dispersión
EDS:	espectroscopía de energía dispersiva de rayos X
EDTA:	ácido etilendiamino tetra acético
EF:	eficiencia del modelo
ERRSQ:	suma del cuadrado del error
HACRE:	Hidroarsenicismo crónico regional endémico
HYBRID:	error híbrido fraccional
k_T :	constante de velocidad del modelo de Thomas
k_Y :	constante de velocidad del modelo de Yan
LMP:	límite máximo permisible
M :	peso seco del material sorbente empacado en la columna
ME:	error máximo
MEB:	microscopía electrónica de barrido
MLT:	modelo lineal de Thomas
MNT:	manantial no termal
MPSD:	desviación estándar porcentual de Marquardt
MT:	manantial termal
OMS:	Organización Mundial de la Salud
ORP:	potencial de óxido reducción
P:	pozo
PHREEQC:	pH <i>Redox Equilibrium</i> (in C language)

q_e :	capacidad máxima de adsorción
q_r :	adsorción total de arsénico a ruptura
q_T :	concentración máxima de fase sólida estimada por el modelo de Thomas
q_{tot} :	adsorción total en la columna a saturación
q_m :	capacidad máxima de adsorción a ruptura
q_Y :	concentración máxima de fase sólida estimada por el modelo de Yan
Q_v :	tasa de flujo
r^2 :	coeficiente de determinación
R :	factor de retardación del modelo de la EAD
RMSE:	raíz del error cuadrático medio
R^2 :	coeficiente de determinación
S:	fuelle superficial
SDT:	sólidos disueltos totales
SNE:	suma del error normalizado
SPSS:	Statistical Package for Social Sciences
TL:	modelo lineal de Thomas
TNL:	modelo no lineal de Thomas
t_r :	tiempo de ruptura
t_s :	tiempo de saturación de la columna
v :	velocidad promedio del flujo del modelo de la EAD
V :	volumen de rendimiento
VP:	volumen poro
V_r :	volumen total de efluente colectado a ruptura
V_{10} :	volumen en el que la concentración es menor o igual a $10\mu\text{g/L}$
WHO:	World Health Organization
YL:	modelo lineal de Yan
YNL:	modelo no lineal de Yan
ZMF:	zeolita modificada químicamente posterior al proceso de adsorción
ZMQ:	zeolita modificada químicamente
ZN:	zeolita natural
$\%AsR$:	remoción porcentual de arsénico a saturación de la columna

Capítulo 1

Introducción

1.1. Arsénico en agua de consumo humano: una perspectiva general de su incidencia

La cantidad y calidad del agua son factores determinantes para garantizar el desarrollo individual y repercuten directamente en los rubros económico y social de una región, ya que garantiza que las personas se desenvuelvan en condiciones plenas para ello. Para tal fin, su provisión bajo estándares sanitarios adecuados, debe de convertirse en una constante de cualquier sociedad que busque situar al ser humano como parte de su estrategia fundamental de desarrollo. El agua es una sustancia altamente reactiva, con una alta capacidad para disolver e incorporar a su composición química, diversas cantidades de sólidos, líquidos e, incluso, gases. Por ello, su composición fisicoquímica depende de los múltiples factores antropogénicos o geogénicos con los que ella, durante su movimiento en el ciclo hidrológico, interactúa. En este sentido, diversos elementos bióticos y abióticos pueden generar una alteración negativa en su composición, situándola así en condiciones cuyo consumo puede representar riesgos a la salud en el corto, mediano y largo plazos.

Especial atención han recibido, por su toxicidad y afectación a la salud, las concentraciones determinadas de arsénico disuelto en el agua de consumo humano. Este metaloide ha sido muy estudiado por su extensa distribución e incidencia. Su presencia en la fase acuosa puede deberse tanto a factores antropogénicos, por ejemplo, derivados de la actividad minera (Jeon *et al.*, 2012), como a procesos naturales, en los que se genera su desorción desde los minerales que lo contienen (Choong *et al.*, 2007). Dentro de esta última clasificación ha sido reportada, paralelamente, la influencia de aguas termales como factor influyente que determina su presencia en agua de consumo humano (Bundschuh *et al.*, 2012). La comprensión de su ciclo, relacionado al agua, suelo, aire y organismos vivos, es esencial para predecir el destino y transporte del mismo en el ambiente. La Figura 1-1 muestra el ciclo simplificado del arsénico en la litósfera, biósfera, hidrósfera y atmósfera y destaca las relaciones principales establecidas entre estos distintos factores bióticos y abióticos.

Este elemento ha sido cuantificado, en las regiones y medios geológicos más diversos, en concentraciones superiores al límite máximo permisible de 10 $\mu\text{g/L}$ recomendado por la WHO (1993). Su incidencia ha sido reportada en sistemas acuíferos de países tan dispares como Bangladesh, China, India, Irán, El Salvador, Nicaragua, Honduras, Estados Unidos y México, entre otros (Hasan *et al.*, 2007; McClintock *et al.*, 2012; Bundschuh *et al.*, 2012). Como consecuencia de lo anterior, se estima que a nivel mundial una cantidad aproximada de 150 millones de personas están siendo afectadas por el arsénico presente en el agua subterránea (Jakhriani *et al.*, 2018). La Tabla 1-1 presenta un resumen de las concentraciones determinadas en diversas regiones del mundo.

Puede verse que las concentraciones varían de región a región, ya que éstas están determinadas por diversos factores inherentes a la zona, entre los que el pH y el potencial de óxido reducción destacan como agentes responsables de su liberación en el medio acuoso. Los factores antes mencionados intervienen, igualmente, en su especiación, de la que depende, de manera correspondiente, su biodisponibilidad, toxicidad y movilidad en el sistema suelo-agua (Campos y Buchler, 2007). Aunque el elemento puede hallarse en

diversidad de estados de oxidación, en aguas subterráneas se encuentra, principalmente, en formas inorgánicas de arsenito trivalente ($As(III)$) y arsenato pentavalente ($As(V)$) (Baskan y Pala, 2011). De esta forma, bajo condiciones oxidantes predominan las especies monovalentes y divalentes de $As(V)$ ($H_2AsO_4^-$ y $HAsO_4^{2-}$) a pH mayores de 6.8, mientras que, la forma neutral de $As(III)$ (H_3AsO_3) prevalece en condiciones reductoras y pH menores a 9.2 (Baskan y Pala, 2011; Panagiotaras y Nikolopoulos, 2015).

Estas formas químicas determinan el grado de afectación que sufra la persona, pues se considera que el arsenito ($As(III)$) es más tóxico y causante de mayores daños a la salud que el arsenato ($As(V)$) (Choong *et al.*, 2007). Este hecho junto a otros factores adicionales, como la condición nutricional de la persona y su género, han sido identificados como condiciones importantes que determinan las consecuencias a la salud de la población expuesta. La Figura 1-2 muestra las variaciones en la especiación de arsénico bajo diferentes valores de pH en función de las condiciones, ya sea reductoras u oxidantes, del medio acuoso estudiado.

La exposición, incluso a concentraciones bajas del elemento, podría tener repercusiones graves en la salud de las personas en el mediano y largo plazo. Las afecciones derivadas del consumo de agua contaminada con arsénico han sido ampliamente estudiadas y están relacionadas a cánceres viscerales y lesiones en la piel y mucosas, las cuales son manifestaciones de la condición denominada Hidroarsenicismo Crónico Regional Endémico (HACER). Otras afecciones adicionales incluyen daños cognitivos en los niños, así como bajo peso al nacimiento y, en casos sumamente graves, muerte neonatal (Concha *et al.*, 1998), hiperpigmentación y queratosis, debilidad, anemias, neuropatías y gangrenas de dedos (Choong *et al.*, 2007).

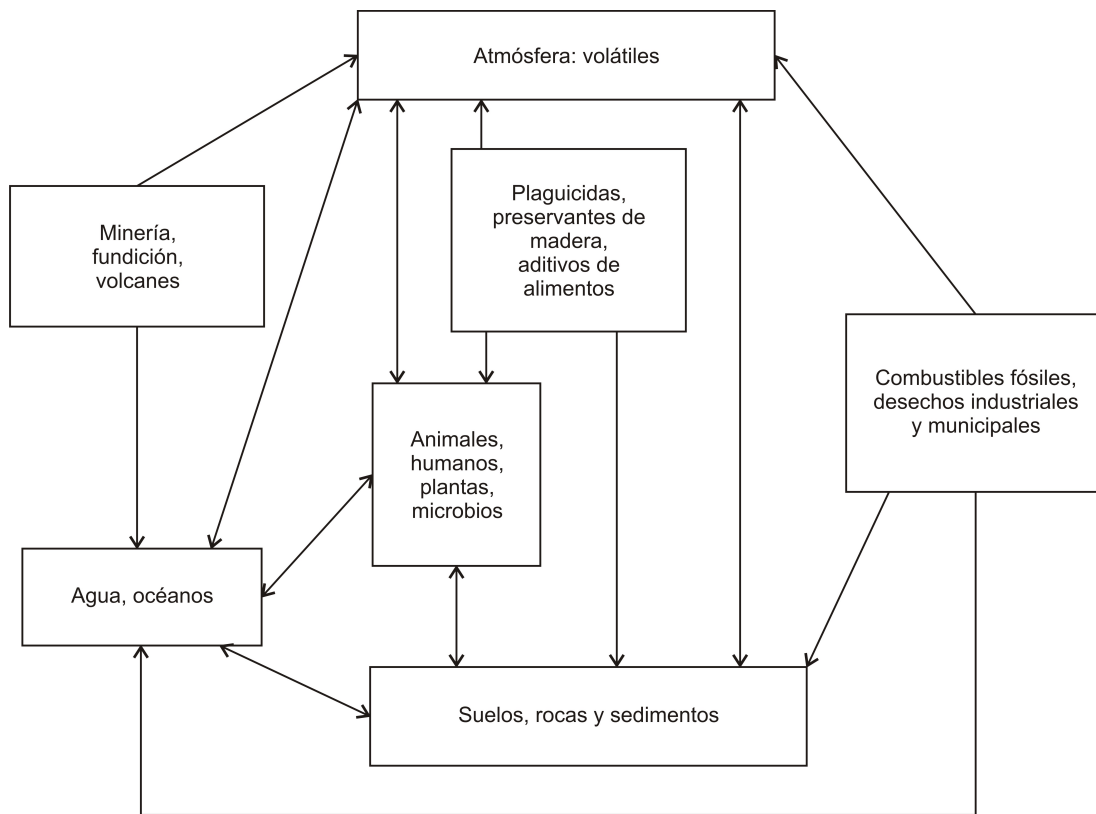


Figura 1-1. *Ciclo simplificado del arsénico en la litósfera, biósfera, hidrósfera y atmósfera. Las flechas en negrita indican las transferencias principales de arsénico en dichos medios (modificado de Kirk, 2003).*

Tabla 1-1. Concentraciones de arsénico en diversas partes del mundo, con niveles de cuantificación tanto dentro como fuera de la Normativa Internacional establecida por la OMS.

Autor	País/región	Concentraciones (µg/L)
Hasan <i>et al.</i> (2007)	Bangladesh/cuenca de Bengala	10 a 2300
Ortega-Guerrero (2009)	México/San Luis de La Paz y San Diego de La Unión	20 y 120
	Uruguay/Departamento de San José	25 a 50
	Costa Rica/áreas geotermales Miravalles y Rincón de la Vieja	5 a 6
Bundsuh <i>et al.</i> (2012)	Guatemala/Municipalidad de Mixco	15
	El Salvador/Río Jiboa	123
	Honduras	Mayor a 10
	Hidalgo, Zimapán y Guanajuato	Entre 190 y 650
	Argentina/Planicie Chaco pampeana	10 a 1000
	Chile/Antofagasta	90 a 860
McClintock <i>et al.</i> (2012)	Bolivia/Cuenca Poopó	10 a 90
	Perú/Río Callazas	640
	Ecuador/Provincia Tungurahua	113 a 844
	Nicaragua/El Zapote	Arriba de 1320
	Brasil (impacto por minería)	50 a 1000 mg/kg de suelo
Pazand y Javanshir (2013)	Irán/Región de Rayen	0.5 a 345
Simsek (2013)	Turquía/planicie de Sarkisla	0.5 a 25,000

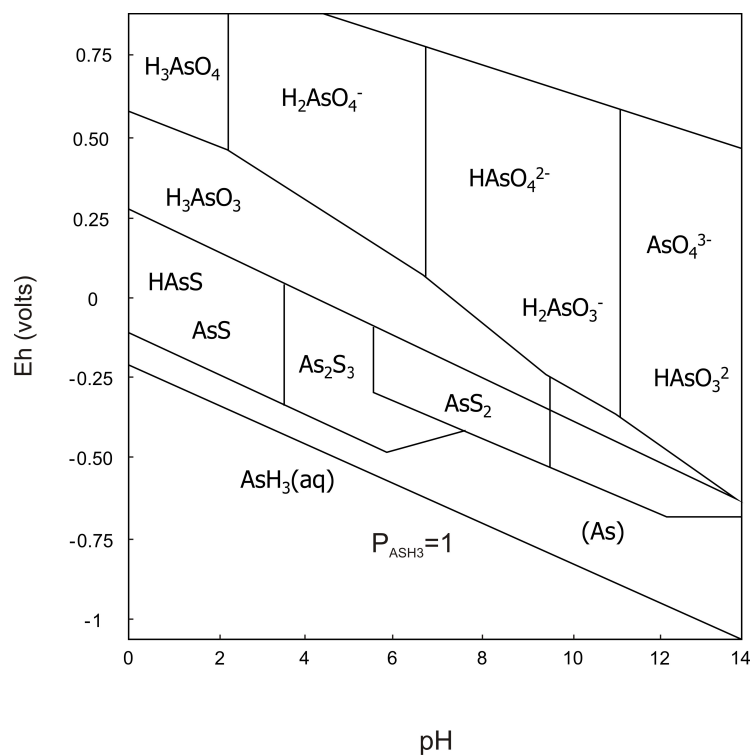


Figura 1-2. Diagrama de potencial de óxido reducción y pH para arsénico a 25 °C y 101.3 kPa mostrando las principales especies de arsénico encontrados en el ambiente (arsenito y arsenato) (modificado de Mohan y Pittman, 2007).

A pesar de ser éste un tema de importancia mundial desde el punto de vista sanitario, la evolución de las normativas regulatorias encaminadas hacia la seguridad de las poblaciones no ha llevado un mismo ritmo a nivel internacional. En ese sentido, éstas diferían para algunos países, en muchos de los casos, con el límite máximo permisible (10 µg/L) recomendado desde la WHO (1993). De esta forma, hacia 2017, investigaciones relacionadas al tema de incidencia de arsénico en agua de consumo humano, mostraban que los límites máximos permisibles (Tabla 1-2) variaban significativamente de una región a otra (Nidheesh y Anantha-Singh, 2017). Esto sitúa los esfuerzos de depuración a distintos niveles dependiendo de la localidad en la que se aborde la problemática, lo que expone a su población a mayores o menores concentraciones de acuerdo a la regulación gubernamental específica. Esto es aún más preocupante si se toma en consideración que esta normativa, de 10 µg/L, podría aún no ser suficiente para fines de salvaguardar la salud de la población. Investigaciones realizadas han determinado que dicho límite podría encontrarse muy por encima de lo que se consideraría un nivel seguro para agua de consumo. Christen (2001) demostró que la exposición a 3 µg/L de *As* crea un riesgo de cáncer de pulmón y vejiga en 4 a 10 por cada 10,000 personas, lo que podría indicar que aún habría camino por recorrer para la definición de una normativa, aún más segura, para garantizar la calidad de vida de las personas en el mediano y largo plazo.

Tabla 1-2. Límites máximos permisibles para Arsénico en aguas de consumo para diferentes países del mundo y organizaciones relacionadas al agua para el año 2017 (Nidheesh y Anantha-Singh, 2017).

País/Organización	Límite máximo permisible (µg/L)
Estados Unidos de América	10
Argentina	50
México	25
Dinamarca	5
Organización Mundial de la Salud	10
Unión Europea	10
Pakistán	50
China	50
Taiwán	10
Canadá	10

1.2. Problemática de la zona de estudio

El acceso a una fuente de abastecimiento de agua, en cantidad y calidad adecuadas, ha sido el factor determinante para el desarrollo de muchas de las civilizaciones desde tiempos antiguos. En este sentido, el agua subterránea ha jugado, paralelamente, un papel predominante en la satisfacción de las necesidades humanas para diversos fines. Su importancia para algunas regiones es tal que, a menudo, estas fuentes se utilizan para la provisión de un alto porcentaje de los requerimientos, tanto para consumo humano, como para el desarrollo de actividades agrícolas. De esta forma, Hasan *et al.* (2007) estimaban que cerca del 97% de la población de Bangladesh utilizaba este tipo de fuente para consumo humano y, adicionalmente, cerca de un 70% del requerimiento para actividades agrícolas era cubierto con ésta.

El caso específico de los acuíferos kársticos, como el abordado en esta investigación, no es la excepción. En este sentido, se consideraba que cerca del 25% de la población mundial se abastecía de este tipo de acuíferos, de cuyos recursos no se dispone de una evaluación pertinente (Ford y Williams, 2007). La complejidad de estos sistemas hidrológicos ha mermado, en muchos casos, el entendimiento de este tipo de estructuras naturales, situación que ha derivado en problemas ambientales y de desarrollo inadecuados (Bibiano *et al.*, 2015). Por ello, su estudio debe de ser una herramienta que mejore la gestión del uso del recurso hídrico de ellos aprovechado que, como se prevé en un futuro, podría ir en aumento (Kollarits *et al.*, 2006). En ese sentido, todas esas características propias, que hacen únicos a los acuíferos kársticos y que determinan la migración del arsénico y de otros solutos indeseables en el agua, no han sido ampliamente estudiadas en estos bien sabidos frágiles ambientes (Hui y Liankai, 2014), situación que debe de abordarse desde distintos enfoques para comprender mejor el sistema acuífero.

Para el caso específico de la zona de estudio, los municipios de Ixtapan de la Sal y Tonalco, al sur del Estado de México, ha habido avances importantes en la investigación

de su sistema acuífero. En ese sentido, dos trabajos de interés han sido desarrollados en los últimos años. Martínez-Florentino (2015) centra sus alcances hacia el establecimiento de los patrones hidroquímicos de los diferentes tipos de agua presentes en los diversos tipos de fuentes analizadas. Adicionalmente, Esteller *et al.* (2019) tuvieron como objetivo primordial estudiar los procesos de mezcla existentes entre el agua termal y no termal, y determinar el impacto resultante en la calidad del agua para consumo humano. Estos estudios llevan a cabo un acercamiento importante en términos del estudio de la incidencia de arsénico en las fuentes con potencial para consumo humano en la zona de estudio. El primer autor registró, para el período 2014-2015, que el promedio de arsénico total, en las fuentes consideradas como no termales, se cuantificó en 230 µg/L, concentración que excede con creces el límite máximo permisible establecido para agua segura (10 µg/L). Por su parte, Esteller *et al.* (2019) reportan concentraciones que oscilan entre los 360 y 210 µg/L de *As* total para las mismas fuentes. En ese sentido, estos autores ya definían al metaloide como un factor influyente en la conformación fisicoquímica de estas fuentes, cuyo origen podría estar relacionado con “un flujo regional que incorpora grandes cantidades de sales y la mezcla con fluidos geotermales bajo alta temperatura y presión cerca de una fuente de calor”. Estas cuantificaciones situarían, en el mediano y largo plazos, en situación de riesgo sanitario a un amplio grupo poblacional en los municipios de interés, por lo que un abordaje multidisciplinario podría ser una herramienta adecuada para la correcta gestión del recurso.

Aunque los trabajos previamente mencionados aportan aspectos importantes para el estudio del sistema acuífero carbonatado, y ponen en evidencia la presencia de arsénico en la composición fisicoquímica del agua de la zona de estudio, solamente representan una parte de las posibilidades de análisis que pudieran derivarse para el mismo hacia la gestión del recurso. En consecuencia, un aporte desde esta investigación, para la comprensión del medio acuífero, estuvo centrado en el desarrollo de metodologías que profundizaron tres aspectos fundamentales no abordados previamente: (i) analizar el posible origen iónico mayoritario determinado en las fuentes, (ii) la identificación e individualización de los factores involucrados en la composición fisicoquímica del agua y (iii) la definición de la

distribución y evolución espacio-temporal de dichos factores. De esta forma, estos análisis, en su conjunto, podrían brindar una herramienta importante en la gestión integral del recurso para la toma de decisiones para su aprovechamiento, dando la pauta para considerar que técnicas adicionales, que permitan consolidar y unificar dicho proceso de evaluación, pueden ser incorporadas.

1.3. Enfoques de remoción de arsénico disuelto en agua de consumo humano

La presencia de sustancias nocivas en el agua es un tema de interés debido a las implicaciones que, en el corto, mediano y largo plazos, pueden generarse a la salud de grandes grupos poblacionales en una región específica. En este contexto, alternativas como el uso de fuentes superficiales y subterráneas de menor concentración en arsénico, así como la investigación de procesos de depuración, han sido las dos vías principales utilizadas para proveer con agua segura a la población (Organización Mundial de la Salud, 2006b).

En la literatura, en cuanto al tema de depuración, diversas alternativas han sido desarrolladas, entre las que pueden destacarse procesos de oxidación, coagulación-floculación, adsorción, intercambio de iones y procesos de membrana (Mondal *et al.*, 2013). La selección de una determinada técnica de depuración estará sujeta a factores económicos, sociales y operacionales implícitos a ellas (Choong *et al.*, 2007), considerando que, a la base de su implementación, cada una presenta ventajas y desventajas operativas. Buerck (2018) destaca los factores de costos elevados de implementación/operación y la necesidad de capacitación extensiva, como las principales limitantes de implementación de las tecnologías de los procesos de coagulación/floculación y los procesos de membranas. De esta forma, la comprensión de los factores involucrados en los sistemas de tratamientos permitirá la propuesta de alternativas, con un sustento adecuado, para su implementación final en un proceso de depuración a una escala funcional. Mondal *et al.* (2013) hacen una revisión de las principales consideraciones involucradas en la implementación de diversas técnicas de remoción de arsénico desde la fase acuosa (Tabla 1-3).

Tabla 1-3. Principales ventajas y desventajas de la implementación de los procesos de depuración basados en oxidación, coagulación-floculación, adsorción, intercambio iónico y membranas para la remoción de arsénico desde la fase acuosa (modificado de Mondal et al., 2013).

Tecnología	Ventajas	Desventajas
Oxidación	<ul style="list-style-type: none"> i. Procesos simples ii. Costo operacional bajo iii. Aplicable a volúmenes grandes de agua 	<ul style="list-style-type: none"> i. Químicos tóxicos y carcinogénicos son producidos por los subproductos. ii. Sustancias interferentes reducen la eficiencia de remoción. iii. Procesos de remoción adicionales son necesarios.
Coagulación-floculación	<ul style="list-style-type: none"> i. Efectivos en un rango amplio de pH ii. Efectivo para el sistema de agua dura. Aplicable a volúmenes grandes de agua. iii. Remoción de $As(V)$ es grande iv. Simple y costo efectivo 	<ul style="list-style-type: none"> i. Una alta dosis de coagulante es requerida. ii. Paso de separación adicional requerido. iii. La recontaminación ambiental de los lodos descartados puede ser una preocupación.
Adsorción	<ul style="list-style-type: none"> i. Comparativamente barato y comercialmente disponible ii. Alta eficiencia de remoción 	<ul style="list-style-type: none"> i. Interferencias desde iones competitivos (PO_4^{3-}, HCO_3^-, SiO_3^{2-}, SO_4^{2-}). Altas concentraciones de ellos incrementan la desorción de arsénico al medio acuoso por la competencia de sitios de unión. ii. Problemas respecto a la regeneración y a los usos múltiples de los adsorbentes. iii. Adsorbentes de arsénico utilizado, a menudo son difíciles de remover y contaminación ambiental posterior podría ser posible.
Intercambio iónico	<ul style="list-style-type: none"> i. La eficiencia de remoción no depende del pH ni de la concentración del influente. ii. Remoción es moderadamente efectiva 	<ul style="list-style-type: none"> i. La remoción de $As(III)$ no es posible y oxidación previa es necesaria. ii. Interferencias desde otros aniones. iii. Sólidos y hierro causan atascos. iv. Produce gran volumen de salmuera tóxica durante la regeneración de resinas.
Membranas	<ul style="list-style-type: none"> i. Buena purificación y no son producidos desechos sólidos tóxicos ii. Alta eficiencia de remoción para $As(V)$ del agua junto con otros contaminantes 	<ul style="list-style-type: none"> i. Remoción para $As(III)$ es baja. ii. Alta energía eléctrica necesita para ejecutar los modelos. iii. Alto costo de operación. iv. Pasos de pretratamiento son, a menudo, requeridos.

1.3.1. La adsorción dinámica de arsénico como alternativa de tratamiento

Buerck (2018) especifica que el proceso de adsorción “involucra la separación de una sustancia desde una fase acompañado por la acumulación/concentración de dicha sustancia sobre la superficie de otra”. Actualmente, este proceso ha recibido especial atención desde diversos autores debido, sobre todo, a sus características de bajo costo, facilidad de operación, el uso de materiales alternativos y eficiencia de remoción (Baskan y Pala, 2010). Una diversidad grande de materiales ha sido evaluada para la remoción de múltiples contaminantes (Ahn *et al.*, 2003; Campos y Buchler, 2007; Al-Anber y Al-Anber, 2008). Por otra parte, la remoción de contaminantes, realizada en pruebas estáticas por lotes desarrollada por diversidad de autores (Fufa *et al.*, 2014; Shahmohammadi-Kalalagh y Babazadeh, 2014), provee una relativa facilidad y flexibilidad para el estudio de materiales sorbentes, pero carece de utilidad para la generación de información pertinente para el diseño de un sistema de tratamiento a nivel funcional.

La necesidad de generación de información adecuada a partir de las pruebas de adsorción ha llevado a la investigación de los materiales bajo condiciones dinámicas (Lodeiro *et al.*, 2006; Roy *et al.*, 2013, Valencia-Ríos y Castellar-Ortega, 2013; Baskan y Pala, 2014). Sin embargo, muchas de estas investigaciones se centran en el uso de soluciones sintéticas monoiónicas. Diferentes estudios han determinado que este enfoque monoiónico no es el más adecuado, pues ha sido confirmada la disminución de la eficiencia de remoción a partir de la competencia iónica establecida en un sistema acuoso de iones múltiples presentes en solución acuosa (Fufa *et al.*, 2014; Asere *et al.*, 2017).

La investigación de materiales sorbentes aplicables en condiciones de competencia multiiónica ha sido llevada a cabo en los últimos años. Baskan y Pala (2011) integran el uso de agua natural (multiiónica) para la remoción dinámica de arsénico, pero dejan de lado el análisis matemático de la cinética de adsorción del contaminante, aspecto importante en términos de comprensión del proceso de remoción. La modelación matemática de la

cinética de adsorción ha sido considerada por algunos autores (Chiavola *et al.*, 2012; Yunnen *et al.*, 2017). Sin embargo, estas aplicaciones han sido limitadas al uso unilateral de la regresión lineal tanto para la modelación del proceso de adsorción, como para la estimación paramétrica de los modelos matemáticos utilizados.

Consecuencia de lo anterior, un enfoque más preciso de la capacidad depurativa de un material sorbente estaría fundamentado en estudios preliminares de adsorción en los que la competencia iónica emule, lo más cercano posible, la composición iónica de un sistema acuífero natural específico, para el que se busque generar una alternativa de depuración. Tomando en consideración los aspectos discutidos, el desarrollo metodológico llevado a cabo en esta investigación trató de abordar los siguientes aspectos: (i) el uso de agua sintética multiiónica que emule las condiciones iónicas mayoritarias naturales de un acuífero kárstico, (ii) el uso de un material sorbente de bajo costo y abundancia, (iii) la realización de pruebas dinámicas de adsorción de As , ejecutadas en columnas de lecho fijo y (iv) la modelación matemática de dicho proceso, para la provisión de parámetros de importancia con fines de diseño, a través del uso comparativo de la regresión lineal y no lineal como metodologías de abordaje.

1.4. Principales limitaciones de la técnica de adsorción

En esta sección se puntualizarán las principales limitaciones derivadas o implicadas en el uso de procesos de adsorción, para la remoción de contaminantes desde la fase acuosa, que han podido ser determinados en diversas investigaciones. Esto, considerando que este mecanismo se propone, en esta tesis, como alternativa para la remoción de arsénico presente en solución acuosa.

1.4.1. Eficiencia depurativa varía como función de las características fisicoquímicas del agua a tratar

La caracterización fisicoquímica del agua a tratar se consolida, muy probablemente, como la principal limitante al establecer un proceso de remoción de contaminantes a partir del uso

de procesos de adsorción. Por ello, uno de los principales factores involucrados, y que ha sido evaluado por diferentes autores, está relacionado con la concentración de arsénico disuelto en la fase acuosa. Numerosas investigaciones han determinado un efecto importante en el comportamiento de la curva de ruptura de $As(V)$, en sistemas monoiónicos, en función del aumento o disminución de dicha concentración. En este sentido, una mayor concentración del elemento en solución acuosa produjo una reducción significativa de los tiempos de ruptura y saturación del material sorbente evaluado en diversas investigaciones (Roy *et al.*, 2013; Yunnen *et al.*, 2017). Este análisis es de vital importancia, puesto que dicha concentración dependerá de las condiciones particulares de una zona específica y, por lo tanto, deberá de ser tomada en consideración para la decisión operativa del sistema de tratamiento.

Si a este escenario se suma la variable de diversidad iónica (considerando un escenario multiiónico), la susceptibilidad de un material sorbente para remover el soluto de interés se vuelve aún más compleja. En este sentido, Mondal *et al.* (2013) definen que aniones comúnmente encontrados en solución acuosa pueden generar competencia por sitios de adsorción y reducir, de esa manera, la remoción de un contaminante de interés. De esta manera, ellos enumeran que los fosfatos, bicarbonatos, silicatos y sulfatos se posicionan como los principales iones que establecen competencia iónica en un sistema de tratamiento, por lo que deberían de considerarse en la evaluación de un material sorbente específico. Este escenario es particularmente importante en el agua proveniente de un acuífero de naturaleza kárstica, en el que altas concentraciones de bicarbonatos pueden ser cuantificadas y podrían generar implicaciones en la calidad del recurso. En este sentido, altas concentraciones de este anión han sido vinculadas, en investigaciones previas, como agente de competencia por sitios de adsorción en la matriz porosa de los acuíferos (Zhang *et al.*, 2014; Hui y Liankai, 2014). De esta forma, este ion podría estar relacionado con la liberación de arsénico en el medio acuoso mediante el mecanismo de desplazamiento competitivo de iones (DeVore *et al.*, 2019), motivo por el cual su consideración, para estos acuíferos, cobra vital importancia.

La influencia del pH sobre la capacidad de adsorción de un material ha sido evaluada por diversidad de investigaciones. Siljeg *et al.* (2012) y Roy *et al.* (2013) determinaron la existencia de una relación entre el pH y la capacidad máxima de adsorción del material utilizado en sus investigaciones. La comprensión, en este sentido, de las características fisicoquímicas del agua a tratar involucraría, muy posiblemente, la necesidad de ajustar el pH a un nivel adecuado para lograr la tasa de remoción requerida, implicando con ello un costo adicional en el manejo del sistema de tratamiento.

1.4.2. Riesgo ambiental a partir de residuos derivados del proceso de depuración

La utilización de un material sorbente con un tiempo determinado de vida útil, cuya disposición final no sea realizada correctamente, debe de considerarse al momento de la selección de un proceso de adsorción como alternativa de tratamiento. Esto derivado del hecho de que este manejo residual inadecuado puede representar un riesgo ambiental y sanitario, de interés público, en un momento posterior del sistema de depuración implementado. Considerando que el proceso de adsorción está siendo ampliamente utilizado para la mejora de las condiciones fisicoquímicas del agua destinada a consumo humano, puede inferirse que cantidades significativas de estos residuos sólidos están siendo dispuestas, muy probablemente, de forma inadecuada al ambiente. Adicionalmente, a estos sólidos podrían sumarse residuos líquidos procedentes del descarte de soluciones de regeneración, utilizadas en el tratamiento de materiales sorbentes con fines de reutilización de los mismos (Baskan y Pala, 2014).

Leist *et al.* (2000) sugieren, como consecuencia de lo anterior, que la técnica de solidificación/estabilización se constituye en una de las metodologías más viables en el manejo de estos sólidos. Para ello, una etapa previa fundamental para la consolidación de esta técnica está basada en la realización de pruebas de lixiviación del contaminante adsorbido. Ahn *et al.* (2003), Bang *et al.* (2011) y Siljeg *et al.* (2012) han profundizado en la realización de pruebas de lixiviación de arsénico desde los materiales sorbentes

utilizados y se consolidan, por tanto, como aproximaciones adecuadas para dar solución a dicha problemática. Esto indicaría que queda aún mucho por realizar en el tema, no sólo de remoción de contaminantes para la provisión de agua segura en sí mismo, sino para la generación de estrategias sostenibles de preservación medioambiental a partir de su implementación.

1.5. Objetivos de la tesis

Objetivo general

El objetivo principal de esta investigación consistió en diseñar, acondicionar e implementar, bajo un enfoque sistemático, un conjunto combinado de etapas orientadas a la generación de una alternativa para la depuración de arsénico presente en agua con alto contenido de bicarbonatos y sulfatos, cuyo fundamento básico de depuración esté basado en procesos de adsorción realizados en presencia de soluciones multiiónicas. Como lo especifica el objetivo general, la investigación fue desarrollada bajo un enfoque sistemático, es decir, secuencial, que fue puesto en marcha en función de objetivos específicos, a los cuales se les brinda respuesta en los Capítulos 2 al 4.

La forma en que estos objetivos particulares participaron en la consolidación del objetivo general radica, en esencia, en dicha secuencia metodológica desarrollada. En este sentido, la investigación inició con la profundización del estudio de los principales mecanismos que determinan las características fisicoquímicas del agua. Una vez esta etapa fue completada, se tuvieron las condiciones para la realización de la fase relacionada al diseño, montaje y ejecución de pruebas de adsorción de arsénico presente en soluciones sintéticas multiiónicas. Con base en esta secuencia general desarrollada, los siguientes objetivos específicos se establecieron, como fundamentales, para el cumplimiento del objetivo general antes planteado.

Objetivos específicos

1. Definir los principales procesos hidrogeoquímicos involucrados en la definición espacio-temporal de las características fisicoquímicas del agua en los municipios de Ixtapan de la Sal y Tonalico.
2. Establecer los posibles mecanismos involucrados en la presencia/desorción de arsénico en el sistema acuífero de la zona de estudio.
3. Demostrar que el proceso de modificación química ácida, realizado en la superficie de la zeolita tipo clinoptilolita, induce cambios que promueven el incremento de los procesos de adsorción de $As(V)$ presente en una solución sintética multiiónica.
4. Validar, a nivel de laboratorio, la viabilidad del uso de la zeolita tipo clinoptilolita, químicamente modificada, como material sorbente para empaque de columnas de lecho fijo para la remoción de arsénico presente en soluciones sintéticas multiiónicas con alto contenido de sulfatos y bicarbonatos.
5. Establecer las bases matemáticas que rigen el comportamiento de la cinética de adsorción de $As(V)$ sobre la superficie del material utilizado como material sorbente.
6. Generar los principios básicos sobre los que se fundamente, a futuro, la definición y establecimiento de una alternativa tecnológica para la mejora de las condiciones sanitarias de vida de la población de los municipios de Ixtapan de la Sal y Tonalico, a través de la remoción eficiente del arsénico presente en el agua para consumo humano.

1.6. Organización de la tesis y contribuciones

Esta tesis está organizada en forma de “artículos”, estructurados como manuscritos. Dicho formato facilita el sometimiento de los mismos a revistas arbitradas, para su revisión por pares, con fines de su respectiva publicación. Este formato tiene como objetivo la búsqueda de una pronta publicación de los resultados de investigación, reduciendo, de esta manera, los tiempos entre su ejecución metodológica y la difusión de sus principales hallazgos. En función de ello, el contenido y los principales aportes de los Capítulos 2 al 4 están ordenados en una forma secuencial. Estos capítulos se relacionan con uno o más de los objetivos específicos planteados de la siguiente manera:

a) Objetivos específicos 1 y 2.

Capítulo 2: Artículo 1 (Burgos *et al.*, 2021-artículo publicado):

Caracterización espacio-temporal de la distribución del arsénico en un acuífero kárstico en el sur del Estado de México. Resumen de abordaje: Muestra los resultados del estudio de hidrogeoquímica realizado en cuatro tipos de fuentes ubicadas en los municipios de Ixtapan de la Sal y Tonalico: termales, no termales, pozos y superficiales. El análisis posterior, de las determinaciones fisicoquímicas de las fuentes, se aborda desde una perspectiva multienfoque, la cual se considera la forma más apropiada de estudio de estos sistemas acuíferos complejos (Minvielle *et al.*, 2015).

En tal sentido, se introdujeron tres técnicas que no habían sido implementadas previamente en la zona de estudio, a saber: (i) el análisis de componentes principales, (ii) geoestadística para el mapeo de la calidad del agua y (iii) la combinación de la herramienta del diagrama de Piper y el contenido de $EpCO_2$ de las fuentes. Así, la investigación aportó en la generación de información que investigaciones previas no abordaban, entre las que cabe destacar: la identificación de los principales procesos que determinan la conformación de las características fisicoquímicas del agua y su distribución espacio-temporal en la zona de

estudio. Adicionalmente, se logró la confirmación (numeral iii), por una vía diferente a la ya reportada por otros autores (Esteller *et al.*, 2019), de los procesos de mezcla entre las aguas termales y las no termales en la zona de estudio, confirmando con ello su participación en la definición de las características fisicoquímicas del agua.

Burgos, H., Garfias, J., Martel, R., Salas-García, J., 2021, Caracterización espacio-temporal de la distribución del arsénico en un acuífero kárstico en el sur del Estado de México: Boletín de la Sociedad Geológica Mexicana, 73(1), 1-31. DOI: [10.18268/BSGM2021v73n1a160820](https://doi.org/10.18268/BSGM2021v73n1a160820).

Artículo aceptado el 14 de agosto de 2020 (Anexo a).

b) Objetivos específicos 3, 4, 5 y 6.

Capítulo 3: Artículo 2 (Burgos *et al.*, 2022-aceptado para publicación):

Remoción de arsénico (V) utilizando zeolita natural: pruebas de columna de lecho fijo.

Resumen de abordaje: Este capítulo muestra la evaluación de una zeolita natural, tipo clinoptilolita, como un agente sorbente potencial, de bajo costo, para la remoción de arsénico (V) presente en soluciones acuosas multiiónicas. Incluye una descripción de las propiedades sorbentes del material mineral utilizado en las pruebas dinámicas ejecutadas, tanto en su forma natural como en la modificada por tratamiento químico ácido de su superficie. Se detallan las propiedades de química elemental, microscópicas y mineralógicas del material y se realiza, adicionalmente, un primer acercamiento hacia la modelación de la cinética de adsorción, a partir de la comparación de la regresión lineal y no lineal de los datos experimentales de remoción.

En este contexto, las principales contribuciones de este capítulo se centran en: (i) evaluar la modificación química basada en ácido sulfúrico realizada sobre la superficie de la zeolita

en pruebas dinámicas de columna de lecho fijo, tomando en consideración que dicho proceso (acidificación) había sido evaluado únicamente en sistemas estáticos por lotes, (ii) la formulación y uso de una solución sintética multiiónica que emula agua de naturaleza kárstica encontrada en el municipio de Ixtapan de la Sal y (iii) la caracterización mineralógica del material como zeolita de tipo clinoptilolita. Estas contribuciones fueron fundamentales para superar las metodologías desarrolladas en investigaciones similares ejecutadas bajo escenarios monoiónicos en sistemas estáticos por lotes (Al-Anber y Al-Anber, 2008) y, dinámicos, de columna de lecho fijo (Valencia-Ríos y Castellar-Ortega, 2013). De esta forma, se situó el material sorbente bajo un nivel adecuado de competencia iónica en un sistema dinámico, bajo condiciones de un escenario bastante cercano a la realidad encontrada en el sistema acuífero mencionado.

Burgos, H., Garfias, J., Martel, R., Salas-García, J., 2022, Remoción de arsénico (V) utilizando zeolita natural: pruebas de columna de lecho fijo: *Tecnología y Ciencias del Agua*, 13(3), artículo en prensa.

Aceptado para publicación el 10 de mayo de 2021 (Anexo b).

c) Objetivo específico 5.

Capítulo 4: Artículo 3 (Burgos *et al.*, 2022-en revisión):

Influencia del análisis de regresión lineal y no lineal en la estimación paramétrica de los modelos de adsorción en un sistema dinámico. Resumen de abordaje: Este capítulo aborda la comparación de la estimación paramétrica de los modelos matemáticos, a partir del uso de la regresión lineal y no lineal de los datos experimentales de adsorción. Adicionalmente, introduce una visión del efecto que diversos índices de ajuste tienen sobre la capacidad de estimación paramétrica a partir de la regresión no lineal realizada. Desarrolla, de forma complementaria, la discusión del abordaje de una metodología de selección de los parámetros óptimos de adsorción del modelo a partir de dicha regresión.

En este sentido, la evaluación de la precisión de estos índices de ajuste, en un análisis que defina una metodología de selección de modelo e índice de ajuste más adecuados, había sido contemplada, casi exclusivamente, en sistemas estáticos de pruebas por lotes (Vasanth-Kumar, 2006; Vasanth-Kumar *et al.*, 2008; Shahmohammadi-Kalalagh y Babazadeh, 2014). De esta forma, la investigación generó, para el sistema dinámico ejecutado, una metodología adecuada para dicha selección, con fines de optimización, extrapolable para pruebas y sistemas similares; optimización importante en términos de lograr la mejor estimación paramétrica, enfocada hacia el escalamiento de un sistema de tratamiento hacia una dimensión funcional.

Enviado a la Revista Tecnología y Ciencias del Agua el 14 de abril de 2021. (Anexo c).

Capítulo 5: Conclusiones y recomendaciones

Como su nombre lo indica, reúne los principales aspectos que pueden destacarse de la realización de la tesis. En ese sentido, incluye los resultados más importantes de los Capítulos 2 al 4, destacándolos en función de las diferentes metodologías implementadas. Detalla, de manera consecuente, recomendaciones para futuras investigaciones a partir de las observaciones obtenidas, puesto que, a la base de los alcances logrados, existen aún muchas más aristas que podrían abordarse en términos de garantizar la provisión de agua segura para consumo humano.

Capítulo 2

Caracterización espacio-temporal de la distribución del arsénico en un acuífero kárstico en el sur del Estado de México

Resumen

Diversidad de factores antropogénicos, geológicos y climáticos están relacionados con la conformación de las propiedades fisicoquímicas del agua subterránea en una zona específica, los cuales deben de ser estudiados utilizando los enfoques adecuados. Para lograrlo, el objetivo principal de esta investigación estuvo dirigido a evaluar la situación actual del recurso, enfatizando en la individualización de los principales factores que determinan su evolución espacio temporal en los municipios de Ixtapan de la Sal y Totonaco. El enfoque metodológico utilizado consistió en la combinación de técnicas de análisis hidroquímico, estadístico multivariado y geoestadístico, aplicadas a los parámetros fisicoquímicos medidos en fuentes termales, no termales, superficiales y pozos. Para 2015 y 2019, los resultados muestran que dos tipos de agua predominan: $Ca^{2+}-HCO_3^-$ y Na^+-Cl^- . Un tercer grupo, $Ca^{2+}-Mg^{2+}-Cl^-$, evidencia procesos de mezcla entre aguas termales y no

termales. Adicionalmente, la disolución de halita, minerales carbonatados (dolomita y calcita) y de sulfato de magnesio es predominante en la conformación iónica mayoritaria. El Análisis de componentes principales confirma dos procesos de importancia: (1) salinidad y (2) alcalinidad, relacionados a factores geogénicos y antropogénicos. La modelación geoestadística, realizada por el *kriging* ordinario, muestra que la calidad del agua decrece en dirección sur-oeste hacia el nor-este, involucrando al arsénico como principal limitante de calidad. Puede concluirse que un abordaje combinado, que incluya análisis hidroquímico y técnicas estadísticas, ofrece una alternativa viable para el estudio de la evolución fisicoquímica del agua subterránea, cuya implementación puede ser extrapolable a acuíferos de similar naturaleza.

2.1. Introducción

La calidad del agua utilizada para consumo humano ha recibido especial atención a lo largo de los años por los posibles riesgos a la salud asociados a la presencia de factores bióticos y abióticos, entre los que destaca el arsénico como factor limitante por sus características de toxicidad. Su presencia en el agua de consumo puede deberse a factores antropogénicos, relacionados con las actividades vinculadas al aprovechamiento de los recursos que la naturaleza provee, así como a factores geogénicos, a partir de los materiales que conforman el acuífero y que introducen en él concentraciones variables del metaloide. Bajo esta perspectiva, en diversas partes del mundo el estudio de la influencia que estos factores tienen sobre la calidad del agua ha sido tema de estudio, puesto que muchas regiones presentan condiciones inherentes que permiten la contaminación por arsénico y otros elementos, ya sea por la acción individual o conjunta de los medios antes mencionados.

En tal sentido, el manejo sustentable de los recursos hídricos implica la profundización en el conocimiento de los mecanismos que determinan la composición fisicoquímica del recurso, así como de los procesos que intervienen en su evolución espacio temporal. Sin embargo, Jeong (2001) afirma que, a partir de la información de composición química del agua, no es fácil distinguir entre los aportes geogénicos y aquellos de naturaleza

antropogénica. Por ello, diversos métodos han sido propuestos para la evaluación de la calidad del agua, así como de los factores y mecanismos que en ella intervienen. De esta forma, investigaciones orientadas hacia la determinación del origen de los constituyentes del agua han sido desarrolladas. Ortega-Guerrero (2009) incluye metodologías de análisis de isótopos estables y radioactivos, así como análisis geoquímico y su modelación, como una aproximación a los mecanismos responsables de la presencia de arsénico y flúor en la Cuenca de la Independencia, Estado de Guanajuato. Investigaciones adicionales intentan superar la limitante antes identificada introduciendo técnicas de análisis estadístico multivariado para identificar el origen de los constituyentes del agua en la región de Andhra Pradesh, India (Subba-Rao *et al.*, 2007). Estas experiencias muestran que, a pesar de responder a un contexto y problemática específicos, existe una dispersión de las metodologías relacionadas a evaluar la evolución de la información hidrogeoquímica de una zona.

Muestras de esta dispersión pueden ser encontradas, de igual forma, en la literatura relacionada a la zona de estudio. Considérese, por ejemplo, que existen aún limitantes en la metodología de abordaje realizada, a pesar de los esfuerzos de investigación realizados por Esteller *et al.* (2019) y Martínez-Florentino (2015), quienes se enfocan hacia el estudio de los procesos de mezcla entre aguas termales y no termales, así como al establecimiento de los patrones hidroquímicos de los diferentes tipos de agua en los municipios de Ixtapan de la Sal y Tonatico. En este sentido, ninguno de ellos incorpora técnicas adicionales que retomen dos aspectos fundamentales: (1) el posible origen iónico mayoritario y (2) la identificación e individualización de los factores involucrados en la composición fisicoquímica del agua y su distribución y evolución espacio-temporal. Estos análisis, en conjunto, podrían brindar una herramienta importante en la gestión integral del recurso, enfocada hacia la toma de decisiones para su aprovechamiento, dando la pauta para considerar que técnicas adicionales que permitan consolidar y unificar dicho proceso de evaluación pueden ser incorporadas.

Bajo esta condición y el contexto antes mencionados, así como para superar las limitantes metodológicas de abordaje de caracterización hidroquímica ya identificadas, el principal objetivo de esta investigación fue evaluar los factores que controlan la evolución geoquímica del agua en la región Ixtapan de la Sal-Tonatico, Estado de México. Para tal fin, el enfoque de la investigación incluyó el uso combinado de herramientas de análisis hidroquímico y estadísticas orientadas hacia el cumplimiento de las siguientes metas: (i) proveer información para establecer una comparación evolutiva temporal de la calidad del recurso, (ii) identificar los principales mecanismos de enriquecimiento iónico y de composición fisicoquímica y (iii) definir la distribución espacio-temporal de estos mecanismos en la zona de estudio. Los resultados muestran la utilidad del enfoque empleado, no solamente para establecer los principales mecanismos involucrados en la composición fisicoquímica del agua, sino también para consolidarse en una herramienta combinada que posibilita la predicción de la situación evolutiva de la calidad del recurso en áreas para las cuales no se cuenta con un monitoreo, y cuya experiencia podría ser extrapolable a acuíferos de similar naturaleza a la aquí abordada.

2.2. Trabajos previos

El funcionamiento y los procesos hidrogeoquímicos que tienen lugar en un acuífero han sido tema de estudio en las últimas décadas, siendo evaluados desde diversas metodologías que vuelven disperso, en muchas ocasiones, el abordaje de la evolución fisicoquímica del agua. En este sentido, Srinivas *et al.* (2017) desarrollaron un método para determinar la idoneidad del agua para uso agrícola y consumo humano en Tamil Nadu, India, considerando la comparación de los resultados analíticos con estándares nacionales e internacionales. Realizaron, adicionalmente, el trazado de diagramas bidimensionales, con el objetivo de determinar la adecuación del agua para riego y los mecanismos involucrados en su composición química. Estos autores aplicaron técnicas útiles para la determinación de la calidad, sin el involucramiento de la variable de evolución temporal ni la participación de la relación existente entre los elementos químicos analizados.

Minvielle *et al.* (2015) abordan la evolución espacio-temporal de las características fisicoquímicas en un sistema kárstico en el condado de Vaucluse al sureste de Francia. Ellos proponen un enfoque, principalmente, estadístico en el abordaje de dicha evolución. En ese sentido, incorporan las técnicas de Análisis de componentes principales y de la distribución de frecuencias (CFD), así como los métodos de la presión parcial del dióxido de carbono y el índice de saturación con respecto a la calcita, como una forma de medir la variación espacial de la calidad del agua. El objetivo de esta investigación fue evaluar el grado de desarrollo de la red de karstificación para identificar su vulnerabilidad a una posible contaminación. Sus resultados muestran que, a partir de la metodología empleada, pueden identificarse tanto los diferentes tipos de agua como las condiciones de flujo en un sistema, pudiendo estimarse así el desarrollo de la red kárstica, consolidándose en un aporte para la evaluación de la vulnerabilidad de los mismos.

En un estudio adicional realizado en el sur de España, Sánchez *et al.* (2015) retoman la aplicabilidad del análisis de distribución de frecuencias (CFD) en estudios de hidroquímica. El objetivo de esta investigación estuvo dirigido hacia la individualización de las condiciones hidrológicas y meteorológicas que influyen en el flujo de los manantiales. Se identifica en este enfoque metodológico, respecto del aplicado por Srinivas *et al.* (2017), la limitante del requerimiento de un número alto de muestreos, lo que constituye un factor importante que restringe su aplicación.

Un trabajo particularmente interesante, en términos de aporte al estudio de hidroquímica, es el llevado a cabo por Valdes *et al.* (2007), quienes realizaron un multienfoque para el abordaje de un acuífero kárstico en la región de Haute-Normandía (Francia), basado, principalmente, en técnicas estadísticas como aproximación a la caracterización hidrogeoquímica del acuífero. Dicha investigación tuvo como propósito interpretar la distribución espacial de los resultados de geoquímica para determinar los factores que la controlan y entender el rol del flujo y estructura del acuífero en la composición geoquímica. Con el enfoque utilizado, concluyen, pueden demostrar que el uso de las correlaciones

espaciales y cruzadas permite el análisis de la distribución de las características geoquímicas en dicha zona de estudio.

Bajo la premisa de este último enfoque, puede establecerse que un abordaje multivariable, que integre los aspectos de variación hidroquímica, en el sentido temporal y espacial, se considera como el más apropiado para fines de evaluación del funcionamiento de acuíferos kársticos, esto dadas sus características propias que dificultan su abordaje desde los métodos de investigación tradicionales (Sánchez *et al.*, 2015). Un enfoque común, que integra los elementos antes mencionados, se basa en la combinación del establecimiento de relaciones químicas para establecer el origen iónico del agua asociado a herramientas de análisis estadístico multivariado y de geoestadística, lo que permite definir la evolución, en espacio y tiempo, de los principales factores involucrados en la composición fisicoquímica del agua (Jeong, 2001; Sánchez-Martos *et al.*, 2001; Satyaji-Rao *et al.*, 2010; Ma *et al.*, 2014). En este sentido, la presente investigación sigue la misma tendencia multienfoque, considerando las ventajas que se logran en la caracterización de los procesos que determinan la calidad del agua y que han sido destacados por las investigaciones antes mencionadas.

2.3. Descripción del área de estudio

El área de estudio abarca los municipios de Ixtapan de la Sal y Tonalico (Figura 2-1). Con una extensión territorial de 255 km², equivalente al 0.92% del territorio estatal, se encuentra ubicada en la zona sur del Estado de México y está enclavada en la cuenca del río Balsas, entre los paralelos 18°55'30" y 18°42'0" de latitud norte y entre los meridianos 99°34'30" y 99°46'53" longitud oeste. El clima, de acuerdo a la clasificación climática de Köppen, es templado subhúmedo hacia el norte (Cwbg), en tanto que, hacia el sur, es semicálido subhúmedo con lluvias en verano (A(C)wg) y lluvia invernal inferior al 5%. Su temperatura media anual oscila entre los 15°C y los 20°C, con una máxima de 31°C y una mínima de 6°C. La presencia de aguas termales en la zona produce un doble efecto: en primer lugar, la generación de un polo de desarrollo, expresado en la inversión en infraestructura para el

aprovechamiento de la misma, y, en segundo lugar, y no dependiente del primero, contaminación del agua que podría ser aprovechada para consumo humano, factor, este último, que requiere atención en términos de las implicaciones sanitarias relacionadas, principalmente, a la ocurrencia de arsénico en ellas.

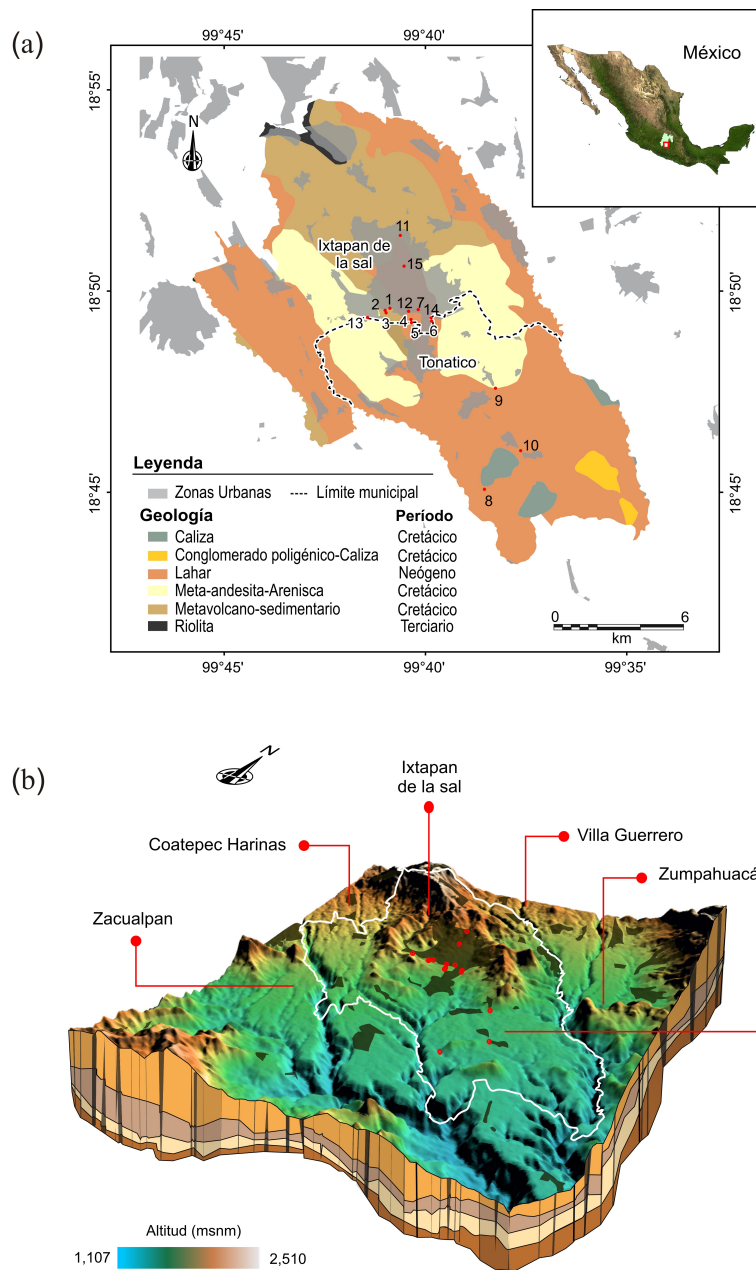


Figura 2-1. Localización general y regional de la zona de estudio en la que se contrasta la ubicación de los puntos de muestro para el año 2019 con: (a) la geología predominante y (b) La división administrativa municipal circundante y su conformación topográfica.

2.3.1. Entorno geológico e hidrogeológico

Los municipios de estudio se enmarcan dentro de la Región Hidrológica Administrativa número IV, conocida como “Balsas”. Desde el punto de vista de conformación fisiográfica, la región se halla dividida por el cinturón volcánico Trans-mexicano, en su porción más septentrional y, en su porción sur, por la Sierra Madre del Sur, que corresponde a la mayor parte del área de estudio. Los rasgos morfológicos de la región están relacionados con esta última, específicamente con aquellos valles y sierras con altitudes medias y bajas (menores a los 2600 msnm). Los procesos geológicos determinados en ella establecen, sobre todo, la situación de los puntos considerados en esta investigación.

Desde el punto de vista geológico, Esteller *et al.* (2019) reconocen tres grupos principales y ofrecen una descripción más detallada de los mismos: (1) Rocas del pre-cretácico, que involucran dos unidades: esquisto Taxco y Roca Verde Taxco Viejo. Estas rocas forman parte de un complejo metamórfico (Pt y TRtv), constituido por una alternancia de metalavas, metatobas, metareniscas y metalutitas. Esta unidad es la más vieja de la zona de estudio y se considera el basamento sobre el cual la secuencia cretácica evolucionó; (2) Rocas del Cretácico: son parte de las formaciones Xochicalco (Kix) y Morelos (Kim). La primera se compone de una serie densa de calizas, finamente laminadas, de color oscuro, que alcanza, en promedio, los 150 m. La segunda, por otra parte, consiste de calizas y dolomitas interestratificadas; y (3) Rocas del cenozoico, en las que se encuentran los siguientes afloramientos: (a) Granodiorita (Ti), su afloramiento principal se halla a 7 km al oriente de la población de Tonatico, (b) Formación Chontalcoatlán (Tpch), que consiste en una secuencia de depósitos clásticos derivados de rocas del Sistema Volcánico Zinacantépetl, (c) Travertino (Qtr), formada por un paquete de rocas evaporíticas carbonatadas que afloran en la zona de estudio y (d) Aluvión, constituida por depósitos recientes derivados del intemperismo y erosión de las unidades más antiguas. Su granulometría es variable, pudiendo conformarse de gravas y arenas, así como de arcillas en otros lugares; en general, son materiales de espesores reducidos. La litología de la zona está caracterizada por la presencia de lahares (período neógeno), meta-andesita-arenisca

(período cretácico) y metavolcano sedimentario (período cretácico), aunque existen otros tipos, pero de menor presencia en la misma (Figura 2-1).

Desde el punto de vista hidrogeológico, la zona de estudio se enmarca en el acuífero de Tenancingo. Este acuífero, en su porción inferior, que corresponde al área de estudio, alberga materiales granulares y rocas con poca y discontinua fractura y alta compacidad, que forman acuíferos de importancia mínima. En esta región Martínez-Florentino (2015) señala la existencia de dos unidades hidrogeológicas de importancia: (1) las secuencias volcánicas del Plio-Cuaternario, formadas por andesitas y basaltos, las cuales constituyen las principales unidades hidrogeológicas con capacidad para almacenar y transmitir importantes volúmenes de agua subterránea y (2) las calizas del cretácico de la Formación Morelos, que funcionan como zonas de transmisión de agua a otros materiales. Un tercer grupo, de menor importancia, estaría determinado por materiales granulares no consolidados de, relativamente, poco espesor, que generan horizontes saturados y acuíferos locales, como en el caso del municipio de Ixtapan de la Sal. Estos materiales impiden o limitan, en buena medida, la explotación del agua a través de pozos, siendo aprovechada ésta en manantiales que presentan variabilidad de caudal en función de, principalmente, las características de precipitación. Situación contraria presenta el municipio de Tonalico, con espesores mayores que permiten la explotación del agua en pozos someros.

Para la zona se distingue un flujo subterráneo preferencial de recarga con dirección Norte-Sur, proveniente, sobre todo, del Nevado de Toluca (Esteller *et al.*, 2019). Regionalmente, dos sistemas de fallas se reconocen en la zona de estudio, la primera, con dirección NE-SO y, la segunda, NO-SE, la cual estaría determinando la circulación del agua en la región (Juan-Pérez, 1994). Tales fallas determinarían, de igual forma, el flujo de aguas termales que emerge en la zona de Ixtapan de la Sal, las cuales explican las condiciones de salinidad en ellas.

2.4. Materiales y métodos

2.4.1. Caracterización hidrogeoquímica

a) Muestreo y métodos analíticos

La caracterización hidrogeoquímica fue determinada, tanto espacial como temporalmente en la zona de estudio, con el análisis de dos conjuntos de datos: enero de 2015 (Martínez-Florentino, 2015) y abril de 2019 (determinados en esta investigación). Cuatro tipos de fuentes fueron considerados: manantiales termales, manantiales no termales, pozos y fuentes superficiales. Dos tipos de muestras fueron considerados: (1) muestras filtradas para aniones mayores, (2) muestras filtradas y acidificadas para cationes y arsénico. Dichas muestras se conservaron en refrigeración a 4°C.

La temperatura, el pH, la conductividad eléctrica (CE) y los sólidos disueltos totales (SDT), fueron determinados en campo con un equipo portátil *Thermo Scientific Orion Star A329*. La dureza total y la alcalinidad, con un equipo *Digital Titrator modelo 16900*, utilizando, como agentes titulantes, solución de EDTA y ácido sulfúrico, respectivamente. Los sulfatos y nitratos, en laboratorio, con metodología de colorimetría utilizando equipo portátil DR 850 y empleando como agente titulante Nitrato de Bario y Cadmio, respectivamente. Los cloruros se determinaron en laboratorio con nitrato de plata como agente de titulación. El arsénico total fue determinado por flama con generador de hidruros utilizando celda de cuarzo, con equipo Perkin Elmer AAnalyst 200, el cual tiene un límite de detección de 0.001 mg/L. El control de calidad utilizado consistió en solución elemental de 100 mg/L, Marca Environmental Express Cat#QCS-27. El contenido de dióxido de carbono (denominado $EpCO_2$), relativo a una muestra de agua pura, fue calculado a partir de la Ecuación 2-1 (Neal *et al.*, 1998):

$$EpCO_2 = (Alk_{\mu Eq/l} + 10^{(6-pH)} - 10^{(6-pH_{endpoint})})10^{(6-pH)} / 6, \quad (2-1)$$

donde: $Alk_{\mu Eq/l}$ corresponde a la alcalinidad expresada en $\mu Eq/l$, pH es el logaritmo de la concentración de iones hidrógeno en el agua y $pH_{endpoint}$, el valor de pH del punto final de la determinación de la concentración de la alcalinidad, el cual usualmente es 4.3, por lo que la expresión $10^{(6-pH_{endpoint})}$, equivale a 31.6 $\mu Eq/l$ (Jeong, 2001).

El error de electroneutralidad, para los iones mayores, fue calculado en las muestras como un indicador de la calidad de los análisis de hidroquímica realizados. Los errores se determinaron dentro del rango de $\pm 10\%$, valor que coincide con el considerado adecuado por otros autores, tomando en cuenta los errores sistemáticos introducidos por las técnicas de titulación utilizadas en la investigación (Pacheco-Ávila *et al.*, 2017).

2.4.2. Análisis estadístico multivariado

El conjunto de determinaciones fisicoquímicas, de los años 2015 y 2019, fue utilizado como base para el análisis de componentes principales (ACP). Fueron incluidas aquellas variables que representan los elementos mayoritarios disueltos, así como algunos parámetros fisicoquímicos de interés correlacionados con los primeros, con lo que se consideró que podría tenerse una visión más amplia de los procesos geoquímicos que tienen lugar en la zona. Las variables seleccionadas para la realización del ACP fueron: temperatura, pH, conductividad eléctrica, sólidos disueltos totales, Ca^{2+} , K^+ , Mg^{2+} , Na^+ , Cl^- , NO_3^- , SO_4^{2-} , HCO_3^- , As y $EpCO_2$.

Previo a la realización del ACP, los resultados analíticos fueron transformados logarítmicamente y, posteriormente, normalizados (z-scores), tanto para mitigar los efectos de las escalas de medida como para asegurar que parámetros altamente variables no dominaran el análisis (McLeod *et al.*, 2017), logrando con ello que cada variable tuviera el mismo peso en el análisis estadístico. Para la normalización se utilizó la Ecuación 2-2.

$$Z_i = \frac{X_i - \mu}{S}, \quad (2-2)$$

donde: Z_i es la puntuación estándar de la muestra i , X_i , el valor de la muestra, μ , la media y S , la desviación estándar.

El programa estadístico *SPSS* fue utilizado para llevar a cabo el ACP (Satyaji-Rao *et al.*, 2010). Se adoptaron dos criterios para determinar el número de componentes principales (CP) a seleccionar: (1) aquellos CP cuyos eigenvalores (valores propios) fueron mayores a la unidad y (2) el trazado y análisis del gráfico de sedimentación (Subyani y Al-Ahmadi, 2010). Asimismo, se utilizaron dos modos de extracción: (1) el modo R, que realiza la clasificación de acuerdo con la interacción entre las variables, y (2) el modo Q, que clasifica las muestras de acuerdo a sus parámetros, es decir, establece las relaciones existentes entre ellas, permitiendo el establecimiento de grupos con similitudes o, en el sentido contrario, disimilitudes fisicoquímicas. Para facilitar la interpretación de los factores seleccionados se recurrió a la rotación ortogonal de los ejes factoriales a través del método Varimax con la normalización Kaiser (Subyani y Al-Ahmadi, 2010). En este sentido, la explicación del fenómeno en estudio sigue un orden descendente, en la medida que, el primer CP, explica el máximo de la varianza de los procesos en el área de estudio, mientras que el segundo factor y los subsecuentes explican el máximo de la varianza común restante, en magnitudes (varianzas) cada vez menores.

2.4.3. Geoestadística para el mapeo de la calidad de agua

a) Análisis estructural de los datos: análisis variográfico

La geoestadística se basa en el análisis de la continuidad espacial y la variación temporal de las variables hidroquímicas, y tiene su fundamento en el cálculo del variograma experimental y teórico (análisis variográfico). Su base matemática se deriva de la Ecuación 2-3.

$$\gamma(h) = \frac{1}{2n} \sum_{i=1}^n [Z(x_i) - Z(x_i + h)]^2, \quad (2-3)$$

donde: n es el número de pares o puntos de muestreo separados por una distancia estándar denominada h , $Z(x_i)$, el valor de la variable z en la localidad x_i , los cuales tienen valores medidos en la variable regionalizada $Z(x)$ y x_i , un punto de muestreo con $i=1 \dots n$ (Webster y Oliver, 2014).

A diferencia del enfoque adoptado por otros autores (Sánchez-Martos *et al.*, 2001), quienes utilizaron el modelo de variograma esférico sin un análisis estadístico previo de adecuación, esta investigación realizó un análisis variográfico, basado en la validación cruzada, para la selección del modelo de ajuste más adecuado para llevar a cabo la interpolación de las variables. Para ello se seleccionaron cinco índices de ajuste: el error máximo (ME), raíz cuadrada media del error (RMSE), coeficiente de determinación (CD), eficiencia del modelo (EF) y el coeficiente de masa residual (CRM). Sus expresiones matemáticas están descritas en literatura relacionada (Homaei *et al.*, 2002). Los valores esperados en un ajuste perfecto son los siguientes: ME=0, RMSE=0, CD=1, EF=1 y CRM=0.

b) Interpolación de las variables: kriging ordinario

Una vez realizado el análisis variográfico, es posible realizar la interpolación de las variables de interés considerando la Ecuación 2-4, en la que se fundamenta la técnica de *kriging* ordinario:

$$\hat{z}(x_0) = \sum_{i=1}^n \lambda_i z(x_i), \quad (2-4)$$

donde: \hat{z} es el valor estimado de un atributo en un punto de interés x_0 , z , el valor observado en el punto muestreado x_i , λ_i , el peso asignado al punto de muestreo y n representa el número de puntos muestreados usados para la estimación (Webster y Oliver, 2014).

El *kriging* ordinario ha sido de los más ampliamente utilizados (Gorai y Kumar, 2013). En tal sentido, Ebrahimi *et al.* (2011) compararon 8 métodos para interpolar la variable sodio en Kohpayeh-Segzi, Irán, para un total de 36 muestras de agua subterránea utilizada para consumo. Sus resultados muestran que, dentro de todas las metodologías de interpolación evaluadas, el *kriging* ordinario ofreció los mejores resultados con el menor valor del índice de ajuste RMSE.

La presente investigación, en contraposición a otros autores (Nas y Berktaş, 2010; Gorai y Kumar, 2013), quienes realizaron la interpolación individual de variables fisicoquímicas específicas de interés, se inclinó hacia la metodología desarrollada por Sánchez-Martos *et al.* (2001) y McLeod *et al.* (2017), quienes optaron por la interpolación de las puntuaciones factoriales en sus zonas de estudio (resultantes de la aplicación del modo Q del ACP). El enfoque metodológico, retomado por estos últimos, posee algunas características que lo hacen particularmente atractivo para los intereses de esta investigación: (1) la superficie de predicción lograda lleva implícito el conjunto de parámetros fisicoquímicos que, en él (el componente principal), están involucrados, llevando a generalizar la influencia inherente que éstos conllevan en el agua de la zona de estudio y (2) se posibilita el análisis en un espacio ortogonal multivariado (las variables son linealmente independientes), el cual es más reducido que al realizar el análisis con las variables originalmente establecidas en la investigación.

Se utilizó el programa *Jeostat* para la realización del análisis variográfico, así como para la realización del *kriging* ordinario de las variables, y el programa *Arcgis 10.4*, para la generación de las superficies de predicción de las variables en función de los resultados obtenidos con el primero. Su principio de funcionamiento, al igual que el proceso de generación de los archivos derivados de su implementación, son descritos en la literatura relacionada (Ali-Mert y Dag, 2017).

2.5. Resultados y discusión

2.5.1. Análisis de la caracterización hidroquímica

Las Figuras 2-2a y b muestran la composición química del agua en función del tipo de fuente muestreada: (1) manantiales termales, (2) manantiales no termales, (3) pozos y (4) fuentes superficiales. En tal sentido, para ambos períodos de muestreo, tres grupos químicos se identifican en las muestras. Para el realizado hacia el año 2019, los sitios de muestreo se distribuyen, en ellos, de la siguiente manera: tipo $Ca^{2+}-HCO_3^-$ (puntos 8, 9, 10, 13 y 14, Tabla 2-1), $Ca^{2+}-Mg^{2+}-Cl^-$ (puntos 1, 2, 4 y 12) y Na^+-Cl^- (puntos 3, 5, 6, 7, 11 y 15). El segundo grupo corresponde a sitios considerados no termales pero que poseen, en concordancia con los resultados obtenidos por Esteller *et al.* (2019), características intermedias entre los pozos (tipo $Ca^{2+}-HCO_3^-$) y las aguas termales (tipo Na^+-Cl^-).

Al revisar el parámetro SDT (Tabla 2-1), para los tres grupos químicos determinados (Figura 2-2b), en promedio, éste se cuantifica, respectivamente, en 303.5 mg/L (tipo $Ca^{2+}-HCO_3^-$), 797.97 mg/L (tipo $Ca^{2+}-Mg^{2+}-Cl^-$) y 3214.68 mg/L (tipo Na^+-Cl^-), clasificando las aguas como dulces (<1000 mg/L en SDT) y salobres (>1000 mg/L en SDT). De entre estos tres tipos, las muestras de aguas termales, todas ubicadas dentro del tipo Na^+-Cl^- , son las que presentan las mayores concentraciones de SDT (Tabla 2-1).

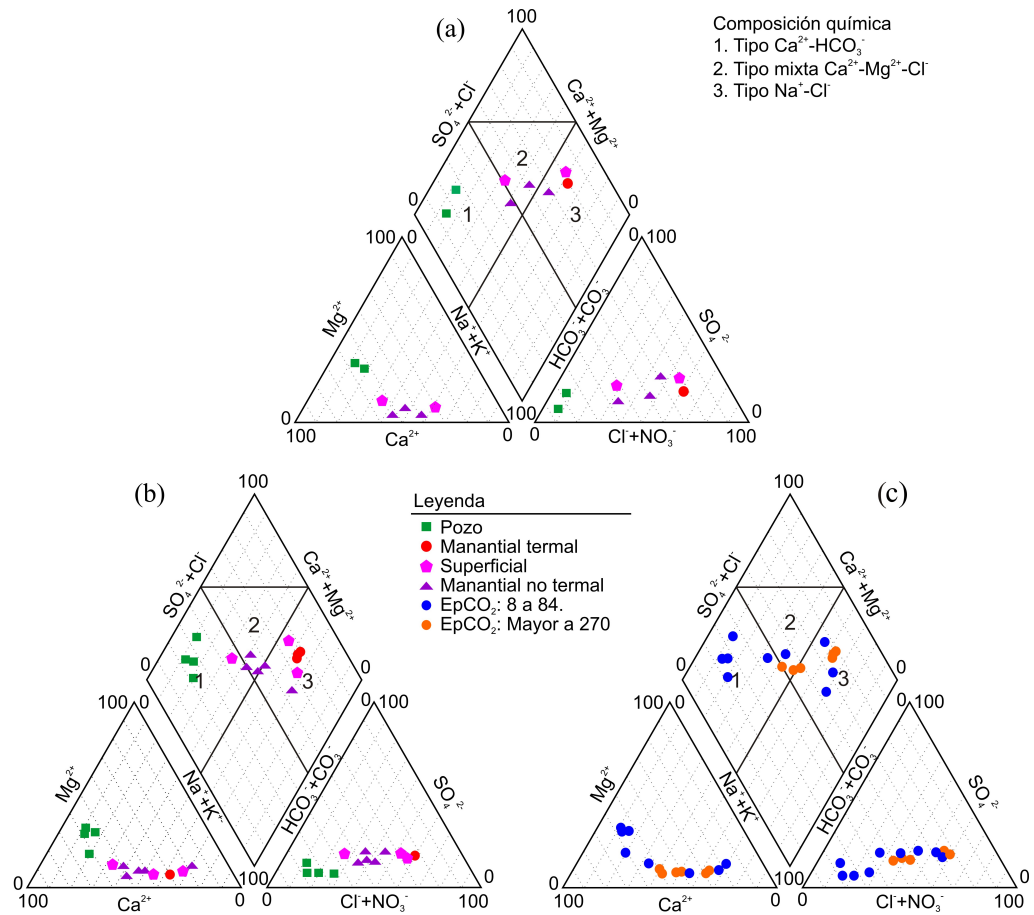


Figura 2-2. Diagrama de Piper mostrando la composición química de las muestras de agua para los dos periodos de muestreo establecidos en la zona de estudio: (a) 2015 y (b) 2019, (c) el diagrama que muestra la relación entre el EpCO_2 y la composición química del agua para el año 2019.

Las concentraciones catiónicas y aniónicas predominantes en la zona están determinadas de la siguiente manera: $Na^+ > Ca^{2+} > K^+ > Mg^{2+}$, de las cuales, los primeros dos elementos representan el 58.32% y 30.94% de los cationes, respectivamente, mientras que en los aniones existe una relación descendente de $HCO_3^- > Cl^- > SO_4^{2-} > NO_3^-$, donde los dos primeros representan el 40.27% y 40.05% de los mismos. En términos generales, las características del agua indican una naturaleza dura: 10 muestras de naturaleza muy dura (>300 mg/L $CaCO_3$) contra 5 de tipo duro (entre 150 a 300 mg/L $CaCO_3$).

Un amplio rango de las concentraciones de sulfatos caracteriza las muestras analizadas en el área de estudio (15.2-956.7 mg/L). Las cuantificaciones de las fuentes con potencialidad de uso para consumo humano (pozos y manantiales no termales) no superan el límite máximo permisible de 250 mg/L de sulfatos (WHO, 2011). Para este parámetro pueden ser clasificados tres rangos en las muestras: menores a 74.5 mg/L, entre 92.2 y 290.5 mg/L y mayores a 872.5 mg/L. Las muestras provenientes de los pozos se clasifican dentro del primer grupo. En el segundo grupo se ubican todos los manantiales no termales y dos fuentes superficiales, mientras que el rango más alto corresponde a las fuentes termales. Las concentraciones de bicarbonatos varían entre 248 y 1543.03 mg/L, mientras que el pH oscila desde 6.1 hasta 7.9. Las aguas con alto contenido de sulfatos se caracterizan por altos contenidos de bicarbonatos y, en términos generales, puede inferirse un origen común de ambos elementos por su alto nivel de correlación ($R^2=0.982$).

Adicionalmente, y considerando que éste es un acuífero carbonatado, la disolución de dolomita y de calcita se consideran procesos importantes. En ese sentido, los sitios de muestreo con contenidos medios y altos de sulfatos presentarían mayores tasas de disolución de calcita tomando en cuenta la relación molar Mg^{2+}/Ca^{2+} , que, en promedio, corresponden a 0.18 y 0.23, respectivamente. Por el lado contrario, un incremento en dicha relación molar (0.51) indicaría, para las aguas con menores niveles de sulfato, una mayor disolución de dolomita, posiblemente causado por un mayor tiempo de residencia y, en consecuencia, una mayor interacción agua-roca (Garfias *et al.*, 2010). Esta disolución de dolomita es un proceso relevante en la zona de estudio, en la que existe una correlación

directa entre el contenido de sulfatos y calcio (Figura 2-3g). En la zona se infieren procesos de dedolomitización, en los que se generan incrementos de calcio, magnesio y contenido de $EpCO_2$ y un descenso en la alcalinidad y el pH. Los resultados obtenidos en esta investigación coinciden con los reportados por Cardenal *et al.* (1994), quienes establecen que este proceso (dedolomitización) es importante en su zona de estudio cuando el yeso o la anhidrita están presentes, situación que ha sido demostrada en los resultados aquí obtenidos (Figura 2-3g). En ese sentido, señalan, la reacción neta que involucra este proceso está definida por la reacción química 5, en la que “el proceso continúa con la disolución simultánea de yeso (o anhidrita) y dolomita, junto con la precipitación de la calcita”.

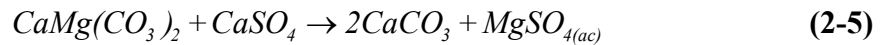


Tabla 2-1. Composición fisicoquímica del agua de la región de estudio para el período de muestreo del año 2019. La ubicación física de cada sitio de muestreo se presenta en la Figura 2-1.

Punto	Sitio	T° (°C)	pH	CE (μS/cm)	SDT (mg/L)	Ca ²⁺ (mg/L)	K ⁺ (mg/L)	Mg ²⁺ (mg/L)	Na ⁺ (mg/L)	Cl ⁻ (mg/L)	NO ₃ ⁻ (mg/L)	SO ₄ ²⁻ (mg/L)	HCO ₃ ⁻ (mg/L)	As (mg/L)	Alk (mg/L CaCO ₃)	Dureza (mg/L CaCO ₃)	EpCO ₂	EN
1	MNT1	23.5	6.6	2008	984.3	159.3	21.1	17.6	215.8	322.5	5	148	556.1	0.3	456	506	380.2	- 5.05
2	MNT2	24.9	6.5	1789.5	877.4	151.8	17.4	15.8	185.1	255	1.3	136.4	519.5	0.27	426	345	426.9	- 3.34
3	S1	22.2	7.5	3330	1633	300.4	39.5	34.8	482.9	659	3.7	266.6	526.5	0.4	433	457	44.4	9.68
4	MNT3	22.7	7.9	1245.2	656.9	130.7	13.4	13.1	112.7	174	8.5	114.3	377.4	0.32	312	169	12.1	- 2.90
5	S2	23.1	7.7	3605	1767	157.7	40.6	37.6	515.2	605	22.8	290.5	554.7	0.35	457	545	29.6	2.73
6	MNT4	23.8	7.2	1831.5	897.5	47.9	23.9	19.6	203.8	258	2	150.5	365	0.32	364	208	67.9	- 9.87
7	MT1	32.6	6.2	9512	4554	494.9	111.3	92.5	1244.9	2020	131.2	956.7	1543.03	0.6	1265	503	2421.5	- 7.76
8	P1	23	7.3	554	272	72	1.4	14	27.7	21.1	19	15.2	268	0.01	326.31	238.3	54.2	3.22
9	P2	23.3	7.5	542.5	300	70.5	1.8	22.8	21	12.7	55	15.7	266.3	0.01	323.86	271.2	33.9	3.38
10	P3	26.2	7.3	480	236	77	1.4	25.9	19.1	13.4	85	22.0	248	0.01	301.96	300.4	50.1	4.32
11	MT2	27.3	6.1	10123.3	4963.3	596	144.5	86.3	1378.3	2200.1	1.4	872.5	1398.7	0.74	1706.22	1849.8	4832.5	- 1.33
12	MNT5	23.8	6.6	1367.7	673.3	155.3	23.3	13	138.3	156.9	35.4	92.2	429.9	0.31	524.23	442.6	408.1	4.99
13	P4	22.6	7.3	575.7	280	77.7	1.9	24	18.8	15.3	17.7	38.3	293.2	0.01	357.06	294.2	63.6	3.04
14	S3	17.5	7.8	879	429.5	101	11.2	15.4	67	78.5	6.9	74.5	295.2	0.03	357.88	316.9	18.8	4.34
15	MT3	35.2	6.2	11160	5473.3	618	138.1	88.9	1418.7	2297.2	1.4	873.1	1495.7	1.7	1824.47	1915.4	4104.9	- 1.96
	Mínimo	17.5	6.1	480	236	47.9	1.4	13	18.8	12.7	1.3	15.2	248	0.01	301.96	169	12.1	
	Máximo	35.2	7.9	11160	5473.3	618	144.5	92.5	1418.7	2297.2	131.2	956.7	1543.03	1.7	1824.47	1915.4	4832.5	-
	Mediana	24.78	7.0	3266.89	1599.8	214	39.4	34.8	403.3	605.9	26.4	271.1	609.1	0.36	629	557.5	863.2	-
	STD	4.3	0.6	3755.45	1825.2	195.4	49.6	29.1	512.8	836.2	37.4	336.4	463.7	0.43	517.83	550.2	1590.2	-
	CV	17.34	8.9	114.95	114.1	91.3	125.9	83.8	127.2	138	141.7	124.1	76.1	120.43	82.33	98.7	184.2	-

MNT Manantial no termal, MT Manantial termal, P Pozo, S superficial, STD Desviación estándar, CV Coeficiente de variación, Alk alcalinidad, EN electroneutralidad.

a) Análisis hidroquímico

Tomando en consideración que uno de los objetivos de esta investigación consistió en establecer el origen para algunos de los elementos químicos predominantes en el agua de la zona de estudio, se razonó necesario realizar la evaluación de las relaciones existentes entre las concentraciones de iones mayoritarios. Es por esto que la utilización de relaciones hidroquímicas que identifiquen procesos de disolución específicos se introdujo a partir de experiencias previas (Ma *et al.*, 2014), logrando con ello una aproximación hacia los principales procesos que controlan la evolución química del agua y que han sido señalados en las etapas anteriores. La Figura 2-3 muestra las relaciones establecidas.

b) Influencia de las sales de cloruro

La gráfica de iones mayoritarios fue utilizada para establecer algunas conclusiones respecto de la composición química del agua en la zona de estudio. Así se espera una relación 1:1 entre los cationes mayoritarios ($Ca^{2+}+Mg^{2+}+Na^{+}+K^{+}$) y el ion cloruro, estimando la disolución de las sales de cloruros (Ma *et al.*, 2014). En la Figura 2-3a puede apreciarse que todos los puntos se dispersan ampliamente de la equilínea, lo que indica que la disolución de sales de cloruro no es la fuente mayor de los cationes totales. Tal desviación podría estar asociada a otros procesos, como la disolución de minerales de silicatos y carbonatados, o ser consecuencia del intercambio iónico.

c) Disolución de minerales de silicato e intercambio iónico

La relación mostrada en la Figura 2-3b permite introducir la posible disolución de silicatos o los procesos de intercambio iónico en la zona de estudio. Si dichos procesos son significativos en la composición química del agua, la relación entre ambos parámetros utilizados ($(Ca^{2+}+Mg^{2+})-(HCO_3^{-}+SO_4^{2-})$ y $(Na^{+}+K^{+})-Cl^{-}$) debería de ser lineal y con una pendiente negativa equivalente a -1 (Jalali, 2005; Kim *et al.*, 2004). En la Figura 2-3b

puede apreciarse que un 66% de las muestras se ubica alrededor de la equilínea mostrada, implicando que, al menos para ellas, los procesos de disolución de silicatos y el intercambio iónico podrían ser significativos en su composición química.

d) Origen del sodio

La relación entre sodio y cloruros ha sido utilizada para identificar los mecanismos de adquisición de salinidad. La Figura 2-3c, que relaciona estos elementos, muestra que el 100% de las muestras se ubica alrededor o sobre la equilínea 1:1, pues un incremento de sodio va asociado a uno de cloruros ($R^2= 0.9937$), por lo que puede inferirse que existe un probable proceso de meteorización de las rocas (Meybeck, 1987). Esta alta correlación podría indicar, adicionalmente, la disolución de halita en el medio, puesto que ésta aporta concentraciones iguales de sodio y cloruros, considerándose así que estos elementos tienen su origen en el mismo proceso.

Es conveniente, en este punto, introducir otro aspecto que vincularía el origen del sodio con la disolución de silicatos antes revisada. La relación molar Na^+/Cl^- está vinculada con la liberación de sodio a partir de la disolución de minerales de silicato. En ese sentido, puede afirmarse que este proceso tiene importancia para el aporte de este elemento en la zona, puesto que un 73% de los sitios presenta una relación superior a uno. Un aporte adicional de sodio estaría relacionado con la disolución de minerales de sulfato de magnesio, esto al considerar la alta correlación existente entre sodio y sulfato ($R^2=0.9799$), lo que podría indicar una fuente común de origen hacia el medio acuífero.

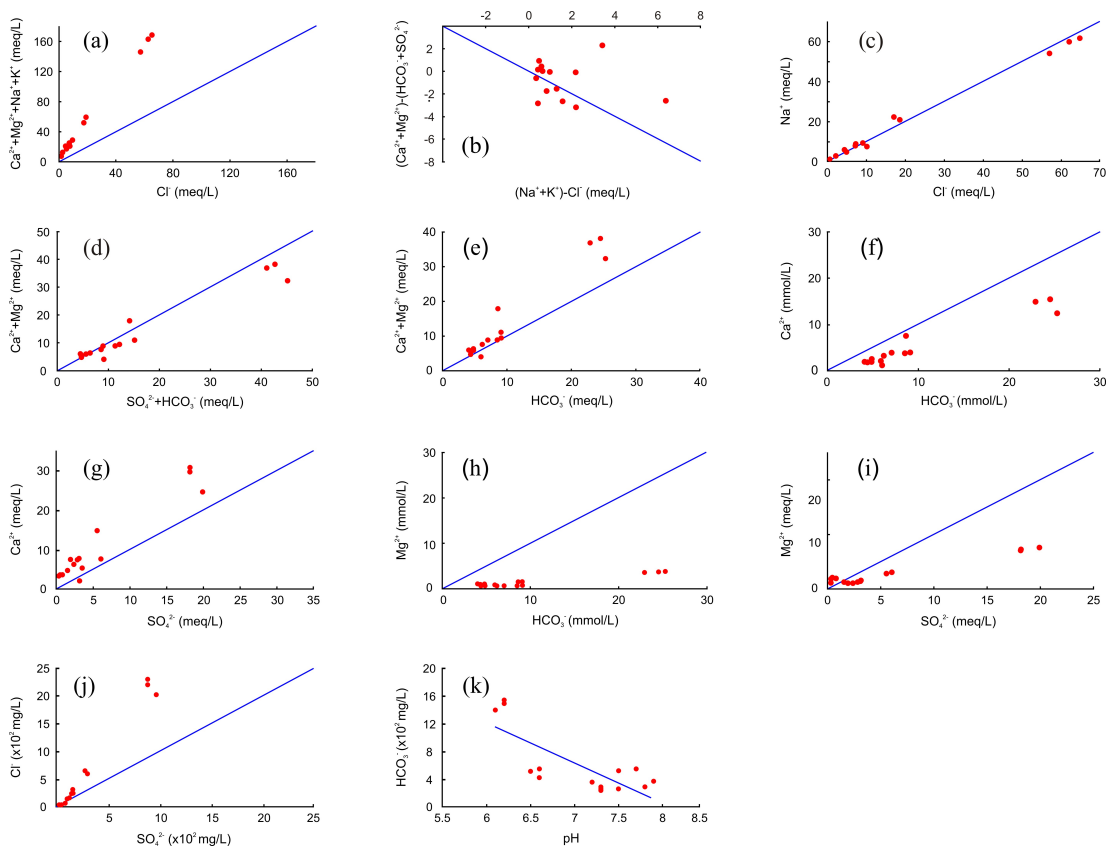


Figura 2-3. Relaciones químicas entre aniones y cationes mayores para el período de muestreo del año 2019. (a) Cationes mayoritarios y cloruros, (b) $(Ca^{2+}+Mg^{2+})-(HCO_3^-+SO_4^{2-})$ y $(Na^++K^+)-Cl^-$, (c) Na^+ y Cl^- , (d) $(Ca^{2+}+Mg^{2+})$ y $(SO_4^{2-}+HCO_3^-)$, (e) $(Ca^{2+}+Mg^{2+})$ y HCO_3^- , (f) Ca^{2+} y HCO_3^- , (g) Ca^{2+} y SO_4^{2-} , (h) Mg^{2+} y HCO_3^- , (i) Mg^{2+} y SO_4^{2-} , (j) Cl^- y SO_4^{2-} y (k) HCO_3^- y pH.

e) Origen del Calcio y Magnesio

Jalali (2005) sugiere que si los elementos calcio, magnesio, sulfatos y bicarbonatos proceden de la disolución simple de calcita, dolomita y yeso, debería conducir a un balance de carga entre estos cationes y aniones. La Figura 2-3d muestra la relación existente entre tales elementos. Puede apreciarse que un 53% (8 puntos) se halla alrededor y sobre la equilínea, indicando la participación de la disolución de minerales de carbonato y sulfato en la hidroquímica, mientras que 7 sitios se hallan por debajo de ella, indicando la disolución de silicatos y el intercambio iónico, determinados previamente en la Figura 2-3b. Desde este punto de vista, la Figura 2-3d determinaría que las concentraciones de calcio y magnesio, de ese 53% de las muestras, son afectadas por la disolución de minerales carbonatados, como la calcita y la dolomita. La Figura 2-3e, que relaciona $Ca^{2+}+Mg^{2+}$ en función de HCO_3^- , fue utilizada para profundizar en la participación de la disolución de dolomita sobre la concentración de los primeros dos elementos. Puede apreciarse que, para un 73% de las muestras, la disolución de este mineral es de importancia pues ellas se ubican alrededor de la equilínea.

De forma complementaria, el intercambio iónico, como fue descrito anteriormente, podría estar teniendo participación en el incremento en la concentración de sodio de algunas muestras, en las que este elemento podría intercambiarse con el calcio y magnesio adsorbido en las superficies de los minerales, dando como resultado una reducción de la concentración de estos últimos y un aumento del primero. Ello se expresaría en la relación existente de concentraciones catiónicas promedio para la zona: $Na^+>Ca^{2+}>K^+>Mg^{2+}$ (Tabla 2-1).

Para complementar, la Figura 2-3f muestra que existe una alta correlación entre el Ca^{2+} y HCO_3^- ($R^2=0.9291$), indicando que una fuente adicional importante de calcio en la zona podría estar conformada por la disolución de la calcita. Por otro lado, existe una alta correlación entre sulfatos y calcio ($R^2=0.9225$), con lo que se puede inferir la existencia de procesos de disolución evaporítica. La Figura 2-3g es utilizada para determinar la

participación de la disolución de yeso en el aporte de calcio. Puede apreciarse que sólo tres sitios (20%) se hallan alrededor de la equilínea, lo cual indica que el yeso no es una fuente importante de calcio en la zona, pudiendo así derivarse éste de la disolución de otro mineral evaporítico tal como la anhidrita.

La Figura 2-3h, que relaciona el magnesio en función de los bicarbonatos, muestra que pueden existir otras fuentes de magnesio en la zona, ya que el 100% de los puntos se aleja de la equilínea. Todavía cabe señalar que otra fuente adicional de magnesio podría estar constituida por la disolución de minerales de sulfato de magnesio, puesto que existe una relación relativamente alta entre éstos ($R^2=0.951$). Tal afirmación está relacionada con el comportamiento gráfico en la Figura 2-3i, que relaciona magnesio en función de sulfatos. En ella un 66% de las muestras se distribuye alrededor de la equilínea mostrada, señalando un aporte sustancial del proceso antes indicado.

De manera análoga a los resultados obtenidos por Garfías *et al.* (2010), puede inferirse que para los sulfatos con respecto a calcio, magnesio y bicarbonatos existe, ya sea una fuente común de origen o similares procesos responsables de sus concentraciones en las muestras analizadas, esto a partir de la alta correlación de los sulfatos con ellos ($R^2=0.9225$, 0.951 y 0.9823 , respectivamente). En definitiva, pueden identificarse los procesos de disolución de minerales de silicatos, halita, sulfato de magnesio, calcita y dolomita, así como los procesos de intercambio iónico, como los principales mecanismos involucrados en la composición química del agua en la zona de estudio.

Especial mención de análisis tiene la importancia de los procesos de dedolomitización en la composición química del agua, los cuales se evidencian temporalmente en la misma. En la dedolomitización, ante un incremento de sulfatos, incrementos de calcio, magnesio y cloruros (Figuras 2-3g, i y j), van asociados a reducciones en el pH. Este proceso es corroborado por la relación inversa existente entre los bicarbonatos y el pH (Figura 2-3k), generando una subsaturación respecto a dolomita, y provocando su disolución con un consecuente incremento en las concentraciones de magnesio en el agua (López-Chicano *et*

al., 2001). De manera análoga a los resultados obtenidos por Garfias *et al.* (2010), los procesos de dedolomitización incrementan los contenidos de calcio y magnesio, mientras que hacen decrecer los de alcalinidad y pH, por lo que se considera un proceso fundamental en la zona.

Además de la disolución de minerales carbonatados, el enriquecimiento con HCO_3^- puede originarse de la disolución de CO_2 atmosférico y del suelo (Jeong, 2001), derivado de la descomposición de la materia orgánica, la cual podría ser una fuente adicional de bicarbonatos en la zona de estudio.

En ese sentido, y como puede intuirse a partir de los resultados antes mostrados, el grado de mineralización de las aguas en un acuífero kárstico depende de la conjunción de los factores volumen de recarga, tiempo de residencia, las interacciones generadas en el binomio agua-roca en el acuífero y el componente gaseoso del subsuelo (CO_2). El dióxido de carbono es generado en los suelos por la degradación de la materia orgánica y la respiración radicular, por ello el uso de suelo y la actividad biológica están directamente relacionadas con él.

De esta forma, con el objetivo de profundizar la relación existente entre el contenido de $EpCO_2$ de las muestras y las concentraciones de elementos de interés, la Figura 2-4 muestra las relaciones de las variables pH, aniones, dureza y cationes en función del $EpCO_2$. La relación existente entre el pH y $EpCO_2$ es negativa para los datos analizados (Figura 2-4a), situación que concuerda con los resultados obtenidos por Jeong (2001), lo que estaría relacionado con la provisión y consumo de dióxido de carbono en el proceso de evolución del agua. En este aspecto, los valores de pH varían en el rango de 6.1 a 7.9, lo que estaría generando la presencia de, aproximadamente, 30% de HCO_3^- junto a un 70% de ácido carbónico (H_2CO_3), para el límite inferior (pH=6.1), contra un 95% de HCO_3^- y 5% de H_2CO_3 , para el límite superior (pH=7.9), medido en las muestras analizadas para 2019. Esto estaría indicando que, ante un pH más básico, podrían esperarse concentraciones

menores de $EpCO_2$, situación que puede ser corroborada en la relación establecida en la Figura 2-4a.

En la Figura 2-4 puede verse que altos niveles de $EpCO_2$ se corresponden con altos niveles de sulfatos, cloruros, dureza total, y sodio+potasio para las fuentes termales y, en mucha menor proporción, para los otros tipos de fuentes (manantiales no termales, pozos y fuentes superficiales). Los resultados difieren de los obtenidos por Jeong (2001), quien no asigna el alto contenido de CO_2 a actividad magmática en su zona de estudio; más bien, encausa su origen a la infiltración de aguas ricas en contaminantes orgánicos. En contraposición a este autor, los resultados registrados en la presente investigación coinciden con los obtenidos por Cerón *et al.* (1998), quienes determinaron un enriquecimiento en bicarbonatos junto a concentraciones altas de CO_2 en aguas termales del sureste de las Cordilleras Béticas. Adicionalmente, este factor determinaba en dicha zona, junto a procesos de dedolomitización, la formación de travertinos que pueden hallarse en ella, algo que se evidencia en algunas áreas de la presente investigación.

La investigación retomó un enfoque adicional para evaluar el efecto que tiene el $EpCO_2$ en la conformación de las características fisicoquímicas del agua. Para ello la Figura 2-2c muestra la relación entre la concentración determinada de éste en el agua y su clasificación respecto del diagrama de Piper para 2019 (Figura 2-2b). En este sentido, y retomando la metodología desarrollada por Jeong (2001), pueden establecerse dos rangos principales: (1) muestras cuyo contenido de $EpCO_2$ oscila entre 8 y 84, que contemplan la totalidad de pozos, tres muestras superficiales y dos manantiales no termales (puntos 3-6, 8-10 y 13-14, Tabla 2-1) y (2) aquellas muestras con un $EpCO_2$ arriba de los 270, en las que se incluyen tres manantiales considerados no termales y tres procedentes de fuentes termales, que pueden considerarse contaminadas por fuentes geogénicas de la zona y que sustentarían los procesos de mezcla entre dichas fuentes al compartir esta característica común de la alta concentración de $EpCO_2$.

La afirmación anterior se sustenta en el hecho de lo expresado por Jeong (2001) respecto de la implementación de esta metodología, pues afirma que el vínculo establecido entre el contenido de CO_2 de las muestras analizadas y su clasificación química en el diagrama de Piper (Figura 2-2b), puede ser utilizado como “una herramienta analítica para identificar la contaminación orgánica e inorgánica del agua subterránea”. Por ello, las altas concentraciones de $EpCO_2$ determinadas en las “fuentes no termales” (puntos 1, 2 y 12, Tabla 2-1), y que son compartidas con las fuentes termales (puntos 7, 11 y 15, Tabla 2-1), pueden ser adjudicadas a procesos endógenos del sistema acuífero relacionados a la mezcla de dichas fuentes.

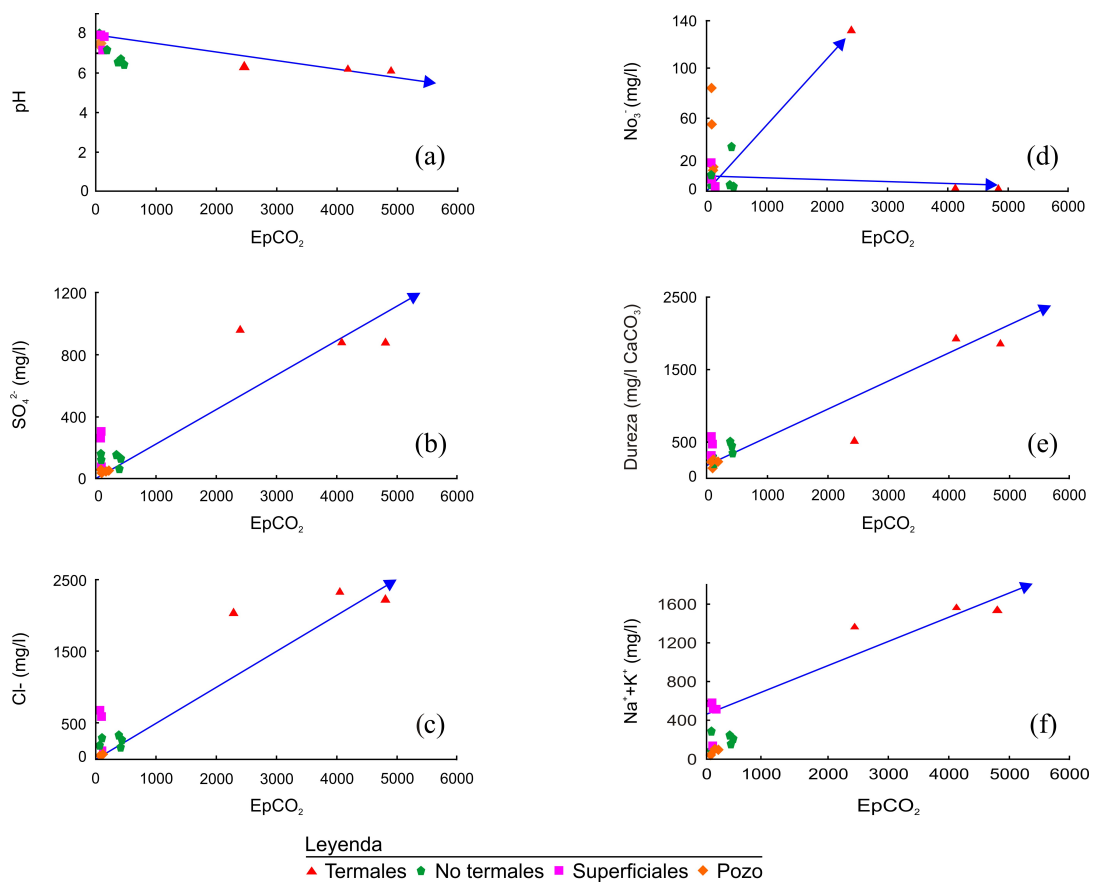


Figura 2-4. Gráfica de los niveles de: (a) pH, (b) Sulfatos, (c) Cloruros, (d) Nitratos, (e) dureza total y (f) sodio+potasio en función del $EpCO_2$ para las muestras de agua para el periodo de muestro del año 2019.

2.5.2. Análisis de componentes principales (ACP)

a) Procesos hidrogeoquímicos

Numerosos factores geológicos están involucrados en la composición química del agua en la zona de estudio, en la que la disolución de minerales carbonatados, como la calcita y dolomita, es predominante. Adicionalmente, factores antropogénicos derivados del uso del suelo también ejercen influencia, en grados diversos, en la contaminación del agua en la zona con elementos que representan un riesgo potencial a la salud de la población. Los principales procesos involucrados en la conformación de las características químicas del agua han sido destacados previamente a través del diagrama de Piper (Figura 2-2) y del análisis de relaciones iónicas de importancia en la zona (Figura 2-3 y 2-4).

Las técnicas de análisis multivariado, entre las que destaca el Análisis de Componentes Principales (ACP), se formulan como una alternativa adicional a las técnicas convencionales de análisis hidroquímico (diagramas de Piper, Schöeller-Berkalof y Stief, entre otros) que ya han sido implementadas en la zona de estudio. De igual forma, se consolidan en una elección, como lo postula Hair *et al.* (2014), para la reducción de un número grande original de variables fisicoquímicas (pH, SDT, Ca^{2+} , Mg^{2+} , entre otros), hacia un número nuevo, menor de ellas, denominadas componentes o factores (Tabla 2-2). Estos factores presentan una mínima pérdida de información y permiten la inferencia de los procesos hidrogeoquímicos que tienen lugar en la zona (Subyani y Al-Ahmadi, 2010; Subba Rao *et al.*, 2007; McLeod *et al.*, 2017).

Como un primer paso para la definición de las nuevas variables, se aplicó el criterio de Kaiser para identificar el número de componentes principales (CP) a mantener para fines de esta investigación. En función del mismo, se conservaron solamente aquellos cuyo eigenvalor fue superior a la unidad, manteniendo así, para ambos períodos de muestreo, dos CP que explicaban el 91.93% (2015) y 87.96% (2019) de la varianza en los datos, los cuales se consideran adecuados en términos de representatividad estadística de los procesos

hidroquímicos estudiados. La Tabla 2-2 muestra las cargas de las variables para ambos períodos como resultado de la rotación Varimax con la normalización Kaiser, aplicada para facilitar la interpretación de los factores seleccionados. En función del tamaño de la muestra utilizado para esta investigación, se consideraron como representativas, para motivos de análisis, aquellas variables cuyos cargas fueron mayores o iguales a 0.7 (Hair *et al.*, 2014), las cuales se muestran en negrita para fines de visualización en la Tabla antes mencionada.

Para ambos períodos, el CP-I está relacionado positivamente con aquellos elementos vinculados a los procesos de salinidad, en la que se involucran procesos geogénicos como antropogénicos de composición química del agua: sólidos disueltos totales, potasio, sodio, cloruros, nitratos, sulfatos y arsénico. Este CP explica el 84.30% y 45.01% de la varianza de los datos para 2015 y 2019, respectivamente. Es importante mencionar que existe una fuerte correlación entre los SDT con calcio, sodio, magnesio y cloruros ($R^2=0.9537$, 0.9953, 0.9385 y 0.9975, respectivamente), implicando que estas variables químicas seguirán una tendencia similar, por lo que se esperaría que este proceso de salinidad incremente a medida que lo haga la interacción entre el agua subterránea y las formaciones geológicas. Con ello puede deducirse que la alta contribución de la variable SDT a este CP se debe a la disolución iónica en el agua.

Tabla 2-2. *Análisis de Componentes Principales con rotación Varimax. Los valores en negritas representan las variables identificadas como representativas en cada factor.*

Parámetro	Componente principal 2015		Componente principal 2019	
	1	2	1	2
T°	0.217	0.909	0.100	0.910
pH	-0.481	-0.775	-0.240	-0.838
CE	0.596	0.738	0.760	0.637
SDT	0.818	0.571	0.760	0.635
Ca ²⁺	0.760	0.641	0.589	0.708
K ⁺	0.937	0.337	0.870	0.460
Mg ²⁺	0.466	0.788	0.322	0.808
Na ⁺	0.887	0.453	0.840	0.520
Cl ⁻	0.909	0.409	0.866	0.484
NO ₃ ⁻	-0.730	-0.456	-0.700	0.142
SO ₄ ²⁻	0.888	0.444	0.824	0.533
HCO ₃ ⁻	0.640	0.760	0.617	0.778
As	0.882	0.353	0.877	0.373
EpCO ₂	0.433	0.814	0.308	0.869
Eigenvalor	11.80	1.07	6.3	6.01
Varianza explicada (%)	84.30	7.63	45.01	42.95
Varianza acumulada (%)	84.30	91.93	45.01	87.96

Igualmente, la participación de los iones mayoritarios (sodio, cloruros y potasio) está asociada a la disolución mineral y a la interacción agua-roca en el acuífero (Jiang *et al.*, 2015), así como a la influencia geotermal (Halim *et al.*, 2010), aspecto, este último, de importancia en la conformación de las características químicas del agua de la zona de estudio. Este hecho ya ha sido evidenciado en el diagrama de Piper (Figura 2-2), y se considera de relevancia en las concentraciones de arsénico registradas en el medio acuoso, situación que puede ser corroborada al verificar la fuerte carga que este elemento tiene en el CP-I (0.882).

A partir de ello, puede inferirse que este CP-I está influenciado por factores: (1) climáticos, puesto que en él intervienen parámetros fisicoquímicos relacionados a la disolución mineral (SDT, K^+ , Na^+ , Cl^-), (2) geogénicos, relacionados a la presencia de aguas termales en la zona (*As* presenta una carga superior a 0.8 para ambos períodos de muestreo (Tabla 2-2)) y (3) antropogénicos, proceso manifestado por la presencia de nitratos en este CP. Factores todos ellos que, en su conjunto, definen las características del agua en la zona de estudio.

Esta individualización se sustenta en el principio inherente a la técnica de análisis multivariado del ACP, el cual permite la inferencia de procesos individuales, independientes los unos de los otros. Esto se confirma por lo expresado por Subba Rao *et al.* (2007): “Cada componente principal puede ser usado para interpretarse como un proceso hidrogeoquímico específico o como diferentes procesos a través de un examen de las cargas (de las variables fisicoquímicas registradas en los CP)”. Este CP, y sus elementos positivamente relacionados (Tabla 2-2), afectan, sobre todo, los puntos de muestreo 1-6, 11 y 14-15 (Tabla 2-1, Figura 2-1), considerando que éstos presentan puntuaciones factoriales mayores a cero (Figuras 2-5c y d), por lo que se consideran los puntos con mayor índice de disolución iónica, entre los que cabe destacar la presencia de arsénico a distintas concentraciones.

Adicionalmente, el CP-II está relacionado positivamente con aquellos elementos vinculados con los procesos de alcalinidad que tienen lugar en la zona: pH, magnesio, calcio,

bicarbonatos, contenido de dióxido de carbono y temperatura. Debe destacarse de la Tabla 2-2 que, para ambos períodos, las variables pH (CP-II) y nitratos (CP-I) presentan una carga negativa, lo que implica que aquellos sitios con puntuaciones factoriales negativas (modo Q del ACP) tendrán tendencia a valores más altos de ellas y, relativamente menores, de las otras variables consideradas, es decir, serán aguas más alcalinas y de mayor contenido de nitratos. Las variables con carga positiva en el CP-II afectan, sobre todo, a los puntos 7, 10-12 y 15, ya que éstos presentan puntuaciones factoriales positivas en él.

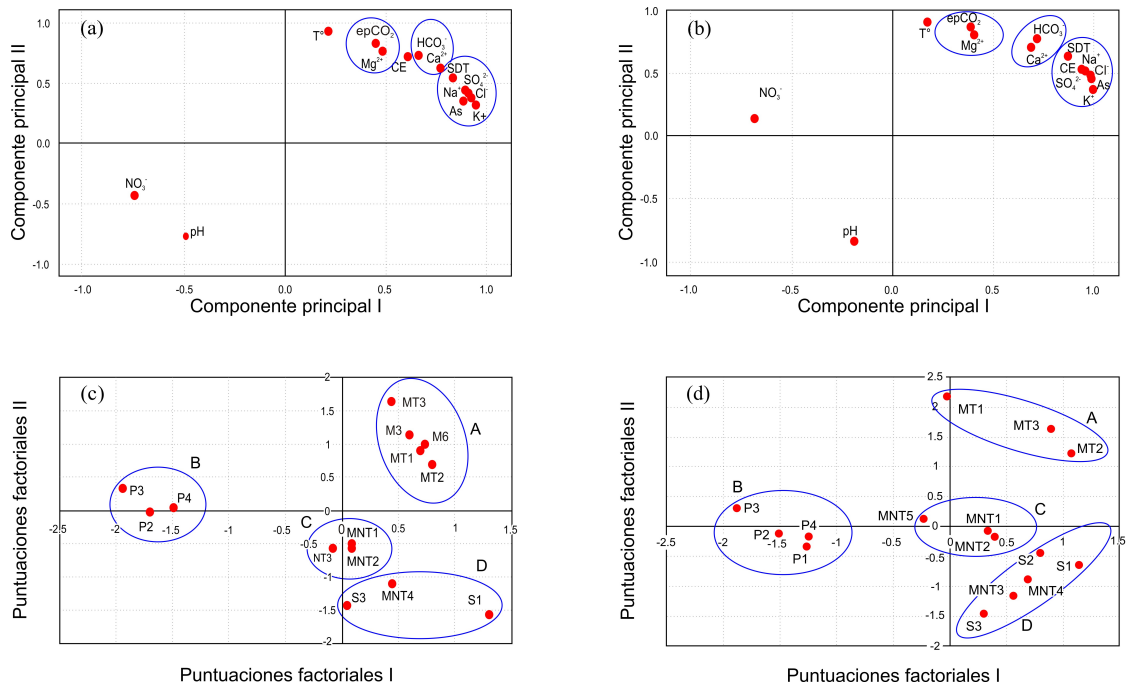


Figura 2-5. Distribución bidimensional de las variables en las componentes principales (a) 2015 y (b) 2019 y de los sitios de muestreo en las puntuaciones factoriales en: (c) 2015 y (d) 2019.

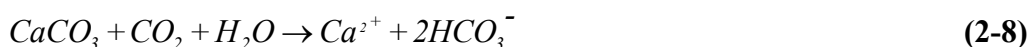
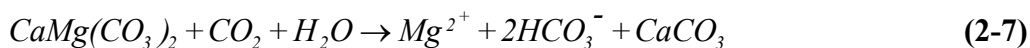
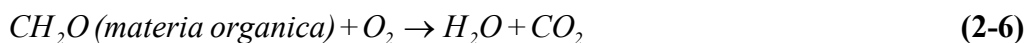
Por otra parte, profundizando en algunas variables de interés en la zona, puede mencionarse que las altas concentraciones de HCO_3^- en las muestras pueden tener su origen, tanto a partir de la disolución de minerales carbonatados (Figuras 2-2 y 2-3) como de la degradación de la materia orgánica, por lo que el CP-II podría ser indicativo de procesos naturales donde la materia orgánica juega un papel importante.

Halim *et al.* (2010) sugieren que la degradación de esta materia orgánica podría tener una función en los procesos de óxido reducción, potenciando con ello la movilización de arsénico en el medio acuífero, y considerándose así éste un mecanismo posible de enriquecimiento del metaloide en la zona. Tal situación puede sustentarse en la moderada correlación existente entre el arsénico y los bicarbonatos ($R^2=0.6887$) y la carga de este último (0.640) en el CP-I, que puede considerarse representativa, desde el punto de vista estadístico, como factor de influencia e interacción con el arsénico, implicando con ello su movilización en un ambiente anóxico en la zona de estudio.

En este sentido, Gupta y Gupta (2013), expresan que el potencial de óxido reducción (ORP), junto al pH, pueden ser considerados los dos factores principales que controlan la especiación de arsénico y determinan su solubilidad en el agua. De esta forma, para establecer la influencia de este factor (ORP) en la zona de estudio, fue aplicada la especiación de arsénico presente utilizando el programa PHREEQC (Avilés *et al.*, 2013) para los puntos 1 y 2, cuyo valor promedio de Eh es de 82.95 mV, pudiendo así determinarse un 97.2% de especies de $As(V)$. Estos resultados de influencia coinciden con los obtenidos por Rasool *et al.* (2016), quienes determinaron una predominancia de la misma especie química de arsénico en aguas bajo condiciones oxidantes en estudios de hidrogeoquímica en Tehsil Mailsi, Punjab, Pakistan.

De igual forma, Zheng *et al.* (2004), citado por Halim *et al.* (2010), especifican que la mayoría de los cationes mayores liberados son incrementados a partir del CO_2 derivado de la degradación, tanto óxica como anóxica de la materia orgánica. Por esta razón, explican

que el proceso general para la liberación de las altas concentraciones de HCO_3^- en la zona puede derivarse de las siguientes reacciones químicas:



En ese sentido, esta posible generación de HCO_3^- , a partir de la materia orgánica, podría estar relacionada con la liberación de arsénico, pues, como lo demuestran DeVore *et al.* (2019), este anión podría tener relación directa con el mecanismo de liberación, vía desplazamiento competitivo de iones de $As(V)$ que pudieran estar débilmente unidos a la superficie de los sólidos del subsuelo.

De manera complementaria, a partir de las relaciones establecidas entre los elementos en el plano bidimensional dictado por los componentes principales extraídos (Figuras 2-5a y b), pueden definirse tres grupos de variables, el primero está definido por $EpCO_2$ y magnesio, mientras que el segundo, por bicarbonatos y calcio y el tercero está conformado por otros elementos involucrados en la composición química del agua, que incluye a los sulfatos, arsénico, sodio, potasio, cloruros, sólidos disueltos totales y conductividad eléctrica. Estas agrupaciones pueden atribuirse a la disolución de los estratos minerales existentes en el acuífero estudiado, que han sido descritas en el apartado 5.2. Análisis hidroquímico: minerales evaporíticos (anhidrita y halita), así como de calcita, dolomita y aquellos de sulfato de magnesio. La relación cercana, determinada por el ACP entre el sodio y los cloruros, confirmaría su origen común en el medio acuífero (Figura 2-3c).

Un hecho importante que debe de resaltarse en este punto es que, para ambos períodos de muestreo, todos los elementos relacionados al enriquecimiento iónico del agua tienen una

relación inversa con el pH (ubicado en una posición opuesta en el diagrama de ACP, Figuras 2-5a y b), implicando con ello que las aguas más mineralizadas, o al menos las más enriquecidas en elementos sensibles al potencial de óxido reducción, sulfatos y arsénico, tenderán a ser menos alcalinas (Garfías *et al.*, 2010). Así pues, puede considerarse éste (pH) como uno de los principales parámetros involucrados en la conformación química del agua, lo que es particularmente importante en términos de las concentraciones de arsénico en ella, considerando que es uno de los parámetros fisicoquímicos que participan tanto en su especiación como en su solubilidad en el medio acuífero (Ali *et al.*, 2019). Similar consideración puede establecerse respecto a los nitratos, parámetro que ocupa una posición lejana y opuesta respecto de los otros elementos analizados, infiriéndose, de esta manera, un proceso distinto de origen, específicamente antropogénico, responsable de su ingreso al medio acuoso. Por otro lado, todos los elementos relacionados a la mineralización del agua se hallan en una posición cercana al $EpCO_2$, con lo que puede concluirse el involucramiento de este parámetro en los procesos naturales de disolución, aspecto que confirmaría las relaciones químicas visualizadas en la Figura 2-4.

Al comparar las gráficas de las cargas en el plano bidimensional establecido por los dos CP extraídos para los parámetros analizados en los años 2015 y 2019 (Figuras 2-5a y b), puede determinarse que las mayores variaciones se presentan para el calcio, la conductividad eléctrica, los nitratos y el pH. Esto pondría en evidencia los procesos de disolución/concentración de elementos en función de las condiciones de flujo, la precipitación y la influencia de las actividades antropogénicas/agrícolas desarrolladas.

Estos resultados de tendencia estacional son reforzados con los obtenidos por Satyaji-Rao *et al.* (2010), quienes determinaron una variación significativa de influencia, principalmente para el calcio, en función de los cambios de las condiciones climáticas derivadas de las épocas de muestreo de su investigación. Ellos establecieron, sin lugar a dudas, una relación inherente entre dichas condiciones, expresadas en términos de la precipitación, y las condiciones hidrogeológicas, las cuales, en conjunto, determinan la mayor o menor concentración de los elementos constitutivos del agua en las zonas de

estudio y, señalan, las variaciones que tienen lugar en los períodos analizados en la presente investigación (Figura 2-5a y b). De este análisis se desprende que el modo R del Análisis de componentes principales corrobora los procesos ya definidos en la etapa previa de relaciones químicas mostradas. Su aporte radica en destacar, separar e individualizar entre los procesos antropogénicos y geogénicos que determinan la composición química del agua en la zona de estudio e identifican los elementos que en ellos intervienen.

b) Puntuaciones factoriales de las componentes principales

Las Figuras 2-5c y d presentan la distribución de los sitios de muestreo respecto de las puntuaciones factoriales extraídas para ambos períodos que están siendo considerados (modo Q del ACP). Cuatro grupos de sitios con características similares pueden ser inferidos:

El grupo “A” reúne sitios con características termales, con altas tasas de mineralización, elevado contenido de sulfatos, CE, SDT, bicarbonatos y arsénico, manteniéndose, en el tiempo, dentro del polo correspondiente a los elementos de salinidad. Este grupo se corresponde con aguas del tipo Na^+-Cl^- y presentan, predominantemente, puntuaciones positivas en el CP-I.

El grupo “B”, para ambos períodos, coincide con los pozos, todos ubicados en el municipio de Tonicato, con aguas relativamente de baja mineralización, bajas concentraciones promedio de CE (538 $\mu S/cm$) y SDT (272 mg/L) y, en general, las menores concentraciones de cationes y aniones mayoritarios, lo cual se suma a las más bajas concentraciones de arsénico.

Este análisis confirma los resultados obtenidos en el diagrama de Piper (Figura 2-2), en el que se ubican dentro del grupo $Ca^{2+}-HCO_3^-$, de aguas frescas, que han pasado por procesos de disolución de minerales carbonatados. El único parámetro químico que limitaría la aptitud de uso para consumo humano de estas fuentes estaría determinado por la

concentración promedio de nitratos, que asciende a 57.44 mg/L, lo que supera el límite máximo permisible de 50 mg/L establecido desde WHO (2011). En general, este grupo se caracteriza por tener puntuaciones negativas para ambos componentes principales.

El grupo “C”, aunque presenta pequeñas variaciones, en general tiende a mantener su posición dentro del plano bidimensional establecido por las puntuaciones factoriales (Figuras 2-5c y d). Este grupo es prioritario, pues incluye las fuentes MNT1 y MNT2 (Tabla 2-1), que son utilizadas para la provisión de aguas para consumo humano en el municipio de Ixtapan de la Sal. En ellas, el arsénico se consolida como el principal elemento limitante de calidad, con una concentración promedio de 0.33 mg/L (Límite máximo permisible de 0.01 mg/L (WHO, 2011)). Para 2019 (Figura 2-5d), estas fuentes tienden a acercarse un poco más a las puntuaciones del grupo “A”, infiriéndose, con ello, un incremento en los procesos de mezcla evidenciados con el diagrama de Piper (Figura 2-2c).

Muy posiblemente, pueden ser aguas que evolucionaron, por el proceso antes mencionado, desde el tipo Na^+-Cl hacia $Ca^{2+}-Mg^{2+}-Cl$, por su paso por minerales carbonatados, así como por los procesos de intercambio iónico que tienen lugar en el acuífero. Su movimiento vertical en el eje del CP-II, relacionado a pH y $EpCO_2$, puede ser indicativo de la participación de estos parámetros fisicoquímicos en los procesos de gasificación-desgasificación y en el enriquecimiento con bicarbonatos y arsénico, principalmente. En general se caracterizan por ser aguas cuyas puntuaciones en ambos componentes principales no son mayores a 0.5.

El grupo denominado “D”, que se corresponde con aguas de características $Ca^{2+}-HCO_3^-$, $Ca^{2+}-Mg^{2+}-Cl$ y Na^+-Cl , presenta puntuaciones altas en el CP-I, relacionado a la salinidad, lo que determina que presenten concentraciones de sulfatos, arsénico, CE y SDT incluso mayores a los sitios ubicados en el grupo “C”. Por el lado contrario, presentan puntuaciones negativas en el CP-II, determinando valores de pH más alcalinos.

Una conclusión adicional que puede desprenderse de las Figuras 2-5c y d, y que deriva de la capacidad del sistema de mantener las fuentes reunidas en grupos más o menos constantes en el tiempo con la realización del ACP, es el hecho de que éste puede considerarse un sistema capaz de homogenizar las aguas. Este hecho implicaría hidrogeológicamente, de acuerdo a la metodología planteada y desarrollada por Minvielle *et al.* (2015) para la identificación del riesgo de contaminación de un acuífero kárstico, una baja susceptibilidad de las fuentes muestreadas a la contaminación. Este aspecto hidrodinámico deberá ser evaluado a profundidad en el área de estudio en investigaciones posteriores para lograr una mejor comprensión del sistema acuífero.

La Tabla 2-3 muestra las concentraciones promedio de las variables involucradas en los grupos identificados en el modo Q del ACP. Con ella pueden visualizarse los cambios que las variables de composición físico-química del agua van teniendo en función de la posición del grupo respecto de los ejes de puntuaciones factoriales. Puede notarse que para 2019, conforme disminuyen las puntuaciones en el eje de “Puntuaciones factoriales I” (Figura 2-5d), las variables CE, SDT, K^+ , Na^+ , Cl^- , Mg^{2+} y SO_4^{2-} siguen una concentración en el sentido de los grupos A>D>C>B. De este modo, puede concluirse, en términos de la aplicación del modo Q del ACP, que esta etapa permitió el agrupamiento de los sitios con base en características comunes, ya que estas concentraciones revelan algunas tendencias entre los grupos identificados.

Tabla 2-3. Valores promedio de los parámetros fisicoquímicos en los grupos identificados a partir del modo Q del Análisis de Componentes Principales para el año 2019.

Variable	Grupo identificado			
	A	B	C	D
CE	10265.1	538	1721.7	2178.1
SDT	4996.9	272	845	1076.8
K^+	131.3	1.6	20.6	25.72
Na^+	1347.3	21.6	179.7	276.3
Cl^-	2172.4	15.6	244.8	354.9
SO_4^{2-}	900.8	22.8	125.5	179.3
As	1013	10	293.3	284
NO_3^-	44.7	44.2	13.9	8.8
T°	31.7	23.78	24.1	21.9
pH	6.17	7.4	6.6	7.6
Ca^{2+}	569.6	74.3	155.5	147.5
Mg^{2+}	89.2	21.7	15.5	24.1
HCO_3^-	1479.1	268.9	501.8	423.8
$EpCO_2$	3786.3	50.4	405.1	34.6

Unidades: K^+ , Na^+ , Cl^- , SO_4^{2-} , NO_3^- , Ca^{2+} , Mg^{2+} , HCO_3^- y SDT en mg/L, As en $\mu g/l$, CE en $\mu S/cm$, T° en °C, pH: unidades de pH. ME error máximo, RMSE raíz cuadrada media del error, CD coeficiente de determinación, EF eficiencia del modelo, CRM coeficiente de masa residual.

2.5.3. Análisis geoestadístico

a) Definición de modelos de variogramas

El uso de herramientas de geoestadística ha cobrado importancia en el estudio de la calidad del agua en diversas partes del mundo (Sánchez-Martos *et al.*, 2001; Satyaji-Rao *et al.*, 2010; McLeod *et al.*, 2017). Por tal motivo, estas técnicas fueron utilizadas para estudiar la continuidad espacial de las variables seleccionadas: las puntuaciones factoriales de CP-I y CP-II (modo Q del ACP) y las concentraciones de arsénico. La Tabla 2-4 resume algunos parámetros de importancia utilizados en el análisis estructural, así como los resultados de la validación cruzada, desarrollada para la selección del modelo de variograma que brindó el mejor ajuste. El modelo Gaussiano proveyó el mejor ajuste para las variables CP-I y CP-II, mientras que el modelo esférico es el que lo hace para la concentración de As.

Como una forma de establecer una comparación temporal, se aplicó el análisis variográfico a los resultados de la campaña de muestreo de enero de 2015 (Tabla no mostrada), encontrándose resultados distintos en los modelos más representativos para las variables utilizadas. Así pues, el modelo exponencial se ajustó mejor a las variables CP-I y CP-II, mientras que el Gaussiano lo hace para las concentraciones de As. Considerando que el variograma representa la variación espacial de una variable, es probable que este cambio de tendencia pueda explicarse, principalmente, por dos factores: (1) Fechas diferentes de muestreo (enero de 2015 y abril de 2019), que determinan condiciones de flujo distintas, sobre todo, en lo relacionado a las condiciones de precipitación en la zona y (2) diferencias en los puntos de muestreo establecidos para ambas investigaciones.

Esta característica de cambio del análisis variográfico es consistente con las investigaciones realizadas por otros autores, quienes reportan, de manera similar, diferencias significativas de los parámetros meseta, rango y efecto nugget, para distintas épocas de muestreo e interpolación, utilizando el variograma esférico para el mapeo de sus variables de interés (Sánchez-Martos *et al.*, 2001; Satyaji-Rao *et al.*, 2010). Situación que lleva a concluir que

existe un control regional del variograma representativo con base en factores climáticos, indiscutiblemente, así como geológicos e hidrogeológicos, determinados por el flujo subterráneo en las zonas de estudio.

Retomando la información brindada en la Tabla 2-4, puede verse que algunos de los índices utilizados para la validación cruzada se alejan de su valor “ideal” esperado. Esta variación entre los valores obtenidos experimentalmente y su valor ideal podrían ser ocasionados por el tamaño de muestra utilizado. Webster y Oliver (2014), explican que, ante un aumento del tamaño de muestra, desde 87 a 434 sitios seleccionados para la medición de la variable $\log_{10}K^+$ en una región agrícola, la suma de los cuadrados de los residuos osciló de 0.01127 a 0.00368 y, la varianza explicada, lo hizo de 43.8% a 99.4%. Con ello puede concluirse que el tamaño de la muestra se consolida como un factor determinante en los resultados de la predicción lograda con el *kriging* ordinario para esta investigación. De este modo, ellos identifican el hecho de que, mientras mayor sea el número de datos que se tenga mayor será la exactitud lograda en los índices seleccionados para la determinación del mejor modelo de ajuste para las variables de interés.

Especial mención debe hacerse respecto a la información relacionada a la validación cruzada, específicamente con los resultados relativos al índice EF (eficiencia del modelo), cuyo valor, para el CP-II, es negativo, indicando que existe una tendencia a que los valores promedio medidos brinden una mejor estimación que los valores simulados por el modelo. Adicionalmente, el coeficiente de masa residual (CRM), negativo para el CP-I, mostraría que la tendencia de los valores simulados es a la sobreestimación, generando, posiblemente, valores en la superficie de predicción que podrían ser mayores de lo que, en campo, serían medidos en una situación real (Homae et al., 2002). Como consecuencia de las anteriores aseveraciones, puede establecerse que el aumento de los sitios de muestreo para la zona de estudio podría mejorar los resultados de la validación cruzada, así como las superficies de predicción logradas por la metodología de *kriging* ordinario para las variables en estudio.

Tabla 2-4. *Parámetros de ajuste del análisis variográfico para las variables en estudio determinados para el período de muestreo del año 2019.*

Variable	Modelo	Parámetro variográfico			Validación cruzada				
		Efecto Nugget	Meseta	Rango (m)	ME	RMSE	CD	EF	CRM
CP-I	Gaussiano	0.19	0.77	4079.4	2.11	0.78	1.29	0.69	-0.29
CP-II	Gaussiano	0	1.31	6324.8	0.96	0.65	0.39	-1.36	0.23
<i>As</i>	Esférico	0.09	4.24	5099.6	3.47	1.34	1.60	0.41	0.90
Referencia	-	-	-	-	0	0	1	1	0

El valor de referencia es el valor esperable bajo un proceso de interpolación “ideal”. Unidades de ME y RMSE para las variables CP-I y CP-II son adimensionales, mientras que, para *As* corresponden a mg/L. CD, EF y CRM son adimensionales. ME error máximo, RMSE raíz cuadrada media del error, CD coeficiente de determinación, EF eficiencia del modelo, CRM coeficiente de masa residual.

b) Mapeo bidimensional de la distribución de las nuevas variables en la zona de estudio

Las superficies de predicción e influencia para cada una de las variables de interés se muestran en las Figuras 2-6 y 2-7. Puede verse que la tendencia de la predicción para el CP-I, para ambos períodos, es a situar las puntuaciones más altas en el área norte de la zona de estudio, en el municipio de Ixtapan de la Sal. Este componente (CP-I) está relacionado con la salinidad en el medio y se ve influenciado por el enriquecimiento derivado de la presencia de aguas termales, situación evidenciada en los diagramas de Piper (Figuras 2-2b y c) y el análisis de relaciones químicas.

Para 2019 (Figura 2-7a), puede apreciarse que existe una tendencia a la reducción del área de influencia de las puntuaciones altas en la zona norte del área de estudio para el CP-I, aunque sí debe enfatizarse que, por el lado contrario, hay un aumento de 0.07 unidades en el límite superior establecido. Para ambos períodos el comportamiento de predicción determinado es en franjas. Similar tendencia de distribución fue determinada por Yescas-Coronado *et al.* (2018), en la región de Comarca Lagunera, para la variable de carbono inorgánico en suelos que reciben enmiendas orgánicas para el desarrollo de actividades agrícolas.

La variable nitrato, que tiene carga negativa en este componente (CP-I), tiende a encontrarse hacia la zona sur de la zona de estudio, muy probablemente, como fue detallado antes en la sección de ACP y de relaciones químicas, por el desarrollo de actividades agrícolas en ella. Sus mayores concentraciones se ubican en los pozos (Tabla 2-1), que se hallan en el municipio de Tonalico.

Con el propósito de complementar el análisis de la incidencia de las acciones antropogénicas en la calidad del recurso, la relación SO_4^{2-}/Cl fue utilizada para medir el impacto de las actividades agrícolas desarrolladas en la zona de estudio. En ese sentido, Satyaji-Rao *et al.* (2010) establecen que una cuantificación de esa tasa que sea superior a 0.25 indicaría el impacto de dichas actividades sobre el acuífero estudiado. Así pues, 33% de las muestras presenta una proporción superior a 0.25 (puntos 8, 9, 10, 13 y 14, Tabla 2-1), correspondientes a los pozos y a una muestra superficial, indicando la incidencia de la lixiviación de fertilizantes en ellas (Satyaji-Rao *et al.*, 2010). Especial análisis requiere el parámetro cloruros, también asociado positivamente en el CP-I, el cual comúnmente incrementa conforme lo hace la concentración mineral. Este elemento, además de factores geogénicos, puede tener un origen desde el punto de vista antropogénico, como la actividad agrícola que ha sido demostrada en la zona de estudio.

Como elemento de interés, el CP-I está relacionado con el arsénico (con una carga positiva alta de 0.877). Los resultados presentados en la Tabla 2-1 demuestran que la presencia de aguas termales en la zona norte está determinando el comportamiento y presencia de arsénico en ella, lo que fue igualmente demostrado en el diagrama de Piper (Figura 2-2c), es decir, de los procesos de mezcla que tienen lugar en algunas fuentes consideradas no termales, cuya composición tiene características intermedias por el proceso antes mencionado. Consecuentemente, la distribución de este elemento tiene una tendencia decreciente en la dirección noreste-suroeste.

La tendencia del CP-II (Figuras 2-6b y 2-7b), relacionado a alcalinidad, está influenciada positivamente, para el año 2019, con los elementos bicarbonatos, $EpCO_2$, magnesio, calcio y, negativamente, con el pH. A diferencia del comportamiento notado en el CP-I, el CP-II tiende a un comportamiento localizado en algunos puntos de la zona de estudio, llegando a las cargas menores, para ambos períodos, hacia la zona central, con el nivel más bajo de -0.37 y -0.43, para 2015 y 2019, respectivamente.

En cuanto a la predicción de la tendencia de arsénico (Figuras 2-6c y 2-7c), puede decirse que ésta es similar a la encontrada para las variables anteriores, sin embargo, debe enfatizarse un cambio significativo mayor hacia la reducción del área de influencia de las puntuaciones altas, las cuales se concentran hacia el área noreste de la zona de estudio. No obstante, a pesar de lo anterior, existe una variación en la concentración límite máxima, pasando desde 0.90 mg/L, en 2015, hacia 1.24 mg/L, en 2019, lo que significaría un aumento en su impacto en la zona. Este incremento podría estar mediado por diversos factores, entre los que cabe destacar la distinta época de muestreo, condiciones diferentes de precipitación y una posible participación, en menor o mayor grado, de las condiciones de flujo de las aguas termales determinada por el sistema de fallas existente en la zona. Su tendencia de distribución en franjas es coincidente con el componente principal I. Sánchez-Martos *et al.* (2001), de manera coincidente con esta investigación, refuerzan la influencia de los factores climáticos en la variación de las superficies de predicción debido a la realización de muestreos de manera previa y posterior a la época de recarga de su zona de estudio.

Teniendo en cuenta la información antes revisada, puede asegurarse que el análisis realizado al interpolar las nuevas variables, los componentes principales (CP-I y CP-II), permite un análisis más completo y sintético, ya que cada una de ellas resume, en sí misma, los elementos fisicoquímicos representativos de influencia en una zona determinada. De esta forma, puede afirmarse, para la zona de estudio, que la calidad del agua decrece en el sentido suroeste-noreste, teniendo al arsénico como principal elemento limitante de calidad en función de su toxicidad. Sin embargo, otros elementos adicionales están igualmente involucrados en la pérdida de la aptitud de uso del recurso para consumo humano.

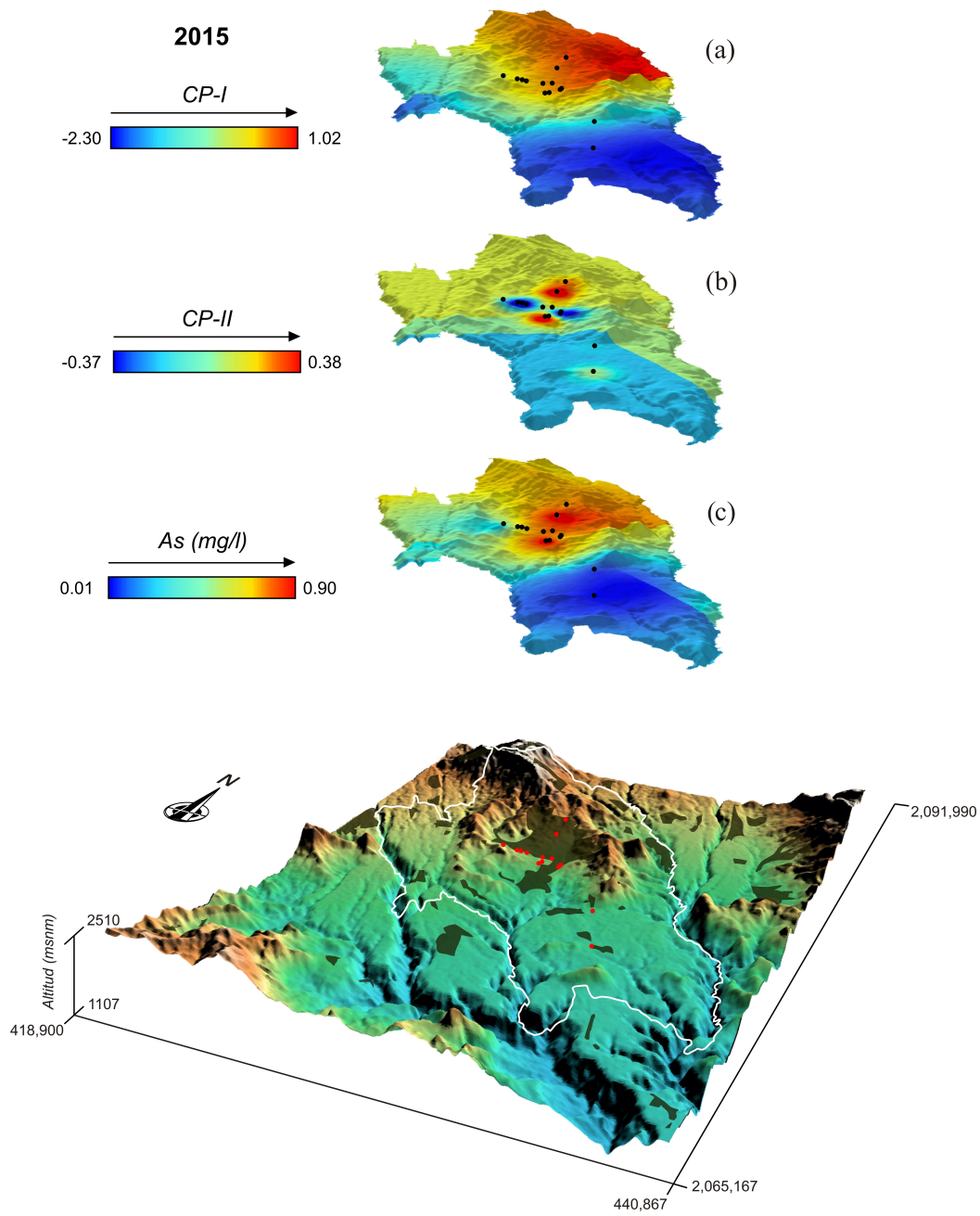


Figura 2-6. Mapas de distribución espacial, establecidos a partir del kriging ordinario, para las variables (a) CP-I, (b) CP-II y (c) As (mg/L) para el período de muestreo correspondiente al año 2015

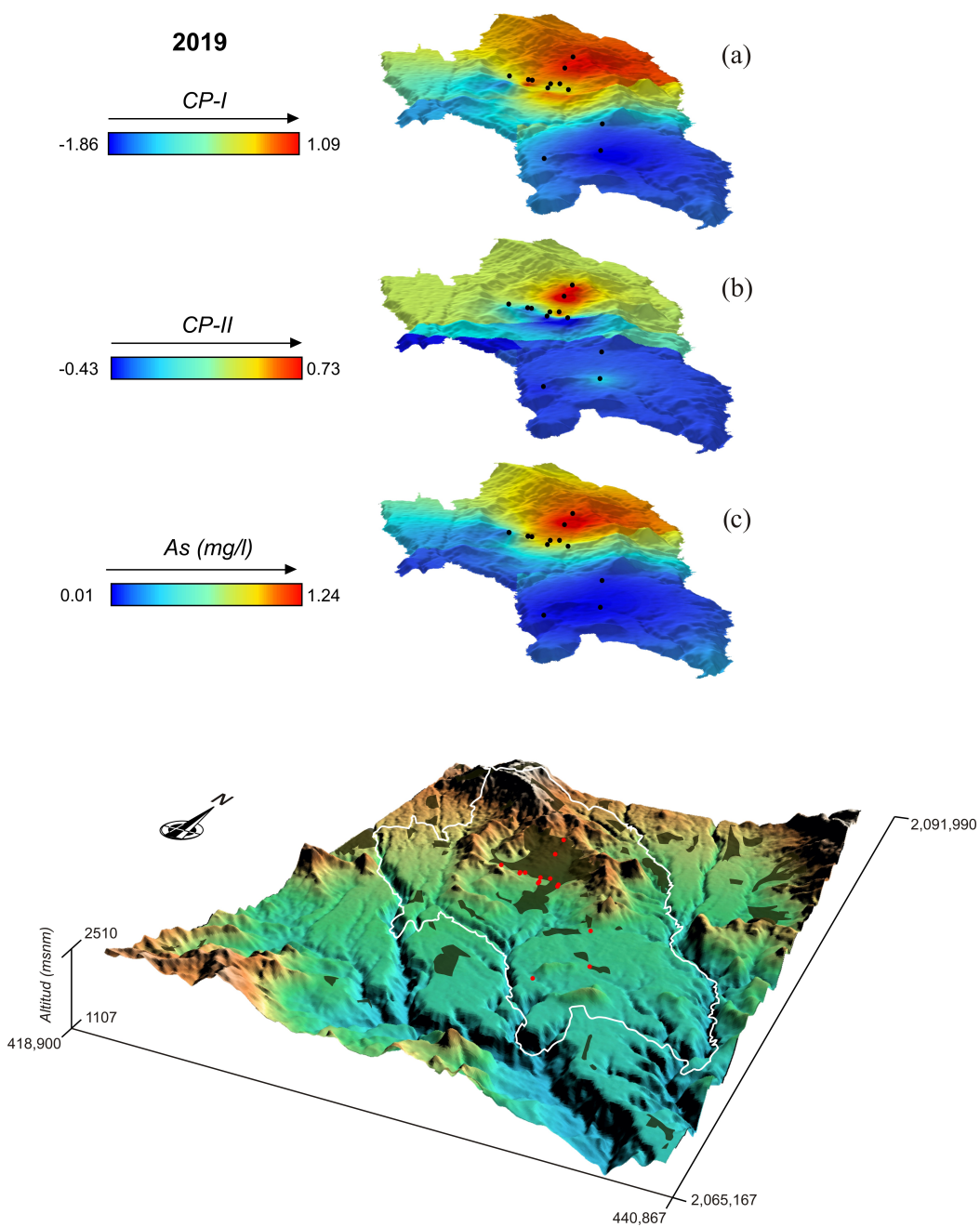


Figura 2-7. Mapas de distribución espacial, establecidos a partir del kriging ordinario, para las variables (a) CP-I, (b) CP-II y (c) As (mg/L) para el periodo de muestreo correspondiente al año 2019.

2.6. Conclusiones

Los resultados obtenidos con la realización del presente estudio sugieren que la composición química del agua en la zona de estudio depende de diversos factores hidrogeológicos, las condiciones de recarga derivadas de la precipitación, la incidencia del contenido de CO_2 y el tiempo de residencia que determina la interacción agua-roca, así como también de las actividades antropogénicas desarrolladas en ella. En ese sentido, si al complejo análisis derivado de la interacción de los factores anteriormente expuestos se suman las consideraciones, tanto de la alta vulnerabilidad como gran complejidad de estos acuíferos carbonatados, una correcta aproximación hacia su funcionamiento y sus mecanismos de composición fisicoquímica, puede ser lograda, únicamente, a partir de una perspectiva variada de técnicas analíticas. Partiendo de estas circunstancias particulares, y como una forma de complementar la información lograda mediante herramientas clásicas de análisis hidrogeoquímico utilizadas en el estudio de acuíferos kársticos, esta investigación optó por la implementación de una metodología combinada para identificar los principales mecanismos que influyen la composición fisicoquímica del agua, así como su evolución espacio-temporal en la zona de estudio.

Dicha composición, determinada a través del diagrama de Piper, puede ser clasificada, para ambos períodos de muestreo, en tres tipos: $Ca^{2+}-HCO_3^-$, Na^+-Cl^- y $Ca^{2+}-Mg^{2+}-Cl^-$. Estas facies hidroquímicas estarían evidenciando, para la zona de estudio, procesos de disolución de minerales carbonatados, como la dolomita y la calcita. Sin embargo, el análisis hidroquímico demuestra la influencia de la disolución de otros minerales, tales como sulfato de magnesio, halita, silicatos y materiales evaporíticos en la conformación fisicoquímica del agua, así como de tres procesos adicionales que determinan, en función de la época, el grado de mineralización de las fuentes: (1) el intercambio catiónico, (2) la mezcla de aguas termales y no termales y (3) la dedolomitización. El sistema estudiado está caracterizado por la incidencia de concentraciones variables de sulfatos, oscilando desde 15.2 hasta 956.7 mg/L, donde las altas concentraciones de este anión coinciden con las fuentes de alta salinidad, influenciadas por la presencia de aguas termales. El promedio

de sulfatos para las fuentes con potencialidad para consumo humano, pozos y fuentes no termales, no excede el límite máximo permisible vigente de 250 mg/L, siendo afectadas de forma negativa, respectivamente, por los nitratos y arsénico, que exceden las normas establecidas internacionalmente, por lo que deberían ser tratadas antes de ser utilizadas para su consumo.

La técnica de estadística multivariada aplicada a los datos de composición fisicoquímica del agua, realizada por Análisis de componentes principales, aportó información acerca de las diferencias litológicas, del sistema de flujo y de las condiciones hidrogeológicas de la zona de estudio. De este modo, se pudo confirmar e individualizar los procesos predominantes en ella, así como agrupar los sitios con características similares que podrían estar siendo afectados por procesos análogos en su composición química, los cuales demuestran la heterogeneidad del acuífero. Factores antropogénicos de enriquecimiento de nutrientes, la mineralización con elementos nocivos de origen geogénico y la participación de minerales carbonatados en la composición fisicoquímica del agua fueron asociados a los dos componentes principales extraídos en el análisis estadístico multivariado. Este análisis permitió, de manera simultánea, la identificación de los parámetros pH y $EpCO_2$ como prioritarios para entender la evolución de los procesos de mineralización de las fuentes considerando la naturaleza carbonatada de la zona de estudio. Esta técnica estadística permitió la confirmación de tres posibles mecanismos involucrados en la presencia/liberación de arsénico en la zona de estudio: (1) la presencia de aguas termales, (2) la degradación de la materia orgánica y (3) la participación del pH en el enriquecimiento iónico del agua.

Las técnicas de geoestadística son una herramienta útil para la evaluación de la variación espacial y temporal de los procesos hidrogeoquímicos que tienen lugar en la zona de estudio. En ese sentido, el análisis variográfico muestra que existe un claro patrón de distribución de los factores que determinan la composición química del agua. Este análisis ofreció la base para la generación de información pertinente respecto del riesgo de la incidencia de arsénico, como elemento de interés, llevando así a concluir que la calidad de

agua se reduce en el sentido geográfico sur-oeste hacia nor-este. Esta distribución podría estar relacionada con el sistema de fallas existente en la zona de estudio, las cuales determinan el flujo emergente de aguas termales en la zona de Ixtapan de la Sal, estableciendo las variaciones estacionales en las concentraciones de este elemento en el agua con potencial para consumo humano.

Investigaciones futuras en la zona deberán contemplar dos aspectos para mejorar los resultados logrados en este estudio, en el entendido de obtener herramientas mejoradas para el aprovechamiento del recurso: (1) la ampliación, tanto del número como del área geográfica cubierta por los sitios de muestreo, mejorando con ello los resultados de las técnicas de estadística multivariada y geoestadística empleadas. Esta perspectiva, además de generar beneficios en términos de resultados de predicción, podría ser utilizada como una herramienta que permita establecer un patrón de variación estacional de las concentraciones de arsénico en la zona de estudio, facultando con ello una acertada toma de decisiones en cuanto a la gestión integral del recurso en la zona de estudio y (2) la profundización en el estudio de la influencia del uso del suelo que, como factor antropogénico de enriquecimiento, restringe la calidad del agua en el sistema.

Puede establecerse como conclusión general que, de manera coincidente con otros autores, el abordaje multienfoque desarrollado en esta investigación, basado en diferentes técnicas hidrogeoquímicas y estadísticas, se considera la alternativa más viable para el estudio de la evolución espacio-temporal de la calidad del agua en este sistema kárstico. Este abordaje se considera como el principal aporte realizado desde esta investigación en la zona de estudio, puesto que contribuye un enfoque por primera vez utilizado en la misma. Este hecho permite fortalecer la comprensión de los mecanismos predominantes involucrados en la composición fisicoquímica del agua, factor encaminado hacia el establecimiento de una gestión adecuada del recurso en los municipios de Ixtapan de la Sal y Tonatico.

2.7. Agradecimientos

Los autores desean agradecer a la Universidad Autónoma del Estado de México por el soporte de esta investigación, así como al Laboratorio de Calidad del Agua del Instituto Interamericano de Tecnología y Ciencias del Agua, por el apoyo provisto para la realización de los análisis químicos del agua, llevados a cabo en sus instalaciones. De igual manera, muestras de agradecimiento de los autores van dirigidas hacia el CONACYT que, a través del otorgamiento de las becas y el apoyo financiero, hizo posible el desarrollo de esta investigación.

Capítulo 3

Remoción de arsénico (V) utilizando zeolita natural: pruebas de columna de lecho fijo

Resumen

La contaminación hídrica con arsénico ha recibido especial atención debido a sus implicaciones sanitarias para la población. Por ello, su remoción del agua subterránea es de vital importancia. El principal objetivo de este trabajo fue investigar el desempeño de remoción y la capacidad de adsorción de arsénico disuelto en soluciones multiiónicas utilizando un material mineral natural de bajo costo y, paralelamente, poder comparar su capacidad de adsorción a partir de su forma natural como modificada químicamente. Para ello, se implementaron columnas de lecho fijo empacadas con zeolitas naturales (ZN) y modificadas químicamente (ZMQ) con H_2SO_4 1 M. Los estudios realizados demostraron que el acondicionamiento químico mejoró la capacidad máxima de adsorción (q_e), el tiempo de ruptura, el tiempo de saturación y el volumen efluente con concentración igual o

menor a 10 $\mu\text{g/L}$, correspondientemente, en 150%, 45%, 88% y 281%, respecto de la ZN. Las curvas de ruptura para la remoción de $As(V)$ fueron ajustadas con varios modelos matemáticos, siendo el modelo no lineal de Thomas el que mejor reprodujo la cinética de adsorción bajo las condiciones operativas implementadas. La difracción de Rayos X de polvos concluyó que no hay cambio estructural en la zeolita posterior a la modificación química, por lo que, el incremento de la capacidad de adsorción de la ZMQ se atribuyó a los cambios morfológicos y de composición química elemental en la superficie de las mismas. Estos resultados muestran que la ZMQ puede ser utilizada como una alternativa viable, desde el punto de vista de eficiencia depurativa, respecto de su forma no acidificada, para la remoción de $As(V)$.

3.1. Introducción

El arsénico es un elemento contaminante común en el agua de consumo humano de diversas regiones de América Latina (Bundschuh *et al.*, 2012). Su entrada al medio acuoso subterráneo se debe a su desorción desde los minerales que lo contienen (Simsek, 2013), así como a actividad geotermal (Tyrovola *et al.*, 2006) y biológica (Baskan y Pala, 2011). Estos factores, junto a la concomitancia de condiciones de pH y potencial de óxido reducción adecuados, determinan tanto sus niveles de concentración como la especiación del mismo. En aguas subterráneas predominan las formas inorgánicas de oxianiones de arsenito trivalente ($As(III)$) y arsenato pentavalente ($As(V)$) (Wang y Mulligan, 2006), siendo el primero el más tóxico al ser humano y el menos móvil en acuíferos.

Su consumo en agua ha sido vinculado con la condición denominada hidroarsenicismo crónico regional endémico (HACRE), así como con cáncer, implicaciones en la reproducción, cardiovasculares, enfermedades de pulmón y, en niños, con problemas cognitivos, bajo peso al nacer y, en casos graves, muerte neonatal (Concha *et al.*, 1998). Este contexto de riesgo llevó a la Organización Mundial de la Salud (2006a) a reducir límite máximo permisible de 50 $\mu\text{g/L}$ a 10 $\mu\text{g/L}$ de arsénico total en agua para consumo

humano, planteando así un reto importante en cuanto a la búsqueda de alternativas eficientes de depuración (Chiavola *et al.*, 2012).

En la investigación de eficiencia depurativa, técnicas de oxidación, coagulación-floculación, adsorción, intercambio iónico y el uso de membranas han sido exploradas como alternativas de reducción de las concentraciones del metaloide en el agua. Estas metodologías son, en muchos de los casos, eficientes en la remoción de arsénico. Sin embargo, podrían no ser técnica, ambiental o económicamente viables, por el requerimiento de equipos sofisticados, su poca capacidad de utilización en áreas marginales (Silva-Martínez *et al.*, 2005) o la generación de residuos que representan un riesgo de contaminación ambiental. La evidencia de problemas sanitarios derivados de su utilización puede encontrarse en el desarrollo de procesos de oxidación, en los que pueden generarse subproductos químicos tóxicos y carcinógenos resultantes del mismo (Mondal *et al.*, 2013). Por otro lado, el requerimiento de altas dosis de coagulantes, que incrementan los costos de producción, y la consecuente producción de desechos secundarios limitan, por ejemplo, el uso de $Al_2(SO_4)_3$ como material para la remoción de $As(V)$ (Baskan y Pala, 2010). En este sentido, tecnologías más adecuadas, de bajo costo, alta eficiencia y que no generen posibles daños colaterales a la salud deben de buscarse, con el objetivo de reducir las concentraciones de arsénico presente en el agua de consumo humano.

La adsorción ha sido investigada ampliamente como una opción de remoción de contaminantes presentes en el agua de consumo humano. Presenta la ventaja de ser una tecnología económica y eficiente (Mondal y Garg, 2017) y un mecanismo útil en la remoción de $As(V)$ desde la fase acuosa (Siljeg *et al.*, 2012; Roy *et al.*, 2013). Numerosos materiales y técnicas han sido descritos como opciones adecuadas para estudiar la remoción de arsénico disuelto en agua (Yadanaparthi *et al.*, 2009), sin embargo, a la fecha, existen aún muchas limitantes metodológicas en su abordaje: (1) hay énfasis en el desarrollo de pruebas estáticas por lotes (Fufa *et al.*, 2014; Asere *et al.*, 2017), (2) se resalta la capacidad depurativa en sistemas acuosos monoiónicos (Shokrolahzadeh *et al.*, 2017), (3) algunas investigaciones realizan pruebas de columna de lecho fijo sin un proceso de modelación

matemática (Baskan y Pala, 2014), limitando su aplicabilidad para un proceso posterior de dimensionamiento a mayor escala y (4) el uso de materiales onerosos, como el carbón activado (Valencia-Ríos y Castellar-Ortega, 2013), lo que los convierte en alternativas no viables (Mohan y Pittman, 2007). De esta forma, el estudio de la remoción de arsénico desde la fase acuosa, utilizando procesos de adsorción, tiene aún aspectos que deben de ser investigados y profundizados con el fin de lograr eficiencias depurativas adecuadas a los estándares sanitarios internacionalmente establecidos.

En función de las premisas antes mencionadas, y de la importancia sanitaria estratégica que la remoción de arsénico tiene para el ser humano, el principal objetivo de este trabajo fue investigar el desempeño de remoción de arsénico disuelto en soluciones multiiónicas, utilizando como material sorbente zeolitas tipo clinoptilolita para, en una etapa posterior, establecer una evaluación comparativa de la capacidad de adsorción de éstas a partir de su forma natural y modificada químicamente. Consecuentemente, la estructuración de esta investigación fue sistematizada para: (i) generar un material sorbente de bajo costo basado en la modificación de sus características químicas, morfológicas y estructurales a partir de su acondicionamiento químico, (ii) medir su comportamiento depurativo en condiciones dinámicas en un sistema de competencia iónica multicomponente y (iii) establecer las bases matemáticas que rigen su desempeño de remoción bajo condiciones experimentales controladas. Esta perspectiva permitió el establecimiento de conclusiones respecto del funcionamiento y capacidad depurativa de las zeolitas tipo clinoptilolita, en cuanto a la remoción de $As(V)$ presente en una solución acuosa, realizada a través de procesos de adsorción como mecanismo de acción.

3.2. Materiales y métodos

3.2.1. Preparación de agua sintética utilizada en las pruebas de adsorción

Esta investigación incorporó soluciones sintéticas multiiónicas basadas en la composición aniónica y catiónica mayoritaria, así como de $As(V)$ determinadas en dos manantiales de

naturaleza kárstica. Para ello, en abril de 2019, se muestrearon dos fuentes utilizadas para consumo humano en el municipio de Ixtapan de la Sal, al sur del Estado de México: (a) Agua amarga 1 y (b) Agua amarga 2. Estas fuentes presentan altas concentraciones de bicarbonatos, sulfatos y arsénico total, este último en una concentración promedio de 285 $\mu\text{g/L}$ para el período muestreado, derivado de la mezcla de dichas fuentes con agua termal. De este modo, sus facies hidroquímicas corresponden con el tipo $\text{Ca}^{2+}\text{-Mg}^{2+}\text{-Cl}^-$, enriquecidas por la disolución de calcita y dolomita en función de la naturaleza carbonatada del acuífero (Burgos *et al.*, 2020).

El proceso seguido para la formulación de esta solución sintética está descrito ampliamente en trabajos similares (Smith *et al.*, 2002; Bibiano-Cruz *et al.*, 2016). Las soluciones sintéticas patrón utilizadas para todos los iones mayoritarios fueron preparadas con agua desionizada y el uso de cantidades apropiadas de sales grado analítico de CaCO_3 , CaCl_2 , $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, KHCO_3 , NaHCO_3 , Na_2SO_4 y $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$. Adicionalmente a esta solución sintética, una solución patrón de 277 mg As(V) /L fue preparada por dilución de cantidades adecuadas de sales de $\text{Na}_2\text{HAsO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ en agua desionizada. A partir de este patrón fueron preparadas las soluciones finales de concentración deseada de arsénico y los iones mayoritarios (Tabla 3-1), tratando en todo el proceso de mantener la condición de electroneutralidad.

La especiación de arsénico, llevada a cabo con el programa PHREEQC (Avilés *et al.*, 2013), para las fuentes kársticas utilizadas como referencia, determinó la presencia de un 97.2% de As(V) , considerando pertinente, de esta forma, la síntesis de la solución solamente con la inclusión de éste. El pH en las soluciones sintetizadas se determinó cercano a 8, por lo que su ajuste no fue necesario, ya que éste es el valor considerado como óptimo para el material utilizado (Shokrolahzadeh *et al.*, 2017).

3.2.2. Acondicionamiento químico de la zeolita tipo clinoptilolita

El tratamiento químico ácido ha demostrado ser útil en la mejora de las propiedades de adsorción de las zeolitas (Silva *et al.*, 2019). Por ello, en esta investigación, se utilizaron zeolitas tipo clinoptilolita procedentes de un depósito sedimentario cercano a la región de Tehuacán en el Estado de Puebla, México (Bibiano-Cruz *et al.*, 2016).

Con el objetivo de comparar el efecto que la modificación química tuvo en la mejora del proceso de adsorción de $As(V)$, en esta investigación se utilizaron dos tratamientos: El primero consistió en ZN, la cual fue molida y tamizada en tamaño de partícula de 8 a 10 mesh (diámetros de 2.36 y 1.68 mm), y enjuagadas por 6 h en agua destilada. Para completar este procedimiento, la fase líquida fue separada y el sólido secado a 65°C por 24 horas.

Un segundo tratamiento estuvo conformado por ZMQ. La modificación química de su superficie se basó en la metodología descrita por Shokrolahzadeh *et al.* (2017). Para tal fin, una parte de la ZN, preparada para el primer tratamiento, fue separada y agitada en una solución de ácido sulfúrico 1 M por 24 h, para posteriormente ser filtrada y enjuagada con agua destilada, hasta obtener un pH de 7 en el agua de lavado. Posterior a ello, estas zeolitas fueron secadas a 70°C por 24 horas.

3.2.3. Caracterización microscópica, química y mineralógica de las partículas sorbentes

Con el objetivo de verificar los cambios morfológicos en el mineral, se obtuvieron micrografías de la superficie de la zeolita clinoptilolita a través de microscopía electrónica de barrido (MEB) con equipo JEOL SM-IT100, con especificaciones de W.D. 12 mm, por la metodología de electrones retrodispersos y con aumentos de 33× y 500×. Las micrografías fueron desarrolladas para: (a) ZN y (b) ZMQ. Adicionalmente, con el equipo antes mencionado, se determinó su composición química elemental con el análisis de espectroscopía de energía dispersiva de rayos X (EDS), en tres estadios del mineral: (a) ZN,

(b) ZMQ previo al proceso de adsorción y (c) ZMQ posterior al proceso de adsorción, es decir, el material empacado en la columna que se hallaba ya saturado luego del proceso de filtración realizado. Este material, por lo tanto, fue denominado ZMF. En ese sentido, la diferencia entre el estadio (b) y (c) estribó en que en el segundo se hallaban adsorbidos sobre su superficie tanto el arsénico como algunos iones mayores presentes en la solución sintética utilizada en la prueba. Puesto que, a diferencia de los estadios (a) y (b), la ZMF se hallaba húmeda luego de la prueba, ésta fue secada a temperatura ambiente por 24h para proceder a la realización del análisis EDS. Cada una de las muestras fue analizada en dos puntos diferentes con el objetivo de obtener un valor promedio representativo de composición (Tabla 3-2) y, para la cuantificación del porcentaje de masa de los elementos constitutivos, se determinó una desviación estándar relativa promedio menor al 5%.

Asimismo, se realizó análisis de difracción de rayos X de polvos (DRXP) con Difractómetro Brooker modelo D-8 Advance, en dos momentos: (a) ZN y (b) ZMQ, con el objetivo de investigar la estructura cristalina y composición mineralógica, así como para visualizar los posibles cambios estructurales inducidos en la zeolita con la modificación química implementada.

3.2.4. Pruebas de adsorción en columnas de lecho fijo empacadas con zeolita

Las pruebas de remoción de arsénico fueron realizadas en columnas de acrílico de 40 cm de alto y 5 cm de diámetro interno empacadas con ZN y ZMQ, a razón de 772 g de material sorbente en cada una de ellas. El volumen poro (VP) fue determinado en 0.431 L, que corresponde a una porosidad $n=0.54$. La porosidad fue calculada a partir de la relación existente entre el volumen de la columna ocupado por espacios vacíos (volumen poroso) por unidad de volumen de columna utilizado, empleando una adaptación de la metodología desarrollada por Moret-Fernández y López (2015). Similar valor, $n=0.65$, reportan Baskan y Pala (2014) para zeolita tipo clinoptilolita de diámetro 0.5-1.0 mm utilizadas en pruebas de columna.

La Figura 3-1 muestra el esquema de funcionamiento de las pruebas de columna. Para su ejecución se completaron tres etapas: en la primera, las columnas se llenaron a su capacidad total con agua desionizada para eliminar el aire atrapado y asegurar el máximo contacto entre zeolita y solución sintética. Para ello, se utilizó una tasa de flujo (Q_v) de 5 mL/min, hasta que la misma se igualó con la registrada a la salida de la columna. Una vez alcanzado este estado, se procedió con la segunda etapa, consistente en la inyección de una solución sintética multiiónica, con un Q_v de 10 mL/min, valor comúnmente reportado en investigaciones similares para pruebas de depuración de contaminantes (Zeinali *et al.*, 2010).

La tercera etapa estuvo constituida por la medición, a determinados intervalos de tiempo, de variables fisicoquímicas de interés, las cuales, en base a tres criterios, se consideraron representativas: (1) por su influencia a partir de la naturaleza carbonatada de la zona utilizada como referencia, (2) su mayor cuantificación en el agua natural emulada y (3) por ser importantes en mostrar la tendencia de la evolución depurativa del sistema. En este sentido, el análisis de la eficiencia de remoción comprendió la medición de la conductividad eléctrica (CE), sólidos disueltos totales (SDT), bicarbonatos (HCO_3^-), pH, alcalinidad (ALK), sulfatos (SO_4^{2-}) y arsénico total (As).

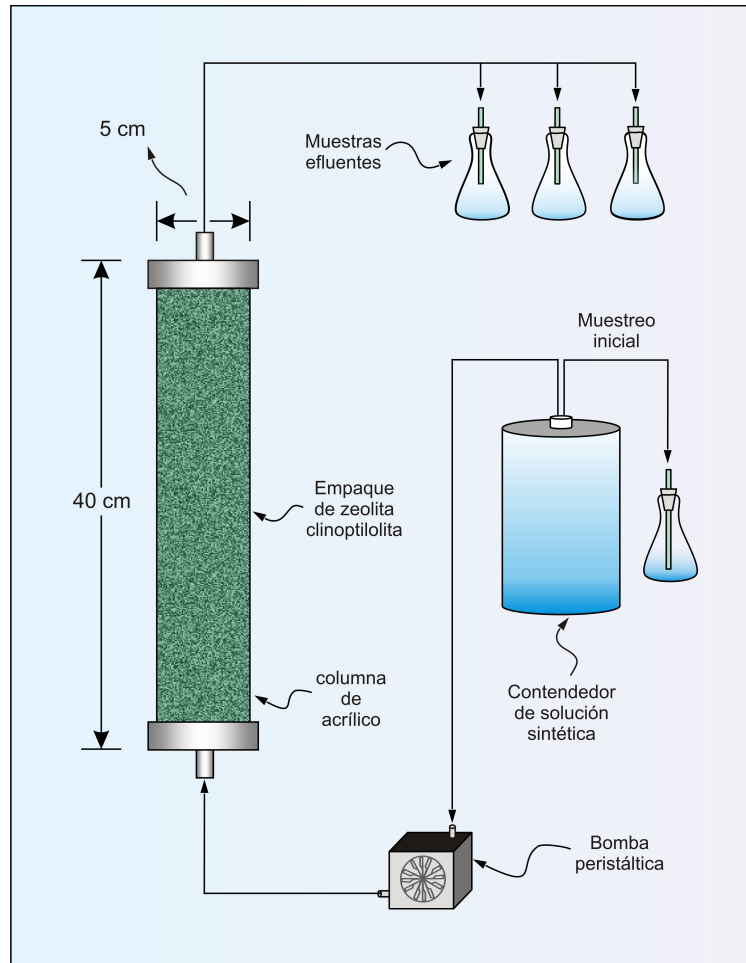


Figura 3-1. Esquema general de funcionamiento de las pruebas de adsorción realizadas en columnas de lecho fijo empacadas con zeolitas. Condiciones de operación: flujo vertical ascendente, Q_v : 10 mL/min, C_0 : 0.2432 mg/L y 0.2598 mg/L para la prueba realizada, respectivamente, con ZN y ZMQ (modificado de Bibiano-Cruz et al., 2016)

3.2.5. Métodos analíticos

El pH, la conductividad eléctrica (CE) y los sólidos disueltos totales (SDT), fueron determinados en campo con un equipo portátil Thermo Scientific Orion Star A329. La alcalinidad, con un equipo Digital Titrator modelo 16900, utilizando, como agente titulante ácido sulfúrico. Los bicarbonatos fueron determinados de acuerdo a la metodología descrita por Esteller *et al.* (2019), a partir de la determinación de alcalinidad y pH. Los sulfatos, en laboratorio, con metodología de colorimetría utilizando equipo portátil DR 850, empleando como agente titulante Nitrato de Bario. El arsénico total fue determinado por flama con generador de hidruros utilizando celda de cuarzo, con equipo Perkin Elmer AAnalyst 200, el cual tiene un límite de detección de 0.001 mg/L. El control de calidad utilizado consistió en solución elemental de 100 mg/L, Marca Environmental Express Cat#QCS-27.

3.2.6. Análisis de parámetros de diseño de columnas

La curva de ruptura experimental (CRE) expresa la evolución en el tiempo de la capacidad depurativa de los materiales utilizados. Este comportamiento se visualiza como la concentración normalizada C_t/C_0 (C_t y C_0 son las concentraciones de arsénico efluente y afluente, respectivamente), en función del tiempo normalizado (número de VP), del volumen de rendimiento o del tiempo de operación, para condiciones de operación específicas.

El área bajo la curva cuantificada para esta relación define la adsorción total en la columna a saturación q_{tot} (mg), y se define por la Ecuación 3-1 (Keshtkar *et al.*, 2012):

$$q_{\text{tot}} = \frac{Q_v \cdot C_0}{1000} \int_0^{t_s} \left(1 - \frac{C_t}{C_0}\right) dt, \quad (3-1)$$

donde: t_s es el tiempo de saturación de la columna (min), Q_v es la tasa de flujo (mL/min), C_0 es la concentración inicial de arsénico en la solución (mg/L) y C_t es la concentración de arsénico a saturación. El t_s se definió para la presente investigación para el momento en que $C_t/C_0=0.9$, considerando que, posterior a dicho valor, la forma de la mayoría de CRE tiende a ser estable para la concentración normalizada de la variable de interés (Zhao *et al.*, 2017).

Al dividir la masa total (q_{tot}) por la masa de material sorbente empacado en la columna (g), puede establecerse la capacidad máxima de adsorción experimental q_e (mg/g) (Ecuación 3-2):

$$q_e = \frac{q_{\text{tot}}}{M}, \quad (3-2)$$

La cantidad total de arsénico (mg) suplementado a la columna hasta saturación puede ser determinada por la Ecuación 3-3:

$$As_{\text{tot}} = \frac{C_0 \cdot Q_v \cdot t_s}{1000}, \quad (3-3)$$

donde: C_0 , Q_v y t_s se definen de forma análoga a la Ecuación 3-1. Adicionalmente, la remoción porcentual del contaminante a saturación en la columna puede calcularse a partir de la Ecuación 3-4:

$$\%AsR = \frac{q_{\text{tot}}}{As_{\text{tot}}} \cdot 100, \quad (3-4)$$

La adsorción total de contaminante a ruptura q_r (mg) (Ecuación 3-5):

$$q_r = \frac{(C_0 - C_r) \cdot t_r \cdot Q_v}{1000} = (C_0 - C_r) \cdot V_r, \quad (3-5)$$

donde: V_r es el volumen total de efluente colectado hasta ruptura, C_r es la concentración del contaminante (mg/L) de V_r al tiempo de ruptura t_r , definido en esta investigación como $C_r/C_0=0.1$. De forma análoga a la Ecuación 3-2, la adsorción total de arsénico por unidad de masa, al tiempo de ruptura, fue determinada a partir de la Ecuación 3-6:

$$q_{tr} = \frac{q_r}{M}, \quad (3-6)$$

donde: M corresponde al peso seco del material sorbente (g) empacado en la columna.

3.2.7. Modelación matemática de las curvas experimentales de ruptura

Diversos modelos matemáticos han sido desarrollados para explicar los procesos de adsorción de contaminantes desarrollados en columnas de lecho fijo, los cuales tienen una función clave para el dimensionamiento desde pruebas de laboratorio hacia una escala funcional piloto o industrial (Lodeiro *et al.*, 2006). Para esta investigación la modelación fue realizada para la adsorción de arsénico total, utilizando los modelos descritos a continuación.

a) El modelo de Thomas

Este modelo (Thomas, 1944) es uno de los más utilizados para medir el desempeño en las pruebas de columna. La forma lineal del modelo de Thomas (TL) se muestra en la Ecuación 3-7 (Chiavola *et al.*, 2012):

$$\ln\left(\frac{C_0}{C_t} - 1\right) = \frac{k_T q_T M}{Q_v} - k_T C_0 t, \quad (3-7)$$

donde: C_0 es la concentración influente (mg/L), C_t es la concentración efluente a un tiempo t (mg/L), Q_v es la tasa de flujo influente (mL/min), M es el peso seco total (g) de material empacado en la columna; k_T es la constante de velocidad de Thomas (mL/min mg) y q_T es la concentración máxima en la fase sólida estimada por el modelo (mg/g). Los valores de k_T y q_T fueron determinados a partir de los datos experimentales graficando $\ln(C_0/C_t-1)$ en función del tiempo t cuando la columna se opera a una tasa de flujo Q_v determinada. Esta gráfica corresponde a la forma $y=b+mx$, donde los términos $y=\ln(C_0/C_t-1)$, $x=t$, m (pendiente de la recta)= $k_T C_0$ y b (intercepto de la recta con el eje “y”)= $k_T q_T M/Q_v$.

La forma no lineal del modelo de Thomas (TNL) fue igualmente utilizada, considerando la alta idoneidad de ajuste de las CRE obtenidas en pruebas de columna desarrolladas por otros autores (Bibiano-Cruz *et al.*, 2016). La Ecuación 3-8 (Chiavola *et al.*, 2012) representa su forma no lineal:

$$\frac{C_t}{C_0} = \frac{1}{1 + \exp\left(\frac{k_T q_T M}{Q_v} - k_T C_0 t\right)}, \quad (3-8)$$

Los parámetros k_T y q_T se determinaron por regresión no lineal de la Ecuación 3-8 a los datos obtenidos para las CRE, establecidas para el modelo como la concentración normalizada (C_t/C_0) en función del tiempo t de operación de la columna. El resto de parámetros se define de forma similar al modelo de Thomas (Ecuación 3-7).

b) El modelo de Yan

Yan *et al.* (2001) propusieron un modelo modificado de dosis-respuesta, el cual minimiza el error que resulta del uso del modelo de Thomas, especialmente a muy cortos o muy largos tiempos de operación. Su forma lineal (YL) se expresa en la Ecuación 3-9:

$$\ln\left(\frac{C_t}{C_0 - C_t}\right) = a_{\text{mdr}} \ln V - a_{\text{mdr}} \ln\left(\frac{Mq_Y}{C_0}\right), \quad (3-9)$$

donde: V es el volumen de rendimiento (L); a_{mdr} es la constante del modelo dosis-respuesta modificada (1/L) y q_Y es, al igual que el modelo de Thomas, la concentración máxima en la fase sólida (mg/g). El resto de variables se establecen de acuerdo a lo ya definido para el modelo de Thomas (Ecuación 3-7). Los parámetros de interés a_{mdr} y q_Y pueden ser determinados a partir de la gráfica de $\ln(C_t/(C_0 - C_t))$ como función de $\ln V$, donde la pendiente es igual a a_{mdr} y el punto de intercepción es igual a $a_{\text{mdr}} \ln(Mq_Y/C_0)$. La forma no lineal de la ecuación de Yan (YNL) se representa en la Ecuación 3-10 (Usman *et al.*, 2014):

$$\frac{C_t}{C_0} = 1 - \frac{1}{1 + \left(\frac{V}{b}\right)^a}, \quad (3-10)$$

donde: a y b son las constantes del modelo y V el volumen de rendimiento. Los parámetros k_Y y q_Y , pueden ser determinados a partir de $a = k_Y C_0 / Q$ y $b = q_Y M / C_0$; el resto de los parámetros se establecen de manera análoga a la definición brindada en la Ecuación 3-9. Los valores de a y b fueron estimados por regresión no lineal de la Ecuación 3-10 a los datos de las CRE, expresadas por la relación de la concentración normalizada (C_t/C_0) en función del volumen de rendimiento (V).

c) Ecuación de advección dispersión

La ecuación de advección dispersión (EAD) fue propuesta por Wierenga y Van-Genuchten (1989), esta ecuación describe el transporte unidimensional de un soluto adsorbente bajo condiciones de flujo en estado estable a través de un medio poroso (Zhao *et al.*, 2017). El transporte unidimensional que representa el transporte en equilibrio en suelos homogéneos es descrito por la Ecuación 3-11:

$$R \frac{\partial C}{\partial t} = D \frac{\partial^2 C}{\partial x^2} - v \frac{\partial C}{\partial x}, \quad (3-11)$$

donde: x y t denotan la profundidad (cm) y el tiempo (min), C es la concentración del soluto de interés (mg/L), D es el coeficiente de dispersión hidrodinámico (cm²/min), v es la velocidad promedio del flujo (cm/min) y R es el factor de retardación, el cual describe el efecto del equilibrio de adsorción lineal sobre el transporte (adimensional). El programa CXTFIT/Microsoft Excel 2013 (Tang *et al.*, 2010) fue utilizado para la estimación de los parámetros hidrodinámicos R , D y v . Este programa retoma una solución analítica de la Ecuación 3-11 y, por ajuste no lineal, basado en mínimos cuadrados de los residuos, llevada a cabo por medio del módulo Solver, optimiza y define los valores más adecuados de los parámetros de interés.

d) Análisis estadístico del error de ajuste de los modelos matemáticos

La determinación del modelo que brindó la mejor adecuación de los datos experimentales, fue realizado a través del cálculo de cinco índices de ajuste: (1) error máximo (ME), (2) raíz del error cuadrático medio (RMSE), (3) coeficiente de determinación (R^2), (4) coeficiente de eficiencia (EF) y (5) el coeficiente de masa residual (CRM) (Chiavola *et al.*, 2012, Kanzari *et al.*, 2015, Salas-García *et al.*, 2017). Homaei *et al.* (2002) describen las expresiones matemáticas relacionadas a ellos. Ante una coincidencia exacta entre valores

modelados y experimentales de las variables en estudio, se esperarían los siguientes resultados en los índices utilizados: ME=0, RMSE=0, $R^2=1$, EF=1 y CRM=0.

3.3. Resultados y discusión

3.3.1. Preparación de agua sintética utilizada en las pruebas de adsorción

La Tabla 3-1 resume la concentración determinada en campo, la cual representa la concentración promedio de los sitios Agua amarga 1 y 2. El procedimiento utilizado por Smith *et al.* (2002) y Bibiano-Cruz *et al.* (2016) parte de la definición de una electroneutralidad del 0% (columna “concentración ajustada”), a partir de la cual se generaron los cálculos para la síntesis final. Puesto que las pruebas de adsorción para la ZN y la ZMQ se realizaron en dos momentos diferentes, fue necesaria la preparación de una solución sintética para cada etapa, denominadas 1 y 2, respectivamente. Su electroneutralidad fue de 4.42% y 4.74%, correspondientemente, valores que son considerados adecuados para los objetivos planteados en la investigación.

Tabla 3-1. *Concentración catiónica y aniónica promedio utilizada para la composición del agua sintética y su comparación con los resultados experimentales.*

Variable química	Concentración			
	Original	Ajustada	Solución sintética 1	Solución sintética 2
HCO_3^-	537.82	515.53	439	429.59
NO_3^-	3.15	3.10	1.60	1.40
Cl^-	288.75	276.94	179.43	184.16
SO_4^{2-}	142.2	136.41	113.57	123.07
Na^+	200.45	209.53	221.90	225.25
Mg^{2+}	16.69	17.39	20.80	22.18
K^+	19.24	19.94	18.43	21.62
Ca^{2+}	155.54	162.52	83.56	82.68
$As(V)$	0.285	-	0.2432	0.2598
Electroneutralidad (%)	-4.25	0	4.42	4.74

Composición de solución sintética 1 y 2 fueron utilizadas en la prueba con ZN y ZMQ, respectivamente. Unidades de los datos están expresadas en mg/L.

3.3.2. Caracterización química, microscópica y mineralógica de las partículas sorbentes

a) Espectroscopía de energía dispersiva de rayos X

La Tabla 3-2 muestra la composición elemental de los 3 estadios verificados en la investigación: ZN, ZMQ y ZMF. Los elementos predominantes en las muestras son el carbono, el oxígeno, el sodio, el magnesio, el aluminio, el silicio, el potasio, el calcio y el hierro, siendo el oxígeno y el silicio los más abundantes. En términos generales, en la ZMQ se registra un descenso en las concentraciones del sodio, el potasio, el calcio, y el hierro, indicando un posible mecanismo de intercambio iónico (Vázquez-Mejía *et al.*, 2015). Similar tendencia de pérdida catiónica (decationización) fue reportada por García-Franco *et al.* (2018) en una zeolita tipo clinoptilolita a partir de la modificación química realizada con *HCl*, por lo que podría inferirse que los cambios demostrados en la ZMQ, en esta investigación, responden al proceso químico al que fue sometida la superficie del material mineral. Por otra parte, se verificó un aumento de las concentraciones relativas del aluminio (7.28%), el oxígeno (5.39%) y el silicio (13.21%), producto, posiblemente, del proceso de decationización antes descrito.

Además, para la ZMF, puede verificarse el incremento en la concentración de elementos catiónicos como el calcio (30.43%), potasio (1.61%) y sodio (10.38%), lo que demostraría la afinidad del mineral por éstos, tal como lo establecen Mohan y Pittman (2007). Es importante resaltar que no pudo ser cuantificado arsénico como parte de la composición de la ZMF, debido, posiblemente, a que la concentración porcentual del elemento se hallaba por debajo del límite mínimo de detección del equipo utilizado. En comparación con estos resultados, Lizama-Allende *et al.* (2017), evaluando zeolitas para la remoción de *As(V)* disuelto en solución ácida y utilizando un microscopio electrónico de barrido FEI Quanta 250, sí determinaron, en el análisis EDS, la presencia de arsénico como parte de la composición química elemental de la superficie de las zeolitas posterior al proceso de adsorción.

Tabla 3-2. *Composición elemental de las zeolitas naturales (ZN), zeolitas modificadas químicamente (ZMQ) y zeolitas modificadas químicamente posterior al tratamiento de depuración de arsénico en las pruebas de columna (ZMF).*

Material	Composición (% de masa)								
	Elemento químico								
	<i>C</i>	<i>O</i>	<i>Na</i>	<i>Mg</i>	<i>Al</i>	<i>Si</i>	<i>K</i>	<i>Ca</i>	<i>Fe</i>
ZN	5.42	53.7	2.52	0.64	7	25.45	2.66	1.09	1.52
ZMQ	4.05	56.76	1.49	0.67	7.72	26.17	1.63	0.61	0.9
ZMF	4.88	52.76	1.7	0.56	7.94	27.99	1.89	0.9	0.86

b) Microscopía electrónica de barrido

Las micrografías electrónicas de barrido de la ZN y la ZMQ se muestran en las Figuras 3-2a-d. La superficie de la ZN muestra irregularidades que se manifiestan en profundidades y aglomeración de partículas (Fig. 3-2b, Círculo rojo). Puede verificarse que existe un cambio en la morfología posteriormente a la realización de la modificación química (Figs. 3-2c y d), generándose la aparición de formas laminares (flechas rojas) que presentan diferencias perceptibles, principalmente, en longitud. Los resultados coinciden con los obtenidos por Silva *et al.* (2019), quienes, utilizando modificación con ácido sulfúrico, registraron, para las zeolitas tipo clinoptilolita, estructuras elongadas hexagonales que presentaban diferencia notable respecto de la morfología de la ZN sin tratamiento.

c) Difracción de rayos X de polvos

La Figura 3-3a muestra el difractograma obtenido por DRXP para la ZN, el cual fue comparado respecto del patrón ICSD (Inorganic Crystal Structure Database), código de colección 087847, comprobándose que la fase mineral principal de la roca zeolítica utilizada corresponde con la clinoptilolita. La Figura muestra adicionalmente la indexación realizada con respecto al patrón ICSD mencionado.

Los difractogramas realizados a la ZN (Fig. 3-3a) y la ZMQ (Fig. 3-3b) son similares, pudiendo considerarse que la modificación química no cambia dicho patrón, pues no hay nuevos picos ni se generan desplazamientos horizontales en ellos, sino únicamente cambios en su intensidad, atribuibles al proceso de modificación realizado (Torres-Pérez, 2005). Estos cambios en intensidad, de acuerdo a García-Franco *et al.* (2018), podrían derivarse de la remoción de materiales acompañantes como las arcillas, las cuales se hallan presentes en la superficie del material. Estos autores establecen, adicionalmente, que estos cambios en intensidad se hacen más visibles a medida que la agresividad del tratamiento químico aumenta. Cinco cambios principales en la intensidad pueden ser identificados en la ZMQ

respecto de la ZN, los cuales se identifican con las letras A a la E (Figs. 3-3a y b). Similar evidencia de la no afectación de la estructura cristalina de las zeolitas, posteriormente a su acondicionamiento químico, ha sido reportado previamente en investigaciones similares (Torres-Pérez, 2005; Garay-Rodríguez *et al.*, 2018).

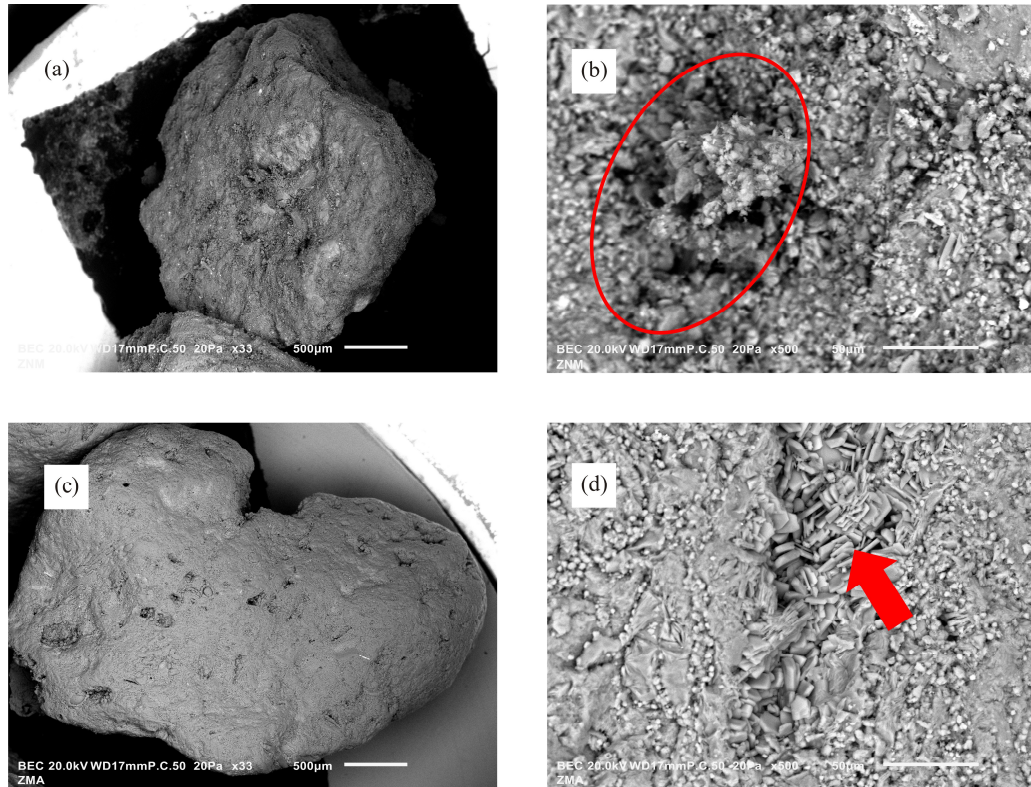


Figura 3-2. *Imágenes de composición electrónica de retrodispersión correspondientes a la zeolita tipo clinoptilolita antes y después de la modificación química ácida: (a) ZN 33×, (b) ZN 500×, (c) ZMQ 33× y (d) ZMQ 500×.*

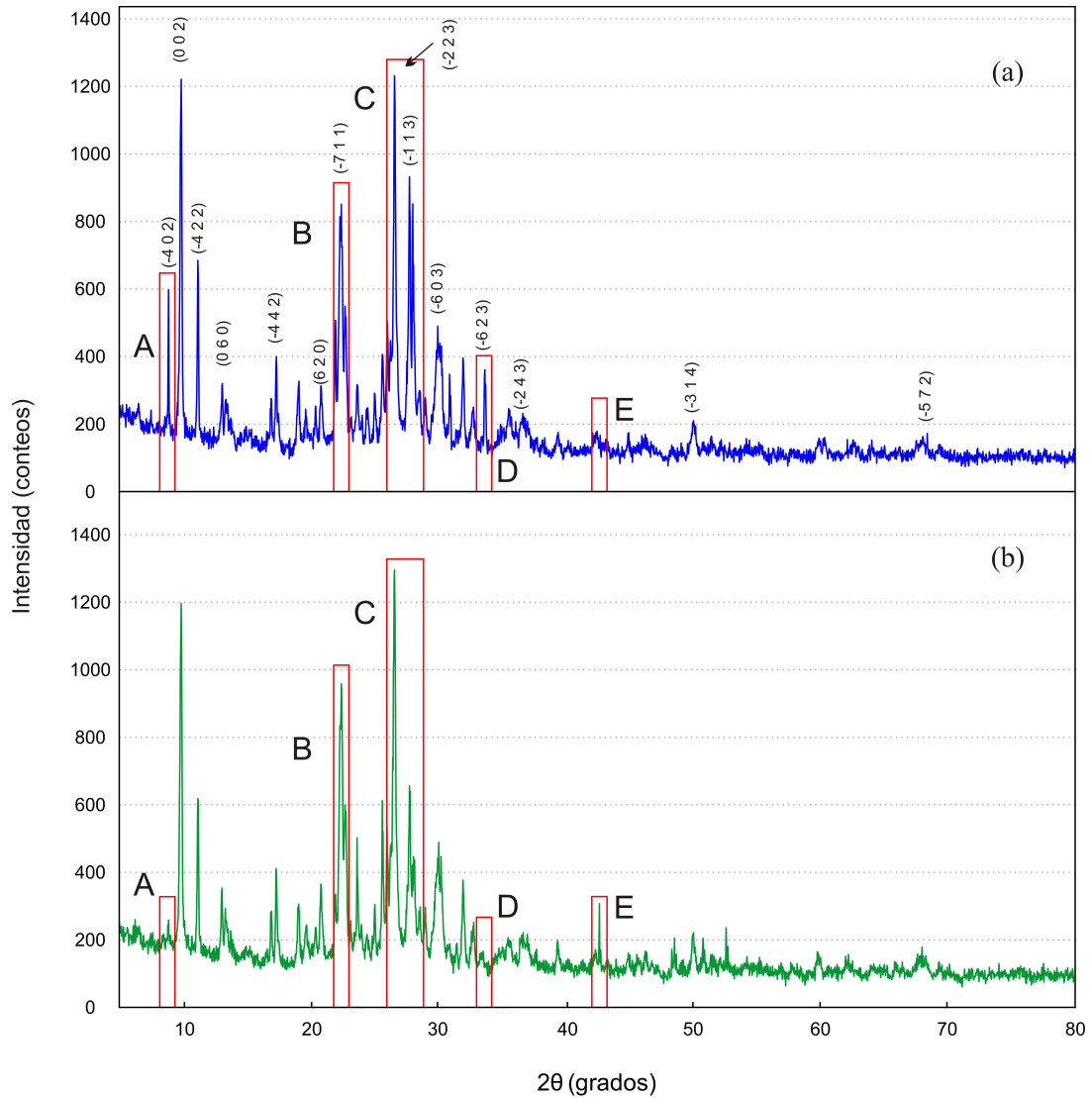


Figura 3-3. Patrón resultante del análisis de Difracción de rayos X de polvo realizada a la zeolita tipo clinoptilolita utilizada en la investigación: (a) ZN y (b) ZMQ. Letras A a la E identifican los principales 2θ (grados) en los que ocurren las variaciones más representativas en los conteos del difractograma.

3.3.3. Pruebas de columna de lecho fijo empacadas con zeolitas

a) Análisis de elementos de interés en el sistema depurativo

La Figura 3-4 muestra la evolución de las variables fisicoquímicas analizadas en el sistema de columnas de tratamiento, las cuales fueron utilizadas como elementos adicionales para examinar su desempeño depurativo. Los sulfatos (Figura 3-4a) muestran una tendencia estable para el sistema de columna empacada con la ZN y la ZMQ para todo el tiempo de operación. De forma semejante, McDonald *et al.* (2015) no reportan afinidad de adsorción de este anión hacia partículas de CuO utilizadas en la remoción de arsénico, factor considerado deseable pues, comúnmente, los sulfatos se reportan como aniones que reducen la eficiencia de remoción en sistemas multiiónicos.

El pH (Figura 3-4b), para la ZN, tiende a ser más estable que para las determinaciones registradas para la ZMQ. Para esta última, esta variable, que parte de un valor de 8 desde la solución sintética inyectada a la columna, baja a una cuantificación de 2.38 para mostrar, posteriormente, una tendencia ascendente. Debe de hacerse notar que, conforme el tiempo de prueba avanza, el pH tiende a neutralizarse e, incluso, a lograr cuantificaciones que se hallan dentro de los límites mínimo y máximo estipulados en la Norma Oficial Mexicana NOM-127-SSA1-1994 (Secretaría de Salud, 2000), mostrando la capacidad de la zeolita de amortiguar el pH, para la prueba de ZMQ y, para mantenerlo, a partir de la realizada con la ZN. Otros autores han señalado previamente esta capacidad amortiguadora del pH de las zeolitas, en ese sentido, Córdova-Rodríguez *et al.* (2018) establecieron que esta tendencia responde al hecho de que, conforme el lecho sorbente se va saturando, los iones OH^- encuentran cada vez menos sitios de adsorción y, por ende, empiezan a aumentar su concentración en el efluente de la columna de tratamiento.

En términos depurativos, estas variaciones en el pH determinadas en la investigación (Figura 3-4b) estarían generando que el $As(V)$ permanezca en la forma $H_2AsO_4^-$ en el rango de pH de 2.5 a 6 y, en forma de $H_2AsO_4^-$ y $HAsO_4^{2-}$ en el rango de 6 a 6.5, algo que, en

términos prácticos, representaría un rango adecuado para funcionamiento bajo diversas circunstancias. Se han investigado otros adsorbentes efectivos para la adsorción de arsénico en rangos de pH similares, como la puzolana recubierta con hierro y aluminio (Vázquez-Mejía *et al.*, 2015) y la escoria roja recubierta con cerio (Asere *et al.*, 2017), con pH óptimo en el rango 3-10.

Los SDT y la CE (Figuras 3-4c y 3-4d) tienen, para la prueba con ZMQ, una tendencia a la baja con respecto al tiempo de operación de la columna, mostrando una disposición a la estabilización al final de la prueba, por lo que períodos mayores deberán de ser considerados para validar una conclusión más puntual respecto del efecto en estas variables. A diferencia de la ZMQ, la ZN muestra, para ambas variables, tendencia constante durante la operación de la columna. Esto podría demostrar la influencia que los cambios operados por la modificación química tendrían sobre la capacidad de remoción de otros elementos no cuantificados en la investigación, y que formaron parte de la solución sintética utilizada. Esto puede sustentarse a través de la Tabla 3-2, en el que, para la ZMF, se observa un incremento de la concentración de elementos catiónicos, entre los que destacan el sodio, el potasio y el calcio.

Los variables químicas alcalinidad y bicarbonatos (Figuras 3-4e y 3-4f) muestran, para la ZN, una tendencia estable, ocurriendo solamente pequeños cambios a la baja, mientras que, para la ZMQ, es una tendencia decreciente, situación que puede ser explicada en función de las cuantificaciones de pH registradas en la investigación. En este sentido, para la ZMQ, valores de pH menores a 5 fueron registrados hasta 40 VP, generando aproximadamente un 90% de la especie H_2CO_3 volátil contra un 10% de HCO_3^- , pudiendo darse pérdidas del primero a partir de ello. Esto llevaría a concluir que la reducción en las concentraciones de HCO_3^- se debe a dicho mecanismo y no a la competencia por sitios de adsorción en la zeolita.

En contraposición a ello, la evolución del pH, para la ZN (Figura 3-4b), muestra una tendencia más estable, con un valor promedio de 7.98 para el período de operación. Esto

determina un 3% de la especie química H_2CO_3 respecto de un 97% de HCO_3^- presente en solución, explicando de esta manera las concentraciones más estables de este último en el efluente de la columna operada con ZN.

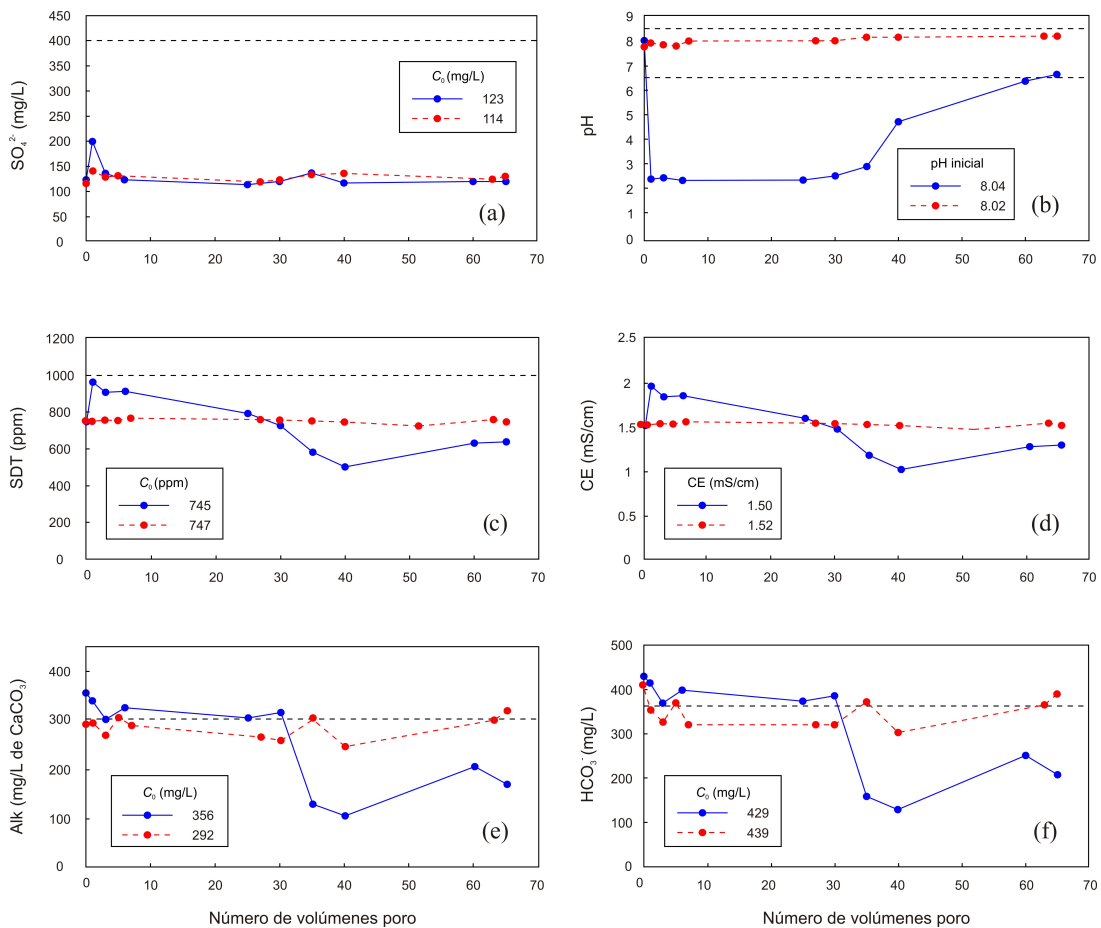


Figura 3-4. Evolución de las variables fisicoquímicas en el sistema de tratamiento de columna de lecho fijo empacada con ZN (líneas rojas discontinuas) y ZMQ (Línea azul continua) durante el proceso de remoción de $As(V)$ para un Q_v de 10 mL/min: (a) sulfatos, (b) pH, (c) sólidos disueltos totales, (d) conductividad eléctrica, (e) alcalinidad y (f) bicarbonatos. Líneas discontinuas horizontales negras representan el límite máximo permisible estipulado en la NOM-127-SSA1-1994. Recuadros en cada Figura indican la concentración o cuantificación inicial de la variable fisicoquímica en el agua sintética inyectada a la columna.

b) Curvas experimentales de ruptura para la adsorción de arsénico

Las Figuras 3-5c, d y e muestran las CRE para las pruebas con ZN y ZMQ, con base a lo cual se obtuvieron los parámetros de interés resumidos en la Tabla 3-3. Puede apreciarse que hay un incremento de los tiempos de ruptura y saturación en la ZMQ respecto de la ZN. El mayor efecto puede constatarse para el tiempo de saturación, el cual casi se duplica, pasando de 26.6 h hacia 50 h en la ZMQ.

Un aumento significativo, del 150%, registra el parámetro q_e con la implementación de la ZMQ (cuantificado en 0.005 mg/g) respecto de la ZN (Tabla 3-3). Este resultado difiere del reportado por Baskan y Pala (2014), quienes determinaron un q_e de 0.009 mg/g, utilizando un Q_v de 2 mL/min en columnas empacadas con zeolita clinoptilolita modificada con hierro y sodio. Es importante resaltar que Yunnen *et al.* (2017) establecen la existencia de una relación inversa entre las variables q_e y Q_v . La investigación realizada por Roy *et al.* (2013), quienes utilizan carbón de caña de azúcar modificado, ilustra esta tendencia y muestra, adicionalmente, la alta sensibilidad al cambio que tiene la primera en función de la modificación de la segunda. En ese sentido, la función de segundo orden que relaciona dichas variables, estableció que un incremento pequeño en el Q_v , de 7.0 mL/min a 7.8 mL/min, induciría una reducción drástica del q_e , pasando de 0.0236 mg/g a 0.0004 mg/g. Consecuencia de ello, puede afirmarse que una reducción en el Q_v estaría induciendo mejoras sustanciales en el q_e logrado en la columna de tratamiento empacada con ZMQ.

Tabla 3-3. Resumen de los parámetros experimentales de las columnas de adsorción empacadas con ZN y ZMQ para la remoción de As(V).

Parámetro	Unidades	Material sorbente	
		ZN	ZMQ
C_0	mg/L	0.2432	0.2598
Q_v	mL/min	10	10
M	g	772	772
t_r	h	4	5.79
V_r	L	2.40	3.47
t_s	h	26.6	50
V_s	L	22	30
V_{10}	L	1.6	6.1
q_{tr}	mg/g	0.0001	0.009
q_e	mg/g	0.002	0.005
AsR	%	47.48	48.51

C_0 Concentración inicial de arsénico en la solución, Q_v tasa de flujo, M peso seco de zeolita, t_r tiempo de ruptura, V_r volumen a ruptura, t_s tiempo de saturación, V_s volumen a saturación, V_{10} volumen en el que la concentración es menor o igual a $10\mu\text{g/L}$, q_{tr} capacidad de adsorción a ruptura, q_e capacidad máxima de adsorción experimental (a saturación), AsR remoción porcentual de arsénico a saturación, ZN zeolita natural, ZMQ zeolita modificada químicamente.

La Tabla 3-4 compara el parámetro q_e de algunas investigaciones similares relacionadas a la remoción de $As(V)$. Puede establecerse que las zeolitas reportan los valores más bajos de capacidad de adsorción respecto del resto de materiales utilizados; sin embargo, esta característica podría verse compensada por ser éstas un material de gran disponibilidad, abundancia y bajo costo (Wang *et al.*, 2008, Han *et al.*, 2010, Baskan y Pala, 2011).

Estos menores valores de q_e reforzarían lo expresado por Campos y Buchler (2007) respecto de que la mayoría de las zeolitas poseen una carga estructural neta negativa y, por ella, éstas tienen poca o ninguna afinidad por las especies aniónicas. De esta forma, el incremento del q_e obtenido con la ZMQ (Tabla 3-3), respecto de la ZN, podría explicarse por el hecho de que la modificación química realizada ejerció, posiblemente, cambios en la carga de la zeolita.

Evidencia adicional para explicar el incremento de la capacidad de adsorción de la ZMQ puede hallarse en lo señalado por Yunnen *et al.* (2017), respecto de la importancia del incremento de sitios de unión, en el que los iones metálicos juegan un papel significativo. Esto se sustentaría en el incremento relativo del 10% en el contenido de aluminio posterior a la modificación química implementada (Tabla 3-2), producto probablemente de la lixiviación de otros cationes (decatiónización) demostrada en la ZMQ (sección 3.3.2 a). En ese sentido, el aluminio podría estar actuando como puente adsorbiendo aniones de arsenato sobre el mineral modificado (Vázquez-Mejía *et al.*, 2015).

Especial consideración merece el q_e determinado para la ZMQ, 0.005 mg/g, el cual difiere del resultado obtenido, de 0.009 mg/g y 0.256 mg/g, respectivamente, por Baskan y Pala (2014) y Shokrolahzadeh *et al.* (2017), utilizando, igualmente, zeolitas modificadas químicamente. Una diferencia operativa importante, entre las investigaciones, es el tamaño de partícula utilizada, la cual, para la ZMQ osciló entre los 2.36 mm y 1.68 mm, mientras que, para los autores antes mencionados, lo hizo, correspondientemente, entre los 0.5-1.0 mm y 50-200 nm. La diferencia granulométrica utilizada ha demostrado tener influencia en la capacidad de remoción de los materiales sorbentes, puesto que, como reportan Córdova-

Rodríguez *et al.* (2018), un menor tamaño de partícula propiciaría, tanto una mayor superficie, como sitios de adsorción para el $As(V)$. Como consecuencia de ello, esta variable se considera de importancia, junto al Q_v , en los resultados de la capacidad de adsorción logrados con la ZMQ.

Una consideración adicional, que debe de ser enfatizada, es el volumen efluente que la ZMQ puede producir con concentraciones iguales o menores a los 10 $\mu\text{g/L}$ establecidos como límite máximo permisible (LMP) para agua de consumo humano (Tabla 3-3). En ese sentido, éstas generan un máximo de 6.1 L por debajo de ese LMP en las condiciones de operación establecidas. Existe una gran similitud entre este valor y los 8 L determinados por Baskan y Pala (2014) y, difiere considerablemente, de los 3.2 L establecidos por Xu *et al.* (2002), utilizando, ambos, zeolitas como material sorbente. Estas diferencias permiten concluir que la ZMQ se ubica, en términos depurativos, en un nivel competitivo adecuado considerando que, para fines prácticos, es importante conocer este volumen antes del inicio de operación de un sistema de tratamiento (Vera-Cabezas *et al.*, 2018).

De manera análoga a lo expuesto para el parámetro q_e , la reducción del Q_v , podría aumentar el número de VP a los cuales la concentración registrada de arsénico total en el efluente iguale o sobrepase el LMP. Zou *et al.* (2011) y Roy *et al.* (2013), establecieron que la reducción del Q_v produce un aumento en el tiempo de ruptura y, por ende, del tiempo en el que se logren concentraciones efluentes superiores al LMP, debido al mayor tiempo que el sorbato tiene para unirse a la superficie del sorbente.

Tabla 3-4. Comparación de la capacidad de adsorción máxima (q_e) para diferentes materiales y condiciones de operación para el $As(V)$.

Material sorbente	Modificación	Operación	Condiciones de operación	q_e	Referencia
Zeolita tipo clinoptilolita	1 M H_2SO_4	Columna	M : 772 g, C_0 : 0.2598 mg/L $As(V)$, Q_v : 10 mL/min, pH: 8	0.005	Esta investigación
Zeolita tipo clinoptilolita	0.1 M $FeCl_3$	Por lotes	R: 150 rpm, M : 500 mg, pH: 7, C_0 : 100 μ g/L	0.009	Baskan y Pala (2011)
Zeolita	2 mol/L $NaCl$ y 0.1 mol/L $FeCl_3$	Por lotes	R: 100 rpm/ 24 h, M : 1 g, C_0 : 30 μ g/L, S: 1000 mL,	0.196	Siljeg <i>et al.</i> (2012)
Carbón de caña de azúcar	1.0 M solución ácida de Tioglicol	Columna	M : 6 g, C_0 : 1.5 mg/L $As(V)$, Q_v : 3.0 mL/min, pH : 6	0.084	Roy <i>et al.</i> (2013)
Zeolita tipo clinoptilolita	0.1 M $FeCl_3$	Columna	C_0 : 100 μ g/L $As(V)$, Q_v : 2 mL/min, pH : 6.5	0.009	Baskan y Pala (2014)
Carbón activado	óxido de cerio	Por lotes	M : 0.01 g, R: 200 rpm por 24 h, C_0 : 1-150 mg/L $As(V)$, S: 100 mL.	43.60	Yu <i>et al.</i> (2017)
Granos de residuo de industria de la cerveza	2 mol/L $NaOH$	Columna	M : 353 g, C_0 : 2.0 mg/L $As(V)$, Q_v : 0.91 mL/min, H: 32 cm	1.42	Yunnen <i>et al.</i> (2017)
Piedra pómez	0.25M $Ce(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$	Por lotes	R: 200 rpm por 24 h, pH: 7, S: 25 mL, C_0 : 0.25 mg/L $As(V)$, T° : 24 $^\circ$ C.	0.051	Asere <i>et al.</i> (2017)

Q_v tasa de flujo, C_0 concentración inicial, R revoluciones, M masa de adsorbente, H altura de columna utilizada, S volumen de solución utilizado en prueba por lotes, T° temperatura, q_e capacidad máxima de adsorción experimental en mg/g, pH hace referencia a la cuantificación en la solución inicial utilizada en la prueba. Unidades de q_e en mg/g.

c) Modelación matemática de las curvas de ruptura de la adsorción de $As(V)$

Basado en los procesos de adsorción realizados en las columnas de lecho fijo implementadas, la Tabla 3-5 reúne, para la prueba realizada con ZMQ, los parámetros de interés de los modelos implementados. El parámetro adsorción máxima del modelo (q) es similar entre los modelos utilizados, variando entre 0.0054 mg/g y los 0.0057 mg/g, presentándose solamente una diferencia relativamente pequeña con respecto a YL (0.0063 mg/g).

Además, la constante de velocidad del modelo (K), que caracteriza la rapidez de transferencia de soluto desde el líquido a la fase sólida, presenta bastante similitud entre los modelos TL y TNL, presentándose una diferencia significativa con respecto a YNL (0.1266 L/min·mg). Similares resultados de cercanía de los valores calculados de q y K fueron obtenidos por Bibiano-Cruz *et al.* (2016) para la remoción de dureza utilizando clinoptilolita natural y modificada, comparando los modelos TL y TNL.

Adicionalmente, la Tabla 3-5 muestra los parámetros v , D y R determinados para la EAD a través del módulo CXTFIT/Excel para los datos experimentales, sus valores ajustados fueron 1.7955 cm/h, 9.9467 cm²/h y 1.3792 (adimensional), respectivamente. Similares resultados para D , implementando CXTFIT, fueron determinados por Yu *et al.* (1999), en el análisis de las CRE para evaluar el transporte de una solución con $NaCl$. Sus valores oscilaron entre 6.06 cm²/h y 12.9 cm²/h, para una profundidad de columna de 54.5 cm a 100.5 cm. Por otra parte, valores coincidentes para el parámetro R , fueron observados por Zhao *et al.* (2017), en pruebas de columna de lecho fijo empacadas con arena de granulometría media para evaluar el transporte de una solución de KCl . Valores desde 1.125 y 1.396 fueron reportados.

Tabla 3-5. Estimación de los parámetros de los modelos y los índices de ajuste utilizados para el proceso de adsorción de $As(V)$ realizado en las pruebas de columna de lecho fijo empacada con ZMQ.

Parámetro/índice	Modelo				
	TL	TNL	YL	YNL	EAD
k (L/min·mg)	0.0066	0.0064	-	0.1266	-
q (mg/g)	0.0057	0.0056	0.0063	0.0054	-
a_{mdr} (1/L)	-	-	1.3607	-	-
a (1/L)	-	-	-	3.2884	-
b (L)	-	-	-	16.1900	-
v (cm/h)	-	-	-	-	1.7955
D (cm ² /h)	-	-	-	-	9.9467
R	-	-	-	-	1.3792
ME	0.1768	0.0326	0.1145	0.0303	0.0295
RMSE	0.0993	0.0152	0.0821	0.0230	0.0199
R^2	0.9965	0.9979	0.9963	0.9951	0.9964
EF	0.9965	0.9975	0.9963	0.9943	0.9957
CRM	0.0000	-0.0060	0.0000	0.0117	0.0099

TL Thomas lineal, TNL Thomas no lineal, YL Yan Lineal, YNL Yan no lineal, EAD Ecuación de advección dispersión, ME error máximo, RMSE raíz del error cuadrático medio, R^2 coeficiente de determinación, EF eficiencia del modelo, CRM coeficiente de masa residual. R, ME, RMSE, EF y CRM son adimensionales. Los valores en negrita de los índices de ajuste indican el valor más cercano al ideal.

Las Figuras 3-5a-e muestran el ajuste de los datos experimentalmente determinados y la modelación realizada, pudiendo apreciarse que para todos los modelos existe una representación adecuada de las CRE. De las curvas de modelación, es importante revisar la diferencia en la pendiente establecida para la ZMQ respecto de la ZN. En ese sentido, Bibiano-Cruz *et al.* (2016) mencionan que lo escarpado de la curva es “una medida de la eficiencia de la columna para lograr la saturación”. De esta forma, la menor pendiente determinada para la ZMQ determinaría una mayor capacidad de alcanzar la saturación, redundado, con ello, en un mayor tiempo de contacto sorbente-sorbato, expresándose en una mayor capacidad de adsorción (q_e) (Tabla 3-3).

Es importante recalcar el comportamiento de los modelos no lineales utilizados: Yan (Fig. 3-5c), Thomas (Fig. 3-5d) y EAD (Fig. 3-5e), los cuales, en ningún caso, representan adecuadamente los estadios iniciales de la CRE. Esta tendencia difiere del comportamiento obtenido por Radnia *et al.* (2013), quienes determinaron que el modelo YNL brindaba un ajuste adecuado de los datos experimentales iniciales de la curva de ruptura resultante de la adsorción de *Fe(II)* sobre la superficie de quitosano.

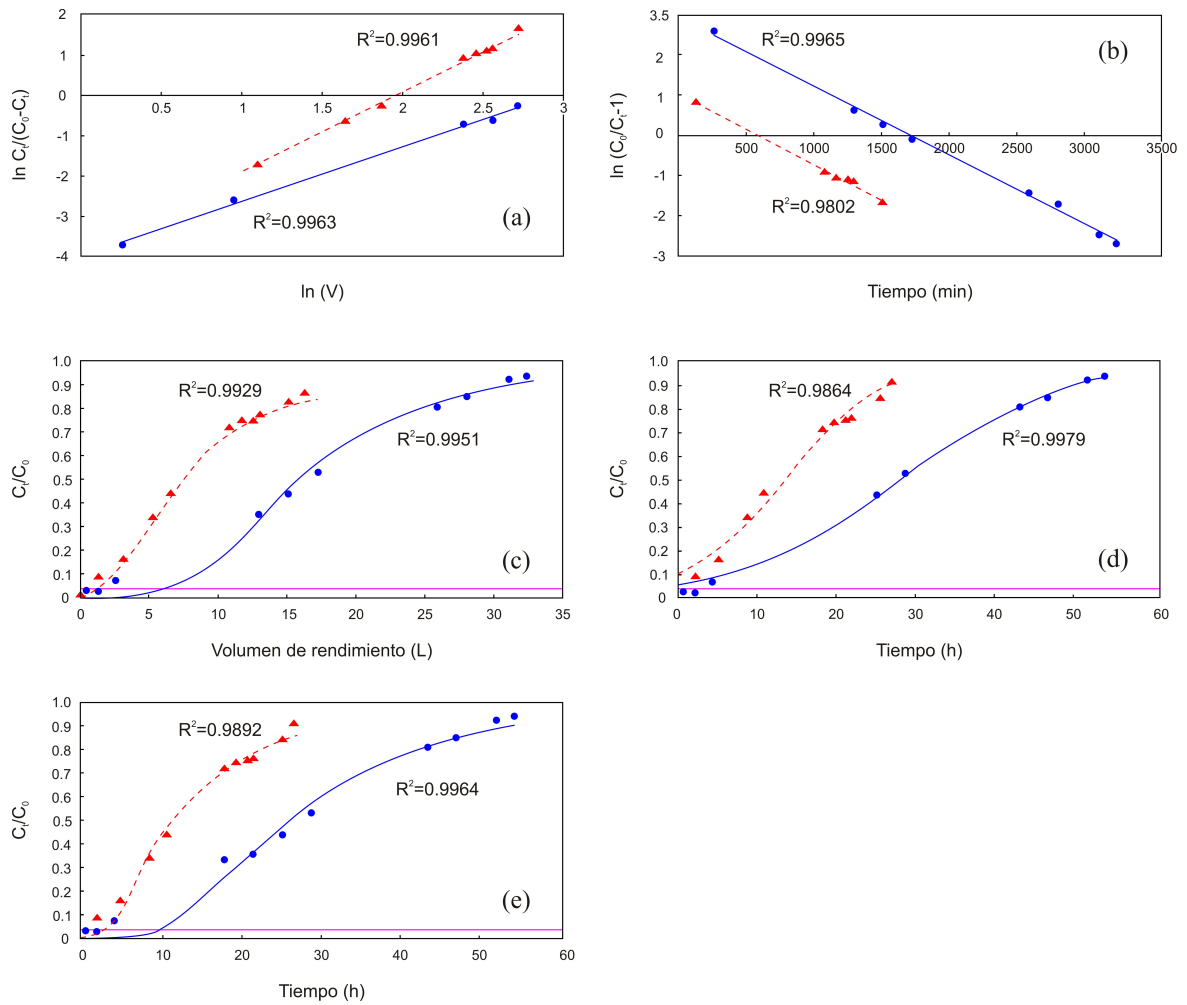


Figura 3-5. Curvas de predicción del proceso de adsorción de $As(V)$ en la columna de lecho fijo empacada con ZN (triángulos y modelación en línea discontinua) y ZMQ (puntos y modelación en línea continua) para un Q_v de 10 mL/min: (a) modelo lineal de Yan, (b) modelo lineal de Thomas, (c) modelo no lineal de Yan, (d) modelo no lineal de Thomas y (e) Ecuación de advección dispersión. Línea magenta horizontal indica el LMP de concentración de 10 $\mu\text{g/L}$.

d) Análisis estadístico del error de ajuste de los modelos de adsorción

La Tabla 3-5 reúne los índices estadísticos de ajuste utilizados para los modelos implementados para el proceso de adsorción realizado en la columna empacada con ZMQ. Puede apreciarse que el índice ME oscila entre 0.0295 y 0.1768, mientras que, el RMSE lo hace entre 0.0152 y 0.0993. Por otro lado, el R^2 presenta variaciones desde 0.9951 hasta 0.9979, EF, varía entre 0.9943 y 0.9975 y, el CRM, presenta valores desde -0.0060 hasta 0.0117.

Esto demuestra la idoneidad, tanto de los modelos lineales como de los no lineales, en la representación del fenómeno de adsorción desarrollado en las columnas, siendo los últimos los que mejor se adecúan, en función de los índices de ajuste utilizados, a las CRE. Entre ellos, el modelo TNL es el más idóneo respecto de los otros cuatro modelos implementados, en función de los valores obtenidos para los índices RMSE, R^2 y EF, considerándose, por ello, que éste sería el más adecuado para escalar un proceso de depuración a nivel de campo.

Esta tendencia coincide con los resultados mostrados por Bibiano-Cruz *et al.* (2016), al evaluar la remoción de dureza presente en agua utilizando zeolita tipo clinoptilolita, al emplear los modelos TL y TNL, situación que fue atribuida a la pendiente determinada en la curva de modelación, aspecto previamente discutido para los resultados obtenidos para la ZN y la ZMQ (Figura 3-5).

Utilizando un enfoque adicional al tema de la idoneidad de los modelos en la descripción del proceso de adsorción, Radnia *et al.* (2013), establecen como prioritaria la comparación del parámetro q . Este parámetro (Tabla 3-5), para los modelos TL, TNL y YNL, muestra, entre ellos, una tendencia de cuantificación bastante similar y, adicionalmente, muy cercana, al valor experimental (q_e) (Tabla 3-3), lo que demostraría la aplicabilidad de dichos modelos en la explicación del fenómeno de adsorción en la columna (Bibiano-Cruz

et al., 2016). Aunque una mayor idoneidad estadística fue observada para el modelo TNL (Tabla 3-5), la igualmente adecuada predicción del q_e , por los modelos TL y YNL, no debería de ser ignorada (Radnia *et al.*, 2013).

3.4. Conclusiones

La remoción de arsénico presente en agua de consumo humano ha sido un tema de interés en las últimas décadas por las graves implicaciones sanitarias a las que grandes grupos poblacionales están expuestos. En esta investigación fueron implementadas pruebas de adsorción, utilizando zeolitas tipo clinoptilolita, naturales y modificadas químicamente, empacadas en columnas de lecho fijo, enfocadas hacia la remoción de arsénico.

Como consecuencia de lo anterior, puede decirse que la inducción de cambios morfológicos y químicos mas no de la estructura cristalina/mineralógica fue posible con la modificación química implementada, con lo que se obtuvieron cambios deseables significativos en el perfil de las curvas de ruptura y, por ende, en su capacidad depurativa. Una mayor afinidad del $As(V)$ fue observado en la ZMQ respecto de su forma natural, de acuerdo a la revisión de los parámetros de interés: q_e (cuantificado en 0.005 mg/g para la ZMQ), tiempo de ruptura y tiempo de saturación. Un incremento importante en el volumen efluente con concentraciones menores o iguales a 10 $\mu\text{g/L}$ fue posible, con lo que se logró tratar un total de 14 VP (aproximadamente 6 L) tomando como referencia dicho LMP.

La cinética de adsorción y la transferencia de masa desde la fase líquida a la sólida fueron modeladas bajo las condiciones de operación implementadas. El modelo no lineal de Thomas predice el desempeño depurativo de la columna empacada con ZMQ, con los más altos valores de coeficiente de determinación y coeficiente de eficiencia, así como con la más baja cuantificación de la raíz del error cuadrático medio. Por ello, este modelo puede ser apropiado para el escalamiento en pruebas de campo para la remoción de arsénico. Paso éste que sería conveniente con miras a probar la validez del material bajo condición multicomponente, en la que, el antagonismo iónico natural, podría ser una limitante

operativa para la eficiencia de remoción lograda con el acondicionamiento ácido acá determinada.

Puede concluirse que, bajo las condiciones experimentales implementadas, el acondicionamiento ácido de las zeolitas de tipo clinoptilolita, demostró ser un factor potenciador de la remoción de arsénico presente en solución acuosa, permitiendo de esta forma la preparación de un material sorbente de características adecuadas. Por ello, éstas podrían ser utilizadas como un material de adsorción en sistemas de columna de lecho fijo para la depuración del metaloide. Este hecho se ve favorecido por ser éstas un material de bajo costo, gran abundancia, fácil adquisición y que reporta, comúnmente, tasas de eficiencia depurativa adecuadas bajo distintas condiciones. No obstante lo anterior, y considerando que pequeñas modificaciones operativas ejercen cambios importantes en el desempeño depurativo, pruebas adicionales a distintas concentraciones iniciales de $As(V)$, menores tasas de flujo, tiempos de contacto y residencia del soluto e, incluso, una reducción en la granulometría del material sorbente, deberían de ser consideradas para investigaciones similares a desarrollarse en el futuro, por sus implicaciones directas en la capacidad sorbente del material. Adicionalmente, otros materiales de bajo costo como el hueso calcinado, que ha demostrado eficiencias de adsorción adecuadas de arsénico presente en solución acuosa, deberían de ser evaluados en la búsqueda de materiales sorbentes promisorios utilizados para la provisión de agua segura para consumo humano.

3.5. Agradecimientos

Los autores desean agradecer a la Universidad Autónoma del Estado de México, al Laboratorio de Calidad del Agua del Instituto Interamericano de Tecnología y Ciencias del Agua por el apoyo técnico brindado, al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (CONACYT), al apoyo brindado por el Dr. Uvaldo Hernández, técnico responsable de realización de análisis en el Laboratorio de Difracción de Rayos X de Polvos del Centro Conjunto de Investigación en Química Sustentable UAEM-UNAM y al Dr. Víctor Castrejón, técnico del Centro de Cooperación Academia-Industria del Tecnológico de

Estudios Superiores de Jocotitlán, en el Estado de México, quien dio operatividad a las pruebas de MEB-EDS. Además reconocemos los valiosos comentarios y sugerencias de los revisores anónimos que mejoraron substancialmente el contenido del artículo.

Capítulo 4

Influencia del análisis de regresión lineal y no lineal en la estimación paramétrica de los modelos de adsorción en un sistema dinámico

Resumen

La presencia de arsénico en agua de consumo humano es un problema sanitario que ha recibido interés de investigación en las últimas décadas. El objetivo de este trabajo fue evaluar la incidencia que tienen el análisis de regresión lineal y no lineal, sobre la estimación de los parámetros de adsorción de diversos modelos matemáticos, para explicar el proceso dinámico de remoción de contaminantes. Para ello, se utilizaron zeolitas químicamente modificadas para la adsorción de $As(V)$ en un sistema dinámico de columna de lecho fijo. La cinética de adsorción se analizó con los modelos lineales y no lineales de Thomas y Yan y la Ecuación de advección dispersión (EAD). En la regresión no lineal, el

modelo de mejor ajuste fue evaluado utilizando seis índices de ajuste, mientras que los parámetros óptimos de los modelos se identificaron por la suma del error normalizado (SNE). La minimización óptima de la distribución del error (DDE), entre valor experimental y modelado, se logró con el índice de ajuste r^2 para Thomas no lineal (TNL), mientras la suma del error absoluto (EABS) y la suma del cuadrado del error (ERRSQ), lo hicieron para Yan no lineal (YNL) y la EAD. Existe divergencia en la estimación paramétrica a partir del enfoque de modelación utilizado, derivada de los cambios inducidos en la DDE por la linealización de los modelos. La idoneidad para explicar el proceso de adsorción sigue el orden: TNL>EAD> YNL> Thomas lineal (TL)>Yan lineal (YL). Se puede concluir que la regresión no lineal fue más apropiada para el proceso de estimación paramétrica de los modelos de adsorción.

4.1. Introducción

La presencia de arsénico en agua de consumo humano es un hecho documentado en diversas regiones del mundo. Esto representa un riesgo constante de daños a la salud de un amplio porcentaje de la población. Su consumo a largo plazo está relacionado con la condición médica denominada hidroarsenicismo crónico regional endémico (HACRE). Por ello, la Organización Mundial de la Salud (2006a) estableció un límite máximo permisible (LMP) de 10 $\mu\text{g As/L}$ para agua de consumo humano. En consecuencia, con el objetivo de reducir los efectos nocivos a la salud, su remoción del medio acuoso se vuelve una actividad de importancia sanitaria estratégica. La depuración de arsénico ha sido realizada por medio de diferentes técnicas, como la oxidación, coagulación-floculación, intercambio iónico, el uso de membranas y los procesos de adsorción. Entre estas técnicas, la adsorción ha recibido especial interés de investigación por las múltiples ventajas que posee, tales como su simplicidad, alta capacidad de remoción y bajo costo de operación (Biswas y Mishra, 2015).

La evaluación de la capacidad de adsorción de un material es realizada, comúnmente, en pruebas estáticas por lotes (Sivarajasekar y Baskar, 2013; Sivarajasekar y Baskar, 2014) y,

dinámicas, en columna de lecho fijo (CLF) (Yunnen *et al.*, 2017; Sarici-Ozdemir y Onay, 2018). El comportamiento depurativo para el caso de las pruebas dinámicas se describe, frecuentemente, en términos de la curva de ruptura experimental (CRE). Ésta se expresa por la concentración normalizada en función del tiempo de operación de la columna o del volumen efluente tratado. El diseño y la optimización de la CLF involucran el uso de modelos matemáticos, los cuales proveen información para la descripción y predicción de las CRE. Además, proporcionan parámetros útiles con fines de diseño (Sarici-Ozdemir y Onay, 2018). Por ello, mientras mejor estos modelos describan el proceso de adsorción, más precisa será la definición de estos parámetros de interés (Brdar *et al.*, 2012).

La regresión lineal ha sido utilizada ampliamente para la estimación paramétrica de los modelos empleados para representar la adsorción de contaminantes (Chiavola *et al.*, 2012; Yunnen *et al.*, 2017). Como un enfoque alternativo, la regresión no lineal ha sido evaluada, para dicha estimación, en diversas investigaciones (Radnia *et al.*, 2013; Fil *et al.*, 2016). Numerosos autores abordan la comparación de ambos análisis en sistemas dinámicos para la modelación de las CRE (Zhang *et al.*, 2013; Hanbali *et al.*, 2014; Chamberlain-Iheanacho *et al.*, 2021), lo cual representa un avance importante en la optimización de la simulación del proceso de remoción. La técnica de regresión no lineal implica la evaluación del análisis del error, a través del uso de diversos índices de ajuste (Sarici-Ozdemir y Onay, 2018), así como para la minimización de la DDE entre los resultados experimentales y modelados (Vasanth-Kumar *et al.*, 2008).

Foo y Hameed (2010), hacen una revisión de varios índices de ajuste reportados en la literatura relacionada a procesos de adsorción de contaminantes, entre los que destacan: el coeficiente de determinación (r^2), el error híbrido fraccional (HYBRID), la desviación estándar porcentual de Marquardt (MPSD), el error relativo promedio (ARE), la suma del cuadrado del error (ERRSQ), la suma del error absoluto (EABS) y la prueba no lineal de Chi cuadrado (χ^2). Algunos de estos índices han sido utilizados en sistemas dinámicos para minimizar la DDE entre los resultados experimentales y los modelados. Por ejemplo, Ranjan-Rout *et al.* (2017) utilizaron el índice de ajuste MPSD para la determinación del

modelo de mejor ajuste y estimar los parámetros de los modelos seleccionados para representar la adsorción de fosfatos sobre residuos sólidos procedentes de la industria del hierro. Vieira-Rodrigues *et al.* (2020) realizan una evaluación similar para el análisis de la adsorción de Co^{2+} y Cu^{2+} sobre bagazo oxidado de caña de azúcar. Estos autores utilizaron como función objetivo de la regresión no lineal, la minimización de la raíz del error cuadrático medio (RMSE). Adicionalmente, la adsorción de cefalosporina C sobre la resina Amberlita XAD-2 (Rohm & Haas *Company*) fue evaluada por Burkert *et al.* (2011). Al igual que los autores anteriores, utilizaron un solo índice de ajuste para la estimación paramétrica de los modelos de interés. Así, ellos, en su estudio, se enfocaron en el uso de la suma del cuadrado del error (ERRSQ). Como puede verse, en el caso de los sistemas dinámicos parece existir una tendencia hacia el uso unilateral de uno u otro índice de ajuste para el análisis de la adsorción. Esto implicaría que, para este tipo de sistemas, se ha dejado de lado una posible mayor utilidad de otros índices que podrían minimizar, de mejor manera, la DDE entre los resultados de la CRE y las curvas de ruptura de predicción (CRP).

En ese sentido, el estudio de la influencia del uso de diversos índices de ajuste en la variación de la estimación paramétrica de los modelos no lineales de adsorción ha sido abordado en sistemas estáticos por lotes (Vasanth-Kumar *et al.*, 2008; Sivarajasekar y Baskar, 2013; Sivarajasekar y Baskar, 2014; Shahmohammadi-Kalalagh y Babazadeh, 2014; Reza-Ghaffari *et al.*, 2017). Este hecho demuestra que no se ha brindado la atención necesaria a dicho análisis en los sistemas continuos a pesar de ser, éste, importante para fines de diseño (Lodeiro *et al.*, 2006). En consecuencia, no existen estudios completos que evalúen a profundidad la precisión de estos índices de ajuste para valorar la relación existente entre la CRE y la CRP en sistemas dinámicos de adsorción de contaminantes, por lo que su abordaje se considera prioritario a ser desarrollado.

Consecuentemente, el objetivo principal de esta investigación fue evaluar la incidencia que tienen, la regresión lineal y no lineal, sobre la estimación de los parámetros de adsorción de diversos modelos matemáticos; además de explicar el proceso dinámico de adsorción de $As(V)$ sobre zeolitas modificadas químicamente. Las siguientes metas se propusieron como

estratégicas para el cumplimiento del objetivo antes descrito: (i) sustentar la conveniencia de la realización de la regresión no lineal a los datos de la CRE respecto de las formas lineales de los modelos, (ii) demostrar la variación en los parámetros de adsorción de los modelos producto de la minimización de la DDE, generada en la regresión no lineal, por el uso de diferentes índices de ajuste, (iii) analizar los cambios en el comportamiento de las CRP como función de la optimización de los distintos índices de ajuste y (iv) definir una secuencia lógica, replicable en sistemas dinámicos, para la determinación tanto del modelo más adecuado, como del índice de ajuste que proporcione, básicamente, los parámetros óptimos. Este enfoque será útil para la comprensión del proceso de adsorción, en términos de optimización paramétrica, con fines de diseño y evaluación del desempeño de sistemas dinámicos de remoción de contaminantes disueltos en agua.

4.2. Materiales y métodos

4.2.1. Preparación de agua sintética utilizada en la prueba de adsorción

El agua sintética utilizada en la investigación consistió en una solución multiiónica que emuló agua natural proveniente de una fuente clasificada como kárstica en el municipio de Ixtapan de la Sal, en el Estado de México. Ello caracteriza la fuente como tipo Ca^{2+} - Mg^{2+} - Cl . En ese sentido, esta solución reproduce las concentraciones de iones mayoritarios y de $As(V)$ determinadas en esta fuente, evitando la presencia de otros constituyentes naturales como elementos traza, coloides y sustancias orgánicas, lo cual puede ser ventajoso al desarrollar experimentos de esta naturaleza (Bibiano-Cruz *et al.*, 2016). Smith *et al.* (2002) hacen una descripción completa del proceso de síntesis llevado a cabo. El $As(V)$ fue incorporado al agua sintética a partir de una solución patrón de concentración conocida, formulada a partir de la disolución de sal de $Na_2HAsO_4 \cdot 7H_2O$ en agua desionizada. La composición de origen, así como la del agua sintética se muestran en la Tabla 4-1. La solución sintética utilizada tuvo una determinación inicial de pH igual a 8, adecuada a los procesos de remoción utilizando el material sorbente seleccionado, establecido en investigaciones previas realizadas por otros autores (Shokrolahzadeh *et al.*, 2017).

4.2.2. Acondicionamiento químico de la zeolita tipo clinoptilolita

Para la prueba de adsorción se utilizaron zeolitas naturales (ZN) tipo clinoptilolita. La modificación de la superficie del material fue realizada por tratamiento químico ácido, el cual tiene como objetivo el reemplazo de iones inestables por iones H^+ en la superficie de la zeolita, generando con ello la formación de una estructura porosa con alta área específica que lleva, paralelamente, a un incremento de su capacidad de adsorción.

El procedimiento de acidificación realizado se basó en la metodología descrita por Shokrolahzadeh *et al.* (2017). Para ello, la ZN fue molida y tamizada en tamaño de partícula de 8 a 10 *mesh* (diámetros de 2.36 y 1.68 mm) y, posteriormente, se enjuagó con agua destilada por 6 h. Para completar este procedimiento, la fase líquida fue separada y, el sólido, secado a 65°C por 24 horas. Posteriormente, la zeolita fue agitada en una solución de ácido sulfúrico 1 M por 24 h, para luego ser filtrada y enjuagada con agua destilada, hasta obtener un pH de 7 en ella. A continuación, esta zeolita fue secada a 70°C por 24 horas. Este material fue denominado zeolita modificada químicamente (ZMQ).

Tabla 4-1. Concentración catiónica y aniónica promedio utilizada para la composición del agua sintética y su comparación con los resultados experimentales.

Variable química	Concentración		
	Original (mg/L)	Ajustada (mg/L)	Solución sintética (mg/L)
HCO_3^-	537.82	515.53	429.59
NO_3^-	3.15	3.10	1.40
Cl^-	288.75	276.94	184.16
SO_4^{2-}	142.2	136.41	123.07
Na^+	200.45	209.53	225.25
Mg^{2+}	16.69	17.39	22.18
K^+	19.24	19.94	21.62
Ca^{2+}	155.54	162.52	82.68
$As(V)$	0.285	-	0.2598
Electroneutralidad (%)	-4.25	0	4.74

4.2.3. Prueba de adsorción en columna de lecho fijo empacada con zeolita

La prueba de adsorción de arsénico fue realizada, sin replicación, en una columna de acrílico de 40 cm de alto y 5 cm de diámetro interno. Para el empaque de la columna se utilizó un total de 772 g de ZMQ. El volumen poro (VP) fue determinado en 0.431 L, que corresponde a una porosidad $n=0.54$. Previo a la ejecución de la prueba en sí misma, a una tasa flujo (Q_v) de 5 mL/min, la columna empacada fue saturada, a su capacidad total, con agua desionizada hasta que el caudal influente y efluente se igualaron. Posteriormente, a un Q_v de 10 mL/min, con un flujo vertical ascendente, se inyectó la solución sintética y, a determinados tiempos, se tomaron muestras para la medición del arsénico total y obtener, de esta forma, la curva de ruptura experimental. *As* total fue determinado por flama con generador de hidruros utilizando celda de cuarzo, con un equipo Perkin Elmer AAnalyst 200, el cual tiene un límite de detección de 0.001 mg/L. El control de calidad utilizado consistió en una solución elemental de 100 mg/L, Marca Environmental Express Cat#QCS-27. El funcionamiento de la columna y las etapas desarrolladas en la investigación se muestran en la Figura 4-1.

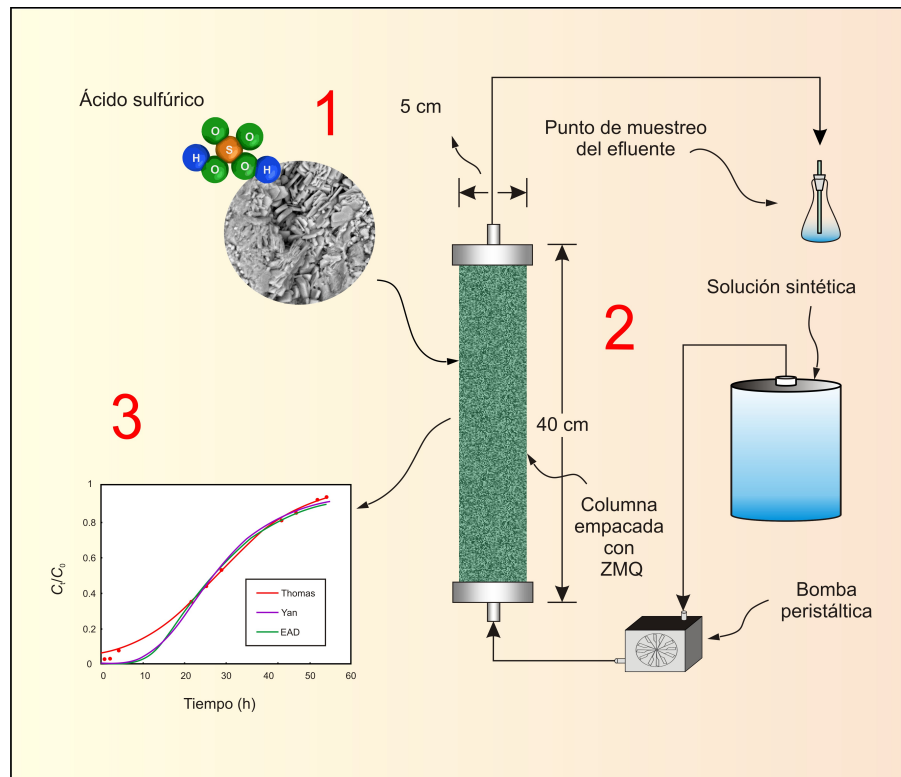


Figura 4-1. Esquema general desarrollado para la investigación de la adsorción de As(V) utilizando ZMQ: 1. Modificación química ácida de la zeolita tipo clinoptilolita, 2. Ejecución de la prueba de adsorción en columna de lecho fijo con flujo vertical ascendente y 3. Modelación de la cinética del proceso de adsorción. Condiciones de operación: flujo vertical ascendente, Q_v : 10 mL/min, C_0 : 0.2598 mg/L (modificado de Bibiano-Cruz et al., 2016).

4.2.4. Análisis de parámetros de diseño de columnas

La CRE expresa la evolución en el tiempo de la capacidad depurativa de los materiales utilizados. Este comportamiento se visualiza como la concentración normalizada C_t/C_0 (C_t y C_0 son las concentraciones de arsénico efluente y afluente, respectivamente) en función del tiempo normalizado (número de VP), del volumen de rendimiento o del tiempo de operación para condiciones de funcionamiento específicas.

La Ecuación 4-1 (Keshtkar *et al.*, 2012) define el área bajo la curva que establece la adsorción total en la columna hacia el punto de saturación, expresada en mg (q_{tot}).

$$q_{tot} = \frac{Q_v \cdot C_0}{1000} \int_0^{t_s} \left(1 - \frac{C_s}{C_0}\right) dt, \quad (4-1)$$

donde: t_s es el tiempo de saturación de la columna (min), Q_v es la tasa de flujo (mL/min), C_0 es la concentración inicial de arsénico en la solución inyectada en la columna (mg/L) y C_s es la concentración de arsénico a saturación al final de la columna. El t_s se definió para la presente investigación como el momento en que $C_t/C_0=0.9$, considerando que posterior a dicho valor la forma de la mayoría de CRE tiende a ser estable para la concentración normalizada del contaminante de interés (Zhao *et al.*, 2017). La adsorción total en la columna al momento en que el efluente alcance el LMP de 10 $\mu\text{g/L}$ (q_{tot10}) está determinada por la Ecuación 4-2:

$$q_{tot10} = \frac{Q_v \cdot C_0}{1000} \int_0^{t_{10}} \left(1 - \frac{C_{10}}{C_0}\right) dt, \quad (4-2)$$

donde t_{10} es el tiempo en que el efluente alcanza el LMP y C_{10} corresponde a la concentración de 10 $\mu\text{g/L}$.

Al dividir la masa total (q_{tot}) por la masa de material sorbente (M) empacado en la columna (g), puede establecerse la capacidad máxima de adsorción experimental q_e (mg/g) (Ecuación 4-3).

$$q_e = \frac{q_{\text{tot}}}{M}, \quad (4-3)$$

De forma similar, al dividir el valor de la adsorción total $q_{\text{tot}10}$ por M se determinará la capacidad máxima de adsorción al momento en que el efluente alcanza la concentración de 10 $\mu\text{g/L}$ (q_{e10}). Dicha relación se establece a través de la Ecuación 4-4.

$$q_{e10} = \frac{q_{\text{tot}10}}{M}, \quad (4-4)$$

4.2.5. Modelación matemática de la curva experimental de ruptura

Con el objetivo de describir el comportamiento de adsorción de una CLF para la remoción de contaminantes, así como para el proceso de escala a mayor dimensión de un sistema de tratamiento (Lodeiro *et al.*, 2006), debe de ser utilizado un modelo adecuado. Por ello, una diversidad de modelos matemáticos ha sido desarrollada para describir y, posiblemente, predecir el comportamiento dinámico del lecho fijo de material sorbente (Sarici-Ozdemir y Onay, 2018). A fin de comparar los resultados en la determinación de los parámetros de interés de los modelos se utilizaron tanto las formas lineales como no lineales de los modelos descritos a continuación.

a) El modelo de Thomas

Este modelo (Thomas, 1944) ha sido ampliamente empleado en sistemas dinámicos de remoción de contaminantes de interés. La Ecuación 4-5 (Bibiano-Cruz *et al.*, 2016) representa su forma no lineal (TNL):

$$\frac{C_t}{C_0} = \frac{1}{1 + \exp\left(\frac{k_T q_T M}{Q_v} - k_T C_0 t\right)}, \quad (4-5)$$

donde: C_0 es la concentración influente (mg/L), C_t es la concentración efluente a un tiempo t (mg/L), Q_v es la tasa de flujo influente (mL/min), M es el peso seco total (g) de material empacado en la columna; k_T es la constante de velocidad de Thomas (mL/min mg) y q_T es la concentración máxima en la fase sólida estimada por el modelo (mg/g).

La forma lineal del modelo de Thomas se muestra en la Ecuación 4-6 (Chiavola *et al.* 2012):

$$\ln\left(\frac{C_0}{C_t} - 1\right) = \frac{k_T q_T M}{Q_v} - k_T C_0 t, \quad (4-6)$$

b) El modelo de Yan

Yan *et al.* (2001) propusieron un modelo modificado de dosis-respuesta, el cual minimiza el error que resulta del uso del modelo de Thomas, especialmente a muy corto o muy largo tiempo de operación. La forma no lineal (YNL) se representa en la Ecuación 4-7:

$$\frac{C_t}{C_0} = 1 - \frac{1}{1 + \left(\frac{V}{b}\right)^a}, \quad (4-7)$$

donde: a (L^{-1}) y b (L) son las constantes del modelo y V (L) es el volumen de rendimiento. Los parámetros k_Y y q_Y , pueden ser determinados a partir de $a = k_Y C_0 / Q_v$ y $b = q_Y M / C_0$ (Usman *et al.*, 2014). En estas expresiones C_0 , Q_v , k_Y y q_Y se definen de forma análoga a lo establecido en la Ecuación 4-5.

Su forma lineal (YL) se expresa en la Ecuación 4-8:

$$\ln\left(\frac{C_t}{C_0 - C_t}\right) = a \ln V - a \ln\left(\frac{Mq_Y}{C_0}\right), \quad (4-8)$$

donde: V es el volumen de rendimiento (L), a (L^{-1}) es la constante del modelo dosis-respuesta modificada y q_Y es la concentración máxima en la fase sólida (mg/g). El resto de variables se establecen de acuerdo a lo ya definido para el modelo de Thomas (Ecuación 4-5). El parámetro k_Y puede ser obtenido a partir de $a = k_Y C_0 / Q_v$.

c) Ecuación de advección dispersión

Wierenga y Van-Genuchten (1989) desarrollaron la Ecuación de advección dispersión (EAD), para describir el transporte unidimensional de un soluto adsorbente bajo condiciones de flujo en estado estable a través de un medio poroso (Zhao *et al.*, 2017). La Ecuación diferencial 4-9 representa dicho transporte unidimensional en suelos homogéneos.

$$R \frac{\partial C}{\partial t} = D \frac{\partial^2 C}{\partial x^2} - v \frac{\partial C}{\partial x}, \quad (4-9)$$

donde: x y t denotan, respectivamente, la profundidad (cm) y el tiempo (min), C es la concentración del soluto de interés (mg/L), D es el coeficiente de dispersión hidrodinámico (cm^2/min), v es la velocidad promedio del flujo (cm/min) y R es el factor de retardación, el cual describe el efecto del equilibrio de adsorción lineal sobre el transporte (adimensional). El programa CXTFIT/Microsoft Excel, desarrollado por Tang *et al.* (2010), se utilizó para la estimación de los parámetros hidrodinámicos R , D y v . Este programa retoma una solución analítica de la Ecuación diferencial 4-9 y, por ajuste no lineal, basado en la minimización o maximización de una función objetivo (índice de ajuste), determina los

diferentes parámetros de interés involucrados en el modelo matemático. Los resultados experimentales de adsorción fueron ajustados, bajo la metodología descrita, utilizando la función *Solver add-in* de *Microsoft Excel (Microsoft Corporation®)* (Hossain *et al.*, 2013).

4.2.6. Modelación del proceso de adsorción de $As(V)$ sobre zeolita modificada químicamente

a) Análisis de regresión lineal

El procedimiento comúnmente utilizado en investigaciones relacionadas a adsorción de contaminantes a partir de la fase acuosa, en la estimación paramétrica de los modelos utilizados, es el ajuste lineal de los datos experimentales de la curva de ruptura a las Ecuaciones 4-6 y 4-8 (Chiavola *et al.*, 2012), graficando para ello $\ln((C_0/C_t)-1)$ vs. t y $\ln(C_t/(C_0-C_t))$ vs. $\ln V$, respectivamente. La regresión lineal de los datos experimentales se realizó con el paquete de herramientas de análisis del software Microsoft Excel (Microsoft Corporation®) (Arik-Kibar, 2018). De este ajuste lineal realizado para la Ecuación 4-6, se obtiene la pendiente de la recta $= k_T C_0$ y su intercepto con el eje “y” $= k_T q_T M/Q_V$. De forma similar, los parámetros de interés a y q_Y , del modelo lineal de Yan (Ecuación 4-8), fueron determinados a partir de las siguientes expresiones: la pendiente de la recta de regresión es igual al parámetro a y su punto de intercepción, con el eje de las ordenadas, igual al término $a \ln(Mq_T/C_0)$. Para determinar la adecuación y precisión de las formas lineales de los modelos, el índice de ajuste r^2 (Vasanth-Kumar, 2006) fue utilizado.

Algunas investigaciones previas, relacionadas a la modelación lineal de procesos de adsorción, han demostrado problemas en la estimación de los parámetros involucrados en los modelos. La linealización induce, inevitablemente, una distorsión en la estructura de la DDE entre los valores experimentales y los resultados de modelación (Vasanth-Kumar, 2006; Vasanth-Kumar *et al.*, 2008). Por ello, en la investigación se consideró pertinente el uso de sus formas no lineales (Ecuaciones 4-5, 4-7 y 4-9), junto a la ejecución de la

regresión no lineal de los datos experimentales de la CRE para la estimación óptima de los parámetros de los modelos.

b) Análisis de regresión no lineal

Es importante establecer la correlación más apropiada entre la CRE y la CRP para diseñar un sistema continuo de adsorción para la remoción de contaminantes desde la fase acuosa. Esta se puede determinar a través de diversos modelos matemáticos. Para ello, en esta investigación se realizó el análisis del error (Rafati *et al.*, 2019) de acuerdo a la metodología descrita por Reza-Ghaffari *et al.* (2017). En este método cada índice de ajuste se calculó para todos los modelos de adsorción y aquel modelo, con el valor más óptimo de ese índice, fue seleccionado como el mejor para describir los datos experimentales (para ese índice específico). Los resultados del conjunto de índices de ajuste se tomaron en cuenta para clasificar los modelos de adsorción, de mejor a peor, en términos de representación de los datos experimentales de adsorción. Un total de seis índices de ajuste se utilizaron en la investigación.

Los índices seleccionados fueron: (a) el coeficiente de determinación (r^2), (b) el error híbrido fraccional (HYBRID), (c) la desviación estándar porcentual de Marquardt (MPSD), (d) el error relativo promedio (ARE), (e) la suma del cuadrado del error (ERRSQ) y (f) la suma del error absoluto (EABS). Sus expresiones matemáticas se describen a continuación (Ayawei *et al.*, 2017).

$$r^2 = \frac{\sum_{i=1}^n (C_{\text{calc}} - \overline{C_{\text{exp}}})^2}{\sum_{i=1}^n (C_{\text{calc}} - \overline{C_{\text{exp}}})^2 + \sum_{i=1}^n (C_{\text{calc}} - C_{\text{exp}})^2}, \quad (4-10)$$

$$ERRSQ = \sum_{i=1}^n (C_{\text{calc}} - C_{\text{exp}})_i^2, \quad (4-11)$$

$$HYBRID = \frac{100}{n-p} \sum_{i=1}^n \left[\frac{(C_{\text{exp}} - C_{\text{calc}})_i^2}{C_{\text{exp}}} \right], \quad (4-12)$$

$$MPSD = 100 \sqrt{\frac{1}{n-p} \sum_{i=1}^n \left(\frac{C_{\text{exp}} - C_{\text{calc}}}{C_{\text{exp}}} \right)_i^2}, \quad (4-13)$$

$$ARE = \frac{100}{n} \sum_{i=1}^n \left| \frac{C_{\text{exp}} - C_{\text{calc}}}{C_{\text{exp}}} \right|_i, \quad (4-14)$$

$$EABS = \sum_{i=1}^n |C_{\text{calc}} - C_{\text{exp}}|_i, \quad (4-15)$$

donde: n es el número de puntos experimentales, p es el número de parámetros en el modelo, C_{exp} es la concentración normalizada al tiempo t experimental, $\overline{C_{\text{exp}}}$ es el promedio de las concentraciones normalizadas determinadas en los tiempos t y C_{calc} es la concentración normalizada al tiempo t calculada por el modelo.

Los diferentes conjuntos de parámetros de los modelos no lineales utilizados (Ecuaciones 4-5, 4-7 y 4-9) se obtuvieron a través de una regresión no lineal por minimización (HYBRID, MPSD, ARE, ERRSQ, EABS) o maximización (r^2) de los índices de ajuste seleccionados (Ecuaciones 4-10 a 4-15) a través de la función *Solver add-in* de *Microsoft spread sheet, Excel* (Hossain *et al.*, 2013). Si todos los valores experimentales y modelados

fueran iguales, estos índices de ajuste adoptan los valores de $r^2=1$, mientras que para los índices HYBRID=MPSD=ARE=ERRSQ=EABS=0.

c) Suma de los errores normalizados (SNE)

La aplicación de los seis índices de ajuste antes mencionados genera diferentes conjuntos de parámetros de los modelos (Fil *et al.*, 2016), por lo que es difícil identificar los parámetros óptimos del modelo para representar la adsorción. Para tal fin, y con el objetivo de facilitar una comparación significativa de los conjuntos de parámetros obtenidos, comúnmente se adopta el procedimiento de la suma de los errores normalizados (SNE) (Cheng, 2013; Sivarajasekar y Baskar, 2014; Reza-Ghaffari *et al.*, 2017). Este enfoque permite una comparación de los errores escalados y, por lo tanto, identifica los parámetros del modelo que proporcionen el ajuste más cercano a los datos medidos (experimentales) (Sivarajasekar y Baskar, 2013).

El procedimiento de cálculo de la suma de los errores normalizados, para cada uno de los índices de ajuste, fue realizado en función de la metodología descrita por Fil *et al.* (2016), de acuerdo al procedimiento siguiente:

1. Se seleccionó un modelo y un índice de ajuste, el cual fue minimizado para obtener los parámetros del modelo;
2. Se determinaron los valores para todos los demás índices de ajuste para ese primer conjunto de parámetros del modelo determinado;
3. El valor de error del primer índice de ajuste seleccionado fue dividido por el máximo de los índices de ajuste calculados para el mismo conjunto de datos del modelo, así el primer valor de error fue normalizado. Luego, los otros valores de error para cada índice de ajuste se normalizaron como se describe;

4. Se procedió a la suma de todos estos errores normalizados para un conjunto de parámetros determinado.

4.3. Resultados y discusión

4.3.1. Regresión lineal de los modelos para la adsorción de $As(V)$ sobre la ZMQ

La Figura 4-2 muestra la CRE y las CRP de la prueba de adsorción de $As(V)$ sobre la ZMQ, donde se comparan los resultados obtenidos de la regresión lineal de los modelos de Thomas y Yan. De esta Figura, puede apreciarse que el modelo lineal de Thomas (MLT) ($r^2=0.9890$), genera una mejor representación de la CRE del proceso de adsorción. Una conclusión adicional que puede resaltarse es que el modelo de Yan presenta una mayor sensibilidad a la linealización, pues su CRP se aleja considerablemente de los datos experimentales ($r^2=0.6802$). Estos resultados son congruentes con los reportados por Hanbali *et al.* (2014), quienes determinaron una menor representatividad del modelo lineal de Yan ($r^2=0.857$), respecto de las formas lineales de los modelos de Thomas ($r^2=0.9950$), Yoon-Nelson ($r^2=0.9950$) y Clark ($r^2=0.9890$) para explicar el proceso de adsorción de plomo sobre algas rojas pretratadas. De esta forma, los resultados compartidos con otras investigaciones, respecto del pobre desempeño del modelo lineal de Yan, ponen de manifiesto la no conveniencia de su uso para representar el proceso de adsorción en sistemas dinámicos de remoción. Este fenómeno, de acuerdo a Longhinotti *et al.* (1998), podría asociarse al proceso llevado a cabo para obtener la forma lineal del modelo pues, dependiendo del mismo, la DDE mejora o empeora, con las respectivas consecuencias en su desempeño de modelación y estimación paramétrica relacionada.

Los parámetros de adsorción de los modelos lineales, así como la cuantificación de los índices de ajuste se muestran en la Tabla 4-2. Puede apreciarse en ella que el MLT presenta las mejores cuantificaciones para los seis índices de ajuste utilizados (r^2 , ERRSQ, MPSD, HYBRID, ARE Y EABS), lo que implica que este modelo es más representativo del proceso de adsorción. Los problemas en la linealización de los modelos mostrados en

la Figura 4-2 y en la Tabla 4-2 han sido destacados por otros investigadores (Shahmohammadi-Kalalagh y Babazadeh, 2014).

Estos resultados confirman las implicaciones generadas con el uso de la regresión lineal en la estimación de los parámetros de adsorción de los modelos. Vasanth-Kumar *et al.* (2008) expresan que esto se debe a que la estructura de la DDE de los datos experimentales cambia con la conversión no lineal/lineal de los modelos; implicando, con ello, una alteración en la relación existente entre las variables “independiente” y “dependiente” (Hossain *et al.*, 2013). En consecuencia, la linealización conlleva inconvenientes tanto en la estimación de los parámetros de interés, como en la selección del modelo que brinde el mejor ajuste de las curvas de ruptura experimentales (Vasanth-Kumar, 2006; Vasanth-Kumar *et al.*, 2008; Ayawei *et al.*, 2017). De esta manera, la forma lineal de la ecuación del modelo podría considerarse inapropiada para la obtención de los parámetros de adsorción, por lo que, la regresión no lineal se situaría en una posición más adecuada para tal fin (Vasanth-Kumar, 2006).

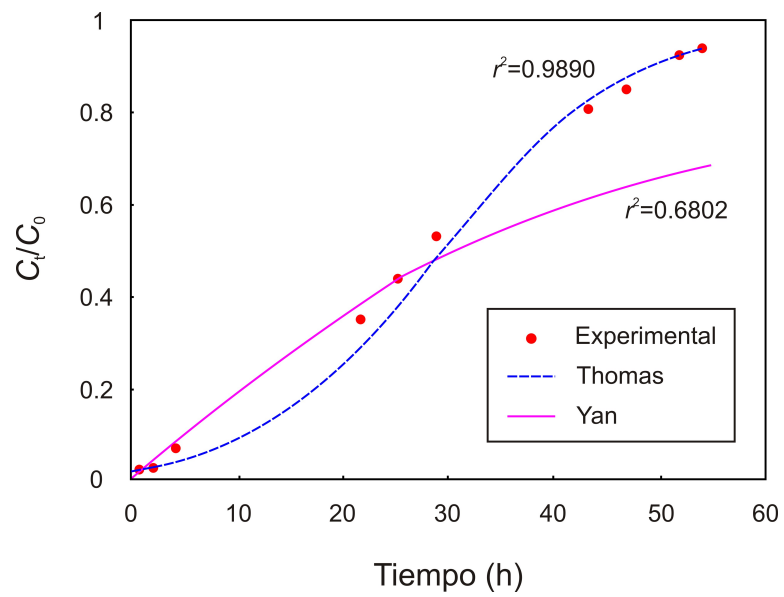


Figura 4-2. Resultados experimentales y curvas de ruptura de predicción de la adsorción de $As(V)$ en la columna empacada con ZMQ para los modelos lineales de Thomas y Yan utilizando regresión lineal.

Tabla 4-2. Parámetros de los modelos obtenidos por minimización del error empleando seis diferentes índices de ajuste para la adsorción de *As(V)* sobre ZMQ, utilizando regresión lineal y no lineal de los modelos.

Modelo/parámetro	r^2	ERRSQ	HYBRID	MPSD	ARE	EABS	
Thomas (lineal)							
	0.9890	0.0091	0.3781	42.5476	0.7204	0.2193	
q_T (mg g ⁻¹)	0.0059						
k_T (L min ⁻¹ mg ⁻¹)	0.0073						
Yan (lineal)							
	0.6802	0.2237	4.5681	45.0704	2.064	1.0482	
q_Y (mg g ⁻¹)	0.0063						
k_Y (L min ⁻¹ mg ⁻¹)	0.0524						
Thomas (no lineal)							σ
FO	0.9975	0.0018	0.3245	40.8751	0.4115	0.0840	-
q_T (mg g ⁻¹)	0.0056	0.0056	0.0056	0.0055	0.0056	0.0056	0.00004
k_T (L min ⁻¹ mg ⁻¹)	0.0064	0.0064	0.0075	0.0083	0.0083	0.0066	0.05503
Yan (no lineal)							
FO	0.9945	0.0042	0.5762	40.9657	1.1935	0.1536	-
q_Y (mg g ⁻¹)	0.0055	0.0054	0.0054	0.0054	0.0055	0.0055	0.00005
k_Y (L min ⁻¹ mg ⁻¹)	0.1266	0.1266	0.1228	0.1172	0.1225	0.1225	0.00347
EAD (no lineal)							
FO	0.9959	0.0032	0.6617	44.8520	1.1655	0.1355	-
v (cm h ⁻¹)	1.7785	1.7956	1.7116	1.5968	1.6517	1.6517	0.07838
R (adimensional)	1.3662	1.3792	1.3189	1.2383	1.2941	1.2941	0.05199
D (cm ² h ⁻¹)	9.8532	9.9467	9.9492	9.8223	9.8689	9.8689	0.05175

FO: función objetivo optimizada que brinda el resultado de los parámetros de modelo q , k , v , R y D mostrados. q_e y q_{e10} fueron estimados en 0.005 mg/g y 0.000011 mg/g (Ecuación 4-3 y 4-4, respectivamente). σ desviación estándar.

4.3.2. Regresión no lineal de los modelos para la adsorción de $As(V)$ sobre la ZMQ

La Figura 4-3 muestra los datos experimentales de adsorción y las CRP de los modelos de Thomas (Fig. 4-3a), Yan (Fig. 4-3b) y la EAD (Fig. 4-3c), obtenidas por minimización de la DDE entre los datos experimentales y los de modelación utilizando diferentes índices de ajuste (Ecuaciones 4-10 a 4-15). La observación más destacable que debe hacerse a partir de esta figura es que, la CRP, varía con respecto al índice utilizado, situación que determina la representación y, de hecho, un ajuste más adecuado de los datos experimentales de adsorción. Este resultado concuerda también con las observaciones realizadas por distintos autores, quienes determinaron variación en los parámetros involucrados en los modelos de adsorción utilizados y, en consecuencia, en las CRP derivadas de ellos (Allen *et al.*, 2003, Vasanth-Kumar *et al.*, 2008, Sivarajasekar y Baskar, 2014).

Las mayores desviaciones se presentan para las CRP obtenidas con el modelo de Thomas (Fig. 4-3a). De esta Figura puede inferirse una mayor representatividad de este modelo a partir de los índices de ajuste r^2 y ERRSQ. Es importante resaltar, considerando los resultados respecto de las funciones r^2 y ERRSQ que, prácticamente, ambos ajustes se traslapan generando valores de predicción de la concentración normalizada de As (C_t/C_0) bastante cercanos. Así, puede inferirse que generan una DDE, entre valor experimental y modelado, bastante similar. La tendencia de las CRP varía cuando se analizan los resultados obtenidos a partir de los índices MPSD, ARE, HYBRID y EABS. Para el caso específico de los índices MPSD, HYBRID y ARE, el modelo de Thomas no se ajusta a los datos experimentales al final de la curva, pero tiende a adecuarse mejor a aquellos valores iniciales. Este hecho podría ser de importancia, pues algunos autores especifican que, la utilización de dicho modelo, supone un problema para la representación de los estadios iniciales de operación de los sistemas dinámicos. Por otra parte, los modelos de Yan y EAD (Figs. 4-3b y c) muestran una incapacidad para representar, tanto la parte inicial, como la final de los datos experimentales para los seis índices de ajuste.

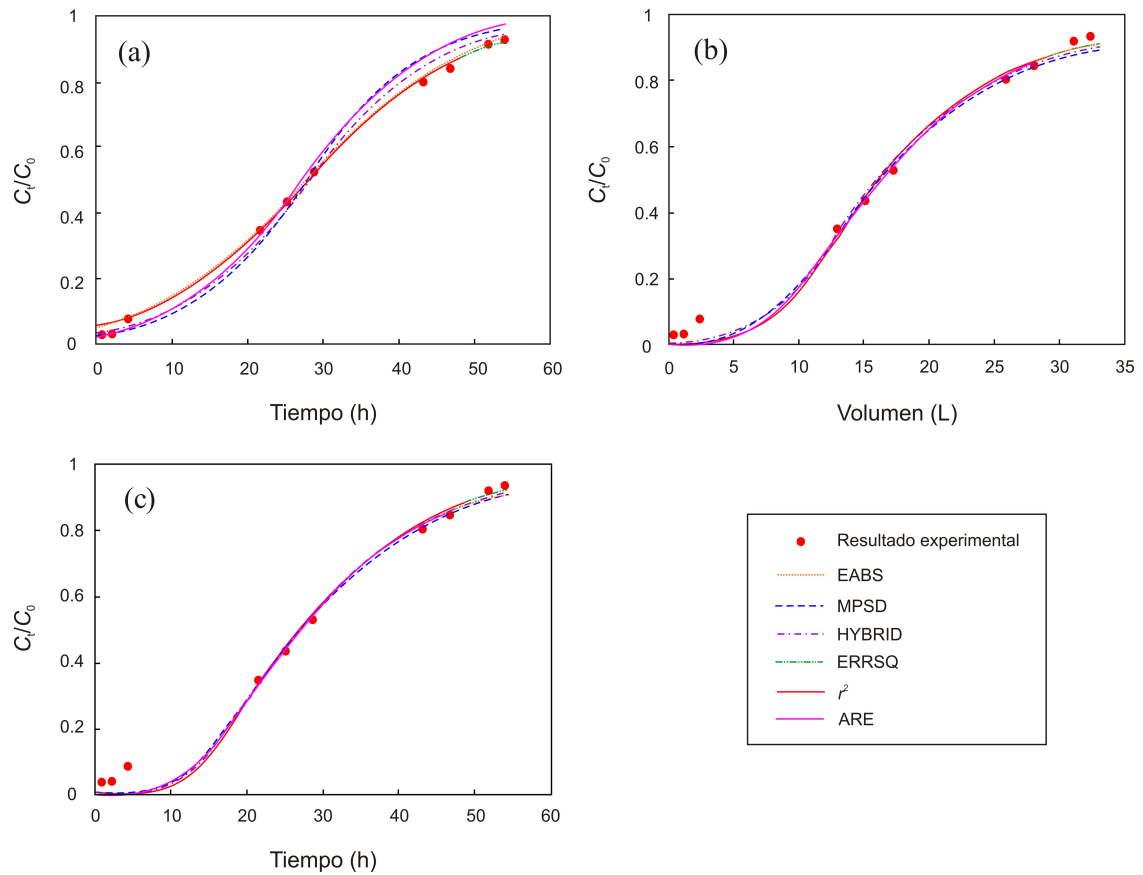


Figura 4-3. Resultados experimentales y curvas de ruptura de predicción para la adsorción de $As(V)$ sobre ZMQ, utilizando seis diferentes índices de ajuste para minimizar la distribución de error para los modelos no lineales de: (a) Thomas, (b) Yan y (c) Ecuación de advección dispersión.

La Tabla 4-2 muestra la variación de los parámetros calculados para los modelos y el valor correspondiente del índice de ajuste optimizado para la prueba realizada. Los resultados de los seis índices seleccionados en la investigación sitúan, al modelo no lineal de Thomas, como el más adecuado para representar el proceso de adsorción de $As(V)$ sobre ZMQ. Esta mayor idoneidad del modelo de Thomas, sobre los modelos de Yoon-Nelson, Yan y Clark, para explicar el proceso dinámico de adsorción de plomo sobre algas rojas pretratadas, fue igualmente demostrado por Hanbali *et al.* (2014). De forma coincidente, Biswas y Mishra (2015) definieron al modelo de Thomas como el más apropiado, sobre los modelos de Adams-Bohart y Yoon-Nelson, utilizando los índices de ajuste ERRSQ, HYBRID y MPSD, para explicar la adsorción del ion plomo sobre carbón originado del tratamiento químico de serrín de madera de caucho. Esto confirma por qué, en muchas investigaciones, es uno de los modelos más seleccionados para la representación del proceso de adsorción.

Para identificar el segundo mejor modelo no lineal debe de hacerse notar que la EAD (Tabla 4-2) presenta los mejores valores para cuatro de seis índices de ajuste (r^2 , ERRSQ, ARE y EABS); mientras que el modelo de Yan sólo presenta valores óptimos para los índices HYBRID y MPSD. En tal sentido, muestran que la EAD se establece como el segundo mejor modelo no lineal para representar el proceso de adsorción de $As(V)$ sobre las ZMQ.

La adsorción máxima experimental al tiempo de saturación q_e (Ecuación 4-3) para el material de ZMQ fue estimada en 0.005 mg/g. Al hacer una revisión de dicho parámetro obtenido con los diferentes índices de ajuste (Tabla 4-2) puede verse que para los modelos no lineales de Thomas y Yan todos los valores son bastante consistentes entre sí. Por ello, de acuerdo a Radnia *et al.* (2013), a pesar de que el modelo de Yan se estimó como el menos idóneo, éste podría considerarse de importancia para fines de modelación del proceso de adsorción estudiado. Lo anterior lleva a inferir el hecho de que, paralelamente a la magnitud de los índices de ajuste empleados, otros aspectos como la significancia y la utilidad de los parámetros de los modelos tienen que ser considerados en el análisis de los resultados experimentales de adsorción realizados en pruebas columna de lecho fijo. Estos

resultados de similitud entre los valores de q_e y el obtenido por el modelo no lineal de Thomas (q_T), son concordantes con los reportados por Chamberlain-Iheanacho *et al.* (2021). Ellos evaluaron la adsorción de fenol sobre carbón activado de mazorca de maíz, determinando una aproximación entre q_e (8.570 mg/g), y q_T (8.685 mg/g). Este factor implicaría la idoneidad de dicho modelo no lineal en la representación de la adsorción estudiada.

Considerando que la investigación va orientada hacia la generación de una alternativa para la remoción de arsénico en agua de consumo humano, es importante introducir el análisis complementario de la capacidad de adsorción del material de ZMQ para cuando el LMP (10 $\mu\text{g As/L}$) sea alcanzado en el efluente de la CLF. El q_{e10} (Ecuación 4-4), para la condición experimental establecida, fue calculado en 0.000011 mg/g, valor que, como era de esperarse, fue menor al cuantificado para el punto de saturación ($q_e=0.005$ mg/g). Al revisar la estimación del q_{e10} por parte de los modelos no lineales de Thomas y Yan, cuyos valores son, respectivamente, 0.000021 mg/g y 0.000013 mg/g, puede inferirse que existe una capacidad marcada de los modelos hacia la estimación de este parámetro en esta etapa temprana de la CRE. Esta situación es consistente con los resultados obtenidos con el análisis realizado al estadio de saturación ($C_t/C_0=0.9$) previamente revisado. Este punto reviste vital importancia en términos de la información obtenida desde los modelos pues, por su utilidad, tendrá repercusión en cuanto a la toma de decisiones para el escalamiento de un sistema de tratamiento a nivel funcional.

4.3.3. Suma de los errores normalizados (SNE)

La determinación de la idoneidad de los modelos, al ser realizada a través de la estimación de diversos índices de ajuste, implica la generación de igual número de conjuntos de parámetros de los modelos teóricos. De esta forma, se ha determinado el modelo que brinda el mejor ajuste de los datos experimentales, pero no se ha determinado cuál índice de ajuste es el que minimiza, de la mejor manera, cada modelo la DDE entre la CRE y la CRP. Para tal fin, la suma de los errores normalizados (SNE) (Sivarajasekar y Baskar, 2014) fue

utilizada para evaluar los parámetros óptimos y, a su vez, en cada uno de los modelos no lineales utilizados en la investigación. Los valores de los índices de ajuste y de la SNE, para cada uno de los modelos se muestran en la Tabla 4-3. En esta metodología se define un conjunto óptimo de parámetros cuyo valor de la SNE sea el menor para una determinada condición de ajuste de las variables (Reza-Ghaffari *et al.*, 2017).

En la Tabla antes mencionada puede apreciarse que con el índice r^2 se obtienen los parámetros óptimos q_T y k_T del modelo de Thomas, pues la misma genera el valor mínimo para la SNE (4.5252). Adicionalmente, el índice EABS (SNE=5.7272) genera los parámetros óptimos a y b y, por ende, los valores óptimos de q_Y y k_Y para el modelo de Yan. Por su parte, el índice ERRSQ (SNE=5.7732) provee los mejores valores de v , D y R para el modelo de la EAD. Los valores de estos parámetros se muestran en la Tabla 4-2 (identificados en negritas). Por ello, la optimización de los índices antes mencionados genera los parámetros óptimos de la CRP para representar la adsorción de $As(V)$ sobre ZMQ bajo las condiciones experimentales establecidas. De esta forma, a partir del análisis realizado sobre los resultados experimentales obtenidos, los parámetros $q_T=0.0056$ mg/g y $k_T=0.0064$ L/min·mg, derivados del modelo no lineal de Thomas a partir de la optimización de r^2 , se consideran los más adecuados para fines de escalamiento del sistema de tratamiento.

La Figura 4-4 muestra la CRP obtenida para cada modelo de adsorción utilizado generada a partir de los parámetros óptimos previamente identificados. De dicha figura debe resaltarse la mayor idoneidad del modelo de Thomas (Fig. 4-4a), respecto de los modelos de Yan (Fig. 4-4b) y EAD (Fig. 4-4c), en particular, en las etapas inicial, media y final de la CRE. Esta idoneidad ya había sido evidenciada previamente en los resultados de la minimización del error de los modelos (Tabla 4-2) y demostrada por otros trabajos de investigación. Esto permite inferir la limitación existente, en el correcto abordaje de la estimación paramétrica de los modelos, a partir del uso unilateral de índices de ajuste específicos desarrollado en diversidad de investigaciones (Ranjan-Rout *et al.*, 2017; Vieira-Rodrigues *et al.*, 2020; Burkert *et al.*, 2011). En consecuencia, un análisis más completo del proceso de adsorción puede establecerse a partir de la evaluación de diversos índices de ajuste, con los cuales

sería posible obtener mejores resultados en términos de evaluación de la minimización de la DDE entre la CRE y la CRP.

Del mismo modo, Reza-Ghaffari *et al.* (2017) evaluaron en un sistema estático la adsorción de nitrato sobre conchas recubiertas con nanopartículas de hierro cero Valente. Determinaron que para ninguno de los modelos empleados de isothermas (Freundlich, Langmuir y Tempkin) la función r^2 proporcionó el mejor ajuste de los datos experimentales. Por el contrario, la estimación óptima de los parámetros se logró con la función EABS para los primeros dos modelos, en tanto que la función ERRSQ presenta el mejor ajuste con la isoterma de Tempkin. De forma similar, Shahmohammadi-Kalalagh y Babazadeh (2014) evaluaron la adsorción de Zn^{2+} sobre caolinita en un sistema estático y determinaron que el índice ERRSQ minimiza mejor, sobre el resto de índices de ajuste utilizados, la DDE entre la CRE y la CRP. Esta situación fue común para la modelación realizada con las isothermas de Freundlich y Langmuir.

Tabla 4-3. Valores de los índices de ajuste y sumas de los errores normalizados para los modelos no lineales de Thomas, Yan y la Ecuación de advección dispersión para la adsorción de $As(V)$ sobre las ZMQ.

Modelo	Índice de ajuste optimizado	Valor obtenido con la optimización del índice de ajuste					
		r^2	ERRSQ	HYBRID	MPSD	ARE	EABS
Thomas	r^2	0.9975	0.0018	0.5918	43.0246	1.1825	0.1007
	ERRSQ	0.9974	0.0018	0.6166	45.0695	1.2025	0.0997
	HYBRID	0.9919	0.0067	0.3245	44.5689	0.6553	0.1941
	MPSD	0.9824	0.0056	0.3437	40.8751	0.4278	0.2807
	ARE	0.9830	0.0048	0.3463	43.4821	0.4115	0.2789
	EABS	0.9969	0.0036	0.5511	42.1575	1.0961	0.0840
	SNE	4.5252	4.6238	4.7461	4.6409	4.5642	4.5708
Yan	r^2	0.9945	0.0042	0.5841	41.0373	1.2302	0.1714
	ERRSQ	0.9945	0.0042	0.5812	41.0237	1.2273	0.1707
	HYBRID	0.9941	0.0044	0.5762	40.9848	1.2156	0.1676
	MPSD	0.9925	0.0055	0.5873	40.9657	1.2031	0.1688
	ARE	0.9927	0.0054	0.5937	41.0119	1.1935	0.1587
	EABS	0.9936	0.0048	0.5871	41.0209	1.1942	0.1536
	SNE	5.7475	5.7358	5.7348	5.9483	5.8755	5.7272
EAD	r^2	0.9959	0.0032	0.6677	44.8946	1.1970	0.1494
	ERRSQ	0.9959	0.0032	0.6656	44.8862	1.1950	0.1489
	HYBRID	0.9956	0.0033	0.6617	44.8607	1.1875	0.1476
	MPSD	0.9950	0.0037	0.6665	44.8520	1.1753	0.1437
	ARE	0.9947	0.0040	0.6802	44.9008	1.1655	0.1355
	EABS	0.9947	0.0040	0.6802	44.9008	1.1655	0.1355
	SNE	5.7815	5.7732	5.7766	5.8466	5.8794	5.8794

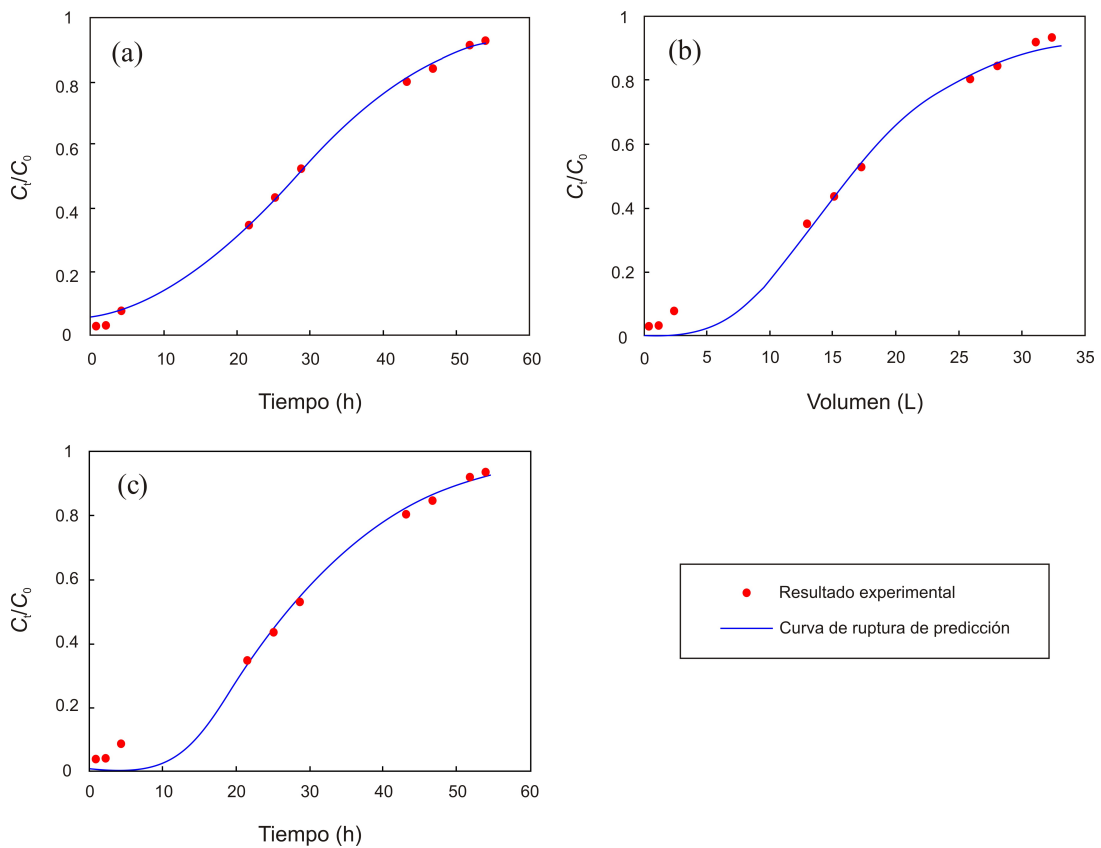


Figura 4-4. Resultados experimentales y curvas de ruptura de predicción para la adsorción de $As(V)$ sobre ZMQ para los modelos no lineales de: (a) Thomas basado en r^2 , (b) Yan basado en EABS y (c) EAD basado en ERRSQ.

4.3.4. Comparación de los modelos lineales y no lineales para la predicción de la adsorción de $As(V)$ sobre las ZMQ

Los parámetros estimados para los modelos lineales y no lineales de Thomas y Yan se muestran en la Tabla 4-2. Como ya fue discutido, para la regresión no lineal, los diferentes índices de ajuste generan diferentes conjuntos de parámetros de adsorción para los modelos. Para el modelo de Thomas el valor de adsorción máxima estimado para el modelo lineal ($q_T=0.0059$) es bastante similar a los generados por los diferentes índices de ajuste para el modelo no lineal. Para el caso del parámetro k_T , las funciones r^2 , ERRSQ y EABS generan valores menores (0.0064, 0.0064 y 0.0066) al obtenido por la regresión lineal (0.0073). Este último parámetro, a diferencia de la capacidad máxima de adsorción del modelo (q_T), presenta mayor variación entre la estimación lineal y no lineal. Ninguno de los índices de ajuste utilizados produjo resultados similares para los parámetros del modelo no lineal comparado con los obtenidos por regresión lineal.

Para el caso del modelo no lineal de Yan, ambos parámetros q_Y y k_Y , para todos los índices de ajuste, tienen bastante similitud. Sin embargo, a diferencia del modelo de Thomas, difieren considerablemente al compararlos con la estimación lineal ($q_Y=0.0063$ y $k_Y=0.0524$). Esto confirmaría, por un lado, la diferencia medible en la estimación de los parámetros en función del tipo de regresión realizada y, por otro, la mayor idoneidad de la regresión no lineal para la estimación paramétrica de los modelos de adsorción. Esto lleva a inferir el hecho de que la selección del enfoque de regresión utilizado tiene impacto, en gran medida, sobre la estimación paramétrica obtenida, la cual repercute, consecuentemente, en el proceso de escalamiento del sistema de tratamiento, a nivel industrial o piloto, para la remoción de contaminantes. La Figura 4-5 muestra la comparación de los resultados de modelación de las formas lineales y no lineales de Thomas (Figura 4-5a) y Yan (Figura 4-5b). Puede apreciarse en ella, y basándose en los resultados mostrados en la Tabla 4-2, que las formas no lineales de ambos modelos se sitúan en mejor cualificación para la representación del proceso de adsorción de arsénico sobre la ZMQ.

Distintos autores concuerdan con la evidencia de una mayor aptitud de los modelos no lineales sobre las formas lineales de los mismos. Bibiano-Cruz *et al.* (2016), determinaron que el modelo no lineal de Thomas presentaba mayor idoneidad para representar el proceso dinámico de adsorción de la dureza, utilizando zeolita tipo clinoptilolita, tanto en su forma natural como modificada. Otro resultado interesante para la modelación de la adsorción de contaminantes es el presentado por Zhang *et al.* (2013). Ellos demostraron que, para todas las condiciones experimentales implementadas para la remoción de un colorante aniónico sobre cáscaras de maní modificadas, utilizadas en pruebas de columna de lecho fijo, el índice r^2 fue mayor para la regresión no lineal que para la lineal. Adicionalmente, determinaron que los valores para los índices de ajuste SSE, SAE, SER y SRS, fueron menores para el método no lineal respecto del método lineal.

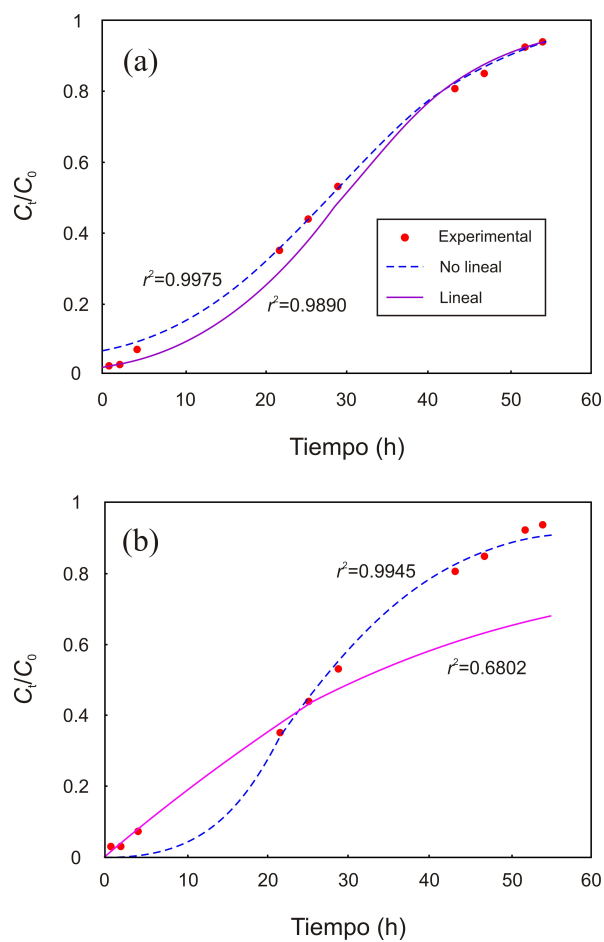


Figura 4-5. Comparación de las curvas de ruptura de predicción establecidas por regresión lineal y no lineal para los modelos de (a) Thomas y (b) Yan respecto de los resultados experimentales de adsorción del arsénico sobre las ZMQ.

Un análisis adicional que puede obtenerse de la Tabla 4-2, mediante la revisión de los índices de ajuste utilizados, es que la idoneidad de ajuste de los modelos sigue el orden Thomas no lineal > Ecuación de advección dispersión > Yan no lineal > Thomas lineal > Yan lineal. De manera coincidente con esta investigación, Hanbali *et al.* (2014), utilizando algas rojas pretratadas para la remoción de plomo, determinaron que las formas no lineales de los modelos de Thomas, Yoon-Nelson, Yan y Clark se ajustaban mejor a la representación de dicho proceso respecto de sus formas lineales. En ese sentido, determinaron que la capacidad de representación del proceso de adsorción seguía el siguiente orden de idoneidad: TNL > Yoon-Nelson no lineal > Clark no lineal > Yan no lineal > Yoon-Nelson lineal > TL > Clark lineal > Yan lineal.

Esta mayor idoneidad de las formas no lineales, sobre las respectivas expresiones matemáticas lineales de los modelos, tiene su explicación en el proceso mismo de la transformación de las variables dependiente e independiente involucradas en ellas. Numerosos autores relacionan este hecho a que la linealización de los modelos distorsiona la DDE (Vasanth-Kumar *et al.*, 2008; Foo y Hameed, 2010). De esta forma, Vasanth-Kumar (2006) establece que “el método lineal asume que la dispersión de los puntos alrededor de la línea sigue una distribución Gaussiana y que la DDE es la misma en cada valor de X”. Sin embargo, este comportamiento es prácticamente imposible en términos de la CRE del proceso de adsorción pues, por su naturaleza, su tendencia es no lineal, resultando con ello en la alteración de la DDE (Wong *et al.*, 2004).

Esta situación conduce a una equivocada estimación paramétrica del modelo de adsorción a partir de la regresión lineal, afectando dicho proceso tanto en la consistencia como en la precisión de sus resultados (Foo y Hameed, 2010). Esto lleva, inexorablemente, al uso de la regresión no lineal como herramienta más adecuada, puesto que se evalúan los resultados de adsorción bajo una condición de DDE uniforme en todo el rango analizado de los datos experimentales (Vasanth-Kumar, 2006).

Adicionalmente, es importante traer a discusión un tema no abordado en investigaciones similares. El estadístico desviación estándar (σ) (Tabla 4-2) varía, para los parámetros calculados a partir de los diferentes índices de ajuste, en el sentido descendente siguiente: $v > k_T > R > D > k_Y > q_Y > q_T$. Como puede verse, las mayores desviaciones estándar se dan en los parámetros v , R y D , involucrados en la EAD, indicando, posiblemente, que el número de parámetros, y la naturaleza de la ecuación utilizada, están relacionados con dicha variación. La influencia del número de parámetros involucrados en el modelo sobre su capacidad de representación del proceso de adsorción ha sido evaluada en otras investigaciones. En este sentido, Sivarajasekar y Baskar (2013) evaluaron, en un sistema por lotes, la capacidad de adsorción del colorante básico 9 sobre carbón activado derivado de semillas de algodón inmaduras. Sus resultados muestran que la capacidad de representación de los datos experimentales, por parte del modelo, parece responder a la cantidad de parámetros involucrados en él. Como resultado de su investigación determinaron que la isoterma de Fritz-Schlunder-V, de cinco parámetros, representó la adsorción de mejor forma que el resto de las veintitrés isotermas empleadas (de uno a cuatro parámetros), con un valor óptimo de r^2 (0.9998), y los menores valores de los índices raíz del error cuadrático medio (RMSE) (0.1018) y Chi cuadrado (χ^2) (0.0023).

4.4. Conclusiones

La remoción de arsénico desde la fase acuosa ha sido un área estratégica de investigación en los últimos años, dadas las implicaciones sanitarias y económicas, por la repercusión sobre la población afectada de distintas regiones del mundo. En este trabajo se investigó, en un sistema de columna de lecho fijo, la capacidad de la zeolita tipo clinoptilolita químicamente modificada para la remoción de $As(V)$ desde la fase acuosa y, en una etapa posterior, evaluar la influencia del enfoque de modelación sobre la representación de la cinética experimental de adsorción generada en dicho sistema dinámico.

El análisis de la minimización de la DDE entre los resultados experimentales y modelados, basado en diferentes índices de ajuste: r^2 , ERSSQ, HYBRID, MPSD, ARE y EABS, fue

utilizado para evaluar los valores de la suma del error normalizado (SNE), facilitando el entendimiento del proceso de adsorción desarrollado. En ese sentido, este análisis fue usado tanto para la predicción de los parámetros implicados en los modelos como en la selección del modelo más idóneo de ajuste para los datos experimentales. La evaluación de dichos índices demostró que el modelo no lineal de Thomas provee el mejor ajuste de la CRE (con el valor más alto de r^2 y los más bajos de ERRSQ, HYBRYD, MPSD, ARE y EABS).

Se demostró la existencia de una diferencia significativa en la capacidad máxima de adsorción calculada al comparar los estadios inicial y final de la CRE; en ese sentido, una menor capacidad de adsorción cuando el efluente cuantificó el LMP para A_s ($q_{e10}=0.000011$ mg/g) pudo ser observada respecto del momento de saturación ($q_e=0.005$ mg/g). Esto lleva a concluir el hecho de que la selección del criterio de rendimiento en base a la vida útil del material sorbente utilizado (al alcanzar el efluente una concentración mayor o igual a 10 $\mu\text{g/L}$), tendrá implicaciones tanto en el diseño del sistema de tratamiento como en el momento de descarte o regeneración del mismo. De igual manera, se evidenció la presencia de pequeñas discrepancias entre las capacidades máximas de adsorción experimentales (q_{e10} y q_e), respecto de los valores cuantificados por los modelos no lineales de Thomas y Yan. Estos resultados refuerzan la afirmación de que, a pesar de existir diferencia estadística en su capacidad de representación de la CRE, ambos modelos se consideran adecuados para la representación de la cinética de adsorción en términos su capacidad de estimación de dicho parámetro.

La metodología de la suma del error normalizado (NSE) fue útil para evaluar los parámetros óptimos de los modelos de adsorción utilizados y, sustentó, adicionalmente, la conveniencia de la evaluación de diversos índices de ajuste, sobre el uso unilateral de ellos, para un abordaje más consistente y preciso del proceso de estimación paramétrica. De esta forma, los índices de ajuste r^2 , EABS y ERRSQ se establecieron, respectivamente, para los modelos no lineales de Thomas, Yan y EAD, como las mejores funciones objetivo para minimizar la DDE entre la CRE y la CRP.

Existen variaciones importantes, a partir del uso de diferentes índices de ajuste, en la estimación de los parámetros involucrados en los modelos no lineales, las cuales parecen estar en función del número de parámetros involucrados en el modelo utilizado. Adicionalmente, para los modelos de Thomas y Yan, existen diferencias significativas en la estimación paramétrica establecida por regresión lineal y no lineal. Las mayores variaciones se presentan para el segundo modelo debido, muy posiblemente, a una significativa afectación de la DDE, producto de la linealización del mismo, situación que repercute en la relación existente entre la variable dependiente (C_t/C_0) e independiente (t o V). Esto indicaría que, dado el enfoque de modelación adoptado, estaría afectando directamente el análisis del sistema de adsorción.

Puede concluirse que la regresión no lineal se consolida como el mejor método, sobre la regresión lineal, para la modelación de la cinética de adsorción y la estimación paramétrica involucradas en el desempeño del sistema dinámico implementado para la remoción de $As(V)$ desde la fase acuosa. Investigaciones futuras podrían enfocar sus esfuerzos en el análisis de índices de ajuste adicionales u otros modelos matemáticos comúnmente reportados en la literatura. De esta forma, el modelo de Yoon-Nelson podría ser de utilidad, considerando que uno de sus parámetros (τ) brinda información para conocer el tiempo requerido para alcanzar el 50% de la curva de ruptura experimental, aspecto que sería importante en términos de previsión operativa de un sistema de tratamiento, en cuanto a la previsión del momento de regeneración o descarte del material sorbente utilizado. De igual manera, debe de considerarse el dimensionamiento y ejecución, a nivel de escala piloto, de pruebas de adsorción de arsénico a partir de agua real de una zona contaminada. Estos aspectos aportarían nuevos elementos sobre la comprensión del proceso de depuración de contaminantes desde la fase acuosa, bajo condiciones dinámicas de operación, con miras hacia la optimización orientada al diseño de un sistema de tratamiento a escala funcional.

4.5. Agradecimientos

Los autores desean agradecer a la Universidad Autónoma del Estado de México (UAEM), al Departamento de Química Ambiental de la Facultad de Química UAEMex, la que por medio del apoyo del Analista Jesús Palemón Rodríguez, apoyó en la realización de los análisis de arsénico, al Laboratorio de Calidad del Agua del Instituto Interamericano de Tecnología y Ciencias del Agua (IITCA) por el apoyo técnico brindado y al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (CONACYT) por la provisión de financiamiento para el desarrollo de esta investigación.

Capítulo 5

Conclusiones y recomendaciones

La presencia de arsénico disuelto en agua de consumo humano se constituye en una problemática de interés sanitario pues representa, en el mediano y largo plazos, una grave amenaza a la salud de una cantidad importante de la población mundial. Como consecuencia de ello, una diversidad de trabajos relacionados a su proceso de remoción desde la fase acuosa ha sido desarrollada en los últimos años. A pesar de que dichos estudios han profundizado en el uso de procesos de adsorción para su remoción, en muchas ocasiones no responden a un contexto extraído de la realidad y no representan, bajo estas condiciones, una alternativa real de solución a una problemática puntual.

Ante esta situación, esta investigación trata de dar respuesta a la incidencia de arsénico presente en agua destinada para consumo humano a partir del estudio de una zona naturalmente contaminada: los municipios de Ixtapan de la Sal y Tonalico, al sur del Estado de México. Para ello, se integró una secuencia metodológica orientada, primeramente, hacia la comprensión de los principales mecanismos involucrados en la conformación fisicoquímica del agua en la zona de estudio y su posterior aprovechamiento para la

generación, como punto final de interés, de una propuesta tecnológica de depuración de arsénico que trate de brindar respuesta a dichas condiciones específicas. En función de esta problemática y tal planteamiento metodológico, las siguientes conclusiones pueden ser extraídas.

La adopción de diferentes técnicas hidroquímicas tradicionales combinadas con herramientas de análisis estadístico multivariado y de geoestadística, como abordaje múltiple de evaluación del sistema acuífero, fue analizada en el Capítulo 2. Este acercamiento multienfoque se consideró la vía más adecuada para la comprensión de los factores que determinan la evolución espacio-temporal de las características fisicoquímicas del agua en la zona de estudio y sirvió, adicionalmente, para demostrar la complejidad y heterogeneidad de los procesos involucrados en ella. Este enfoque variado proveyó información pertinente y útil para la comparación evolutiva de la calidad del recurso, así como para la individualización e identificación de los principales mecanismos de enriquecimiento iónico y de composición fisicoquímica involucrados en él.

Este análisis variado permitió ubicar al arsénico, cuantificado en una concentración promedio de 285 $\mu\text{g/L}$ para las fuentes no termales, como el principal factor relacionado con la pérdida de la aptitud del agua para ser destinada a consumo humano. Este hecho lleva, inexorablemente, a la necesidad de la realización de un tratamiento depurativo previo a su distribución. Adicionalmente, tres procesos principales fueron relacionados a la presencia/desorción del mismo al medio acuoso: la presencia de aguas termales, la degradación de la materia orgánica y la participación del pH como factor de enriquecimiento iónico. El análisis espacio-temporal de la distribución del metaloide permitió establecer información pertinente sobre el riesgo de su incidencia en la zona de estudio, puesto que fue determinada la existencia de un claro patrón de distribución del metaloide. Este análisis concluye la existencia de un detrimento de la calidad del agua en el sentido sur-oeste/nor-este y un incremento en la concentración máxima proyectada que varía desde los 900 $\mu\text{g/L}$, para 2015, hasta los 1240 $\mu\text{g/L}$, para 2019. Esta situación podría sustentar, desde la perspectiva de las autoridades locales, la necesidad de fortalecimiento o,

en el mejor de los casos, del establecimiento de un sistema de monitoreo de la calidad del agua, con el objetivo de ampliar el conocimiento de las fluctuaciones espacio-temporales de las concentraciones de arsénico en las fuentes. Este aspecto impactará, sin duda, en el mediano y largo plazos, tanto en la toma de decisiones en cuanto al tratamiento del recurso y su forma de abordaje, como en su administración y utilización adecuada para salvaguardar la salud de la población.

Con la ejecución de pruebas dinámicas de columna de lecho fijo se evaluó la capacidad sorbente de las zeolitas de tipo clinoptilolita, tanto en su forma natural como modificada químicamente, para la remoción de $As(V)$ presente en soluciones sintéticas multiiónicas. Este aspecto fue analizado en el Capítulo 3. Estas pruebas generaron información importante respecto de la capacidad depurativa del material, concluyendo que la modificación química ácida implementada indujo cambios positivos en el desempeño de remoción del mismo, los cuales repercutieron, como objetivo ulterior buscado, en el comportamiento de la curva de ruptura experimental.

La inducción de variaciones morfológicas y de composición química elemental en la zeolita clinoptilolita, derivada del proceso de modificación química ácida, se considera el principal agente relacionado al incremento de la capacidad de adsorción de arsénico presente en solución acuosa. Esta mayor afinidad del arsénico, hacia la zeolita modificada químicamente, permitió mejoras importantes en las variables: capacidad máxima de adsorción (q_e), el tiempo de ruptura (t_r), el tiempo de saturación (t_s) y el volumen efluente con concentración igual o menor a $10 \mu\text{g/L}$ (V_{10}). Éstas incrementaron, respectivamente, en 150%, 45%, 88% y 281%, en relación a la zeolita natural (no modificada químicamente).

De esta forma, la zeolita modificada químicamente se posiciona como material sorbente promisorio para la remoción dinámica de arsénico desde la fase acuosa, el cual, bajo un proceso más extenso, de investigación futura, podría generar una respuesta adecuada a la demanda de agua para consumo humano en la zona de estudio. Esta potencialidad de uso se ve reforzada al haber sido demostrada la no afinidad por los iones de sulfato y

bicarbonato, los cuales podrían funcionar como agentes de reducción de la eficiencia de remoción bajo las condiciones kársticas utilizadas como referencia en esta investigación.

La optimización de la estimación de los parámetros involucrados en los modelos de adsorción implementados se consolidó en una tarea de relevancia, subsecuente a las etapas anteriormente descritas, por sus implicaciones en la simulación del proceso de remoción de arsénico. El análisis de regresión lineal y no lineal y su influencia en la estimación paramétrica y en el comportamiento de la curva de ruptura de predicción fueron revisados en el Capítulo 4. A partir de los resultados obtenidos, puede concluirse que el uso de un enfoque estadístico de índices de ajuste múltiples fue importante tanto en la comprensión del proceso de adsorción, como en el entendimiento de la distribución del error existente entre los datos experimentales y modelados del proceso de adsorción estudiado.

Los resultados del análisis del error permitieron situar al modelo no lineal de Thomas como el más idóneo para representar, bajo las condiciones dinámicas implementadas, el proceso de adsorción de $As(V)$ sobre las zeolitas modificadas químicamente. Se demostró una diferencia significativa en la estimación paramétrica producto de los cambios ejercidos en la distribución del error a partir de la linealización de los modelos de adsorción. En ese sentido, puede establecerse que, si bien los modelos lineales tienen la ventaja de ser fácilmente interpretables, pueden tener, de forma opuesta, limitaciones importantes en su capacidad predictiva. Esto se debe a que la asunción de linealidad es, con frecuencia, una aproximación demasiado simple para describir las relaciones existentes entre las variables, cuya utilización induce, de forma análoga, distorsiones en la distribución del error, factor este último determinante en la estimación paramétrica. Por ello, el análisis de regresión lineal debería de ser evitado en procesos de modelación similares de remoción de contaminantes desde la fase acuosa pues, al generar errores en la simulación de la cinética de adsorción, podría tener efectos directos en el dimensionamiento y, por ende, en el costo de un sistema funcional de tratamiento.

Consecuencia de lo anterior, la regresión no lineal se sitúa como la vía más adecuada para la estimación paramétrica, lo que influirá, definitivamente, en la optimización de la simulación del proceso de adsorción de contaminantes desde la fase acuosa. Esto lleva a concluir el hecho de que la selección del enfoque de regresión influirá, directamente, en los resultados derivados de la evaluación de un material sorbente utilizado para la mejoría de las características fisicoquímicas del agua a ser destinada para consumo humano.

Como conclusión general puede afirmarse que, a partir del planteamiento metodológico desarrollado, se ha cumplido con los objetivos específicos planteados en la investigación y, en correspondencia, se sientan las bases que a futuro podrían definir el establecimiento de una alternativa, fundada en la remoción de arsénico, para la provisión de agua segura a la población de los municipios de Ixtapan de la Sal y Tonalico; algo que, sin duda, tendrá influencia directa, en el mediano y largo plazo, en su calidad de vida. Puede concluirse, además, que este enfoque multidisciplinario podría ser replicable y adaptable a acuíferos de naturaleza kárstica en los que la incidencia de arsénico hubiese sido demostrada.

Los resultados y conclusiones acá obtenidos permiten entrever que, adicionalmente, diferentes vías de mejora son posibles y pueden generar, correspondientemente, investigaciones futuras. De esta forma, análisis complementarios deberían de considerar la exploración de mecanismos de disposición final del material saturado, que ya no puede ser aprovechado o, en el mejor de los casos, posibles alternativas para su regeneración/reutilización. Igualmente, la evaluación de diferentes condiciones operativas de la prueba dinámica de columna de lecho fijo, como el tamaño y cantidad de partícula empleada y la variación en la tasa de flujo, pH y temperatura, los cuales influirían en la eficiencia depurativa de arsénico del material, deberán de ser consideradas.

Una línea adicional de investigación a consolidar es el análisis de la capacidad depurativa simultánea, catiónica y aniónica, de las ZMQ, el cual reviste especial importancia considerando que dichos iones podrían hallarse, simultáneamente presentes, como contaminantes del agua para consumo humano. Junto a estas posibilidades podría ser

conveniente la evaluación de otros sorbentes alternativos, como el hueso calcinado y otros materiales de bajo costo, los cuales podrían alcanzar eficiencias depurativas equiparables a la lograda con la zeolita modificada químicamente, algo que los ubicaría como alternativas promisorias para el tratamiento del agua.

Adicionalmente, pruebas a escala piloto con un diseño de barrera reactiva permeable, con agua real de la zona de estudio, deberán de ser realizadas con el objetivo de situar el material sorbente utilizado en un escenario iónico complejo natural, lo que permitirá el establecimiento de conclusiones definitivas sobre la capacidad de remoción del mismo. Estos esfuerzos estarían enfocados, al ser realizados bajo un enfoque sinérgico, hacia la consecución del objetivo estratégico de provisión de agua segura para consumo humano, el cual garantizaría condiciones de bienestar personal, económico y social de los individuos en una región determinada, repercutiendo con ello, a nivel de nación, en la consecución de sus objetivos de desarrollo.

Referencias

Ahn, J.S., Chon, C.M., Moon, H.S., Kim, K.W., 2003, Arsenic removal using steel manufacturing byproducts as permeable reactive materials in mine tailing containment systems: *Water Research*, 37(10), 2478-2488. [https://doi.org/10.1016/S0043-1354\(02\)00637-1](https://doi.org/10.1016/S0043-1354(02)00637-1).

Al-Anber M., Al-Anber, Z.A., 2008, Utilization of natural zeolite as ion-exchange and sorbent material in the removal of iron, *Desalination*, 225, 70-81. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.desal.2007.07.006>.

Allen, S.J., Gan, Q., Matthews, R., Johnson, P.A., 2003, Comparison of optimized isotherm models for basic dye adsorption by kudzu: *Bioresour. Technol.*, 88, 143–152. [https://doi.org/10.1016/S0960-8524\(02\)00281-X](https://doi.org/10.1016/S0960-8524(02)00281-X).

Ali W., Rasool A., Junaid M., Zhang H., 2019, A comprehensive review on current status, mechanism, and possible sources of arsenic contamination in groundwater: a global perspective with prominence of Pakistan scenario: *Environmental Geochemical Health*, 41, 737-760. <https://doi.org/10.1007/s10653-018-0169-x>

Ali-Mert, B., Dag, A., 2017, A Computer Program for Practical Semivariogram Modeling and Ordinary Kriging: A Case Study of Porosity Distribution in an Oil Field: *Open Geoscience*, 9(1), 663–674. <https://doi.org/10.1515/geo-2017-0050>

Arik-Kibar, E.A., 2018, Adsorptive recovery of phenolics from apple juice via batch and fixed bed column: *Journal of Food Engineering*, 239, 114-121. <https://doi.org/10.1016/j.jfoodeng.2018.07.005>.

Asere, T.G., Fufa, F., Gijs, D.L., Stevens, C.V., Tessema, D.A., Verbeken, K., 2017, Adsorption of As(III) versus As(V) from aqueous solutions by cerium-loaded volcanic rocks: *Environ. Sci. Pollut. Res.*, 24, 20446–20458. <https://doi.org/10.1007/s11356-017-9692-z>.

Avilés, M., Garrido, S.E., Esteller, M.V., De-La-Paz, J.S., Nájera, C., Cortés J., 2013, Removal of groundwater arsenic using a household filter with iron spikes and stainless Steel: *Journal of Environmental Management*, 131, 103-109. <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2013.09.037>.

Ayawei, N., Ebelegi, A.N., Wankasi, D., 2017, Modelling and Interpretation of Adsorption Isotherms: Journal of Chemistry, 2017, 1-11. <https://doi.org/10.1155/2017/3039817>.

Bang, S., Pena, M.E., Patel, M., Lippincott, L., Meng, X., Kim, K.W., 2011, Removal of arsenate from water by adsorbents: a comparative case study: Environmental Geochemistry and Health, 33, 133-141. <https://doi.org/10.1007/s10653-010-9349-z>.

Baskan, M.B., Pala, A., 2010, A statistical experiment design approach for arsenic removal by coagulation process using aluminum sulfate: Desalination, 254, 42-48. <https://doi.org/10.1016/j.desal.2009.12.016>.

Baskan, M.B., Pala A., 2011, Removal of arsenic from drinking water using modified natural zeolite: Desalination, 281, 396-403. <https://doi.org/10.1016/j.desal.2011.08.015>.

Baskan, M.B., Pala, A., 2014, Batch and Fixed-Bed Column Studies of Arsenic Adsorption on the Natural and Modified Clinoptilolite: Water Air Soil Pollution, 225, 1978. <https://doi.org/10.1007/s11270-013-1798-4>.

Bibiano, L., Garfias, J., Llanos, H., 2015, Hidrogeoquímica y procesos naturales de ablandamiento del agua subterránea en sistemas kársticos: Tecnología y Ciencias del Agua VI (3), 57-78.

Bibiano-Cruz, L., Garfias, J., Llanos, H., Martel, R., Salas-García, J., 2016, Batch and Column test analyses for hardness removal using natural and homoionic clinoptilolite: breakthrough experiments and modeling: Sustain. Water Resour. Management, 2, 183-197. <https://doi.org/10.1007/s40899-016-0050-y>.

Biswas, S., Mishra, U., 2015, Continuous Fixed-Bed Column Study and Adsorption Modeling: Removal of Lead Ion from Aqueous Solution by Charcoal Originated from Chemical Carbonization of Rubber Wood Sawdust: Journal of Chemistry, 2015, 1-9. <https://doi.org/10.1155/2015/907379>.

Brdar, M., Sciban, M., Takaci, A., Dosenovic, T., 2012, Comparison of two and three parameters adsorption isotherm for Cr (VI) onto Kraft lignin: Chemical Engineering Journal, 183, 108-111. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2011.12.036>.

Buerck, A.M., 2018, Arsenic (III & V) removal through iron-oxide coated ceramic filters. Tesis de Maestría en Ciencias en Ingeniería. Facultad de Graduados de la Universidad de San Luis, Estados Unidos de América, 74 pp.

Bundschuh, J., Litter, M.I., Parvez, F., Román-Ross, G., Nicolli, H.B., Jean, J.S., Liu, C.W., López, D., Armienta, M.A., Gómez-Cuevas A., Cornejo, L., Cumbal, L., Toujaguez R., 2012, One century of arsenic exposure in Latin America: A review of history and occurrence from 14 countries: *Science of the Total Environment*, 429, 2-35. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2011.06.024>.

Burgos, H., Garfias, J., Martel, R., Salas-García, J., 2020, Caracterización espacio-temporal de la distribución de arsénico en un acuífero kárstico en el sur del Estado de México: *Boletín de la Sociedad Geológica Mexicana*, 73(1), 1-31. DOI: [10.18268/BSGM2021v73n1a160820](https://doi.org/10.18268/BSGM2021v73n1a160820).

Burgos, H. Garfias, J. Martel, R., Salas-García, J., 2022, Remoción de arsénico (V) utilizando zeolita natural: pruebas de columna de lecho fijo: *Tecnología y Ciencias del Agua*, 13(3), artículo en prensa.

Burkert, C.A.V., Barbosa, G.N.O., Mazutti, M.A., Maugeri, F., 2011, Mathematical modeling and experimental breakthrough curves of cephalosporin C adsorption in a fixed-bed column: *Process Biochemistry*, 46, 1270-1277. <https://doi.org/10.1016/j.procbio.2011.02.016>.

Campos, V., Buchler, P.M., 2007, Anionic sorption onto modified natural zeolites using chemical activation: *Environmental Geology*, 52, 1187-1192. <https://doi.org/10.1007/s00254-006-0556-y>.

Cardenal, J., Benavente, J., Cruz-SanJulián, J.J., 1994, Chemical evolution of groundwater in Triassic gypsum-bearing carbonate aquifers (Las Alpujarras, southern Spain): *Journal of Hydrology*, 161, 3-30. [https://doi.org/10.1016/0022-1694\(94\)90119-8](https://doi.org/10.1016/0022-1694(94)90119-8)

Cerón, J.C., Martín-Vallejo, M., García-Rossell, L., 1998, Geoquímica de las Aguas Termales con CO₂ del SE de las Cordilleras Béticas: *Estudios Geológicos*, 54, 199-207.

Chamberlain-Iheanacho, O., Tagbo-Nwabanne, J., Chiedozi-Obi, C., Elijah-Onu, C., 2021, Packed bed column adsorption of phenol onto corn cob activated carbon: linear and nonlinear kinetics modeling: *South African Journal of Chemical Engineering*. Article in Press. <https://doi.org/10.1016/j.sajce.2021.02.003>.

Cheng, C., 2013, Evaluation of Equilibrium Sorption Isotherm Equations: *The Open Chemical Engineering Journal*, 7, 24-44. DOI: [10.2174/1874123101307010024](https://doi.org/10.2174/1874123101307010024).

Chiavola, A., D'Amato, E., Baciocchi, R., 2012, Ion Exchange Treatment of Groundwater Contaminated by Arsenic in the presence of Sulphate. Breakthrough Experiments and Modeling: *Water Air Soil Pollut.*, 223, 2373-2386. <https://doi.org/10.1007/s11270-011-1031-2>.

Choong, T.S.Y., Chuah, T., Robiah, Y., Koay, G., Azni, I., 2007, Arsenic toxicity, health hazards and removal techniques from water: an overview: *Desalination*, 217, 139–166. <https://doi.org/10.1016/j.desal.2007.01.015>.

Christen, K., 2001, The arsenic threat worsens: *Environmental Science & Technology*, 35(13), 286A-291A. <https://doi.org/10.1021/es012394f>

Concha, G., Nermell, B., Vahter, M.V., 1998, Metabolism of inorganic arsenic in children with chronic high arsenic exposure in northern Argentina: *Environmental Health Perspectives*, 106(6), 355–359. <https://doi.org/10.1289/ehp.98106355>.

Córdoba-Rodríguez, C.V., Garcell-Puyans, L.R., Rodríguez-Iznaga, I., 2018, Remoción del cromo de residuales alcalinos con zeolita natural, en una columna de adsorción de lecho fijo: *Tecnología Química*, 38(2), 210-222.

DeVore, C.L., Rodriguez-Freire L., Mehdi-Ali, A., Ducheneaux, C., Artyushkova, K., Zhou Z., Latta, D.E. Lueth, V.W., Gonzales, M., Lewis, J., Cerrato, J.M., 2019, Effect of bicarbonate and phosphate on arsenic release from mining-impacted sediments in the Cheyenne River watershed, South Dakota, USA: *Environ. Sci.: Processes Impacts*, 21, 456-468. <https://doi.org/10.1039/c8em00461g>

Ebrahimi, K.H., Ausati, K.H., Feiznia, S., Jannat-Rostami, M., 2011, Assessing Temporal and Spatial Variations of Groundwater Quality (A case study: Kohpayeh-Segzi): *Journal of Rangeland Science*, 1(3), 193-202.

Esteller, M.V., Martínez-Florentino, A.K., Morales-Reyes, G.P., Cardona, A., Expósito, J.L., 2019, Mixing processes between thermal waters and non-thermal waters: a case study in Mexico, *Environmental Earth Sciences*, 78, 295. <https://doi.org/10.1007/s12665-019-8311-3>.

Fil, B.A., Korkmaz, M., Ozmetin, C., 2016, Application of Nonlinear Regression Analysis for Methyl Violet (MV) Dye Adsorption from Solutions onto Illite Clay: *Journal of Dispersion Science and Technology*, 37(7), 991-1001. <https://doi.org/10.1080/01932691.2015.1077455>.

Foo, K.Y., Hameed, B.H., 2010, Insights into the modeling of adsorption isotherm systems: *Chemical Engineering Journal*, 156, 2-10. D <https://doi.org/10.1016/j.cej.2009.09.013>.

Ford, D.C., Williams, P.W., 2007, *Karst Hydrogeology and Geomorphology*. Wiley, Chichester, England, 562 p. DOI: [10.1002/9781118684986](https://doi.org/10.1002/9781118684986).

Fufa, F., Alemayehu, E., Lennartz B., 2014, Sorptive removal of arsenate using termite mound: *Journal of Environmental Management*, 132, 188-196. <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2013.10.018>.

Garay-Rodríguez, M.E., Gutiérrez-Arzaluz, M., Mejía-Saavedra, J., Carrizalez-Yanez, L., Mugica-Álvarez, V., Torres-Rodríguez, M., 2018, Natural Mexican Zeolite Modified with Iron to Remove Arsenic Ions from Water Sources: *Proceedings*, 2, 1312. <https://doi.org/10.3390/proceedings2201312>.

García-Franco, R., Hernández, M.A., Portillo-Reyes, R., Petranovskii, V., Rubio, E., Quiroz-Estrada, K.F., 2018, Adsorción de CO₂, H₂ y CH₄ en zeolitas naturales de poro angosto: *Rev. Int. Contam. Ambie.*, 34(4), 685-696. <http://dx.doi.org/10.20937/RICA.2018.34.04.10>.

Gárfias, J., Aravena, R., Arroyo, N., 2010, Hydrochemistry and origins of mineralized waters in the Puebla aquifer system, Mexico, *Environmental Earth Science*, 59, 1789-1805. <https://doi.org/10.1007/s12665-009-0161-y>

Gorai, A.K., Kumar, S., 2013, Spatial Distribution Analysis of Groundwater Quality Index Using GIS: A Case Study of Ranchi Municipal Corporation (RMC) Area: *Geoinformatics & Geostatistics: An Overview*, 1(2), 1-11. <https://doi.org/10.4172/2327-4581.1000105>

Gupta, S., Gupta, V., 2013, Speciation and toxicity of arsenic: A human carcinogen: *Research Journal of Recent Sciences*, 2(ISC-2012), 45–53.

Hair, J.F., Black, W.C., Babin, B.J., Anderson, R.E., 2014, Exploratory Factor Analysis, en Pearson, 7(ed.), *Multivariate Data Analysis*: Harlow, Pearson Education Limited, 89-150.

Halim, M.A., Majumder, R.K., Nessa, S.A., Oda, K., Hiroshiro, Y., Jinno, K., 2010, Arsenic in shallow aquifer in the eastern region of Bangladesh: insights from principal component analysis of groundwater compositions: *Environ. Monit. Assessment*, 161, 453-472. <https://doi.org/10.1007/s10661-009-0760-9>.

Han, R., Wang, Y., Sun, Q., Wang, L., Song, J., He, X., Dou, C., 2010, Malachite green adsorption onto natural zeolite and reuse by microwave irradiation: *Journal of Hazardous Materials*, 175, 1056–1061. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2009.10.118>.

Hanbali, M., Holail, H., Hammud, H., 2014, Remediation of lead by pretreated red algae: adsorption isotherm, kinetic, column modeling and simulation studies: *Green Chemistry Letters and Reviews*, 7(4), 342-358. <https://doi.org/10.1080/17518253.2014.955062>.

Hasan, M.A., Ahmed, K.M., Sracek, O., Bhattacharya, P., Von-Brömssen, M., Broms, S., Fogelström, J., Lutful-Mazumder, M., Jacks, G., 2007, Arsenic in shallow groundwater of Bangladesh: investigations from three different physiographic settings: *Hydrogeology Journal*, 15, 1507–1522. <https://doi.org/10.1007/s10040-007-0203-z>.

Homaei, M., Dirksen, C., Feddes, R.A., 2002, Simulation of root water uptake: I. Non-Uniform transient salinity using different macroscopic reduction functions: *Agricultural water Management*, 57(2), 89-109. [https://doi.org/10.1016/s0378-3774\(02\)00072-0](https://doi.org/10.1016/s0378-3774(02)00072-0).

Hossain, M.D, Ngo, H., Guo, W., 2013, Introductory of Microsoft Excel SOLVER function-Spreadsheet method for isotherm and kinetics modelling of metals biosorption in water and wastewater: *Journal of Water Sustainability*, 3(4), 223-237.

Hui, Y., Liankai, Z., 2014, Adsorptive behavior of Arsenic in a Karst Subterranean Stream and principal Components Analysis of its Influencing variables: a Case of Study at the Lihu Subterranean Stream, Guangxi Province, China: *Acta Carsologica*, 43/2-3: 287-296.

Jakhrani, A.Q., Jatoi, A.R., Luhur, M.R., Sohu, A.A., Zaman N., 2018, Development of a treatment unit for removal of arsenic from groundwater: *International Journal of Advanced and Applied Sciences*, 5(8), 58-63. <https://doi.org/10.21833/ijaas.2018.08.008>.

Jalali, M., 2005, Major Ion chemistry of Groundwaters in the Bahar Area, Hamadan, Western Iran: *Environmental Geology*, 47, 763-772. <https://doi.org/10.1007/s00254-004-1200-3>

Jeon, C.S., Park, S.W., Baek, K., Yang, J.S., Park J.G., 2012, Application of iron-coated zeolites (ICZ) for mine drainage treatment: *Korean J. Chem. Eng.*, 29(9), 1171-1777. <https://doi.org/10.1007/s11814-012-0013-4>.

Jeong, C.H., 2001, Effect of land use and urbanization on hydrochemistry and contamination of groundwater from Taejon area, Korea: *Journal of Hydrology*, 253, 194-210. [https://doi.org/10.1016/s0022-1694\(01\)00481-4](https://doi.org/10.1016/s0022-1694(01)00481-4)

Jiang, Y., Guo, H., Jia, Y., Cao, Y., Hu, C., 2015, Principal component analysis and hierarchical cluster analyses of arsenic groundwater geochemistry in the Hetao basin, Inner Mongolia: *Chemie der Erde*, 75, 197-205. <https://doi.org/10.1016/j.chemer.2014.12.002>

Juan-Pérez, J., 1994, La hidrogeoquímica y su aplicación en la región de Ixtapan de la Sal—Tenancingo, Estado de México: México, Universidad Nacional Autónoma de México, Tesis de maestría, 150 p.

Kanzari, S., Hachicha, M., Bouhlila, R., 2015, Laboratory Method for Estimating Solute Transport Parameters of Unsaturated Soils: *American Journal of Geophysics, Geochemistry and Geosystems*, 1(4), 149-154.

Keshtkar, A.R., Kafshgari, F., Mousavian, M.A., 2012, Binary biosorption of uranium(VI) and nickel(II) from aqueous solution by Ca-pretreated *Cystoseira indica* in a fixed-bed column: *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry*, 292, 501-512. <https://doi.org/10.1007/s10967-011-1436-9>.

Kim, K., Rajmohan, N., Kim, H., Hwang, G.S., 2004, Assessment of groundwater chemistry in a coastal region (Kunsan, Korea) having complex Contaminant Sources: A Stoichiometric Approach: *Environmental Geology*, 46, 763-774. <https://doi.org/10.1007/s00254-004-1109-x>

Kirk, L., 2003, Metal sorption effects on arsenic (III) oxidation kinetics at the birnessite-water interface. Tesis de Maestría. University of Delaware. Estados Unidos de América.

Kollarits, S., Kuschnig, G., Veselic, M., Pavicic, A., Soccorso C., 2006, Decision-support systems for groundwater protection: innovative tools for resource management: *Environ. Geol.*, 49, 840–848. <https://doi.org/10.1007/s00254-006-0179-3>.

Leist, M., Casey, R.J., Caridi D., 2000, The management of arsenic wastes: problems and prospects: *Journal of Hazardous Materials*, 76(1): 125-138. [https://doi.org/10.1016/S0304-3894\(00\)00188-6](https://doi.org/10.1016/S0304-3894(00)00188-6).

Lizama-Allende, K., Henry-Pinilla, D., Diaz-Droguett, D.E., 2017, Removal of Arsenic and Iron from Acidic Water Using Zeolite and Limestone: Batch and Column Studies: *Water Air Soil Pollut.*, 228, 275. <https://doi.org/10.1007/s11270-017-3466-6>.

Lodeiro, P., Herrero, R., Sastre-de-Vicente, M.E., 2006, The use of protonated *Sargassum muticum* as biosorbent for cadmium removal in a fixed-bed column: *Journal of Hazardous Materials*, B137, 244–253. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2006.01.061>.

Longhinotti, E., Pozza, F., Furlan, L., Klug, M., Laranjeira, M.C.M., Fávere, V.T., 1998, Adsorption of Anionic Dyes on the Biopolymer Chitin: *J. Braz. Chem. Soc.*, 9(5), 435-440. DOI: [10.1590/S0103-50531998000500005](https://doi.org/10.1590/S0103-50531998000500005).

López-Chicano, M., Bouamama, M., Pulido-Bosch, A., Vallejos, A., 2001, Factors which determine the hydrogeochemical behaviour of karstic springs. A case study from the Betic Cordilleras, Spain: *Applied Geochemistry*, 16, 1179-1192. [https://doi.org/10.1016/s0883-2927\(01\)00012-9](https://doi.org/10.1016/s0883-2927(01)00012-9)

Ma, R., Gui, C., Liu, J., Shi, J., 2014, Combined Use of Multivariate Statistical and Hydrochemical Analysis for Groundwater Quality Evolution: A case Study in North Chain Plain: *Journal of Earth Science*, 25(3), 587-597. <https://doi.org/10.1007/s12583-014-0446-2>

Martínez-Florentino, T.A.K., 2015, Caracterización Hidrogeoquímica del Sistema de Manantiales Termales de Ixtapan de la Sal-Tonatico: Estado de México. Tesis de Maestría.

Facultad de ingeniería, Centro Interamericano de Recursos del Agua, Universidad Autónoma del Estado de México, México, 130 pp.

McClintock, TR., Chen, Y., Bundschuh, J., Oliver, JT., Navoni, J., Olmos, V., Lepori, E., Ahsan, H., Parvez F., 2012, Arsenic exposure in Latin America: Biomarkers, risk assessments and related health effects: *Science of the Total Environment*, 429, 76-91. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2011.08.051>.

McDonald, K.J., Reddy, K.J., Singh, N., Prakash-Singh, R., Mukherjee S., 2015, Removal of arsenic from groundwater in West Bengal, India using CuO nanoparticle adsorbent: *Environ. Earth Sci.*, 73, 3593-3601. <https://doi.org/10.1007/s12665-014-3645-3>.

McLeod, L., Bharadwaj, L., Epp, T., Waldner, C.L., 2017, Use of Principal Components Analysis and Kriging to Predict Groundwater-Sourced Rural Drinking Water Quality in Saskatchewan: *International Journal of Environmental Research and Public Health*, 14(1065), 1-25. <https://doi.org/10.3390/ijerph14091065>

Meybeck, M., 1987, Global Chemical Weathering of Surficial Rocks Estimated from River Dissolved Loads: *American Journal of Science*, 287, 401-428. [https://doi.org/10.1016/0198-0254\(87\)95902-4](https://doi.org/10.1016/0198-0254(87)95902-4).

Minvielle, S., Lastennet, R., Denis, A., Peyraube, N., 2015, Characterization of karst systems using SIc-PCO₂ method coupled with PCA and frequency distribution analysis. Application to karst systems in the Vaucluse County (Southeastern France). *Environ. Earth Sci.*, 74, 7593-7604. <https://doi.org/10.1007/s12665-015-4389-4>.

Mohan, D., Pittman, Jr C.U., 2007, Arsenic removal from water/wastewater using adsorbents—A critical review: *Journal of hazardous Materials*, 142, 1-53. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2007.01.006>.

Mondal, P., Bhowmick, S., Chatterjee, D., Figoli, A., Van-der-Bruggen, B., 2013, Remediation of inorganic arsenic in groundwater for safe water supply: A critical assessment of technological solutions: *Chemosphere*, 92, 157-170. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2013.01.097>.

Mondal, M.K., Garg, R., 2017, A comprehensive review on removal of arsenic using activated carbon prepared from easily available waste materials: *Environ. Sci. Pollut. Res.*, 24, 13295–13306. <https://doi.org/10.1007/s11356-017-8842-7>.

Moret-Fernández, D., López, M.V., 2015, Un método sencillo para la estimación de la porosidad de un agregado de suelo: *Estudios en la Zona no Saturada, XII ZNS'*, 15, 3-6. Recuperado de <https://digital.csic.es/handle/10261/136762>

Nas, B., Berktaş, A., 2010, Groundwater quality mapping in urban groundwater using GIS: Environ. Monit. Assessment, 160, 215-227. <https://doi.org/10.1007/s10661-008-0689-4>

Neal, C., House, W.A., Down, K., 1998, An Assessment of excess carbon dioxide partial pressures in natural waters based on pH and alkalinity measurements: Science of the Total Environment, 210/211, 173-185. [https://doi.org/10.1016/s0048-9697\(98\)00011-4](https://doi.org/10.1016/s0048-9697(98)00011-4)

Nidheesh, P.V., Anantha-Singh, T.S., 2017, Arsenic removal by electrocoagulation process: Recent trends and removal mechanism: Chemosphere, 181, 418-432. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2017.04.082>

Organización Mundial de la Salud (OMS), 2006a, Guías para la calidad del agua potable, Primer Apéndice a la tercera Edición. Volumen 1, Recomendaciones. Organización Mundial de la Salud. Recuperado de https://www.who.int/water_sanitation_health/dwq/gdwq3_es_full_lowres.pdf

Organización Mundial de la Salud (OMS), 2006b, Mitigación de los efectos del arsénico presente en las aguas subterráneas. Consejo Ejecutivo, 118° Reunión. Punto 5.4 del orden del día provisional. 1-6.

Ortega-Guerrero, MA., 2009, Presencia, distribución, hidrogeoquímica y origen de arsénico, fluoruro y otros elementos traza disueltos en agua subterránea, a escala de cuenca hidrológica tributaria de Lerma-Chapala, México: Revista Mexicana de Ciencias Geológicas 26 (1): 143-161.

Pacheco-Ávila, J., Cabrera-Sansores, A., Pacheco-Castro, R., Ye, M., 2017, Groundwater Quality: analysis of its temporal and spatial Variability in a Karst Aquifer: Groundwater, 56(1), 62-72. <https://doi.org/10.1111/gwat.12546>

Panagiotaras, D., Nikolopoulos, D., 2015, Arsenic occurrence and fate in the environment; a geochemical perspective: J Earth Sci. Clim. Change, 6, 269. DOI: [10.4172/2157-7617.1000269](https://doi.org/10.4172/2157-7617.1000269).

Pazand, K., Javanshir, A.R., 2013, Hydrogeochemistry and arsenic contamination of groundwater in the Rayen area, southeastern Iran: Environ. Earth Science, 70, 2633–2644. <https://doi.org/10.1007/s12665-013-2314-2>.

Radnia, H., Ghoreyshi, A.A., Younesi, H., Masomi, M., Pirzadeh, K., 2013, Adsorption of Fe (II) from Aqueous Phase by Chitosan: Application of Physical Models and Artificial Neural Network for Prediction of Breakthrough: International Journal of Engineering, 26(8), 845-858. DOI: [10.5829/idosi.ije.2013.26.08b.06](https://doi.org/10.5829/idosi.ije.2013.26.08b.06).

Rafati, L., Hassan-Ehrampoush, M., Abbas-Rafati, A., Mokhtari, M., Hossein-Mahvi, A., 2019, Fixed bed adsorption column studies and models for removal of ibuprofen from aqueous solution by strong adsorbent Nano-clay composite: *Journal of Environmental Health Science and Engineering*, 17, 753-765. <https://doi.org/10.1007/s40201-019-00392-9>.

Ranjan-Rout, P., Bhunia, P., Roshan-Dash, R., 2017, Evaluation of kinetic and statistical models for predicting breakthrough curves of phosphate removal using dolochar-packed columns: *Journal of Water Process Engineering*, 17, 168-180. <https://doi.org/10.1016/j.jwpe.2017.04.003>.

Rasool, A., Farooqi, A., Xiao, T., Masood, S., Kamran, M. A., 2016, Elevated levels of arsenic and trace metals in drinking water of Tehsil Mailsi, Punjab, Pakistan: *Journal of Geochemical Exploration*, 169, 89-99. <https://doi.org/10.1016/j.gexplo.2016.07.013>

Reza-Ghaffari, H., Pasalari, H., Tajvar, A., Dindarloo, K., Goudarzi, B., Alipour, V., Ghanbarnejad, A., 2017, Linear and Nonlinear Two-Parameter Adsorption Isotherm Modeling: A Case-Study: *The International Journal of Engineering and Science*, 6(9), 1-11. DOI: [10.9790/1813-0609010111](https://doi.org/10.9790/1813-0609010111).

Roy, P., Mondal, N.K, Bhattacharya, S., Das, B., Das K., 2013, Removal of arsenic (III) and arsenic (V) on chemically modified low-cost adsorbent: batch and column operations: *Appl. Water Sci.*, 3, 293-309. DOI: [10.1007/s13201-013-0082-5](https://doi.org/10.1007/s13201-013-0082-5). <https://doi.org/10.1007/s13201-013-0082-5>.

Salas-García, J., Garfias, J., Martel, R., Bibiano-Cruz, L., 2017, A Low-Cost Automated Test column to Estimate Soil Hydraulic Characteristics in Unsaturated Porous Media: *Geofluids*, Vol. 2017, 1-13. <https://doi.org/10.1155/2017/6942736>.

Sánchez, D., Barbera, J.A., Mudarra, M., Andreo, B., 2015, Hydrogeochemical tools applied to the study of carbonate aquifers: examples from some karst systems of Southern Spain: *Environ Earth Sci*, 74, 199-215. <https://doi.org/10.1007/s12665-015-4307-9>

Sánchez-Martos, F., Jiménez-Espinosa, R., Pulido-Bosch, A., 2001, Mapping groundwater quality variables using PCA and geostatistics: a case study of Bajo Andarax, southeastern Spain: *Hydrological Sciences Journal*, 46(2), 227-242. <https://doi.org/10.1080/02626660109492818>

Sarici-Ozdemir, S.C., Onay, M., 2018, Determination of Parameters in Fixed Bed with Industrial Waste Used as Adsorbent: *Journal of Physical Chemistry and Functional Materials*, 1(1), 25-33. Recuperado de: <https://dergipark.org.tr/en/pub/jphcfum/issue/38721/448734>.

Satyaji-Rao, Y.R., Gosain, A.K., Keshari, A.K., 2010, Evaluation of regional groundwater quality using PCA and geostatistics in the urban coastal aquifer, East Coast of

India: *Int. J. Environment and Waste Management*, 5 (1/2), 163-180. <https://doi.org/10.1504/ijewm.2010.029700>.

Secretaría de Salud, 2000, NOM 127-SSA1-1994, Norma Oficial Mexicana, Modificación a la Norma Oficial Mexicana. Salud Ambiental. Agua para uso y consumo humano. Límites permisibles de calidad y tratamientos a que debe someterse el agua para su potabilización. Recuperado de <http://www.salud.gob.mx/unidades/cdi/nom/127ssa14.html>

Shahmohammadi-Kalalagh, S., Babazadeh, H., 2014, Isotherms for the sorption of zinc and copper onto kaolinite: comparison of various error functions: *Int. J. Environ. Sci. Technol.*, 11, 111-118. <https://doi.org/10.1007/s13762-013-0260-x>.

Shokrolahzadeh, A., Rad, A.S., Adinehvand, J., 2017, Modification of Nano Clinoptilolite Zeolite Using Sulfuric Acid and Its application Toward Removal of Arsenic from Water Sample: *J. Nanoanalysis*, 4(1), 48-58. DOI: [10.22034/JNA.2017.01.006](https://doi.org/10.22034/JNA.2017.01.006).

Siljeg, M., Foglar, L., Gudelj, I., 2012, The removal of arsenic from water with natural and modified clinoptilolite: *Chemistry and Ecology*, 28(1), 75-87. <https://doi.org/10.1080/02757540.2011.619531>.

Silva, M., Lecus, A., Lin, Y., Corrao, J., 2019, Tailoring Natural Zeolites by Acid Treatments: *Journal of Materials Science and Chemical Engineering*, 7, 26-37. DOI: [10.4236/msce.2019.72003](https://doi.org/10.4236/msce.2019.72003).

Silva-Martínez, S., Flores-Villanueva, S., Blass-Amador G., 2005, Reparación de un gel a partir de desechos de aluminio y su uso en la eliminación de arsénico en agua para consumo humano: *Rev. Int. Contam. Ambient.*, 21(4), 171-181. Recuperado de: http://www.scielo.org.mx/scielo.php?script=sci_isoref&pid=S0188-49992005000400171&lng=es&tlng=es

Simsek, C., 2013, Assessment of naturally occurring arsenic contamination in the groundwater of Sarkisla Plain (Sivas/Turkey): *Environ. Earth Sci.*, 68, 691-702. <https://doi.org/10.1007/s12665-012-1771-3>.

Sivarajasekar, N., Baskar, R., 2013, Adsorption of basic red 9 onto activated carbon derived from immature cotton seeds: isotherm studies and error analysis: *Desalination and Water Treatment*, 1-23. <https://doi.org/10.1080/19443994.2013.834518>.

Sivarajasekar, N., Baskar, R., 2014, Adsorption of Basic Magenta II onto H₂SO₄ activated immature *Gossypium hirsutum* seeds: Kinetics, isotherms, mass transfer, thermodynamics and process design: *Arabian Journal of Chemistry*, 2014. <https://doi.org/10.1016/j.arabjc.2014.10.040>.

Smith, E.J., Davison, W., Taylor, H., 2002, Methods for preparing synthetic freshwaters: *Water Research*, 36, 1286–1296. [https://doi.org/10.1016/S0043-1354\(01\)00341-4](https://doi.org/10.1016/S0043-1354(01)00341-4).

Srinivas, Y., Aghil, TB., Hudson Oliver, D., Nair, N., Chandrasekar, N., 2017, Hydrochemical characteristics and quality assessment of groundwater along the Manavalakurichi coast, Tamil Nadu, India: *Appl Water Sci*, 7, 1429-1438. <https://doi.org/10.1007/s13201-015-0325-8>.

Subba-Rao, N., Prakasa-Rao, J., Subrahmanyam, A., 2007, Principal Component Analysis in Groundwater Quality in a Developing Area of Andhra Pradesh: *Journal Geological Society of India*, 69, 959-969.

Subyani, A.M., Al-Ahmadi, M.E., 2010, Multivariate Statistical Analysis of Groundwater Quality in Wadi Ranyah, Saudi Arabia: *Journal of King Abdulaziz University: Earth Sciences*, 21(2), 29-46. <https://doi.org/10.4197/ear.21-2.2>.

Tang, G., Mayes, M.A., Parker, J.C., Jardine, P.M., 2010, CXTFIT/Excel—A modular adaptable code for parameter estimation, sensitivity analysis and uncertainty analysis for laboratory or field tracer experiments: *Computers y Geosciences*, 36, 1200–1209. <https://doi.org/10.1016/j.cageo.2010.01.013>.

Thomas, H.C., 1944, Heterogeneous ion exchange in a flowing system: *J. American Chemistry Society*, 66, 1664-1666. <https://doi.org/10.1021/ja01238a017>.

Torres-Pérez, J., 2005, Evaluación de las propiedades adsorbentes de una roca zeolítica modificada para la remoción de colorantes azoicos como contaminantes del agua (tesis de Licenciatura). Universidad Autónoma del Estado de México, Estado de México, México.

Tyrovola, K., Nikolaidis, N.P., Veranis, N., Kallithrakas-Kontos, N., 2006, Arsenic removal from geothermal waters with zero-valent iron--Effect of temperature, phosphate and nitrate: *Water Research*, 40(12), 2375-2386. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2006.04.006>.

Usman, M., Martin, S., Cimetiere, N., Giraudet, S., Chatain, V., Hanna K., 2014, Sorption of nalidixic acid onto micrometric and nanometric magnetites: experimental study and modeling: *Applied Surface Science*, 299, 136-145. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2014.01.197>.

Valdes, D., Dupont, JP., Laignel, B., Ogier, S., Leboulanger, T., Mahler, Bj., 2007, A spatial analysis of structural controls on Karst groundwater geochemistry at a regional scale: *Journal of Hydrology*, 340, 244-255. <https://doi.org/10.1016/j.jhydrol.2007.04.014>

Valencia-Ríos, J.S., Castellar-Ortega, G.C., 2013, Predicción de las curvas de ruptura para la remoción de plomo (II) en disolución acuosa sobre carbón activado en una columna

empacada: Rev. Fac. Univ. Antioquia, 66, 141-158. Recuperado de <https://revistas.udea.edu.co/index.php/ingenieria/article/view/15231>

Vasanth-Kumar, K., 2006, Comparative analysis of linear and non-linear method of estimating the sorption isotherm parameters for malachite green onto activated carbon: Journal of Hazardous Materials, B136, 197–202. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2005.09.018>.

Vasanth-Kumar, K., Porkodi, K., Rocha, F., 2008, Isotherms and thermodynamics by linear and non-linear regression analysis for the sorption of methylene blue onto activated carbon: Comparison of various error functions: Journal of Hazardous Materials, 151, 794–804. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2007.06.056>.

Vázquez-Mejía, G., Martínez-Miranda, V., Fall, C., Linares-Hernández, I., Solache-Ríos, M., 2015, Comparison of Fe–Al-modified natural materials by an electrochemical method and chemical precipitation for the adsorption of F^- and $As(V)$: Environmental Technology. <https://doi.org/10.1080/09593330.2015.1074724>.

Vera-Cabezas, L.M., Bermejo-Campos, D., Uguña-Rosas, M.F., García-Alvear, N., Flores-Zamora, M., Brazales, D., 2018, Modelado en Columna de lecho fijo para la bioadsorción de Cd^{2+} y Pb^{2+} con cáscara de cacao: Revista Internacional de Contaminación Ambiental, 34(4), 611-620. <https://doi.org/10.20937/rica.2018.34.04.05>.

Vieira-Rodrigues, J.A., Martins, L.R., Furtado, L.M., Pedrosa-Xavier, A.L., Rezende-de Almeida, F.T., Da-Silva-Lage-Moreira, A.L., Sacramento-Melo, T.M., Gil, L.F., Alves-Gurgel, L.V., 2020, Oxidized Renewable Materials for the Removal of Cobalt(II) and Copper(II) from Aqueous Solution Using in Batch and Fixed-Bed Column Adsorption: Advances in Polymer Technology, vol. 2020, Article ID8620431, 1-17. <https://doi.org/10.1155/2020/8620431>.

Wang, S., Mulligan, C.N., 2006, Occurrence of arsenic contamination in Canada: sources, behaviour and distribution: Sci. Total. Environment, 366, 701–721. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2005.09.005>.

Webster, R., Oliver, M.A., 2014, A tutorial guide to geostatistics: Computing and modelling variograms and kriging: Catena, 113, 56-69. <https://doi.org/10.1016/j.catena.2013.09.006>

Wierenga, P.J., Van-Genuchten, M.T., 1989, Solute transport through small and large unsaturated soil columns: Groundwater, 27, 35–42. <https://doi.org/10.1111/j.1745-6584.1989.tb00005.x>.

Wong, Y.C., Szeto, Y.S., Cheung, W.H., McKay, G., 2004, Adsorption of acid dyes on chitosan-equilibrium isotherm analyses: *Process Biochemistry*, 39(6), 695-704. [https://doi.org/10.1016/S0032-9592\(03\)00152-3](https://doi.org/10.1016/S0032-9592(03)00152-3).

World Health Organization (WHO), 1993, Guidelines for drinking water quality, 1, Recommendations, 2nd ed: Malta, World Health Organization, 127 p.

World Health Organization (WHO), 2011, Guidelines for drinking water quality, 4th edn. World Health Organization, Geneva, 564 p.

Xu, Y.H., Nakajima, T., Ohki, A., 2002, Adsorption and removal of arsenic (V) from drinking water by aluminum-loaded Shirasu-zeolite: *Journal of Hazardous Materials*, B92, 275-287. [https://doi.org/10.1016/S0304-3894\(02\)00020-1](https://doi.org/10.1016/S0304-3894(02)00020-1)

Yadanaparthi, S.K.R., Graybill, D., Wandruszka, R.V., 2009, Adsorbents for the removal of arsenic, cadmium, and lead from contaminated waters: *Journal of Hazardous Materials*, 171, 1-15. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2009.05.103>.

Yan, G., Viraraghavan, T., Chen, M., 2001, A new model for Heavy metal removal in Biosorption Column: *Adsorption Science and Technology*, 19(1), 25-43. <https://doi.org/10.1260/0263617011493953>.

Yescas-Coronado, P., Álvarez-Reyna, V.D.P., Segura-Castruita, M.A., García-Carrillo, M., Hernández-Hernández, V., González-Cervantes, G., 2018, Variabilidad Espacial del Carbono Orgánico e Inorgánico del Suelo en la Comarca Lagunera, México: *Bol. Soc. Geol. Mexicana*, 70 (3), 591 – 610. <https://doi.org/10.18268/bsgm2018v70n3a2>.

Yu, C., Warrick A.W., Conklin M.H., 1999, A moment method for analyzing breakthrough curves of step inputs: *Water Resources Research*, 35(11), 3567-3572. <https://doi.org/10.1029/1999WR900225>.

Yu, Y., Zhang, C., Yang, L., Chen, J.P., 2017, Cerium oxide modified activated carbon as an efficient and effective adsorbent for rapid uptake of arsenate and arsenite: *Material development and study of performance and mechanisms: Chemical Engineering Journal*, 315, 630-638. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2016.09.068>.

Yunnen, C., Ye, W., Chen, L., Lin, G., Jinxia, N., Rushan, R., 2017, Continuous fixed-bed Column study and adsorption modeling: Removal of arsenate and arsenite in aqueous solution by organic modified spent grains: *Polish Journal of Environmental Studies*, 26 (4), 1847-1854. <https://doi.org/10.15244/pjoes/68869>.

Zeinali, F., Ghoreyshi, A.A., Najafpour, G.D., 2010, Adsorption of Dichloromethane from Aqueous Phase Using Granular Activated Carbon: Isotherm and Breakthrough Curve Measurements: *Middle-East Journal of Scientific Research*, 5(4), 191-198. Recuperado de

https://www.researchgate.net/profile/Ghasem_Najafpour/publication/284042427_Adsorption_of_dichloromethane_from_aqueous_phase_using_granular_activated_carbon_Isotherm_and_breakthrough_curve_measurements/links/5654a5e908aefe619b1a0437.pdf

Zhang, X., Shang, Y., Wang, L., Song, Y., Han, R., Li, Y., 2013, Comparison of linear and nonlinear regressive analysis in estimating the Thomas model parameters for anionic dye adsorption onto CPB modified peanut husk in fixed-bed column: *Advanced Materials Research*, 781-784, 2179-2183. <https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/AMR.781-784.2179>

Zhang, L., Yang, H., Tang, J., Qin, X., Yu, A.Y., 2014, Attenuation of arsenic in a karst subterranean stream and correlation with geochemical factors: a case study at Lihu, South China: *J. Environ. Sci.*, 1;26(11), 2222-30. D <https://doi.org/10.1016/j.jes.2014.09.005>.

Zhao, P., Zhang, X., Sun, C., Wu, J., Wu, Y., 2017, Experimental study of conservative solute transport in heterogeneous aquifers: *Environ. Earth Sci.*, 76-421. <https://doi.org/10.1007/s12665-017-6734-2>.

Zheng, Y., Stute, M., Van Geen, A., Gavrieli, I., Dhar, R., Simpson, H.J., 2004, Redox control of arsenic mobilization in Bangladesh groundwater: *Applied Geochemistry*, 19, 201-214. <https://doi.org/10.1016/j.apgeochem.2003.09.007>.

Zou, W., Bai, H., Zhao, L., Li, K., Han, R., 2011, Characterization and properties of zeolite as adsorbent for removal of uranium (VI) from solution in fixed bed column: *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry*, 288, 779-788. <https://doi.org/10.1007/s10967-011-1026-x>.

Anexos

a) Caracterización espacio-temporal de la distribución del arsénico en un acuífero kárstico en el sur del Estado de México

Boletín de la Sociedad Geológica Mexicana / 73 (1) / A160820/ 2021 / 1

Caracterización espacio-temporal de la distribución del arsénico en un acuífero kárstico en el sur del Estado de México

Spatio-temporal characterization of arsenic distribution in a karst aquifer in the south of the State of Mexico

Humberto Burgos^{1*}, Jaime Gárfias¹, Richard Martel², Javier Salas-García³

¹Instituto Interamericano de Tecnología y Ciencias del Agua (IITCA). Universidad Autónoma del Estado de México, 50295, Toluca, Edo. México, México.

²Institut national de la recherche scientifique (INRS-ETE), 490 rue de la Couronne, Québec G1K 9A9, Canadá.

³Facultad de Ingeniería (FI-UAEM), Universidad Autónoma del Estado de México, 50100, Toluca, Edo. México, México.

* Autor para correspondencia: (H. Burgos) hbargosluzo@gmail.com

Cómo citar este artículo:

Burgos, H., Gárfias, J., Martel, R., Salas-García, J., 2021, Caracterización espacio-temporal de la distribución del arsénico en un acuífero kárstico en el sur del Estado de México; Boletín de la Sociedad Geológica Mexicana, 73 (1), A160820. <http://dx.doi.org/10.18268/BSGM2021v73n1a160820>

Manuscrito recibido:
Manuscrito corregido:
Manuscrito aceptado:

La revisión por pares es responsabilidad de la Universidad Nacional Autónoma de México.

Este es un artículo Open Access bajo la licencia CC BY-NC-SA (<https://creativecommons.org/licenses/by-nc-sa/4.0/>)

RESUMEN

Diversidad de factores antropogénicos, geológicos y climáticos están relacionados con la conformación de las propiedades fisicoquímicas del agua subterránea en una zona específica, los cuales deben de ser estudiados utilizando los enfoques adecuados. Para lograrlo, el objetivo principal de esta investigación estuvo dirigido a evaluar la situación actual del recurso, enfatizando en la individualización de los principales factores que determinan su evolución espacio temporal en los municipios de Ixtapan de la Sal y Tonalico. El enfoque metodológico utilizado consistió en la combinación de técnicas de análisis hidroquímico, estadístico multivariado y geoestadístico, aplicadas a los parámetros fisicoquímicos medidos en fuentes termales, no termales, superficiales y pozos. Para 2015 y 2019, los resultados muestran que dos tipos de agua predominan: $Ca^{2+}-HCO_3^-$ y Na^+-Cl^- . Un tercer grupo, $Ca^{2+}-Mg^{2+}-Cl^-$, evidencia procesos de mezcla entre aguas termales y no termales. Adicionalmente, la disolución de halita, minerales carbonatados (dolomita y calcita) y de sulfato de magnesio es predominante en la conformación iónica mayoritaria. El Análisis de componentes principales confirma dos procesos de importancia: (1) salinidad y (2) alcalinidad, relacionados a factores geogénicos y antropogénicos. La modelación geoestadística, realizada por el *kriging* ordinario, muestra que la calidad del agua decrece en dirección sur-oeste hacia el nor-este, involucrando al arsénico como principal limitante de calidad. Puede concluirse que un abordaje combinado, que incluya análisis hidroquímico y técnicas estadísticas, ofrece una alternativa viable para el estudio de la evolución fisicoquímica del agua subterránea, cuya implementación puede ser extrapolable a acuíferos de similar naturaleza.

Palabras clave: Geoestadística, Análisis de componentes principales, Arsénico, hidrogeoquímica, Ixtapan de la Sal, Tonalico.

ABSTRACT

Diversity of anthropogenic, geological and climatic factors are related to the conformation of the physicochemical properties of groundwater in a specific area, which should be studied using appropriate approaches. To achieve this, the main objective of this research was aimed at assessing the current situation of the resource emphasizing the individualization of the main factors that determine its temporal-space evolution in the municipalities of Ixtapan de la Sal and Tonalico. The methodological approach used consisted of a combination of hydrochemical, multivariate statistical and geostatistical analysis techniques, applied to the physicochemical parameters measured in thermal, non-thermal, surface sources and wells. For 2015 and 2019, the results show that two types of water predominate: $Ca^{2+}-HCO_3^-$ and Na^+-Cl^- . A third group, $Ca^{2+}-Mg^{2+}-Cl^-$, evidences mixing processes between thermal and non-thermal waters. Additionally, the dissolution of halite, carbonate minerals (dolomite and calcite) and magnesium sulfate is predominant in the majority ionic conformation. Principal components analysis confirms two important processes: (1) salinity and (2) alkalinity, related to geogenic and anthropogenic factors. The geostatistical modeling, carried out by ordinary kriging, shows that water quality decreases in a south-west to north-east direction, involving arsenic as the main quality limitation factor. It can be concluded that a combined approach, which includes hydrochemical analysis and statistical techniques, offers a viable alternative for the study of the physicochemical evolution of groundwater, the implementation of which can be extrapolated to aquifers of a similar nature.

Keywords: Geostatistic, Principal Components Analysis, Arsenic, Hydrogeochemistry, Ixtapan de la Sal, Tonalico.

RESUMEN

Distribución espacio-temporal del arsénico en un acuífero kárstico

b) Nota de aceptación para publicación del segundo manuscrito “Remoción de arsénico (V) utilizando zeolita natural: pruebas de columna de lecho fijo”



Jiutepec, Morelos, a 10 de mayo de 2021.

HUMBERTO BURGOS

INSTITUTO INTERAMERICANO DE TECNOLOGÍA Y CIENCIAS DEL AGUA (IITCA)
UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DEL ESTADO DE MÉXICO

JAIME GARFIAS

INSTITUTO INTERAMERICANO DE TECNOLOGÍA Y CIENCIAS DEL AGUA (IITCA)
UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DEL ESTADO DE MÉXICO

RICHARD MARTEL

INSTITUT NATIONAL DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE (INRS-ETE)

JAVIER SALAS

FACULTAD DE INGENIERÍA (FI-UAEM)
UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DEL ESTADO DE MÉXICO

P R E S E N T E

Por instrucciones del doctor Adalberto Noyola Robles editor en Tratamiento del Agua de la revista *Tecnología y ciencias del agua*, tengo el agrado de informarles que su trabajo **“REMOCIÓN DE ARSÉNICO (V) UTILIZANDO ZEOLITA NATURAL: PRUEBAS DE COLUMNA DE LECHO FIJO”** (ID 2794) fue aceptado para su publicación y se incluirá en el volumen 13, núm. 3, correspondiente a mayo-junio de 2022.

Sin más por el momento, aprovecho la ocasión para enviarles una sincera felicitación.

ATENTAMENTE
LA COORDINADORA EDITORIAL

LIC. HELENA RIVAS LÓPEZ

Paseo Cuauhnáhuac 8532, Progreso, 62550 Jiutepec, Morelos, México. Teléfono: + (52) (777) 329 3600, exts. 532 y 605, fax: 329 3670 y 329 3681, Coordinación editorial y proceso de arbitraje: lyca.ojs@gmail.com. Suscripciones: comercializa@tlaloc.imta.mx. Registrada en Thomson Reuters Science Citation Index® (ISI) • Expanded Thomson Reuters Research Alert® (ISI) • Índice de revistas mexicanas de investigación científica y tecnológica del Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (Conacyt) (2013-2018) • EBSCO (Fuente Académica Premier NISC; Geosystems, como *Marine, Oceanographic and Freshwater Resources*) • ProQuest (Cambridge Scientific Abstracts) • Elsevier (*Fluid Abstracts: Process Engineering; Fluid Abstracts: Civil Engineering*) • CAB Abstracts, CAB International • Latindex (Sistema Regional de Información en Línea para Revistas Científicas de América Latina, el Caribe, España y Portugal), Universidad Nacional Autónoma de México • Periódica (Índice de Revistas Latinoamericanas en Ciencias), Universidad Nacional Autónoma de México • *Catálogo Hela* (Hemeroteca Latinoamericana), Universidad Nacional Autónoma de México • *Actualidad Iberoamericana*, CIT-III, Instituto Iberoamericano de Información en Ciencia y Tecnología • *Sistema de Información Científica Redalyc*, Universidad Autónoma del Estado de México. Otras fuentes: también puede encontrarse su acervo en *Google académico*.

c) **Nota de recepción del tercer manuscrito “Influencia del análisis de regresión lineal y no lineal en la estimación paramétrica de los modelos de adsorción en un sistema dinámico”**



Jiutepec, Morelos, a 14 de abril de 2021

HUMBERTO EDGARDO BURGOS HUEZO

JAIME GARFIAS

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DEL ESTADO DE MÉXICO

RICHARD MARTEL

INSTITUT NATIONAL DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE, CANADA

JAVIER SALAS GARCÍA

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DEL ESTADO DE MÉXICO

P R E S E N T E

Con esta fecha recibimos en nuestra redacción su trabajo **“Influencia del análisis de regresión lineal y no lineal en la estimación paramétrica de los modelos de sorción en un sistema dinámico”** y la carta de originalidad respectiva.

Apreciamos su colaboración. De acuerdo con la Política Editorial de *Tecnología y ciencias del agua*, su texto será sometido a un proceso de revisión del cual les estaremos informando.

Sin más por el momento, les reitero nuestro agradecimiento por habernos distinguido con su confianza.

ATENTAMENTE
LA COORDINADORA EDITORIAL

LIC. HELENA RIVAS LÓPEZ

Paseo Cuauhnáhuac 8532, Progreso, 62550 Jiutepec, Morelos, México. Teléfono: + (52) (777) 329 3600, exts. 532 y 605, fax: 329 3670 y 329 3681. Coordinación editorial y proceso de arbitraje: tyca.ojs@gmail.com. Suscripciones: comercializa@tlaloc.imta.mx. Registrada en Thomson Reuters Science Citation Index® (ISI) • Expanded Thomson Reuters Research Alert® (ISI) • Índice de revistas mexicanas de investigación científica y tecnológica del Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (Conacyt) (2013-2018) • EBSCO (Fuente Académica Premier NISC; Geosystems, como Marine, Oceanographic and Freshwater Resources) • ProQuest (Cambridge Scientific Abstracts) • Elsevier (Fluid Abstracts; Process Engineering; Fluid Abstracts; Civil Engineering) • CAB Abstracts, CAB Internacional • Latindex (Sistema Regional de Información en Línea para Revistas Científicas de América Latina, el Caribe, España y Portugal), Universidad Nacional Autónoma de México • Periódica (Índice de Revistas Latinoamericanas en Ciencias), Universidad Nacional Autónoma de México • Catálogo Heils (Hemeroteca Latinoamericana), Universidad Nacional Autónoma de México • Actualidad Iberoamericana, CIT-III, Instituto Iberoamericano de Información en Ciencia y Tecnología • Sistema de Información Científica Redalyc, Universidad Autónoma del Estado de México. Otras fuentes: también puede encontrarse su acervo en [Google académico](https://scholar.google.com/).