



UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DEL ESTADO DE MÉXICO

FACULTAD DE QUÍMICA

“Impacto del carácter corrosivo iónico y por dióxido de carbono del agua en materiales de acero al carbón de un sistema de abastecimiento de agua potable en el Municipio de Toluca”

TESIS

QUE PARA OBTENER EL GRADO DE
DOCTORA EN CIENCIAS AMBIENTALES

Presenta:

M. en C. A. Carolina Alvarez Bastida

Directores de Tesis:

Tutora académica: Dra. Verónica Martínez Miranda

Tutora adjunta: Dra. Ivonne Linares Hernández

Tutor adjunto: Marcos José Solache Ríos



TOLUCA, MÉXICO, 20 DE ABRIL DEL 2018

AGRADECIMIENTOS

EL PRESENTE TRABAJO DE INVESTIGACIÓN SE REALIZÓ EN LAS INSTALACIONES DEL CENTRO INTERAMERICANO DE RECURSOS DEL AGUA, BAJO LA RESPONSABILIDAD DE LA DRA. VERÓNICA MARTÍNEZ MIRANDA, DRA. IVONNE LINARES HERNÁNDEZ Y EL DR. MARCOS JOSÉ SOLACHE RÍOS APOYADO Y FINANCIADO POR LA SECRETARÍA DE INVESTIGACIÓN Y ESTUDIOS AVANZADOS DE LA UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DEL ESTADO DE MÉXICO.

AGRADEZCO A LAS AUTORIDADES DE ESTAS INSTITUCIONES POR LAS FACILIDADES PARA LA REALIZACIÓN DEL PROYECTO.

AL CONSEJO NACIONAL DE CIENCIA Y TECNOLOGÍA POR LA BECA PARA ESTUDIOS DE POSGRADO

AL PROYECTO 100 000 STRONG OF AMERICAS POR EL APOYO OTORGADO DE MOVILIDAD

ASÍ COMO AL MUNICIPIO DEL VALLE DE TOLUCA Y AL ORGANISMO DE AGUA Y SANEAMIENTO DE TOLUCA POR EL APOYO Y EL INTERÉS MOSTRADO DURANTE LA REALIZACIÓN DEL PROYECTO.

AGRADECIMIENTOS

A mis directores de tesis

Dra. Verónica Martínez Miranda, por el apoyo brindado durante todo el tiempo que hemos trabajado, por sus consejos , paciencia y conocimientos que ha compartido conmigo y han sido parte de mi formación como profesionista y como persona.

Dra. Ivonne Linares Hernández, por el interés mostrado durante el desarrollo del proyecto e impulsarme a hacer cosas nuevas, que aumentaron conocimientos a mi formación

Dr. Marcos José Solache Ríos. Por su esfuerzo y dedicación en el desarrollo de esta investigación, sus conocimientos y experiencia, gracias por sus valiosas aportaciones.

Al personal del laboratorio de calidad del agua por el apoyo recibido durante la realización de la parte experimental del presente trabajo, gracias por su paciencia y comprensión.

A todas aquellas personas que contribuyeron en el desarrollo del proyecto, muchas gracias

DEDICATORIAS.

CONTENIDO

| | |
|---|----|
| RESUMEN | 7 |
| ABSTRACT..... | 9 |
| INTRODUCCIÓN..... | 11 |
| 1 MARCO TEÓRICO..... | 13 |
| 1.1 AGUA Y SU COMPOSICIÓN | 13 |
| 1.2 AGUA SUBTERRÁNEA | 13 |
| 1.3 CALIDAD DEL AGUA | 15 |
| 1.4 INFLUENCIA DEL CO ₂ EN EL AGUA | 15 |
| 1.5 NITRATOS EN EL AGUA | 17 |
| 1.6 CORROSIÓN | 18 |
| 1.7 ÍNDICES DE CORROSIÓN | 19 |
| 1.8 CÁLCULO DE ÍNDICES DE CORROSIÓN | 20 |
| 1.8.1 Modelos cualitativos | 20 |
| 1.8.2 Modelos cuantitativos | 21 |
| 1.9 ESTRUCTURAS Y FORMACIÓN DE LAS FASES DE CORROSIÓN | 23 |
| 1.9.1 Base corroída..... | 24 |
| 1.9.2 Centro poroso..... | 24 |
| 1.9.3 Capa densa | 24 |
| 1.9.4 Capa superficial | 25 |
| 1.10 PRODUCTOS DE CORROSIÓN DEL HIERRO FUNDIDO (fo.fo)..... | 25 |
| 1.11 ESTADO DEL ARTE | 27 |
| 2 JUSTIFICACIÓN | 31 |
| 3 HIPÓTESIS Y OBJETIVOS..... | 32 |
| 3.1 HIPÓTESIS..... | 32 |
| 3.2 OBJETIVO GENERAL..... | 32 |
| 3.3 OBJETIVOS ESPECÍFICOS | 32 |
| 4. MATERIAL Y MÉTODO DE INVESTIGACIÓN | 33 |
| 4.1 LOCALIZACIÓN DE LA ZONA DE ESTUDIO | 33 |
| 4.2. MUESTREO DE LOS POZOS DE ESTUDIO | 33 |
| 4.2.1 Toma de muestra | 34 |

| | |
|--|-----|
| 4.3 CARACTERIZACIÓN FÍSICOQUÍMICA | 35 |
| 4.3.1 Parámetros transitorios..... | 35 |
| 4.3.2 Aniones..... | 36 |
| 4.3.3 Cationes..... | 36 |
| 4.4 RECOLECCIÓN DE DATOS..... | 38 |
| 4.5 ANÁLISIS DE DATOS | 38 |
| 4.5.1 Cálculo de índices de corrosión | 38 |
| 4.6. EXPERIMENTOS DE ADSORCIÓN..... | 38 |
| 4.6.1. Homoionización de Zeolita..... | 38 |
| 4.6.2. Cinética de sorción | 39 |
| 4.6.3. Isotherma de sorción | 39 |
| 4.7. Caracterización de Toba zeolítica | 39 |
| 5 FINANCIAMIENTO | 40 |
| 6 RESULTADOS..... | 41 |
| 7 DISCUSIÓN GENERAL..... | 103 |
| 8. CONCLUSIONES | 106 |
| 9 BIBLIOGRAFÍA..... | 107 |

RESUMEN

Los problemas de corrosión en los sistemas de distribución de agua para uso y consumo están relacionados con la acidez iónica y por dióxido de carbono. Una forma de determinarla es con el cálculo de índices de corrosión como Langelier, Ryznar, Larson y Mojmir, evaluando las variaciones fisicoquímicas, así como la tendencia corrosiva y el impacto en la infraestructura hidráulica. Las tuberías de distintos materiales plásticos y metálicos son impactadas por la corrosión, esto se refleja con la presencia de hierro y manganeso en el agua. Los altos contenidos de estos metales así como la presencia de nitratos incrementan la acidez del agua y por consiguiente la corrosión de los materiales del sistema de distribución, causando daños a la salud de los consumidores.

En el presente trabajo de investigación se realizó un estudio de la fisicoquímica del agua de pozos con características corrosivas (fuente puntual de dióxido de carbono y/o nitratos), en el Municipio de Toluca, que pertenece a la cuenca alta del Rio Lerma y representa uno de los acuíferos más explotados del país. Se realizaron una serie de diez muestreos durante dos años (del 2015 al 2017), en cinco pozos con características similares, en las épocas de estiajes, sequías, invernal y de recarga para medir y determinar sus principales características fisicoquímicas. Se encontró que la mayoría de los parámetros cumplen con la NOM-127-SSA1-1994 con excepción del hierro y manganeso que sobrepasa el límite permisible, estas especies en el agua pueden causar daños a la salud de los consumidores, tales como el síndrome conocido como manganismo o parkinsonismo, cuyos síntomas son debilidad, dolor muscular, temblores, falta de coordinación en los movimientos faciales y de las manos, dificultad para mantener el equilibrio, problemas para caminar, dificultad para hablar y calambres nocturnos en las piernas.

Con los datos obtenidos de la caracterización fisicoquímica, se calcularon los índices de corrosión, cualitativos y cuantitativos con ayuda del software Agrilnc 2.6. Estos cálculos mostraron que el agua de esta zona es corrosiva o agresiva, debido a que los valores máximos encontrados fueron: Langelier-0.14, Ryznar 9.06, Mojmir Mach, 0.00099, Larson 0.99, principalmente por dióxido de carbono e iones nitratos, dos especies que cuyas concentraciones se ha incrementado en el agua de uso y consumo de los pozos estudiados. La corrosión iónica por nitratos evaluada a través del Índice de Larzon (0.99) es mayor que por dióxido de carbono porque el ion nitrato se reduce a amonio, lo que favorece la oxidación del hierro y manganeso. Sin embargo, la corrosión cuando ambas especies están presente es aún mayor en un 70 % de acuerdo al índice de agresividad con respecto al calcio calculado con el modelo de Mojmir Mach (0.0013), que también indica la cantidad de calcio en forma de hidróxido o carbonato requerida para recuperar su estabilidad química es de un 44% más.

Se encontró que la reducción de los iones nitratos a amonio, se presenta en agua con baja dureza al calcio y magnesio, con concentraciones de 1.6 mg/L Ca y 10.5 mg/L Mg, así como 10 mg/L de Na, genera la oxidación de los iones cloruros a cloro gas, lo cual se comprobó

con la determinación de cloro residual in situ antes del proceso de desinfección por cloración en todos los pozos estudiados, registrando por primera vez en dos de ellos, a este se denominó, cloro crudo.

Se estudió también la forma de remover el manganeso soluble del agua, para ello se utilizó una zeolita natural homoionizada, la cual es simple de utilizar y con resultados favorables al removerlo en un 100%, ya que esta especie en el agua de uso y consumo puede causar efectos adversos a la salud de los consumidores. Se realizó una isoterma y una cinética de adsorción en las cuales se determinaron las condiciones óptimas para que el material zeolítico adsorba el metal del agua. El equilibrio cinético se alcanzó en 48 h, la relación de 10 mL / 20 mg, adsorbato/adsorbente, fue suficiente para eliminar el exceso de manganeso de las soluciones acuosas y la proporción de 10 mL / 60 mg para el agua de uso y consumo. La cantidad de Mn adsorbida al equilibrio fue de $q_t=0.0519 \text{ mg g}^{-1}$, con una constante de velocidad de $k_t=0.0205 \text{ h}^{-1}$, que de acuerdo al coeficiente de correlación lineal ($R^2=0.9713$), la adsorción se ajustó al modelo de primer orden de Lagergren.

Se concluye que en la corrosión iónica por iones nitratos (agente oxidante), se promueve la oxidación de manganeso y/o hierro (agentes reductores), mientras que, simultáneamente estos son reducidos a amonio. Este proceso redox, depende de la dureza del agua, principalmente del calcio, en concentraciones de 10 mg/L de calcio aproximadamente, El calcio tiende a precipitar carbonatos e hidróxidos de baja solubilidad en las áreas catódicas donde se produce una alcalinización del electrolito, esta precipitación dificulta el proceso de reducción de oxígeno catódico y, por lo tanto, el proceso de corrosión general. Las aguas blandas son generalmente las más agresivas porque carecen de la capacidad de formar capas protectoras.

su efecto en la infraestructura es directo generando la incorporación de manganeso y/o hierro al agua. Es posible que la reducción de nitratos a amonio se lleve a cabo también, a través de los iones cloruro que generan cloro gas (cloro crudo). De acuerdo a lo anterior la corrosión iónica por iones nitratos es más severa que la de dióxido de carbono.

ABSTRACT

Corrosion problems in drinking water are related to the physicochemical condition and carbon dioxide content, a way to determine the corrosion rates can be determined by calculating Langelier, Ryznar, Larson and Mojmir, indexes and evaluating the physicochemical parameters, as well as the corrosive tendency of water and the impact on the hydraulic infrastructure. The pipes made of different plastic and metallic materials are impacted by corrosion; this is reflected with the presence of iron and manganese in the water. The high contents of these metals as well as the presence of nitrates increase the acidity of the water, corrode the materials of the distribution systems, causing damage to the health of consumers.

In the present research, a study on the physicochemistry of water from wells with similar characteristics (source of carbon dioxide and / or nitrates) was performed in the Municipality of Toluca, which belongs to the upper basin of the Lerma River and represents one of the most exploited aquifers in the country. A series of ten samplings was carried out during two years (from 2015 to 2017), in five wells with similar characteristics, in the periods of drought, winter and recharge to measure and determine its main physicochemical characteristics, most of the parameters comply with NOM-127-SSA1-1994 with the exception of iron and manganese that exceeds the permissible limits, these species may damage the health of consumers.

With the data obtained from the samplings, the qualitative and quantitative corrosion indices were calculated with the help of the Agridnc 2.6 software. These calculations showed that the water in this area is corrosive or aggressive, mainly due to the content of carbon dioxide and nitrate ions. The ionic corrosion by nitrates is greater than carbon dioxide evaluated through the Larzon Index because the nitrate ions are reduced to ammonium, which favors the oxidation of iron and manganese. However, corrosion is higher when both species are present in 70%, according to the aggressiveness index with respect to calcium calculated with the Mojmir Mach model, which also indicates the amount of calcium in the form of hydroxide or carbonate required to recover its chemical stability is 44% more.

It was found that the reduction of nitrate ions to ammonium occurs in water with low hardness to calcium and magnesium, with concentrations of 3.56 mg/L for Ca and 10.5 mg/L for Mg, as well as 10 mg/L for Na, the oxidation of chloride ions to chlorine gas is generated, which was verified with the determination of residual chlorine in situ before the disinfection process by chlorination in all the wells studied, this behavior was observed registering for the first time in two wells, this was named , raw chlorine. The way to remove the soluble manganese from the water was also studied, for this a homoionized natural zeolite was used, which is simple to use and with favorable results to remove a hundred percent of manganese, since this species in the water for use and consumption can cause adverse effects to the health of consumers, an isotherm and kinetics were performed in

which the optimal conditions were determined for the zeolitic material to adsorb the metal from the water.

It is concluded that the impact of ionic corrosion by nitrate ions oxidizes manganese and / or iron, due to its ammonium reduction, which depends on the hardness of water, mainly calcium, at concentrations of approximately 10 mg/L, its damage to the infrastructure incorporates manganese and / or iron to water, nitrate ions are also reduced to ammonium through the chloride ions to generate chlorine gas (crude chlorine), indicating that ionic corrosion by nitrate ions is more severe than carbon dioxide.

INTRODUCCIÓN

La disponibilidad de agua dulce es considerada uno de los grandes retos para el futuro, en la actualidad, la gran mayoría de los acuíferos son explotados para satisfacer la demanda de agua, mediante perforaciones de nuevos pozos, o en combinación con el agua superficial. El agua va adquiriendo en su composición diversas sustancias que la alteran y determinan sus principales características fisicoquímicas durante su ciclo, ya que interactúa con diferentes medios como el aire y el suelo. En México como en varios países el agua subterránea es un recurso natural vital para el suministro confiable y económico de agua para consumo humano en los ámbitos urbano y rural. El agua antes de su consumo es continuamente monitoreada, por medio de procesos eficaces y regularizados.

En los últimos años se han observado cambios significativos y continuos en la composición fisicoquímica del agua de uso y consumo, entre ellos, el incremento de los iones nitratos y el dióxido de carbono, los cuáles pueden ser transportados al agua naturalmente o por actividades antropogénicas, y entrar en contacto con el agua aportando acidez lo cual la hace corrosiva o agresiva, deteriorando la infraestructura metálica y/o materiales con que entra en contacto, incorporando al agua hierro y manganeso solubles lo que afectan las propiedades organolépticas, al aportar color y turbiedad al agua. Otros factores que también intervienen en este proceso de incorporación sustancias al agua, son la baja dureza, el decremento de oxígeno disuelto, las variaciones de la alcalinidad, incremento de los ácidos minerales y orgánicos.

El objetivo principal del proyecto fue estudiar el impacto del carácter corrosivo iónico por iones nitratos y por dióxido de carbono del agua, en un sistema de abastecimiento para uso y consumo humano en el Municipio de Toluca, el cual pertenece a la cuenca alta del Rio Lerma y representa uno de los acuíferos más explotados del país para abastecer a los consumidores. Determinando los principales iones mayoritarios (carbonatos, bicarbonatos, cloruros, sodio, potasio, magnesio, calcio) del agua, se calcularon los índices de corrosión para clasificar los pozos de acuerdo al tipo de corrosión que presentaron, y se logró identificar que existen cambios más drásticos en la fisicoquímica del agua al identificarse por primera vez la formación de cloro residual crudo, producto de las reacciones de óxido reducción de los iones nitrato con los iones cloruro, indicando que existe un ambiente reductor en el sistema acuoso también deficiente de cationes divalentes mayoritarios.

Generando alternativas de solución para la disminución y/o eliminación al elevado contenido de manganeso en el agua se seleccionó un material zeolítico natural para la remoción eficiente de este metal. También se presentaron estrategias para la rehabilitación de pozos, en conjunto con los personal de Agua y Saneamiento de Toluca, además dio la pauta para que otros Municipios como Lerma y Metepec se interesaran en el proyecto.

En el capítulo 1 se presenta el marco teórico, en que está fundamentado este trabajo de investigación, destacando los aspectos más significativos que conllevan al cálculo de la corrosividad del agua como: parámetros fisicoquímicos, especies en solución, conceptos de corrosión, las características establecidas para el agua de uso y consumo. Se hace un énfasis especial a la importancia de realizar análisis fisicoquímicos del agua, con la finalidad, de conocer y explicar el origen y consecuencias de los iones nitratos y dióxido de carbono.

El capítulo 3, 4 y 5 están conformados por la justificación, hipótesis, objetivos y metodología, fundamentales para el desarrollo de este trabajo doctoral, que atiende los efectos de la disminución de la calidad del agua provocada por el incremento de la concentración de iones nitrato y dióxido de carbono que favorecen por la presencia de hierro y manganeso generados por el detrimento de la infraestructura hidráulica de los sistemas de abastecimiento del agua. En el capítulo 5 se presenta la metodología que se llevó a cabo en cada etapa establecida para alcanzar los objetivos el proyecto de investigación doctoral.

En el capítulo 7 se presentan los resultados alcanzados y reportados en un primer artículo científico publicado titulado, "Drinking water characterization and removal of manganese. Removal of manganese from water" en el cual se explica el impacto que tiene la corrosión en la infraestructura de acero, a través de la presencia de hierro y manganeso y se propone un método para remover manganeso del agua de consumo. En un segundo artículo, en proceso de evaluación, se analiza la cantidad de dióxido de carbono en sus diferentes formas, el impacto que aporta al agua y su incremento como gas invernadero producto del efecto de cambio climático, incluyendo la propuesta de cálculo de las concentraciones de las diferentes formas químicas del dióxido de carbono, sus efectos en la salud. Un tercer artículo enviado, observan los efectos del ion nitrato en el agua y su posible remediación con el aumento de la concentración de iones calcio en forma de hidróxido y/o carbonato. También tiene una revisión bibliográfica presentada como resumen en extenso de un congreso sobre los iones nitratos en el agua donde se exponen los resultados de otras investigaciones.

En el capítulo 8 y 9 se incluyen la discusión general del proyecto y las conclusiones principales de este trabajo la cuál fue que hay corrosión por dióxido de carbono que es característica de todos los pozos estudiados, mientras la corrosión por iones nitratos que también se observa, que es más severa que por dióxido de carbono y que está en función de la distancia del pozo a la fuente puntual y su antigüedad, así como la profundidad del pozo. El nivel de corrosión es aún mayor cuando ambas especies químicas están interactuando, lo que genera elevadas concentraciones de manganeso y hierro, lo que deteriora la calidad organoléptica e impacta en la salud del consumidor y/o usuario.

1 MARCO TEÓRICO

1.1 AGUA Y SU COMPOSICIÓN

La disponibilidad de agua dulce es considerada uno de los grandes retos para el futuro, sólo el 3% del agua del planeta es dulce. En la actualidad, la gran mayoría de los acuíferos son explotados para satisfacer la demanda de agua, mediante perforaciones o pozos, o en combinación con el agua superficial. La explotación de acuíferos y la contaminación de suelo y agua superficial han hecho a los cuerpos de agua vulnerables a la merma y a la contaminación (Kondratenko, 2013) hay que destacar que la extracción de agua subterránea se ha acelerado en los últimos 50 años (Fernández y du Portier, 2012; Ponsadailakshmia et al., 2017).

Durante todo el ciclo, el agua va adquiriendo en su composición diversas sustancias que la alteran y determinan sus principales características fisicoquímicas. Existen sustancias que pueden considerarse como normales y otras que se presentan eventualmente bajo condiciones específicas (Alvarez, 2012; Takdastan, et al., 2018). La lluvia y el suelo, son dos elementos naturales que interactúan con efectos que pueden ser perjudiciales (Alimoradía, et al., 2018).

El agua de consumo humano procede de los mares, como consecuencia del ciclo natural que tiene su origen en la evaporación paulatina de estos, que acarrea los fenómenos atmosféricos originando la posterior precipitación de ese vapor de agua de distintas maneras. Dichas precipitaciones son las que nutren a ríos, presas, y en general todos los mecanismos que la naturaleza y el hombre poseen para la captación y conducción de agua superficial. Estas precipitaciones surten a los acuíferos subterráneos, por medio de la filtración, constituyendo así una gran variedad de agua subterránea (Allende, 1976).

1.2 AGUA SUBTERRÁNEA

El agua subterránea es un recurso natural vital para el suministro confiable y económico de agua para consumo humano en los ámbitos urbano y rural (Liu et al., 2016). Por ello, juega un papel fundamental en el bienestar humano y de algunos ecosistemas acuáticos y terrestres. Los acuíferos experimentan la amenaza de contaminación ocasionada por la urbanización, el desarrollo industrial, actividades agrícolas y explotación minera (Folifac et al., 2009), esta ofrece funciones y servicios útiles al ser humano y al ambiente, abastecen arroyos, manantiales y humedales; mantienen la estabilidad de la superficie del suelo en zonas donde el terreno es inestable y actúan como un recurso hídrico fundamental para satisfacer las demandas básicas de agua (Expósito, 2012). Según datos de la UNESCO (2011), los sistemas de agua subterránea suponen aproximadamente un 25% del agua

potable del mundo y la mitad de las megalópolis del mundo y cientos de otras ciudades de gran tamaño en todos los continentes dependen del agua subterránea, o bien consumen un gran volumen de la misma.

Las pequeñas ciudades y las comunidades rurales dependen especialmente del agua subterránea para el abastecimiento doméstico. En aquellas áreas locales, en las que no se dispone de otra fuente de abastecimiento, el agua subterránea representa una fuente de agua de buena calidad a bajo coste, aun cuando sólo representen una pequeña parte del total del agua consumida. Por último, el agua subterránea puede suplir la falta de abastecimiento durante largas temporadas sin lluvia. En México, el 62% del agua para el uso público urbano proviene de fuentes de agua subterránea (CONAGUA-SEMARNAT, 2011). Sin embargo, a pesar de que la mayor parte del agua subterránea es de buena calidad y adecuada para el uso doméstico, la irrigación y otros usos, sin precisar algún tipo de tratamiento, la experiencia en las últimas décadas ha demostrado que no está exenta a la contaminación y que una vez alterada por agentes químicos, biológicos o radiológicos es difícil de tratar y las posibilidades de remediación implican un alto costo económico (UE, 2008).

El acuífero del Valle de Toluca es considerado uno de los acuíferos más sobreexplotados en México debido a la alta tasa de extracción de agua subterránea para el suministro de agua urbana e industrial a la Ciudad de México y la Ciudad de Toluca. Cerca de 1.8 millones de personas viven en la ciudad de Toluca y 20 millones de personas habitan dentro del área metropolitana de la Ciudad de México, y está clasificada entre las 10 más pobladas del mundo. Desde 1952, se construyeron aproximadamente 256 pozos de bombeo en todo el acuífero del Valle de Toluca para suministrar agua potable a la Ciudad de México y la Ciudad de Toluca. Hasta la fecha, se han perforado más de 500 pozos de bombeo dentro del acuífero del Valle de Toluca, y se ha convertido en el segundo acuífero más sobreexplotado en México (Dávila et al., 2014). 435 hm³ de agua potable por año se extraen del acuífero del Valle de Toluca, el 87% de estos son para uso público-urbano (CONAGUA-GTZ, 2008) y la mayoría de la gente de Toluca y Ciudad de México utilizan este recurso hídrico.

La mayor parte del agua de uso y consumo cumple con lo establecido en la NOM-127-SAA1-2000, y se distribuye directamente a los usuarios, sin embargo en años recientes se ha detectado que se están incorporando sustancias tóxicas por efecto de especies química y biológicas principalmente, haciendo que el costo de distribución, mantenimiento y remediación aumente (Williams y Frenske, 2004). La calidad del agua depende considerablemente del cuidado que se le da a las fuentes de abasteciendo naturales (Esmaili, A. and Moore, F., 2012; Lizarraga, L. et al., 2013).

1.3 CALIDAD DEL AGUA

El agua contiene especies neutras (CO_2 , O_2), aniones (HCO_3^- , CO_3^{2-} , Cl^- , SO_4^{2-}), cationes (Ca^{2+} , Mg^{2+} , Na^+ , K^+), elementos traza (Fe, Mn), y sólidos disueltos, estos componentes, en distintas concentraciones pueden estar presentes en cualquier tipo de agua, y eventualmente pueden variar con respecto al tiempo, debido principalmente a la interacción del agua con medios naturales y derivado de su uso en actividades antropogénicas (Martínez et al., 2013), de ahí la importancia de conocer la calidad del agua de acuerdo al uso que se le vaya a dar (Ponsadailakshmia et al., 2017).

En México, los problemas de calidad del agua se han incrementado y son cada vez severos y tienen un fuerte rezago en su atención comparados con los problemas relativos a la cantidad y a la provisión de servicios a la población. El monitoreo de la calidad del agua es un proceso que debe ser eficaz, regulado y actualizado (Carabias y Landa, 2005). La evaluación de la calidad del agua es esencial e indispensable para detectar posibles sustancias tóxicas, así como establecer e implementar soluciones a corto, mediano y largo plazo (Ghaderpoori et al., 2018).

Como es el caso del Parque Nacional Nevado de Toluca (PNNT), cuya calidad del agua se ha visto afectada por la incontrolada deforestación y erosión de zonas y laderas boscosas, la zona del volcán, presenta vulnerabilidad a procesos por desgaste en su hidrología, litología, y tipo de suelo, áreas de pendiente elevada, se ha desplazado la cubierta forestal para dar paso al desarrollo de la actividad agropecuaria y urbanización, que han provocado erosión, desertificación y recomposición química (Romo y Ávila, 2012).

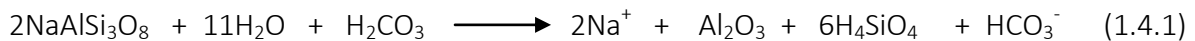
Un factor que es importante considerar es que, aunque el agua reúna las condiciones de potabilidad, cuando ingresa al sistema de distribución puede deteriorarse antes de llegar al consumidor, ya sea por contaminación del mismo sistema de distribución o por manejo intradomiciliario (Vázquez y Domínguez, 2010). Los estudios de la hidroquímica en zonas agrícolas están relacionados con la posibilidad de la afectación de la calidad del agua subterránea. En zonas agrícolas, son una de las principales fuentes de contaminación del agua subterránea, por la modificación de los procesos de recarga, lixiviación de excedentes de riego con agua salina o residual, el uso de fertilizantes y plaguicidas y la lixiviación en áreas donde se disponen desechos agrícolas de forma inadecuada (Medina, 2011).

1.4 INFLUENCIA DEL CO_2 EN EL AGUA

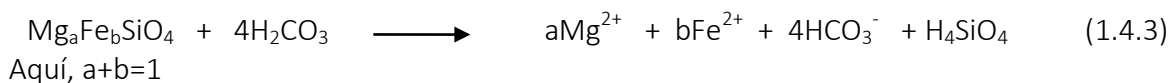
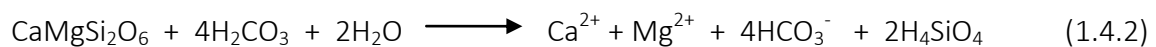
El CO_2 disuelto en el agua puede provenir por un lado de la atmósfera y del suelo y por otro lado de las emanaciones endógenas en áreas de volcanes y de la mineralización de la materia orgánica carbonosa. También puede proceder del gas contenido en los poros cerrados de las rocas, el cual se disuelve lentamente por difusión en el agua subterránea, estos orígenes podrían explicar la elevada acidez y alcalinidad del agua subterránea que, en algunas ocasiones, suele reportarse en acuíferos con prolongado tiempo de residencia (Marrero, 2010).

El agua tiene la capacidad de contener diferentes concentraciones de CO₂ total, que puede estar conformado por CO₂ libre, CO₂ en equilibrio, CO₂ semicombinado y CO₂ combinado. El CO₂ libre influye en el comportamiento del CO₂ en equilibrio y el CaCO₃ contenido en el agua. El CO₂ de equilibrio es la cantidad de CO₂ que debe estar presente en el agua para mantener en solución al CO₂ semicombinado (HCO₃⁻) que se encuentra en ella. Si existe CO₂ libre en exceso, este ataca al CaCO₃ y aumenta la concentración de bicarbonato manteniéndose en equilibrio; por otro lado, si hay deficiencia de CO₂ libre, se forma sólidos insolubles de CaCO₃ que precipitan disminuyendo la concentración del HCO₃⁻, para restablecer el equilibrio se requiere incrementar la concentración CO₂ libre (Rodier, 1998 Merkel and Planer-Friedrich 2008).

De acuerdo a Marrero (2010) en terrenos volcánicos, donde existe un aporte de CO₂ profundo, independientemente del clima, los aniones más abundantes en el agua suelen ser HCO₃⁻ y CO₃²⁻. Por tanto, la fracción aniónica del agua subterránea comúnmente está vinculada con los aportes exógenos (disueltos en el agua de lluvia), y endógenos (gases volcánicos disueltos como CO₂, HCl, H₂S o SO₂), en lo que respecta al enriquecimiento catiónico del agua subterránea, éste depende de la composición química y mineralógica de las rocas del medio, puesto que la composición de las rocas, repercute en el aporte de cationes diferentes, por ejemplo: el agua que circula por rocas básicas como basaltos y traquitas recibe mayor aporte de Mg²⁺ que Ca²⁺, el agua que circula por rocas andesíticas suele tener un contenido importante de Na⁺ a partir de la reacción:



Uno de los procesos que pueden explicar el origen del agua subterránea con altos contenidos en Ca²⁺ y Mg²⁺ y sílice disuelta (H₄SiO₄) es la hidrólisis de minerales del grupo piroxeno (CaMgSi₂O₆) y del grupo olivino (Mg_aFe_bSiO₄), minerales abundantes en los basaltos. Cuando el basalto es atacado por el agua rica en CO₂ libre disuelto en el agua, ocurren las siguientes reacciones (Marrero, 2010):



En términos generales, los problemas de corrosión o incrustación del agua se deben principalmente a la concentración de dióxido de CO₂ libre, sin embargo, también pueden intervenir la dureza, oxígeno disuelto, alcalinidad, ácidos orgánicos, ácidos minerales y microorganismos (Allende, 1976; Rodier, 1998). El agua cuya composición química provoca corrosión u oxidación, contienen un exceso de dióxido de carbono, baja alcalinidad y dureza (Martínez et al., 2013).

Para reducir las posibilidades de corrosión, es importante que los materiales que se encuentran en contacto con el agua mantengan una película de carbonato de calcio (CaCO_3) (CNA, 1994a; 1994b). El agua estabilizada no daña los materiales con que entra en contacto, ni forma sólidos insolubles (Droste, 1997; Fair et al. 1997).

1.5 NITRATOS EN EL AGUA

La importancia de los estudios de contaminación de acuíferos por las especies nitrogenadas es tanto mayor debido a que en el territorio nacional es “común que el agua subterránea sea distribuida directamente a las tomas de servicio” (García, 2010). La modificación del contenido y distribución de elementos traza y nitratos disueltos en el agua subterránea en las zonas con actividades agrícolas y urbanas es un problema ampliamente estudiado en todo el mundo (Singh et al., 2012)

El ion nitrato es la forma más estable de nitrógeno disuelto, así que todas las sustancias nitrogenadas tienden a convertirse en nitratos en los medios acuosos y terrestres oxigenados (García, 2010). El nitrato es un compuesto altamente soluble en el agua y cualquier compuesto que se forme con este ion se encontrará en solución (Chang y Goldsby, 2013), por esta razón, esta forma de nitrógeno es la que se encuentra comúnmente en el agua subterránea, aunque también puede encontrarse como amonio, amoniaco, nitrito, óxido nitroso y nitrógeno orgánico incorporado a sustancias orgánicas (García, 2010).

Las fuentes más importantes de NO_3^- en el suelo y agua subterránea se pueden dividir en: naturales y antrópicas. De forma natural, el nitrato puede liberarse hacia el agua subterránea desde el ciclo de nitrógeno, por la precipitación, el intemperismo de minerales y descomposición de materia orgánica (García, 2010). Las rocas ígneas, mediante procesos de meteorización, pueden liberar cierta cantidad de nitratos y aumentar muy ligeramente su contenido en el agua natural. Los minerales con nitratos son poco comunes (Kondratenko, 2013), por ello su incorporación al agua suele ser antropogénica.

Por la vía antrópica, el nitrato, primordialmente, proviene de la escorrentía de terrenos cultivados y fertilizados con compuestos nitrogenados, los efluentes con excretas y materia orgánica, los desechos sólidos municipales e industriales, la deforestación y el cambio en la materia orgánica del suelo como resultado de la rotación de cultivos (Pacheco et al., 2002; García, 2010), elevadas concentraciones de iones nitrato en agua producen cianosis en bebés pequeños e irritación en las mucosas estomacales del hombre y de los animales. El contenido de nitrato en el agua de pozo es más alto que en el agua superficial, y suelen contener una cantidad de ion nitrato que oscila entre 0,1 y 10,0mg/L (Nalco, 1994; Arimienta et al., 1994; Fletcher, 1995; Muñoz et al., 2004).

La concentración elevada de iones nitratos afecta la infraestructura hidráulica provocado principalmente alteraciones en la que incorpora concentraciones importantes de Fe y Mn, productos de la corrosión iónica (Alvarez-Bastida et al. 2013)

1.6 CORROSIÓN

La corrosión es la destrucción o deterioro de las estructuras metálicas por reacción con su medio ambiente. Se manifiesta en diferentes formas tales como: oxidación, picaduras, tuberculación y agrietamiento, entre otros (Snoeyink y Jenkins, 1999;).

Los problemas de corrosión afectan de muchas maneras importantes al sistema de extracción, distribución y almacenamiento del agua de uso y consumo, en su composición química, estructura y morfología de los materiales con que entra en contacto como, tuberías (hierro fundido, acero, cemento, asbesto PACK o PVC), válvulas, bombas, tanques de almacenamiento, entre otros. Este tipo de problemas de corrosión tienden a deteriorar la calidad del agua, así como la infraestructura hidráulica de extracción y distribución, al contener agentes oxidantes, lo que genera capas de herrumbre que incrementan la energía para su distribución, y una disminución en el desempeño hidráulico, por lo que aumenta el costo de distribución y mantenimiento de la red (Sarin et al. 2004).

Estos problemas se deben a la variación de la concentración de dióxido de carbono libre (CO_2), aunado con otros elementos como dureza, oxígeno disuelto (Moreno, 2006; Allende, 1976), alcalinidad, pH y los residuos de desinfección (Rahman et al. 2007), sólidos disueltos (Peng et al., 2010; Sarín et al., 2001), iones mayoritarios (Allende, 1976; Trujillo et al., 2008), así como los nitratos (Helfrid et al., 2010), configuraciones de flujo de agua, fluctuaciones en la temperatura por las estaciones del año, actividad microbiológica, aplicación de inhibidores de corrosión, ácidos húmicos, ácido sulfúrico, compuestos alcalinos, así como sales, residuos de desinfección (Ong et al., 2007) y microorganismos (Imran et al. 2005; Sarin et al. 2004; Rodier, 1998), que modifican la calidad fisicoquímica y microbiológica.

El agua puede corroer en frío a metales, calizas, cemento y algunos productos derivados como: materiales de la construcción y hormigones, o precipitar sólidos insolubles que se aglomeran y se depositan en la superficie de los materiales (Rodier, 1998). En caso extremo, parte de la infraestructura queda inhabilitada temporalmente suspendiendo el suministro (Sarin et al. 2004), también provoca el crecimiento de biopelículas y películas que producen la suspensión de partículas de hierro que dan al agua potable un color rojo, café o amarillo, creando un aspecto desagradable (Zhang et al. 2008; Huang y Zhang, 2005; Sarin et al. 2004). Las estructuras de concreto reforzado se ven afectadas en su capa protectora de carbonato de calcio (CaCO_3) por los agentes agresivos del agua tales como: el oxígeno, dióxido de carbono y cloruros, perdiendo su estado pasivo y acelerando los procesos de corrosión (Moreno, 2006), así como óxidos de manganeso que quedan

adheridos a la superficie de las estructuras de cemento reforzado y que fácilmente se puede desprender produciendo una coloración roja intensa con el agua (Trujillo et al. 2008b).

Metales como manganeso y hierro están relacionados con la corrosión de las tuberías de hierro y es la principal causa de los problemas de coloración del agua en el sistema de distribución de agua potable (Sarin et al., 2004; Cerrato et al., 2006, Ong et al., 2007; Peng et al., 2010; Peng et al., 2011). Las escalas de corrosión en las tuberías restringen el flujo del agua y pueden deteriorar la calidad de ésta (Sarin et al., 2004; Sarin et al., 2007). La presencia del manganeso soluble en los sistemas de distribución puede causar problemas organolépticos tales como decoloración, manchas, suciedad en la plomería y quejas por parte de los consumidores (Sly et al., 1990).

Desde el punto de vista toxicológico, los efectos adversos del manganeso en la salud humana dependen de la ruta de exposición, la forma química, la edad y el estado nutricional de la persona, se ha determinado que el sistema nervioso es el más afectado por un exceso de manganeso en el organismo, pudiendo incluso ocasionar el síndrome conocido como manganismo o parkinsonismo, cuyos síntomas son debilidad, dolor muscular, temblores, falta de coordinación en los movimientos faciales y de las manos, dificultad para mantener el equilibrio, problemas para caminar, dificultad para hablar y calambres nocturnos en las piernas (Bouchard et al., 2007; Roccaro et al., 2007; USEPA, 2004). Estudios realizados en animales expuestos a distintas concentraciones de manganeso muestran efectos neurotóxicos en estos (Ong et al., 2007). La Agencia de Protección al Ambiente de los Estados Unidos establece un límite máximo permisible de 0.05 mg/L de Mn (EPA, 2009) y la WHO de 0.1 mg/L de Mn (World Health Organization, 2010), según la NOM-127-SSA1-2000, el límite máximo permisible es de 0.15 mg/L de Mn.

En México, para reducir las posibilidades de corrosión en la infraestructura hidráulica, la Comisión Nacional del Agua (CNA) recomienda que los materiales mantengan una película de carbonato de calcio (CaCO_3), así mismo, para evaluar la tendencia corrosiva del agua, considera los índices: de saturación de Langelier, de estabilidad de Ryznar (CNA, 1994a; CNA, 1994b). Estos modelos son considerados cualitativos, ya que sólo indican el carácter corrosivo o incrustante del agua, sin determinar cantidades.

1.7 ÍNDICES DE CORROSIÓN

Desde que Langelier, en 1936 propuso una solución analítica para determinar la tendencia corrosiva o incrustante del agua se han planteado diversos métodos para evaluarla y establecer la mejor manera de corregirla. En cuanto a los métodos cualitativos, la ASTM (1982) calcula índice de saturación de Langelier a través de gráficas y tablas. Por otro lado, Montgomery (1995) muestra el uso de diagramas de Langelier, y diagramas de Caldwell-Lawrence. En el caso de agua natural, Hernández (1993) sugiere utilizar los índices de Langelier, de estabilidad de Ryznar, y de Larson y Duswell (agresividad iónica). La Comisión Nacional del Agua (1994, 1994b) propone el uso de los índices de saturación de Langelier,

de estabilidad de Ryznar, de corrosión de Riddick y de fuerza de conducción de Mc Cauley; por su parte el índice de Langelier y de agresividad son considerados como los mejores. Droste (1997) propone únicamente el uso del índice de saturación de Langelier para determinar cualitativamente si un agua es agresiva o incrustante.

Con respecto a los métodos cuantitativos, Allende (1976) planteó el uso conjunto de los diagramas de equilibrio de Tillmans, el índice de saturación de Langelier, y la relación de índices de Langelier y corrección por fuerza iónica de Mojmir Mach para determinar cualitativa y cuantitativa la agresividad e incrustabilidad del agua así como Mojmir Mach modificado (Trujillo et al., 2010, Trujillo y Martínez, 2005), los cuáles al tener un mayor sustento teórico proveen mejores resultados que los modelos cualitativos.

Algunos índices utilizados para evaluar el carácter corrosivo o incrustante del agua son: la relación de Larson para la corrosión iónica (Delion et al., 2005), así como la relación modificada de Larson (Imran et al., 2005) y Larson rectificado que incorporan el efecto de los iones nitrato (Alvarez-Bastida et al., 2013; Alimoradia, J., et al., 2018).

1.8 CÁLCULO DE ÍNDICES DE CORROSIÓN

1.8.1 Modelos cualitativos

El *índice de Langelier* proporciona un valor cualitativo sobre la estabilidad del agua, aplicando la diferencia entre el pH medido del agua y el pH_s (Fórmula 3) de equilibrio o de saturación (CNA, 1994a, 1994b):

$$(I_L = pH - pH_s) \quad (1.8.1)$$

Si el índice es igual con cero, el agua está en equilibrio químico, si es positivo es incrustante, y si es negativo es corrosiva (Pierre, 2008). Allende en 1976, indicó que el índice de Langelier no proporciona una estimación del grado de corrosión o incrustación del agua en estudio.

El *índice de estabilidad de Ryznar*, toma como base los mismos parámetros que Langelier, pero siempre da un valor positivo, el cual provee una idea del nivel corrosivo o incrustante del agua (Pierre, 2008).

$$(I_R = 2pH_s - pH) \quad (1.8.2)$$

El carácter del agua se determina con base en los siguientes criterios: $4 \leq I_R < 5$, fuertemente incrustante; $5 \leq I_R < 6$, moderadamente incrustante; $6 \leq I_R < 7$, poco

incrustante o corrosiva; $7 \leq I_R < 7.5$, corrosiva; $7.5 \leq I_R < 9$, fuertemente corrosiva; $9 \leq I_R$, muy corrosiva (Alimoradi, J., et al., 2018).

1.8.2 Modelos cuantitativos

El *modelo de Mojmir Mach* (Martínez et al. 2013; Allende, 1976) se fundamenta en el índice de Langelier y en el gráfico de Tillmans, Mach incorpora la fuerza iónica (μ) al índice de Langelier, y considera la aportación de los denominados iones ajenos (cationes y aniones presentes en el agua y diferentes al calcio, bicarbonatos, carbonatos y protones). El pH de equilibrio o saturación (pH_s) del agua se obtiene de:

$$pH_s = 0.6301 + pK_2 - pK_{ps} - \log [\mu - A] - \log [\mu - D] + 2.5\varepsilon \quad (1.8.3)$$

Donde, pK_2 es la segunda constante de disociación del ácido carbónico, pK_{ps} el producto de solubilidad del carbonato de calcio, $A=3[Cat^{++}]+[Cat^+]+[An^-]$, $D=4[An^-]-0.5[Cat^+]+1.5[An^-]$, Cat^{++} son los cationes divalentes, Cat^+ los cationes monovalentes, An^- los aniones divalentes, An^- los monovalentes y $\varepsilon = \sqrt{\mu} / (1 + 0.9\sqrt{\mu})$, el término corrector.

El modelo de Mojmir Mach modificado (Martínez et al., 2012), considera que la variación de la temperatura del agua afecta sus propiedades agresivas, las constantes de equilibrio pueden calcularse con base en las ecuaciones presentadas por Masschelein (1992), la temperatura (T) en kelvin.

$$pK_1 = 353.3094 + 0.060919664T - \frac{21,834.37}{T} - 126.8339\log T + \frac{1,684.915}{T^2} \quad (1.8.4)$$

$$pK_1 = 353.3094 + 0.060919664T - \frac{21,834.37}{T} - 126.8339\log T + \frac{1,684.915}{T^2} \quad (1.8.5)$$

$$pK_2 = 107.8871 + 0.03252849T - \frac{5151.79}{T} - 38.92561\log T + \frac{563,713.9}{T^2} \quad (1.8.6)$$

$$pK_w = \frac{4471}{T} + 0.01706T - 6.087 \quad (1.8.7)$$

$$pK_s = 171.9065 + 0.077993T - \frac{2839.319}{T} - 71.595\log T \quad (1.8.8)$$

El *índice de saturación de Langelier* calculado con el pH de saturación del modelo de Mojmir Mach modificado (Martínez et al., 2012), se interpreta de la misma forma que el índice original.

Considerando la fuerza iónica en equilibrio, es posible determinar las concentraciones de calcio y bicarbonatos con base en:

$$[\text{Ca}^{++}] = \frac{1}{3}(\mu - A) \quad (1.8.9)$$

$$[\text{HCO}_3^-] = \frac{2}{3}(\mu - A) \quad (1.8.10)$$

Por lo tanto, la tendencia del agua puede determinarse a través de la fuerza iónica y las concentraciones de calcio, o bicarbonatos:

$$\text{Agr}_1 = \frac{1}{3}(\mu_{\text{eq}} - \mu_{\text{real}}) \quad (1.8.11)$$

$$\text{Agr}_2 = [\text{Ca}^{++}]_{\text{eq}} - [\text{Ca}^{++}]_{\text{real}} \quad (1.8.12)$$

$$\text{Agr}_3 = [\text{HCO}_3^-]_{\text{eq}} - [\text{HCO}_3^-]_{\text{real}} \quad (1.8.13)$$

Cuando el valor de Agresividad (ecuaciones 11, 12 y 13) es igual a cero el agua se encuentra en equilibrio, si es positivo el agua es considerada como corrosiva, si es negativo, el agua es considerada como incrustante.

La representación gráfica del equilibrio de saturación del método de Mojmir Mach sin modificar y modificado tienen como base el diagrama de equilibrio de Tillmans, a través de un sistema de coordenadas con ordenada $[\text{H}_2\text{CO}_3]$ y abscisa $\frac{1}{2}[\text{HCO}_3^-]$. En este sistema de coordenadas se representan las concentraciones determinadas de $[\text{H}_2\text{CO}_3]$ y $[\text{HCO}_3^-]$ obtenidas a partir de la acidez y alcalinidad del agua respectivamente, incluyendo los iones ajenos en el equilibrio de saturación. Si el punto está por debajo de la curva de equilibrio, se clasifica a ésta como un agua incrustante, y cuando está arriba de la curva, como agresiva. El dióxido de carbono total se puede obtener mediante:

$$[\text{CO}_2]_t = [\text{HCO}_3^-] + [\text{H}_2\text{CO}_3] \quad (1.8.14)$$

Utilizando las concentraciones iniciales y de equilibrio de ácido carbónico y bicarbonatos, se determina la concentración que se requiere adicionar de hidróxido o carbonato de calcio por litro para obtener un agua en equilibrio químico.

El *índice de Larson* se basa en un comportamiento relativo de corrosión por iones cloruro y sulfato, y de las características protectoras de iones bicarbonato, se calcula (ecuación 15):

$$IL = ([Cl^-] + [SO_4^{2-}]) / ([HCO_3^-]) \quad (1.8.15)$$

Donde:

IL= Índice de Larson

[Cl⁻]= Concentración de iones cloruro en meq/L

[SO₄²⁻]= Concentración de iones sulfato en meq/L

[HCO₃⁻]= Concentración de iones bicarbonato en meq/L

meq = Miliequivalentes

El valor del *índice de Larson* indica que cualquier valor arriba de 0.5 corresponde a un agua corrosiva (Delion et al., 2005) propone que un *índice de Larson* menor a 0.2 equivale a un agua no corrosiva, de 0.2 a 0.4 es débilmente corrosiva, de 0.4 a 0.5 se considera poco corrosiva y mayor a 1 es fuertemente corrosiva.

El *índice de Larson rectificado* incluye la aportación iónica por iones nitrato (NO₃⁻ meq/L) que se han incrementado significativamente en el agua de abastecimiento (Helfrid et al., 2010) con base en la siguiente ecuación:

$$IL = (Cl^- + SO_4^{2-} + NO_3^-) / (HCO_3^-) \quad (1.8.16)$$

1.9 ESTRUCTURAS Y FORMACIÓN DE LAS FASES DE CORROSIÓN

La velocidad inicial de corrosión en los metales es alta y decrece rápidamente conforme van creciendo las capas de corrosión proporcionando un incremento en la resistencia de la reacción de oxidación. La corrosión del hierro en un medio acuoso puede presentarse de forma uniforme sobre la superficie metálica (corrosión uniforme) o limitada a puntos específicos (corrosión por picadura). En la corrosión uniforme se forman capas, pero cuando es en puntos específicos, pueden producir productos de corrosión, llamados tubérculos, estos pueden crecer en un punto donde interactúan con otros y dan una apariencia de capas continuas de productos de corrosión (Sarin et al., 2004).

Las capas de los productos de corrosión y su subsiguiente proceso de precipitación de sólidos insolubles en tuberías de hierro y acero son características únicas para cada sitio, sin embargo, las incrustaciones obtenidas de diferentes fuentes tienen similitudes. Los compuestos que se han encontrado en las capas de corrosión del hierro pueden incluir gestita (α-FeOOH), lepidocrita (γ-FeOOH), magnetita (Fe₃O₄), magemita (α-Fe₂O₃), óxido de hierro (FeO), siderita (FeCO₃), hidróxido ferroso (Fe(OH)₂), hidróxido férrico (Fe(OH)₃), ferrihidrita (5Fe₂O₃·9H₂O), carbonato de calcio (CaCO₃) y herrumbre verde, esta última tiene la capacidad de hidratarse por la presencia de compuestos ferroso-férrico que contienen aniones como: Cl⁻, SO₄²⁻ o CO₃²⁻, como parte de su composición (Trujillo et al. 2008b; Zhang et al. 2008; Huang y Zhang. 2005; Sarin et al. 2004).

Las capas de hierro tienen características importantes que incluyen: (a) una base corroída, (b) un centro poroso, el cuál contiene sólidos y líquidos, (c) una capa densa, que cubre los poros del núcleo y proporciona una estructura íntegra de la capa, y (d) una capa superficial, presente en la parte alta de la capa densa en contacto directo con el agua.

1.9.1 Base corroída

La superficie del metal corroído bajo los tubérculos se le nombra base corroída. Después de que la estructura se ha formado, la corrosión futura de esta zona se dará a velocidades lentas (aproximadamente 0.5mm/año) y causará un desarrollo continuo para las capas de corrosión (Herro y Port, 1993).

1.9.2 Centro poroso

Esta capa se encuentra formada por una masa porosa que contiene aglomerados de partículas pequeñas de diferentes morfologías, tales como: plaquetas y filamentos o estructuras globulares. Estudios previos han demostrado que las capas de corrosión de hierro viejo y tuberías de acero contienen componentes que pertenecen a esta capa como: α -FeOOH (geotita), Fe_3O_4 (magnetita), α - Fe_2O_3 (magemita), y FeCO_3 (siderita) (Sarin et al. 2001, 2002a). Sin embargo, algunos análisis químicos demostraron una alta concentración de Fe(II) (Sarin et al. 2001) en cualquier parte del centro poroso como sólidos, tal es el caso de $\text{Fe}(\text{OH})_2$ (hidróxido ferroso), Fe_3O_4 (magnetita) y FeCO_3 (siderita) o como disolvente de hierro en cavidades de agua y en poros dentro de la capa. La herrumbre verde, ferrihidrita e hidróxidos férricos son otros compuestos que pueden encontrarse en el centro poroso.

De acuerdo con Herro y Port (1993), la masa de tubérculos usualmente tiene un alto porcentaje de hidróxidos de hierro. Cuando la capa está mojada y se expone al aire, el hidróxido ferroso rápidamente se oxida a hidróxido férrico. Esta capa se espera que tenga la más alta cantidad de hierro en estado ferroso. Dentro de la estructura tubercular, la apariencia de las cavidades o vacíos es común y pueden resultar de condiciones ácidas que impiden precipitaciones de óxidos e hidróxidos.

1.9.3 Capa densa

Es una capa densa vinculada a la capa porosa y a la capa superficial, la cual cubre el centro poroso que en su mayoría es una capa de hierro. Lo denso de estas capas varía de un milímetro a pocos milímetros (Clement et al. 2002). Una imagen de microscopía electrónica de la sección transversal realizada a la capa de corrosión puede mostrar que la capa densa tiene variaciones en el grosor, el cuál cubre el interior del centro poroso dentro de las capas de corrosión. En esta capa predomina la magnetita y geotita (Sarin et al. 2001).

La capa densa está separada por el volumen del agua que fácilmente oxida a los iones Fe(II) a Fe(III). Herro y Port (1993) reportan que la fuerza física de la estructura tubercular está relacionada con el grosor de la capa densa. Si el crecimiento de los tubérculos es lento, la

capa tendrá una estructura densa, espesa y dura, usualmente el crecimiento de los tubérculos es lento. Una delgada capa indica una velocidad rápida de crecimiento. Múltiples capas de la capa densa pueden formarse por sucesivas fracturas en esta capa.

Una posible causa de estas rupturas son las fluctuaciones de temperatura, pudiendo ser ocasionadas por la contracción o expansión de ellas mismas. Otra causa que provoca fracturas es el incremento en masa de los productos de corrosión en el centro de tubérculos. Por su parte, Sontheimer et al. (1985) reportaron no haber encontrado la capa densa en algunas capas de corrosión, atribuyendo este fenómeno a la oxidación bacteriana del hierro en la fase que causa una capa porosa en la estructura.

1.9.4 Capa superficial

La capa superficial es la parte superior de las capas de corrosión y es la capa agua-interfase. Esta capa, está formada de partículas que se unen débilmente ocasionando que se encuentre en contacto con el flujo de agua, por lo tanto, se encuentra fuertemente influenciada por la calidad del agua. Así mismo, en la capa superficial existe óxido de hierro como lepidocrita y amorfos ($\text{Fe}(\text{OH})_3$) junto con los precipitados de silicatos, fosfatos y carbonatos como CaCO_3 (Herro y Port 1993; Sarin et al. 2001). En esta capa también se pueden encontrar sustancias como materia orgánica natural y algunos sólidos que se desprenden de la capa por su débil adherencia, parte de ésta puede ser transportada por el flujo de agua debido a un arranque hidráulico y flujo turbulento, esto ocasionará turbiedad y color en el agua.

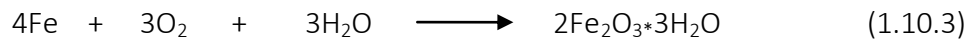
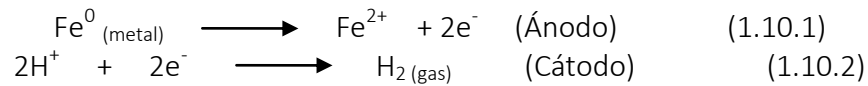
1.10 PRODUCTOS DE CORROSIÓN DEL HIERRO FUNDIDO (fo.fo)

El hierro en la forma de óxidos, hidróxidos y oxi-hidróxidos es relativamente abundante en la naturaleza. Está presente en suelos y rocas, lagos y ríos, en el fondo del mar, el aire y en el mismo organismo humano. El hierro en forma estable presenta dos estados de oxidación: Fe^{2+} y Fe^{3+} (Cornell y Schwermann, 2003). En cuanto al manganeso, el 95% de la corteza terrestre está compuesta por este elemento (Homoncik et al., 2010). En condiciones oxidantes, el Mn toma forma de Mn^{4+} y precipita. Únicamente se alcanzan concentraciones significativas de Mn en agua subterránea cuando se da la disolución del metal (Martín del campo, 2008). Actividades antrópicas pueden ser responsables de elevaciones importantes del contenido de Mn en el agua subterránea.

El contenido de Fe en el agua subterránea puede incrementarse artificialmente por la infiltración de agua ferrosa de los vertidos industriales y por la corrosión de tuberías de los pozos de abastecimiento (Galindo et al., 2007; Martín del Campo, 2008). Cuando el equilibrio químico de Fe con la formación acuífera se altera, se puede producir la precipitación de Fe^{2+} por su transformación a formas insolubles (Fe^{3+}). La pérdida de equilibrio puede ocurrir ya sea por el cambio del pH, por el potencial redox o por efectos del bombeo (Kazak y Pozdniakov, 2010). Además de los cambios de presión inducidos por

el bombeo que provocan la precipitación de hidróxidos insolubles de Fe y Mn. Estos tienen consistencia de un gel, que puede ocupar volúmenes grandes (Senderos, 2001).

La reacción del hierro con el oxígeno produce magnetita y por el movimiento del agua (despolarización), puede continuar con el proceso de corrosión. El deterioro de los materiales de hierro se debe al carácter oxidante del agua que permite la liberación de electrones a través de las siguientes reacciones:



Existen al menos cuatro situaciones comunes en las que se puede encontrar mayores concentraciones de Fe y Mn en el agua subterránea:

- a) Presencia de sulfuros que pueden ser oxidados a sulfatos, que causa una disminución del pH del agua, facilitando la disolución de cationes metálicos (Senderos, 2001; Singh et al., 2012).
- b) Cuando se trata de condiciones anóxicas, existirá el predominio de formas reducidas más solubles (Singh et al., 2012).
- c) Por problemas de corrosión de la infraestructura hidráulica de los pozos (Singh et al., 2012; Alvarez-Bastida et al., 2013).
- d) Por los efectos de la contaminación antrópica del agua subterránea.

El impacto negativo de la presencia de Mn en el agua se manifiesta en la aparición de manchas en la ropa, utensilios sanitarios y domésticos, así como la modificación de características organolépticas (Martín del Campo, 2008).

1.11 ESTADO DEL ARTE

En México desde inicio de la década de los noventa la CNA, implementó que los materiales mantengan una película de carbonato de calcio (CaCO_3) así como calcular la tendencia corrosiva del agua considerando los modelos cualitativos como los Índices de: Langelier, Ryznar, y Larson, con la finalidad de reducir las posibilidades de corrosión en la infraestructura hidráulica (CNA, 1994).

Por otra parte, Gómez aplicó el método de Mojmir March para determinar las concentraciones de las especies en equilibrio, de dióxido de carbono libre, el dióxido de carbono combinado, y el diagrama de equilibrio de Tillmans (Alvarez- Bastida et al., 2013, Alvarez- Bastida et al., 2018; Gómez, 2000).

Barceló, 2000 y González, 1997 calcularon la corrosión por dióxido de carbono utilizando ramas de equilibrio de Tillmans, índices de saturación de Langelier y diagramas en función de la fuerza iónica–Mojmir Mach.

En 2001, la Comisión Nacional del Agua (CNA) reporta altas concentraciones de NO_3^- en el agua subterránea del acuífero del Valle de Tenancingo, Estado de México y señala como posibles orígenes de la contaminación por Fe y Mn a la floricultura, y la contaminación por nitratos se debe al deficiente manejo del agua residual urbana.

Alfaro y colaboradores en el 2004 determinaron que el agua de seis pozos y un manantial ubicados alrededor del Lago de Cuitzeo Michoacán tiende a la corrosividad por dióxido de carbono, encontraron valores altos de agresividad en uno de los pozos estudiados con el método de Mojmir March, en donde ya han sido reemplazados al menos una vez, los materiales del sistema de extracción y de la red de abastecimiento del poblado.

En el año 2005, Imran presentó la modificación del método de Larson para evaluar la corrosión iónica, dicha variación incluye los efectos de temperatura y tiempo de retención hidráulico, propuestos con base en el color aparente en un sistema de distribución piloto evaluado en un periodo de 2 años.

Por su parte Jiménez, 2005 evaluó el carácter corrosivo e incrustante del agua de pozos localizados en el Estado de México, utilizando el programa Agrinc-Agua versión 1.0, en donde demostró que el agua de los pozos estudiados presenta un carácter agresivo por dióxido de carbono lo que afecta las instalaciones hidráulicas.

En el Valle de Toluca, Espinoza en 2005 corroboró que el agua subterránea que subyacen a la zona metropolitana de Toluca-Metepec son las más vulnerables a sufrir alteraciones de carácter hidrodinámico y modificaciones fisicoquímicas del agua, de donde se destacan la

salinización, contenidos crecientes de nitrato y de hierro y, en forma bastante probable, la presencia de otros contaminantes que se encuentran por debajo del límite de detección.

Domínguez, 2005 utilizando Agrinc_Agua 1.0 indicó el efecto que causan las elevadas concentraciones de sales de iones bicarbonato, cloruro y carbonato; mostrando un contraste importante en el que el agua con elevada dureza e iones cloruro pueden presentar carácter mixto tanto agresivo por la presencia de este último, así como su capacidad para formar sólidos insolubles debido a la fuerza iónica y a la alta concentración de iones bicarbonato y calcio.

En 2006, Moreno reporta problemas de corrosión por carbonatación, el cual se debe al decremento del pH del agua y a la porosidad del concreto.

Por su parte Flores, 2006 evaluó el carácter corrosivo del agua por dióxido de carbono en pozos ubicados en el Municipio de Toluca, así como el tanque principal de homogenización y distribución de agua de la ciudad, con el programa AgrInc_Agua 1.0, y estableció las condiciones de equilibrio mediante el agregado de agentes amortiguantes, así mismo, sugiere determinar el comportamiento detallado de este tipo de agua.

Cerrato, 2006 reporta que el PVC y los materiales de Fe para tuberías son afectados en diferentes formas por los depósitos de Mn dentro del sistema de agua potable presentando problemas de agua negra ya que recibe el manganeso soluble que se somete a ciclos bioquímicos de Mn. El acero utilizado en los sistemas de extracción, distribución y almacenamiento del agua en América Latina contiene manganeso en forma de pirolusita (MnO_2), en una concentración máxima de 1.20%, de acuerdo a la norma ASTM-A-53.

En 2007, Rahman y colaboradores, evaluaron los efectos secundarios de desinfectantes como el cloro los cuáles aceleran el proceso de corrosión interno de las superficies con las que están en contacto, afectando la calidad del agua.

González en 2009, evaluó que parte del agua que se abastece a la Ciudad de Toluca es corrosiva, observó cierta tendencia debido a la presencia de CO_2 y al decremento en el pH, así como a la presencia de iones nitrato.

Rygaard y colaboradores en 2009 en la Ciudad de Copenhague realizaron un estudio del impacto económico que tiene un buen sistema de tratamiento de agua, observaron que tratar el agua resultó ser un recurso más económico que reemplazar el sistema de distribución de agua de la ciudad, así mismo se consideró que una buena calidad del agua, reduce los padecimientos cardiovasculares, la salud dental de la población es buena, así como la disminución del uso de detergentes al disminuir la dureza del agua de distribución ya que esta ciudad utiliza esta agua para su consumo, anteriormente como tratamiento del agua únicamente se sometía a aeración y filtración, sin embargo en los últimos años se vieron aumentadas las concentraciones de plaguicidas y otros contaminantes lo que deterioró la calidad del agua, a su vez el sistema hidráulico.

Medina en 2011 identificó las áreas más vulnerables a la contaminación del recurso hídrico en el acuífero del Valle de Tenancingo, y confirmó la suposición de la CNA en 2001 de que la contaminación por iones nitratos está relacionada con las actividades urbana y agrícola, y que la presencia de hierro y manganeso se debe a la falta de un manejo adecuado del agua residual urbana.

En 2012, Expósito realizó un estudio de la fisicoquímica del agua en pozos del Valle de Toluca relacionando la concentración de los iones principales con la temporalidad de los muestreos y profundidades de los pozos, donde los pozos someros presentan mayor concentración de iones, así como en las épocas de recarga. Encontró la presencia de iones hierro, nitratos y amonio en el agua.

Carrillo-Rivera y col., 2008 y Hernández, 2012 reportaron en zonas de acuíferos explotados diversos impactos negativos sobre las fuentes superficiales y subterráneas de agua y los ecosistemas, la respuesta de estos puede manifestarse en varios fenómenos adversos como son cambios en los procesos de recarga, progresivo descenso de los niveles de agua, intrusión de agua mineralizada y marina entre otros. La mineralización del agua incrementa la corrosión iónica del agua siendo la concentración más alta encontrada de $8.66 \text{ mgL}^{-1} \text{ N-NO}_3^-$ Nolan y colaboradores (2002), reportan que concentraciones de nitratos superior a $2.46 \text{ mgL}^{-1} \text{ N-NO}_3^-$, es dañina a la salud, debido a que puede ocasionar cáncer en la vejiga, y en el caso de las mujeres cáncer de ovario.

En el Municipio de Villa de San Antonio la Isla, Estado de México se realizó un estudio de la fisicoquímica del agua durante 2 años, de 4 pozos y un tanque de distribución, encontrándose concentraciones importantes de Mn y NO_3^- en el agua potable, estas alteraciones pueden causar graves daños a la salud de los consumidores. Los diferentes índices de corrosión permitieron determinar que el agua que se extrae y distribuye tiene una tendencia fuertemente corrosiva, debido al incremento de iones NO_3^- cercanas al límite permisible ($9 \text{ mgL}^{-1} \text{ N-NO}_3^-$) y moléculas neutras como el CO_2 . Se demostró que el grado de corrosión en las tuberías, por este tipo de agua fuertemente corrosiva, liberan productos generados por la corrosión de la tubería de hierro, así como una cantidad significativa de Mn, el cual se adhiere ligeramente a la infraestructura de PVC y PACK, los cuales pueden ser fácilmente removidos por la presión del agua y llegar a las tomas de servicio. (Alvarez 2010, 2012; Alvarez-Bastida et al., 2013, Alvarez-Bastida et al., 2018).

En 2013 Kondratenko realizó un estudio en el acuífero del Valle de Tenancingo encontrándose contaminación antropogénica de SO_4^{2-} , NO_3^- y K^+ , lo que impacta en una corrosión iónica a demás de corrosión por CO_2 , así como presencia de Fe y Mn como productos de corrosión, en este acuífero, los volúmenes de extracción de agua subterránea han aumentado en las últimas décadas debido al paulatino incremento de la población y a la intensificación de la actividad agrícola (ACA Ingeniería, S.A. de C.V., 2006). Además, el agua extraída de algunos pozos recibe un tratamiento de potabilización por la presencia de hierro y manganeso (Geofísica y Perforaciones del Medio Ambiente, S.C., 2005).

En 2014 se realizaron estudios sobre las consecuencias de la agricultura, en la incorporación de especies como los nitratos, los cuáles en concentraciones considerables y continuas, causan graves afectaciones a la salud de los consumidores, Ernesto y colaboradores realizan un estudio sobre este fenómeno en agua de uso y consumo en zonas agrícolas en donde la incorporación de nitratos al agua se da por el uso de agroquímicos. Esta especie es causante también de otros efectos en el agua como el decremento de los valores del pH, disolución de carbonatos, incremento en la dureza y bicarbonatos en el agua de uso y consumo (Guido et al., 2015).

Yang y colaboradores en 2015 hacen un análisis de la hidroquímica del agua y como han sido sus cambios por ejemplo el incremento de sólidos disueltos totales, decremento de pH, como consecuencia de elevadas concentraciones de CO₂ en el agua de uso y consumo, cuando el agua entra en contacto con el aire suelo rocas etc., disuelve a las especies con las que entra en contacto, modificando su fisicoquímica.

Recientemente se han incrementado los estudios que indican sobre el impacto de gases invernadero en la atmósfera, tal es el caso de Saidi y Koschorreck que en 2017 hacen un estudio del impacto del dióxido de carbono en la atmósfera, siendo estudios como este los que dieron la pauta para el análisis de esta especie en el agua.

2 JUSTIFICACIÓN

Con base a los resultados del proyecto de investigación realizado en el Municipio de Villa de San Antonio la Isla del 2010 al 2012, sobre la fisicoquímica del agua de cuatro pozos y un tanque de distribución, se determinó que el agua al presentar ciertas especies en solución como los nitratos y el dióxido de carbono, hacen al agua agresiva o corrosiva, y esta al estar en contacto con la infraestructura del sistema de distribución y abastecimiento de agua potable causa graves problemas de deterioro en los materiales especialmente en los que son de acero al carbón o fo.fo. (Alvarez, 2010, 2012; Alvarez, et al., 2013).

Por su parte García en el 2010, en el Municipio de Toluca observó la presencia de especies nitrogenadas durante la época de sequía, así como una variación importante entre las especies iónicas como sulfatos, cloruros, entre otros, lo que sugiere que el agua de esta zona es agresiva y puede ocasionar un desgaste significativo en el sistema de distribución y almacenamiento de la zona el cual está hecho de acero al carbón (fo.fo).

Como puede observarse, los problemas de agua corrosiva conllevan el deterioro de la infraestructura hidráulica de extracción y distribución de agua de uso y consumo por lo tanto a la pérdida del líquido a través de fugas y eventualmente, el incremento en la concentración de hierro y/o manganeso provoca una coloración y sabor desagradable al agua, ocasionando inconformidad, rechazo y efectos a la salud de la población, además los costos de mantenimiento se ven afectados y deben llevarse a cabo en periodos más cortos. En este tenor es prioritario conocer y analizar las características físicas, químicas y microbiológicas del agua del Valle de Toluca, que se pretende distribuir a la población, con el objetivo de plantear un enfoque de prevención, dado que es posible saber si el agua es corrosiva y de esta manera tomar las acciones necesarias para la rehabilitación de pozos, limpieza de redes etc, mediante los cálculos de índices de corrosión, caracterización de los productos de corrosión y el monitoreo de dos años más de muestreo, con lo cual se complementa el estudio de la zona y se pueda subvencionar alternativas de mejora a los problemas de corrosión.

3 HIPÓTESIS Y OBJETIVOS

3.1 HIPÓTESIS

La corrosión iónica por iones nitratos tiene un mayor impacto que la corrosión por dióxido de carbono, en los materiales de hierro fundido que distribuyen el agua para uso y consumo donde hay presencia de iones nitrito y amonio.

3.2 OBJETIVO GENERAL

Estudiar el impacto del carácter corrosivo iónico por iones nitratos y por dióxido de carbono del agua en un sistema de abastecimiento para uso y consumo humano en el Municipio de Toluca.

3.3 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- a) Determinar los principales iones mayoritarios (Na^+ , K^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} , HCO_3^- , Cl^- y SO_4^{2-}), así como a los iones nitrato, nitrito y amonio, hierro, manganeso y parámetros fisicoquímicos transitorios (pH, alcalinidad, acidez, conductividad eléctrica, iones disueltos, temperatura) en el agua de uso y consumo en los sitios seleccionados.
- b) Calcular los Índices de corrosión (Langelier, Larson, Larson rectificado, Mojmir Mach Modificado, y Ryznar)
- c) Clasificar los pozos seleccionados con respecto al tipo de corrosión que aportan iónica o por dióxido de carbono.
- d) Determinar el grado de corrosión iónica por nitratos a través de Larson rectificado o por dióxido de carbono utilizando el modelo de Mojmir Mach modificado, con respecto al tiempo del sistema de distribución de agua para uso y consumo de pozos del Valle de Toluca.
- h) Proponer estrategias que permitan tomar acciones para la rehabilitación de pozos, limpieza de redes y desfuegos que prevengan la alteración de la calidad fisicoquímica del agua por la presencia de productos de corrosión.
- i) Proponer el empleo de un material zeolítico para la remoción de Manganeso en el agua de uso y consumo humano.

4. MATERIAL Y MÉTODO DE INVESTIGACIÓN

4.1 LOCALIZACIÓN DE LA ZONA DE ESTUDIO

El acuífero del Valle de Toluca se localiza en el Estado de México, dentro de la cuenca Alta del río Lerma y situado al sur del Altiplano Mexicano, limita al Norte con el acuífero Atlacomulco-Ixtlahuaca, al Sur con el cerro de Tenango, al Sur-Poniente con el Volcán Nevado de Toluca, al sur Oriente con el Cerro de la Corona y al Oriente con la Sierra de las Cruces y Monte Alto (CONAGUA-GTZ, 2008).

La precipitación promedio de Toluca es de 785 mm al año, con valores extremos de 1,183 y 1,400 mm/año. La temporada de lluvias se presenta de mayo a octubre, siendo más intensa en los meses de junio a septiembre, con valores cercanos a 140 mm/mes. La época seca tiene lugar entre noviembre y abril, con precipitaciones del orden de 12 mm/mes (Exposito, 2012).

4.2. MUESTREO DE LOS POZOS DE ESTUDIO

Se desarrolló un plan de muestreo temporal, en 5 sitios de muestreo, los cuáles se describen en las tablas 1.1 y 1.2 que se seleccionaron de acuerdo a estudios anteriores (García, 2010) en los que se presentó acidez iónica y por dióxido de carbono haciéndola corrosiva o agresiva, posteriormente se eligieron aquellos pozos que cumplieron con las características similares para el desarrollo del proyecto (cerca o dentro de las instalaciones de panteones, en el Valle de Toluca, agua corrosiva):

Tabla 1.1 Nombre y ubicación de los pozos de estudio

| POZOS DE ESTUDIO (TOLUCA) | NOMBRE | UBICACIÓN |
|---------------------------|------------------------------|-------------|
| P1 | Panteón municipal | Zona urbana |
| P2 | Bomberos | Zona urbana |
| P3 | Panteón Cuexcontitlán | Zona rural |
| P4 | Santa Cruz Atzacapotzaltongo | Zona urbana |
| P5 | San Pedro Totoltepec Nuevo 2 | Zona rural |

Tabla 1.2 Características de los pozos de estudio

| POZOS | AÑO DE PERFORACIÓN | PROFUNDIDAD DEL POZO (m) | NIVEL ESTÁTICO (m) | NIVEL DINÁMICO (m) | GASTO (lps) |
|-------|--------------------|--------------------------|--------------------|--------------------|-------------|
| P1 | 1997 | 189 | 86.87 | 139.00 | 25.45 |
| P2 | 1982 | 250 | 75.00 | 100.00 | 35.00 |
| P3 | 1996 | 85 | 19.33 | 37.00 | 17.00 |
| P4 | 1996 | 77 | 58.74 | 72.00 | 22.00 |
| P5 | 2014 | 300 | * | 81.8 | 35 |

*datos no proporcionados por el Municipio

lps Litros por segundo

Tabla 1.3 Fechas de muestreos

| MUESTREOS | |
|-----------|--------|
| 1 | abr-15 |
| 2 | jun-15 |
| 3 | oct-15 |
| 4 | nov-15 |
| 5 | ene-16 |
| 6 | mar-16 |
| 7 | abr-16 |
| 8 | jun-16 |
| *9 | ago-16 |
| *10 | oct-16 |

4.2.1 Toma de muestra

Para el muestreo se utilizaron, botellas de polietileno, para determinar, acidez, alcalinidad, dureza, N-amoniaco, iones cloruro, nitrato, nitrito, sulfato, dos de 100 mL para la determinación de metales, otra de vidrio de 250 mL, para las muestras microbiológicas preparados de acuerdo a la NMX-AA-042-1987, el muestreo se realizó durante dos años en las distintas épocas del año (sequía, lluvias, invernal), las fechas de los muestreos se indican en la tabla 1.3.

- a) **Fisicoquímicos (*in situ*).** Se tomó la muestra en un vaso de precipitado de 250 mL para la medición de la temperatura, sólidos disueltos, porcentaje de saturación, oxígeno disuelto, pH, conductividad eléctrica.
- b) **Fisicoquímicos (*laboratorio*).** Las botellas de polietileno de 1000 mL y una de 100 mL se enjuagaron 3 veces con el agua a muestrear, se llenaron por completo se taparon identificándose para su posterior análisis.
- c) **Metales.** El envase de la muestra para metales se adicionó con HNO₃, para mantener un pH de 2.
- d) **Bitácora de trabajo.** Se utilizó para llevar un registro de la fecha, hora de muestreo, y los datos *in situ*.

4.3 CARACTERIZACIÓN FISCOQUÍMICA

Se determinaron los parámetros fisicoquímicos *in situ*: pH, temperatura del ambiente y del agua, conductividad eléctrica (CE) y sólidos disueltos totales, con el potenciómetro marca Hanna modelo H199130, oxígeno disuelto y porcentaje de saturación de oxígeno con el oxímetro marca Hanna, modelo H19146.

Se realizaron los análisis de laboratorio correspondientes para caracterizar el agua, de acuerdo a Normas Mexicanas Oficiales las cuáles se presentan en la tabla 2.1. Las muestras se analizaron por triplicado, y se usaron controles estándares para cada una de las determinaciones, como parte del sistema de calidad del laboratorio.

4.3.1 Parámetros transitorios

Se realizaron *in situ* y en el laboratorio de Calidad del Agua del Centro Interamericano de Recursos del Agua (CIRA), con base en las técnicas establecidas en las normas mexicanas vigentes.

a) Parámetros *in situ*. Se extrajo una muestra de agua en un vaso de precipitado de 250 mL, se midió la temperatura, pH, conductividad eléctrica, sólidos disueltos, sumergiendo el electrodo del potenciómetro marca Hanna modelo H199130 y se tomó la lectura de la temperatura hasta la estabilización del mismo.

b) Acidez. Se transfirió 50 mL de muestra en un matraz Erlenmeyer de 250 mL. Se adicionaron 2 gotas de disolución indicadora de fenolftaleína, se tituló con disolución de NaOH valorada hasta el vire del indicador, se registró el volumen empleado en la titulación (acidez total).

c) Alcalinidad. Se transfirió 50 mL de muestra en un matraz Erlenmeyer de 250 mL. Se adicionaron 2 gotas de disolución indicadora de fenolftaleína, se tituló con disolución de H_2SO_4 valorada hasta el vire del indicador, se registró el volumen empleado en la titulación. Posteriormente, se adicionaron 2 gotas de disolución indicadora de naranja de metilo se tituló con disolución de H_2SO_4 valorada hasta el vire del indicador, se registró el volumen empleado en la titulación.

d) Dureza. Se colocaron 50 mL de muestra en un matraz Erlenmeyer de 250 mL, se adicionó 1 mL de disolución amortiguadora, para alcanzar un pH de 10,0 a 10,1. Se adicionó indicador eriocromo negro T. Se tituló con la disolución de EDTA 0,01 M hasta el vire del color.

e) Especies aniónicas. Se realizó la determinación de distintas especies aniónicas (nitrato, nitrito, sulfato, cloruro) y nitrógeno amoniacal de acuerdo a las Normas Mexicanas.

4.3.2 Aniones

Se determinaron aniones por espectrofotometría de Uv-vis, en el caso de nitritos se leyeron en el espectrofotómetro de Uv-vis Cary No. de serie EL95/230/2. Se midió una alícuota de muestra (25 mL), se agregó el reactivo de color NEDA a la muestra directamente y se leyó en el espectrofotómetro.

En el caso del ion sulfato, se transfiere a un matraz Erlenmeyer de 250 mL una muestra de 100 mL, adicionó 5 mL del reactivo acondicionador y se mezcló en una parrilla de agitación con la ayuda de agitador magnético, se adicionaron cristales de cloruro de bario a una velocidad constante durante un minuto, posteriormente se midió en el espectrofotómetro.

En el caso de los cloruros se utilizó un volumen de muestra de 100 mL, se ajustó el pH entre 7 y 10, se adicionó 1 mL de disolución indicadora de K_2CrO_4 y se valoró con la disolución patrón de $AgNO_3$ hasta el vire de amarillo a naranja rojizo.

4.3.3 Cationes

Se determinaron por absorción atómica las concentraciones de potasio, sodio, magnesio, calcio, hierro y magnesio de acuerdo a la NMX-AA-051-SCFI-1981, con el equipo SpectraAA 60, marca varian. En el caso del nitrógeno amoniacal se leyó en un equipo Hach

Tabla 2.1 Parámetros a analizar con base en las Normas Mexicanas

| PARÁMETRO | TÉCNICA, MÉTODO O EQUIPO | NORMA |
|--------------------------------|--|----------------------|
| Parámetros transitorios | | |
| Temperatura | Termómetro | NMX-AA-007-SCFI-2000 |
| pH | Potenciómetro | NMX-AA-008-SCFI-2000 |
| Conductividad eléctrica | Conductímetro | NMX-AA-093-SCFI-2000 |
| Acidez | Valoración con NaOH e indicador naranja de metilo y fenolftaleína | NMX-AA-036-SCFI-2001 |
| Alcalinidad | Valoración con H ₂ SO ₄ e indicador de naranja de metilo y fenolftaleína | NMX-AA-036-SCFI-2001 |
| Dureza | Valoración empleando eriocromo negro T | NMX-AA-072-SCFI-2001 |
| Especies Aniónicas | | |
| Nitratos | Espectrofotometría | |
| Nitritos | Espectrofotometría | APHA-AWWA-WPCF |
| N-amoniacal | Espectrofotometría | |
| Cloruros | Valoración con Nitrato de plata | NMX-AA-036-SCFI-2001 |
| Sulfatos | Espectrofotometría | NMX-AA-074-1981 |
| Especies catiónicas | | |
| Metales | Espectrofotometría de absorción atómica | NMX-AA-051-SCFI-2001 |
| Sólidos | | |
| Sólidos disueltos | Conductímetro | NMX-AA-034-SCFI-2001 |

4.4 RECOLECCIÓN DE DATOS

Los datos obtenidos de los análisis se recopilaron en archivos de Excel, estos se analizaron y graficaron para relacionar el comportamiento del agua en las diferentes estaciones del año (en las cuatro estaciones del año). Se calcularon medidas de tendencia central, dispersión, así como correlaciones por medio del programa Minitab.

4.5 ANÁLISIS DE DATOS

4.5.1 Cálculo de índices de corrosión

El índice de saturación de Langelier, el índice de estabilidad de Ryznar, así como el método cuantitativo de Mojmir Mach modificado y el índice de Larson rectificado se calcularon utilizando la herramienta informática denominada AgrInc_Agua 2.6 - *Agresividad e Incrustabilidad del Agua* (Trujillo y Martínez, 2010). La codificación se realizó bajo ambiente Windows® en el lenguaje de programación Borland® Delphi® 2005. La interfaz gráfica de usuario considera aspectos de tal forma que se facilitara su uso.

Para determinar la naturaleza agresiva o incrustante del agua, se requieren los datos de concentraciones en mg/L de los cationes, aniones, especies encontradas en el agua y sólidos disueltos totales, provenientes de los reportes de laboratorio, así como la temperatura del agua, y su pH, estos datos se introducen directamente en la interfaz, o mediante un archivo tipo texto.

AgrInc_Agua 2.6 indica de forma gráfica y numérica, el tipo de agua y determina el punto necesario para mantenerla en equilibrio químico. Los resultados numéricos se almacenaron en un archivo que se leyó directamente en Microsoft® Word®, mientras que las gráficas se almacenaron en archivos con formato de mapa de bits (Bit MaP, BMP), que también se incorporan a Word® o pueden manejarse en cualquier visualizador de imágenes.

4.6. EXPERIMENTOS DE ADSORCIÓN

Se utilizó clinoptilolita de Oaxaca, México, el tamaño de la zeolita estaba entre 18 y 20 mallas. A demás se trató con una solución de cloruro de sodio, para homoionizarla.

4.6.1. Homoionización de Zeolita.

Se mezclaron 100 g de zeolita toba con 200 ml de una solución de NaCl 0,5 M y se calentó a reflujo durante 24 horas, luego se eliminó el sobrenadante, se lavó la toba zeolítica modificada con sodio con agua destilada y se realizó una prueba con una solución de

AgNO₃ 0,1 M en la solución de lavado para verificar la ausencia de iones cloruro; finalmente, se secó a 50°C.

4.6.2. Cinética de sorción

El comportamiento cinético se determinó usando 10 mg de toba zeolítica modificada con sodio y 20mL agua de uso y consumo de los pozos estudiados que contenía naturalmente 0.171 mg / l de manganeso o una solución de manganeso de 0.42 mg / l. Las mezclas se agitaron en diferentes momentos (5, 15 minutos, 1, 2, 3, 5, 8, 24, 48, 72 horas) a 23 ° C, cuando se alcanzó el tiempo deseado, la solución se decantó y el manganeso se determinó utilizando un espectrómetro de absorción atómica, todos los experimentos se realizaron por duplicado. Los resultados fueron analizados mediante los modelos cinéticos de Elovick, Lagergren y pseudo-segundo orden.

4.6.3. Isotherma de sorción

Se colocaron diferentes masas de toba zeolítica modificada con sodio (20, 40, 60, 80, 100, 120, 140, 160, 180, 200 mg) cada una con 10 mL de agua de uso y consumo proveniente de los pozos analizados que contenía naturalmente 0,117 mg / l de manganeso (W2).) o 10 ml de solución de manganeso a 0,42 mg / l. Las mezclas se agitaron durante 48 ha 23 ° C, y se analizaron en las fases acuosas restantes mediante el uso de un espectrómetro de absorción atómica; todos los experimentos fueron duplicados. Los resultados fueron analizados mediante Langmuir, freundlich y Langmuir-Freundlich.

4.7. Caracterización de Toba zeolítica

La toba zeolítica utilizada en este trabajo ha sido caracterizada y utilizada para la eliminación de metales y otros contaminantes, la caracterización de la zeolita toba tratada con cloruro de sodio se determinó mediante microscopía electrónica de barrido y sus patrones de difracción de rayos X análisis que fueron realizados por Solache-Rios y colaboradores en el 2015. Los componentes del material zeolítico fueron clinoptilolita, mordenita y moscovita. Las fotografías de microscopía electrónica de barrido de material zeolítico mostraron algunas características de morfología de la clinoptilolita que se produjo como placas euahedral y listones. Los cristales muestran una simetría monoclinica característica, y algunos son cristales en forma de ataúd y cúbicos. El análisis elemental mostró que los componentes principales de un material zeolítico son silicio, aluminio y oxígeno, otros elementos se encontraron en las muestras de material zeolítico, como calcio, hierro, sodio y potasio (Solache-Rios, et al., 2015).

5 FINANCIAMIENTO

Proyecto financiado por la Universidad Autónoma del Estado de México, titulado “Estudio de la atípica presencia de Pb, Cr, Zn y Co en el agua de abastecimiento de la Ciudad de Toluca” con clave **4303/2017/CI**

6 RESULTADOS

| Artículos | |
|---|---|
| Drinking water characterization and removal of manganese. Removal of manganese from water | Publicado |
| Estimation and impact of carbon dioxide capture on drinking water: Tillmans equilibrium diagram | En revisión |
| Corrosiveness of natural water and remediation | Enviado |
| Congresos | |
| Nitrogen species in drinking water Morelia Mayo 2017 | Póster |
| Consecuencias adyacentes del dióxido de carbono emitido por una fuente puntual en el agua subterránea Argentina Septiembre 2016 | Póster y exposición oral |
| 7ª Feria Mesoamericana de Posgrados de Calidad 2015 Costa Rica | Póster |
| Conferencia | |
| XLVII Semana de la Facultad de Ingeniería. Sustentabilidad en la ingeniería | Corrosividad de agua producto de la degradación orgánica en pozos cercanos a panteones. |
| Colaboraciones | |
| Análisis fisicoquímico del agua del predio El Molino | Colaboradora |
| Estudio de la calidad del agua en el Municipio de Metepec | Responsable |
| Proyectos | |
| Proyecto UAEM 4482/2018C1 | Colaboradora |
| Problemas Nacionales 2018 | En evaluación |

Ms. Ref. No.: JECE-D-18-00126R1

Title: Drinking water characterization and removal of manganese
Journal of Environmental Chemical Engineering

Dear Dr. Solache-Rios,

I am pleased to inform you that your manuscript "Drinking water characterization and removal of manganese" has been accepted for publication in Journal of Environmental Chemical Engineering.

Below are comments from the editor and reviewers.

Once your paper is entered in our Production system, we aim to provide you with a typeset proof within 24 hours.

When your paper is published on ScienceDirect, you want to make sure it gets the attention it deserves. To help you get your message across, Elsevier has developed a new, free service called AudioSlides: brief, webcast-style presentations that are shown (publicly available) next to your published article. This format gives you the opportunity to explain your research in your own words and attract interest. You will receive an invitation email to create an AudioSlides presentation shortly. For more information and examples, please visit <http://www.elsevier.com/audioslides>.

Thank you for submitting your work to Journal of Environmental Chemical Engineering.

Your accepted manuscript will now be transferred to our production department and work will begin on creation of the proof. If we need any additional information to create the proof, we will let you know. If not, you will be contacted again in the next few days with a request to approve the proof and to complete a number of online forms that are required for publication.

Yours sincerely,

Eder Claudio Lima, PhD
Editor
Journal of Environmental Chemical Engineering

Comments from the editors and reviewers:

Reviewer #4: I have carefully read the new version of this paper. To my opinion, the questions raised in comments by the former reviewers have been addressed properly in the revised manuscript. I have no more comment before publication.

For further assistance, please visit our customer support site at <http://help.elsevier.com/app/answers/list/p/7923>. Here you can search for solutions on a range of topics, find answers to frequently asked questions and learn more about EES via interactive tutorials.



Drinking water characterization and removal of manganese. Removal of manganese from water



C. Alvarez-Bastida^a, V. Martínez-Miranda^b, M. Solache-Ríos^c, I. Linares-Hernández^b,
A. Teutli-Sequeira^{b,d}, G. Vázquez-Mejía^b

^a Facultad de Química, Universidad Autónoma del Estado de México, Paseo Colón y Toluca s/n, C.P. 50000, Toluca, Estado de México, Mexico

^b Centro Interamericano de Recursos del Agua, Facultad de Ingeniería, Universidad Autónoma del Estado de México, Carretera Toluca-Ixtlahuaca, Km. 14.5, C.P. 50200, Toluca, Estado de México, Mexico

^c Instituto Nacional de Investigaciones Nucleares, Carr. México-Toluca S/N (km. 36.5), 52750 Edo de México, Mexico

^d Cátedras CONACYT, Mexico

ARTICLE INFO

Keywords:

Zeolite
Drinking water
Hardness
Adsorption
Manganese

ABSTRACT

Samples of drinking water were taken during a year from two wells; all samples were tested for pH, temperature, electric conductivity, dissolved solids, dissolved oxygen, acidity, alkalinity hardness, chloride, nitrites, nitrates, sulfates, phosphates, Ca, Mn, Mg, Na, K, and Si. The analysis showed that the concentration of manganese in one well was higher than the official regulations. Qualitative and quantitative models were applied to determine the stability of water and the corrosion indexes were determined; the results indicated that water was aggressive or corrosive. Manganese was removed from drinking water by using a sodium modified zeolitic tuff; the kinetic equilibrium was reached in 48 h. 10 mL/20 mg ratio was enough to remove the excess of manganese from aqueous solutions and 10 mL/60 mg ratio for natural water. This method is useful to remove manganese from drinking water.

1. Introduction

Drinking water must comply physical, chemical, bacteriological and radiochemical guidelines therefore its quality should be continuously monitored before being introduced into the distribution system. Water used for human consumption may come from various sources: groundwater, spring water; water from rivers, streams, lakes, among other. Surface water is more susceptible to pollution than groundwater; therefore the last one may reflect the nature and characteristics of the aquifer [1].

Corrosion process is an oxidation/reduction reaction that returns refined or processed metal to their more stable ore state. With respect to the corrosion of pipes in drinking water systems, the primary concerns include the potential presence of toxic metals such as lead, copper, iron and manganese; deterioration and damage in the extraction, distribution and storage systems in different important ways such as chemical composition, structure and morphology of materials, valves, pumps, and storage tanks, among others and may deteriorate water quality and infrastructure systems for extraction and distribution by forming oxide layers which increase the costs of distribution [2,3].

The corrosiveness nature of water depends on the concentrations of

free CO₂ in addition to other properties such as: hardness, dissolved oxygen alkalinity, pH [4], dissolved solids [5,6] and disinfection re-sidues [7], acidity, major ions present, as well as nitrates ions [8]. Quality of water depends on flows configurations, temperature during the year, microbiological activity, inhibitors applications, humic acid, hydrogen sulfide, alkaline compounds, salts, microorganisms [2,9]. The behavior of the calcium bicarbonate and carbonate depends on the amount of free CO₂ present in water. The CO₂ in equilibrium refers to the quantity which should be present in water to maintain the bi-carbonate species in solution. If there is an excess of CO₂, the concentration of bicarbonate increases to maintain the equilibrium [10].

The presence of manganese, iron and other metals in drinking water may be responsible for its coloration and these chemicals may come from corrosion of iron pipes [2,5,7,11,12]. Corrosion of pipes affects the water flow and its quality [2,13,14]. Soluble manganese in water may cause some problems such as colored water, stains, dirt in the systems among others [15,16]. The adverse effects of manganese in the human health depend on the route of exposure, the chemical species, age and the nutrition status of human beings. Manganese exposure affects the nervous system functions, and may even cause an irreversible Parkinson-like syndrome known as manganism, characterized by

Corresponding author.

weakness, anorexia, muscle pain, apathy, slow speech, emotionless facial expression, postural difficulties, rigidity, tremor, decreased mental status and slow clumsy movement of the arms and legs [17–19]. Animals exposed to different concentrations of manganese show neurotoxic effects [7]. The World Health Organization (2004) [20] sets a maximum acceptable limit for manganese of 0.1 mg/L, while the Mexican legislation sets a limit of 0.15 mg/L [21].

Manganese from PVC or iron pipes used in the hydraulic systems may cause problems of black water. Soluble manganese undergoes biochemical cycles [11]. According to the standard [22], the steel used in the extraction, distribution and storage systems of water in Latin America contains manganese in the form of pyrolusite (MnO₂). In Mexico, the materials used in hydraulic systems should have a film of calcium carbonate and the corrosive tendency of water should be monitored considering quantitative models such as Langelier, Ryznar and Larson in order to reduce the corrosion in the hydraulic infrastructure. Quantitative models such as the modified and unmodified Mojmir Mach [14], give better results than the qualitative ones. The ionic acidity and the carbon dioxide are responsible for the corrosion problems in the distribution systems of drinking water. The indexes of Langelier, Ryznar, Larson and Mojmir have been used to determine the corrosive character of drinking water. The presence of manganese in the oxide layers of the infrastructure systems and in the water reflects the corrosion of the materials (plastics or metals) of distribution systems.

The treatment technologies that have been developed to treat manganese containing wastewater and ground water are chemical precipitation, coagulation, flotation, ion-exchange, oxidation/filtration, electrochemical treatment, adsorption, and membrane filtration [23]. There are some papers in the literature on the removal of manganese from aqueous solutions but very little information on the adsorption of this element from natural waters. Some adsorbents studied for manganese removal from aqueous solutions are: natural zeolite, Slovakian natural zeolite, synthetic zeolite, manganese oxide coated zeolite, clinoptilolite, Mexican clinoptilolite, Al-zeolite, NH₄-zeolite are effective adsorbents for Mn removal [23].

Therefore, the aim of this paper was to evaluate the corrosive tendency of drinking water using qualitative and quantitative models, the role of hardness on the physicochemical behavior of water and the removal of manganese to fulfill national and international regulations.

2. Materials and methods

2.1. Drinking water

2.1.1. Site description

Toluca City is located in the center of Mexico's state next to Mexico City, Toluca aquifer is in the middle of many cities, this valley is part of the upper basin of Lerma river and it is 2738 km² long and belongs to the Lerma-Chapala hydrologic region. The collection of water samples were taken from an area near necropolis, the samples were taken from 2 important wells, their location and characteristics are showed in Table 1.

Table 1
Physical Characteristics of wells (W1 and W2).

| Well characteristics | | W1 | W2 |
|----------------------|--------------|--------------|--------------|
| Coordinates | North (UTM) | 433071.839 | 434744.066 |
| | West (UTM) | 2132651.083 | 2142205.571 |
| | Altitude (m) | 2646 | 2613 |
| Well depth (m) | | 250 | 85 |
| Static level (m) | | 75 | 19.33 |
| Dynamic level (m) | | 100 | 37 |
| Flow rate (L/s) | | 35 | 17 |
| Material de column | | Carbon steel | Carbon steel |

2.1.2. Sampling

Samples were taken during one year (2015–2016) from two wells (W1 and W2), (Table 1). Sampling was performed following the Mexican regulations [24], before each collection, the areas were cleaned with the purpose of removing any interference, samples were taken to determine: acidity, alkalinity, hardness, N – ammonia, chloride, nitrate, nitrite, sulfate ions; other sample was taken to determine metals.

2.1.3. Analysis of samples

All samples were tested for pH, temperature, electric conductivity, dissolved solids, dissolved oxygen and saturation percent in situ. Acidity (H₂CO₃), alkalinity (HCO₃⁻ and/or CO₃²⁻), hardness and chloride ions were determined by volumetric titrations. Nitrates, nitrites, sulfates and phosphates were determined by UV–vis spectroscopy. Ca, Mn, Mg, Na, K, and Si by atomic absorption spectrometry, the samples were stored at 4 °C until they were analyzed, all processes were done in the laboratory of The Inter-American Quality Water Resource Center (CIRA) according to standard methods [14,25].

2.2. Corrosion index

Different models have been applied to determine the stability of water; these models have been cited and applied in water from different sources, the models applied in this work are the following [14].

2.2.1. Qualitative models

The Langelier index is an approximate indicator of the degree of saturation of calcium carbonate in water, is one of several tools used by water operators for stabilizing water to control both internal corrosion and the deposition of scale; if the index is equal to zero, water is in chemical equilibrium, if it is positive it is encrusting, and if it is negative it is corrosive [26]. Langelier index does not provide an estimation of the degree of corrosion or encrusting of water.

The Ryznar stability index, takes the same parameters as Langelier, but always gives a positive value, which provides an idea of the corrosive or encrusting level [26] of water. Ryznar attempted to quantify the relationship between calcium carbonate saturation state and scale formation. The nature of water is determined as strongly encrusting; moderately encrusting; low encrusting or corrosive; strongly corrosive or highly corrosive.

2.2.2. Quantitative model

The model of Mojmir Mach is based on the Langelier index and on the chart of Tillmans. Mach incorporated the ionic strength (μ) to the Langelier index, and considered the contribution cations and anions present in water different of calcium, bicarbonate, carbonate and protons.

Modified Mojmir Mach model, considers that the variation of the temperature of water affects its aggressiveness properties.

The Langelier index considers the saturation pH from the Mojmir Mach model. The tendency of water can be determined from the ionic strength and the concentrations of calcium, or bicarbonate:

Larson index is based on a relative behavior of corrosion by chloride and sulfate ions, and the protective features of bicarbonate ions. The value of the index indicates that any value above 0.5 corresponds to corrosive water [27] less than 0.2 is equivalent to non-corrosive water, from 0.2 to 0.4 is weakly corrosive, and from 0.4 to 0.5 is considered little corrosive and greater than 1 is strongly corrosive [14]. Calcium in the presence of alkalinity, regardless of pH or saturation index, is an effective inhibitor of corrosion [9].

2.2.3. Software support

The Ryznar stability index, Langelier saturation index as well as the modified quantitative method of Mojmir Mach and rectified Larson index were implemented in a computer tool called AgrInc_Agua 2.6 – Agresividad e Incrustabilidad de Water. The coding was done under

Windows® environment in the language of programming® Borland Delphi® 2005.

The data require for calculations are the concentrations of cations, anions, species found in water and total dissolved solids, as well as the temperature of the water, and pH.

2.3. Adsorption experiments

The clinoptilolite used in this work was from Oaxaca, Mexico. The zeolite size was between 18 and 20 mesh. The zeolite was treated with a solution of sodium chloride

2.3.1. Zeolite treated with NaCl

100 g of the zeolite tuff were mixed with 200 mL of a 0.5 M NaCl solution and refluxed for 24 h, then the supernatant was removed, the sodium modified zeolitic tuff was washed with distilled water and a test was performed with a 0.1 M AgNO₃ solution in the washing solution to verify the absence of chloride ions; finally the zeolite was dried at 50 °C.

2.3.2. Sorption kinetics

The kinetics behavior was determined using 10 mg of the sodium modified zeolitic tuff and water containing naturally 0.171 mg/L of manganese (W2) or a 0.42 mg/L solution of manganese. The mixtures were shaken different times (5, 15 min, 1, 2, 3, 5, 8, 24, 48, 72 h) at 23 °C, when the desire time was reached, the solution was decanted and manganese was analyzed by using an atomic absorption spectrometer, all experiments were done in duplicate.

2.3.3. Sorbent dosage

Different masses of the sodium modified zeolitic tuff (20, 40, 60, 80, 100, 120, 140, 160, 180, 200 mg) were placed each one with 10 mL of drinking water containing naturally 0.171 mg/L of manganese (W2) or 10 mL of 0.42 mg/L solution of manganese. The mixtures were shaken for 48 h at 23 °C. The samples were analyzed in the remaining aqueous phases by using an atomic absorption spectrometer; all experiments were done in duplicate.

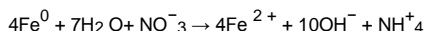
3. Results and discussion

3.1. Drinking water

The quantities of anions and cations found in water from wells in each sampling are shown in Table 2. According to the analyses, most parameters of water from these wells fulfill the regulations established for drinking water [20,21]. In the case of well W2, the content of manganese is higher than the values established by these regulations in all samples and although the concentration of iron is below the values established by these regulations, its behavior was similar (concentration of iron in well W2 higher than well W1), these excesses of iron and manganese were not observed in water from well W1 (Fig. 1). Data indicate that the wells have bicarbonate-sodium water characteristics. Although the concentrations of nitrate ions are lower than the maximum limit established by regulations, these concentrations of nitrate ions found in well W1 represent a real hazard for people who depend on this groundwater for daily uses, as it can be observed in Fig. 2, the concentration of nitrate ions is higher than 2.5 mg/L in well W1, Nolan established that concentrations above 2.5 mg/L can affect children and old people health [28,29], these anions can cause abdominal pains, diarrhea, vomiting, hypertension, increase infant mortality, central nervous system, birth defects, spontaneous abortions, respiratory tract infections, and changes to the immune system. Besides, the toxicity of nitrate ions is further related to their reduction to reactive nitrite ions in the stomach and in the saliva [30].

The concentrations of nitrites ions and ammoniacal nitrogen are very low in well W1, these concentrations indicate that there is not any important reduction of nitrate ions (Fig. 2).

Reduction of nitrate to ammonia takes place beyond the tolerance range of denitrifiers [31–33]:



Even though this process is known to be quite slow at nearly neutral pH, resulting in insignificant ammonia production. The aqueous nitrate (NO₃⁻) is transferred to the boundary layer of the Fe⁰ particles and then adsorbed, NO₃⁻ is then diffused along the boundary layer and is chemically reduced to other chemical species (NH₃, NO₂⁻, and NH₄⁺). The products in the boundary layer can be desorbed and diffused from the surface into the solution in ionic form, or leave the solution in the gas form. FeOOH is formed by the oxidation of Fe⁰ on the particle surface at nearly neutral pH [31].

One of the major problems in water distribution systems is corrosion which is the physicochemical interaction between a metal and its environment which induces changes in the properties of metals, corrosion tends to increase heavy metals concentration in water [34]. In general, water resources have different characteristics and therefore their tendency to corrode water pipes is different [34,35]. The chemical composition of carbon steels is complex, in addition to iron and carbon, there are in the alloy other elements in its composition, such as silicon and manganese, and others are considered impurities like sulfur, phosphorus, oxygen and hydrogen. The characterization of the corrosion products of carbon steel has been reported elsewhere [36], magnetite, lepidocrosite, hematite, goethite, and ferrous oxide were found. Sarin et al. [2] reported this composition corresponds to the first three layers of corrosion. The elements found in those corrosion products were iron, oxygen, carbon, silicon, aluminum, sulfur, manganese, calcium, and chlorine.

On the other hand the water that contains Ca and Mg in solution in appreciable concentrations is called hard water; generally these elements are present in the form of chlorides, sulfates and bicarbonates. The hardness due to bicarbonate of dissolved calcium and magnesium is called temporary hardness and the hardness by sulfates and chlorides is called permanent. Calcium carbonate is poorly soluble in water, but in contact with the CO₂ forms bicarbonate which is more soluble and increasing temperature the bicarbonate decomposes into carbonate. Soft waters are more corrosive than hard waters, so hardness is useful to estimate corrosiveness. The hard water is considered to be non-corrosive since they can deposit on the metal surface calcium films that inhibit corrosion. Calcium and magnesium tend to precipitate carbonates and hydroxides of low solubility on the cathodic areas where an alkalization of the electrolyte occurs, this precipitation hinders the cathodic oxygen reduction process and thus the overall corrosion process. The soft waters are usually the most aggressive because they lack the ability to form protective layers [37].

This behavior may explain the presence of iron and manganese in W2, [Mn] = 0.17–0.24 mg/L and [Fe] = 0.16–0.31 mg/L while in W1 these toxic metals are absent and coincides with the hardness values found; W1 = 132–138 mg/L and W2 = 79.9–91.4 mg/L.

Indices including, Langelier Index, Ryznar Index, Larson Index and Mojmir Mach Index were applied to identify the corrosive nature of drinking water in these wells. Table 3 shows the corrosion indices for water from both wells, according to these indices, water from both wells is corrosive and their corrosiveness is similar. This table contains the maximum and minimum indices values found for water from the two wells showing corrosiveness or aggressiveness of water; however some differences were observed which are significant in the physico-chemical behavior of water. According to Langelier, W1 presents a greater aggressiveness than water from W2 which shows values more negative than values of W2, on the other hand, Ryznar models for W1, gave higher values than W2, this behavior classifies water from W1 as strongly corrosive water, these two indexes are qualitative.

The Modified Mojmir Mach model that considers the content of different anions and cations, effect of the temperature and according to the ionic strength indicates water from well W1 is more aggressive than

Table 2
Physicochemical characterization of water from wells (W1 and W2).

| Parameters Sampling | Units | April-2015 | | June-15 | | October-15 | | November-15 | | January-16 | | March-16 | | April-16 | |
|------------------------------|--|------------------|--------|---------|-------|------------|--------|-------------|--------|------------|--------|----------|--------|----------|---------|
| | | W1 | W2 | W1 | W2 | W1 | W2 | W1 | W2 | W1 | W2 | W1 | W2 | W1 | W2 |
| | | Room temperature | °C | 17.0 | 24.0 | 23.0 | | 12.0 | 22.0 | 12.0 | 18.0 | 9.0 | 12.0 | 17.0 | 20.0 |
| pH | | 7.57 | 7.95 | 6.99 | 6.75 | | 6.73 | 6.36 | 7.06 | 6.73 | 7.08 | 6.97 | 7.34 | 6.67 | 7.14 |
| Electric conductivity | µs/cm | 38 | 263 | 373 | 261 | 445 | 261 | 380 | 254 | 386 | 253 | 406 | 276 | 355 | 236 |
| Water temperature | °C | 18.8 | 21.4 | 17.8 | 22.4 | 17.4 | 22.6 | 19.3 | 22.5 | 16.5 | 20.8 | 20.0 | 20.0 | 18.7 | 21.6 |
| Dissolved solids | mgL ⁻¹ | 193 | 130 | 187 | 130 | 220 | 130 | 189 | 128 | 193 | 127 | 199 | 135 | 177 | 117 |
| Dissolved oxygen | mgL ⁻¹ | 4.52 | 6.24 | 6.41 | 6.37 | 5.22 | 6.68 | 2.78 | 3.27 | 3.24 | 4.49 | 3.41 | 4.90 | 3.30 | 1.99 |
| Saturation of O ₂ | % | 50.9 | 73.8 | 56.6 | 55.2 | 53.2 | 67.5 | 31.4 | 37.1 | 33.6 | 46.5 | 38.7 | 55.4 | 37.5 | 22 |
| Alkalinity | mgL ⁻¹ CaCO ₃ | 148.9 | 154.6 | 143.3 | 147.8 | 146.8 | 151.2 | 144.6 | 155.7 | 170.2 | 183.6 | 190.4 | 192.6 | 33.60 | 31.36 |
| Acidity | mgL ⁻¹ CaCO ₃ | 15.73 | 9.30 | 12.87 | 11.44 | 13.42 | 14.54 | 16.78 | 11.19 | 8.58 | 5.72 | 8.58 | 4.29 | 10.01 | 5.72 |
| Hardness | mgL ⁻¹ CaCO ₃ | 137.2 | 85.43 | 132.6 | 79.97 | 132.5 | 88.37 | 132.5 | 91.91 | 136.3 | 87.24 | 136.3 | 85.43 | 138.1 | 87.24 |
| Chloride | mgL ⁻¹ Cl ⁻ | 26.93 | 20.48 | 27.31 | 22.00 | 14.32 | 8.00 | 61.00 | 67.40 | 22.00 | 12.90 | 18.21 | 12.14 | 23.52 | 13.66 |
| Nitrite | mgL ⁻¹ N-NO ₂ ⁻ | < 0.01 | < 0.01 | < 0.01 | 0.29 | < 0.01 | 0.20 | 0.11 | 0.29 | 0.05 | 0.11 | < 0.01 | 0.17 | < 0.01 | 0.13 |
| Nitrate | mgL ⁻¹ N-NO ₃ ⁻ | 2.58 | < 0.01 | 2.78 | 0.29 | 6.36 | < 0.01 | 6.76 | < 0.01 | 6.84 | < 0.01 | 6.83 | < 0.01 | 7.00 | < 0.010 |
| N-ammoniac | mgL ⁻¹ N-NH ₃ | 0.06 | 0.26 | 0.00 | 0.15 | 0.40 | 1.40 | 0.00 | 0.08 | 0.00 | 0.16 | 0.00 | 0.13 | 0.00 | 0.00 |
| Sulphates | mgL ⁻¹ SO ₄ ²⁻ | 27.61 | 5.44 | 20.73 | 5.96 | 38.32 | 7.65 | 28.24 | 6.89 | 18.64 | 6.27 | 17.67 | 5.89 | 20.49 | 6.14 |
| Silicium | mgL ⁻¹ Si | 10.70 | 9.30 | 16.40 | 15.60 | 15.80 | 15.20 | 18.30 | 16.40 | 16.10 | 15.40 | 23.20 | 22.70 | 23.80 | 23.30 |
| Sodium | mgL ⁻¹ Na | 24.12 | 27.20 | 16.20 | 16.78 | 17.20 | 18.75 | 14.43 | 15.09 | 16.78 | 18.36 | 18.28 | 20.72 | 11.53 | 12.31 |
| Potassium | mgL ⁻¹ K | 4.93 | 2.37 | 4.61 | 2.39 | 4.79 | 2.28 | 3.48 | 0.51 | 3.49 | 0.55 | 3.79 | 1.46 | 2.40 | 0.05 |
| Calcium | mgL ⁻¹ Ca | 22.79 | 12.70 | 20.98 | 12.65 | 22.89 | 15.92 | 22.86 | 15.51 | 19.31 | 13.10 | 9.05 | 6.54 | 22.75 | 13.26 |
| Magnesium | mgL ⁻¹ Mg | 19.92 | 11.11 | 23.45 | 12.29 | 23.50 | 12.71 | 16.74 | 23.33 | 23.79 | 12.37 | 22.05 | 11.51 | 23.25 | 11.70 |
| Iron | mgL ⁻¹ Fe | 0.00 | 0.17 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.16 | 0.00 | 0.17 | 0.00 | 0.31 | 0.00 | 0.17 | 0.00 | 0.18 |
| Manganese | mgL ⁻¹ Mn | < 0.05 | 0.24 | < 0.05 | 0.21 | < 0.05 | 0.16 | 0.00 | 0.17 | < 0.05 | 0.23 | < 0.05 | 0.18 | < 0.05 | 0.19 |

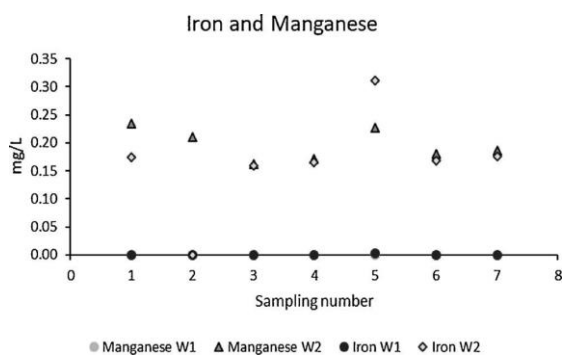


Fig. 1. Concentrations of iron and manganese in water from W1 (circles) and W2 (triangles and rhombs).

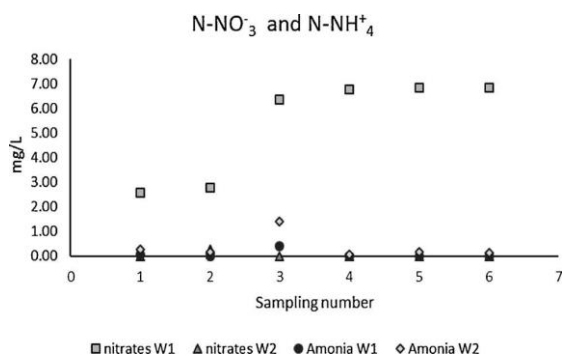


Fig. 2. Concentration of nitrate ions and ammoniacal nitrogen in water from W1 (squares and circles) and W2 (triangles and rhombs).

water from W2. However, water from W2 is more aggressive according to calcium and bicarbonate contents. The modified index of Larson indicates water from W1 is the most corrosive because of the content of some anionic species, mainly nitrate ions.

Water from W1 shows high aggressiveness or corrosiveness

Table 3
Values of Corrosion Indices of W1 and W2.

| Corrosion Indices | | W1 | | W2 | |
|--------------------------------------|-----|----------------------|------------------|-----------------------|------------------|
| Langelier | MIN | -1.35 | Aggressive | -1.13 | Aggressive |
| | MAX | -0.14 | | 0.07 | |
| Ryznar | MIN | 7.85 | Strong corrosive | 7.81 | Strong corrosive |
| | MAX | 9.06 | | 9.02 | |
| Mojmir FI | MIN | 2.7×10^{-4} | Aggressive | 3.3×10^{-4} | Aggressive |
| | MAX | 9.9×10^{-4} | | 6.4×10^{-4} | |
| Mojmir Ca | MIN | 3.4×10^{-3} | Aggressive | 4.5×10^{-4} | Aggressive |
| | MAX | 1.3×10^{-3} | | 9.0×10^{-4} | |
| Mojmir HCO ₃ ⁻ | MIN | 1×10^{-5} | Aggressive | -6.0×10^{-5} | Aggressive |
| | MAX | 1.9×10^{-4} | | 1.4×10^{-4} | |
| Larson | MIN | 0.25 | Corrosive | 0.10 | Corrosive |
| | MAX | 0.78 | | 0.75 | |
| Larson M | MIN | 0.43 | Low | 0.10 | Low |
| | MAX | 0.99 | corrosive | 0.75 | corrosive |

(Table 3), however, iron and manganese (corrosion products of carbon steel materials) were not found in water from this well, according to modified Mojmir Mach this behavior could be attributed to the presence of calcium in the water which may come from the high hardness of water from this well. This behavior indicates that hardness inhibits the corrosion of the hydraulic infrastructure of the wells due to the pre-precipitation of calcium carbonate forming a protective film (Fig. 3) that prevents corrosion, as shown above calcium was one of the elements found in the corrosion products of carbon steel. Water from W2 shows lower aggressiveness or corrosive tendency than water from W1, but in this water soluble iron and manganese were found, this behavior is attributed to the lower content of calcium in this water than water from W1.

The high contents of manganese and nitrate ions may cause serious damages to the health of consumers [19]. Water from one well has a high content of manganese (W2) and other of nitrate ions (W1), which increased the acidity of water (Fig. 4) and therefore the corrosion of the materials of the distribution systems.

As shown in Figs. 4 and 5, water from W1 has higher acidity and hardness than water from W2, this high hardness of W1 inhibits nitrate reduction and the concentration of nitrate ions is higher in water from W1 than water from W2. Water from W2 shows lower hardness and

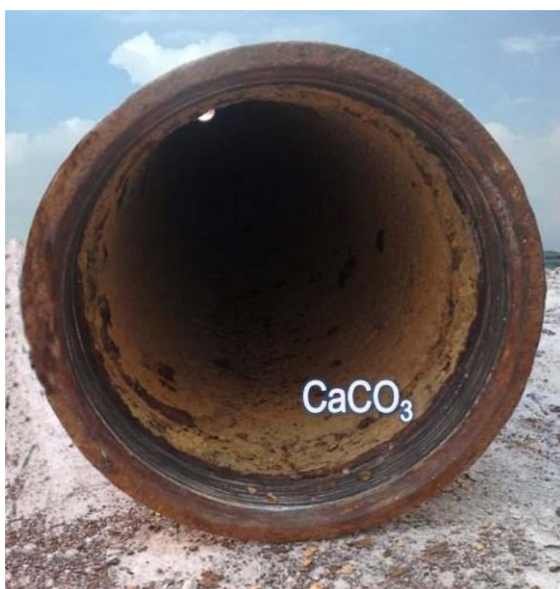


Fig. 3. Pipe of carbon steel showing a layer on the surface.

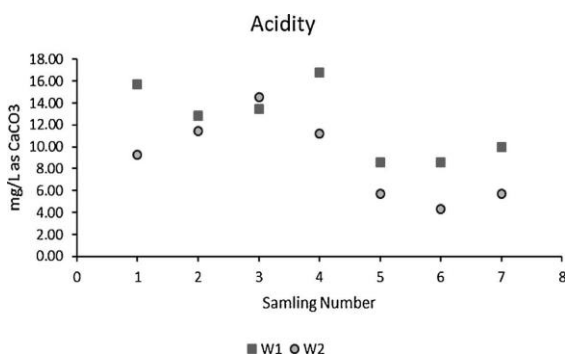


Fig. 4. Acidity of the samples as [CaCO₃].

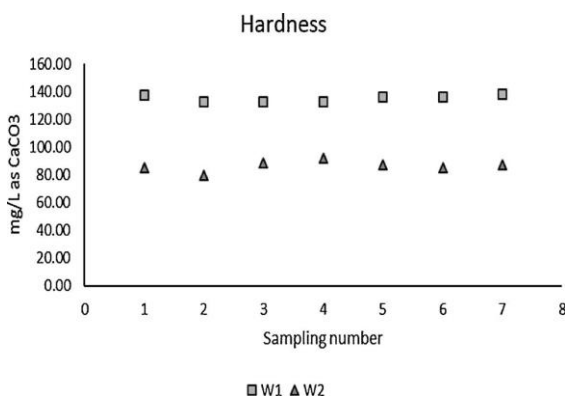


Fig. 5. Hardness of the samples as [CaCO₃].

acidity than water from W1, in this conditions nitrate ions are reduce and amoniacal nitrogen, iron and manganese were found as results of the reduction of nitrate and corrosion of the pipes. As discussed above the content of calcium is responsible for this behavior.

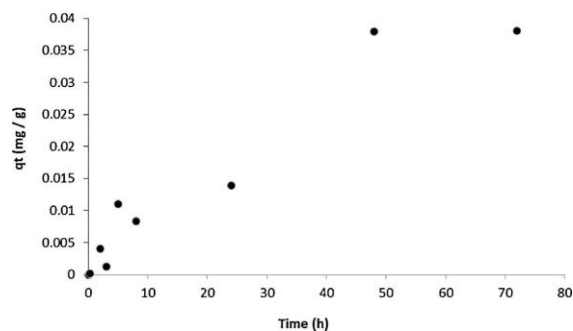


Fig. 6. Manganese sorption from aqueous solution by a sodium modified zeolitic tuff as a function of time.

3.2. Removal of manganese

3.2.1. Zeolitic tuff

The zeolitic tuff used in this work has been characterized and use for the removal of metals and other contaminants, the characterization the zeolite tuff treated with sodium chloride was determined by scanning electron microscopy and their X-ray diffraction patterns and reported elsewhere [38]. The components of the zeolitic material were clin-optilolite, mordenite and muscovite. The scanning electron microscopy photographs of zeolitic material showed some morphology character-istics of the clinoptilolite which occurred as euhedral plates and laths. The crystals displayed a characteristic monoclinic symmetry, and some are coffin-shaped and cubic-like crystals. Elemental analysis showed the main components of a zeolitic material are silicon, aluminum and oxygen, other elements were found in the zeolitic material samples such as, calcium, iron, sodium and potassium [38].

3.2.2. Sorption kinetic

Fig. 6 shows the kinetics sorption behavior of manganese from aqueous solutions, in the experimental conditions the main species present of this element is Mn²⁺. The kinetic curve shows that the sorption rate was slow in comparison to the kinetic adsorption behavior using drinking water. The equilibrium was reached in 48 h for man-ganese removal from aqueous solution and for drinking water all manganese was adsorbed in the first minutes. The data of Fig. 6 were fitted to kinetic models (Lagergren, Elovich, and pseudo-second-order models) by nonlinear regression analysis by using the software Statis-tica 8.0.

3.2.2.1. Lagergren first-order model. Lagergren first-order model [39] is represented by the following equation:

$$q_t = q_e (1 - \exp(-K_L t))$$

where q_t (mg g⁻¹) is the amount of manganese adsorbed at time t ; q_e (mg g⁻¹) is the amount of manganese adsorbed at equilibrium and K_L (h⁻¹) is the Lagergren rate constant.

Table 4 show the kinetic parameters and R² corresponding to manganese sorption on the materials using aqueous solution.

3.2.2.2. Pseudo-second order model. The nonlinear form of the pseudo-second-order model [40] can be represented by the following equation:

$$q_t = \frac{Kq_e^2 t}{(1 + Kq_e t)}$$

where K (g mg⁻¹ h⁻¹) is the constant of pseudo second order; q_t (mg g⁻¹) is the amount of manganese adsorbed at time t and q_e (mg g⁻¹) is the amount of manganese adsorbed at equilibrium. The values of the corresponding parameters are presented in Table 4. The pseudo-second order model is based on the assumption that the rate-

Table 4
Kinetics parameters calculated from experimental data and models for the adsorption of manganese by a sodium modified zeolitic tuff.

| Models | Equation | Parameter | R ² |
|-----------------------|-------------------------------------|---|----------------|
| Lagergren first-order | $q_t = 0.0519 [1 - \exp(-0.0205t)]$ | $q_e = 0.0519 \text{ mg g}^{-1}$ | 0.9713 |
| | Mean squared error 0.001584 | $K_L = 0.0205 \text{ h}^{-1}$ | |
| Pseudo-second order | $q_t = 0.0011 t / (1 + 0.0139 t)$ | $q_e = 0.0806 \text{ mg g}^{-1}$ | 0.9709 |
| | Mean squared error 0.001583 | $k = 0.172 \text{ g mg}^{-1} \text{ h}^{-1}$ | |
| Elovich | $q_t = 0.03 \ln(1 + 0.04 t)$ | $a = 0.0012 \text{ mg g}^{-1} \text{ h}^{-1}$ | 0.9707 |
| | Mean squared error 0.001582 | $b = 33.7093 \text{ mg g}^{-1}$ | |

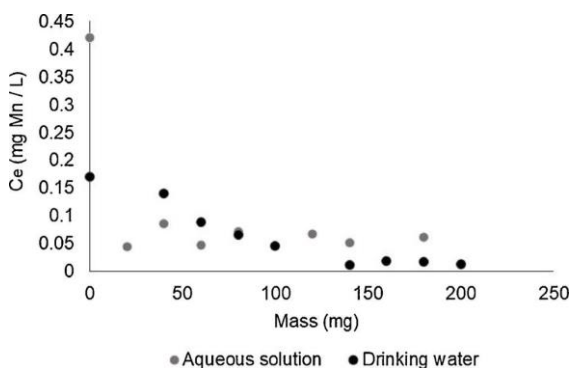


Fig. 7. Effect of the sorbent dosage on the manganese sorption from aqueous solution and drinking water by a sodium modified zeolitic tuff.

limiting step may be the process of chemisorption involving valence forces through sharing or exchange of electrons between sorbent and sorbate.

3.2.2.3. Elovich model. The Elovich rate model equation has been used in the kinetics of chemisorption of gasses on solids. However, some researchers have applied this model to solid–liquid sorption systems [41]. This model is represented by the following equation:

$$q_t = \frac{1}{b} \ln(1 + abt)$$

where q_t (mg g^{-1}) is the amount manganese adsorbed at time t ; a ($\text{mg g}^{-1} \text{ h}^{-1}$) is the sorption constant of the manganese and b (g mg^{-1}) is the desorption constant of the manganese. Table 4 show the corresponding parameters found: the sorption (a), and desorption (b) constants and R^2 obtained by adjusting the experimental data to the Elovich model.

Although the values of R^2 calculated from the fitting of the experimental data and the models are similar (Table 4), the adsorption capacities (q_e) calculated from the pseudo-second order model and the experimental value are different and similar to the value calculated applying the Lagergren first-order model. Therefore this last model describes the kinetic adsorption behavior of manganese by the sodium modified zeolitic tuff, indicating a physical adsorption mechanism.

3.2.3. Sorbent dosage

Fig. 7 shows the effect of the sorbent dosage on the manganese sorption from aqueous solution and drinking water by a sodium modified zeolitic tuff. The experimental data were treated with different models from the literature (Langmuir, Freundlich, Langmuir–Freundlich) but the data could not be adjusted to these models. In the experimental conditions, 20 mg of the zeolitic material are enough to

remove the excess of manganese from the aqueous solutions in order to have a concentration below the maximum acceptable limit for man-ganese sets by national and international regulations. The adsorption efficiency decreased when drinking water was treated containing naturally excess of manganese and 60 mg of zeolitic tuff were necessary to fulfill the regulations (Fig. 7), the composition of drinking water is responsible for this behavior.

It is difficult to compare the results with those from the literature because different experimental conditions have been used and it is important to note that most papers report the removal of manganese from water solutions, in this paper the removal of manganese from drinking water is reported.

4. Conclusions

All parameters determined for drinking water fulfill the official regulations, except for the concentration of manganese in one well, the presence of this element in water is due to the corrosion of the pipes of the distribution systems as shown by the models. Qualitative and quantitative models indicated that water was aggressive or corrosive. The presence of iron, manganese and ammoniacal nitrogen in water indicates that the system presents corrosion due to the aggressiveness of the water; the corrosion indexes confirmed this behavior. The excess of manganese from drinking water can be removed by a zeolitic tuff. The removal efficiency is higher from aqueous solutions than drinking water. The zeolitic tuff is easy available and has excellent properties to remove the excess of manganese from natural water. The removal of manganese ensures that water reaches the consumers with good quality and reduces the maintenance cost of the distribution systems, which deteriorate rapidly when water is aggressive.

Declarations of interest

None.

Acknowledgments

The authors thank to CONACyT for the scholarship to CAB. We acknowledge financial support from project 3403/2017CI, UAEMex.

References

- [1] E.D.A. Lima, S. Albanese, M. Birke, D. Cicchella, L. Giaccio, P. Valera, V. Benedetto, Major and trace elements in tap water from Italy, *J. Geochem. Exp.* 112 (2012) 54–75.
- [2] P. Sarin, V.L. Snoeyink, D.A. Little, W.M. Kriven, Iron corrosion scales: model for scale growth, iron release, and colored water formation, *J. Env. Eng.* 130 (2004) 364–363.
- [3] Z.J. Guo, Z.L. Chen, Analysis of steel structure corrosion of drinking water distribution system in family indoor environment, *J. Mater. Sci. Eng. Tech.* 47 (2016) 665–670.
- [4] S. Rahman, B.C. McDonald, G.A. Gagnon, Impact of disinfectants on copper corrosion under stagnation conditions, *J. Environ. Eng.* 133 (2007) 180–185.
- [5] C.Y. Peng, G.V. Korshin, R. Valentine, A. Hill, M. Friedman, S. Reiber, Characterization of elemental and structural composition of corrosion scales and deposits formed in drinking water distribution systems, *Water Res.* 44 (2010) 4570–4580.
- [6] P. Sarin, V.L. Snoeyink, J. Bebee, W.M. Kriven, J. Clement, Physico-chemical characteristics of corrosion scale in old iron pipes, *J. Wat. Res.* 35 (2001) 2961–2969.
- [7] C. Ong, S. Ibrahim, B.S. Gupta, A survey of tap water quality in Kuala Lumpur, *J. Urb. Wat.* 4 (2007) 29–41.
- [8] M.A. Helfrid, P.A. Owusu, B. Es Awuah, M. Alan, C. MacDonald, A. Schäfer, Chemical drinking water quality in Ghana Water costs and scope for advanced treatment, *Sci. Total Environ.* 408 (2010) 2378–2386.
- [9] S.A. Imran, J.D. Dietz, G. Mutoti, J.S. Taylor, A.A. Randall, Modified Larson ratio incorporating temperature water age, and electroneutrality effects on red water release, *J. Env. Eng.* 131 (2005) 1514–1520.
- [10] B.J. Merkel, B. Friedrich, *Groundwater Geochemistry a Practical Guide to Modeling of Natural and Contaminates Aquatic Systems*, second ed., Springer, Berlin, 2008.
- [11] J.M. Cerrato, L.P. Reyes, C.N. Alvarado, A.M. Dietrich, Effect of PVC and iron materials on Mn (II) deposition in drinking water distribution systems, *J. Wat. Res.* 40 (2006) 2720–2726.

- [12] C.Y. Peng, G.V. Korshin, Speciation of trace inorganic contaminants in corrosion scales and deposits formed in drinking water distribution systems, *J. Wat. Res.* 45 (2011) 5553–5563.
- [13] P. Sarin, V.L. Snoeyink, D.A. Lytle, W.M. Kriven, Iron corrosion scales: model for scale growth iron release and colored water formation, *J. Env. Eng.* 133 (2007) 180–185.
- [14] C. Alvarez-Bastida, V. Martínez-Miranda, G. Vázquez-Mejía, M. Solache-Ríos, G. Fonseca-Montes de Oca, E. Trujillo-Flores, The corrosive nature of manganese in drinking water, *J. Sci. Total. Environ.* 447 (2013) 10–16.
- [15] T.L. Gerke, B.J. Little, J.B. Maynard, Manganese deposition in drinking water distribution systems, *J. Sci. Total Environ.* 15 (2016) 184–193.
- [16] L.I. Sly, M.C. Hodgkinson, A. Vullapa, Deposition of manganese in a drinking water distribution system, *J. Appl Environ Microbiol.* 56 (1990) 628–639.
- [17] B. Michalke, S. Halbacht, V. Nischwitz, Speciation and toxicological relevance of manganese in humans, *J. Env. Monit.* 9 (2007) 650–656.
- [18] P. Roccaro, C. Barone, G. Mancini, F.G.A. Vagliasindi, Removal of manganese from water supplies intends for human consumption: a case study, *Desalination* 210 (2007) 205–214.
- [19] B. Michalke, K. Fernsebner, New insights into manganese toxicity and speciation, *J. Trace Elem. Med. Biol.* 28 (2) (2014) 106–116.
- [20] World Health Organization, *Guidelines for Drinking-Water Quality* vol. 2, (2004) (Geneva).
- [21] NOM-127-SSA1-2000, Norma Oficial Mexicana, Salud ambiental agua para uso y consumo humano Límites permisibles de calidad y tratamientos a que se debe someterse el agua para su potabilización.
- [22] ASTM-A-53/A53M – 12 Standard specifications for pipe, steel, black and hot-dipped, zinc-coated, welded and seamless. American Society for Testing and Materials (ASTM) International Standards Worldwide.
- [23] D.S. Patil, S.M. Chavan, J.U. Kennedy Oubagaranadin, A review of technologies for manganese removal from wastewaters, *J. Environ. Chem. Eng.* 4 (2016) 468–487.
- [24] NOM-230-SSA1-2002, Norma Oficial Mexicana, Salud ambiental. Agua para uso y consumo humano, requisitos sanitarios que se deben cumplir en los sistemas de abastecimiento públicos y privados durante el manejo del agua. Procedimientos sanitarios para el muestreo.
- [25] APHA –AWWA-WPCF, Standard Methods for Examination of Water and Wastewater, 17th edition, American Public Health Association and Water Pollution Control Federation, Washington D.C., U.S.A, 2005.
- [26] R. Pierre, *Corrosion Engineering*, 1st edition, Mc Graw Hill, 2000.
- [27] N. Delion, G. Mauguin, P. Corsin, Importance and impact of post treatment on design and operation of SWRO plants, *Desalination* 165 (2004) 323–334.
- [28] B.T. Nolan, J.D. Stoner, Nutrients in ground water of the United States, *J. Environ. Sci. Technol.* 34 (2000) 1156–1165.
- [29] B.T. Nolan, K.J. Hitt, B.C. Ruddy, Probability of nitrate contamination of recently recharged ground waters in the conterminous United States, *J. Environ. Sci. Technol.* 36 (2002) 38–45.
- [30] P. Lito, J.C.M.A. Silva, Removal of anionic pollutants from waters and wastewaters and materials perspective of their selective sorption, *J. Water Air Soil Pollut.* 12 (2012) 1346–1347.
- [31] S.M. Hosseini, T. Tosco, Integrating NZVI and carbon substrates in a non-pumping reactive Wells array for the remediation of nitrate contaminated aquifer, *J. Contam. Hyd.* 179 (2015) 182–195.
- [32] B. Till, L.G. Weathers, P.J.J. Alvarez, Fe0-supported autotrophic denitrification, *J. Environ. Sci. Technol.* 32 (1998) 634–639.
- [33] L. Li, M. Fan, R.C. Brown, J.V. Leeuwen, W. Wang, Y. Song, P. Zhang, Synthesis: properties and environmental applications of nanoscale iron-based materials: a review, *J. Environ. Sci. Technol.* 36 (2006) 405–431.
- [34] T. Hassan, S. Mohammad, P. Mojtaba, B. Mehdi, Corrosion and scaling potential in drinking water distribution system of Tabariz, Northwestern Iran, *J. Health Prom. Persp.* 1 (2012) 103–111.
- [35] M. Dehgani, F. Tax, H. Tabatabaei, Survey of corrosion and scaling potential in drinking water distribution system of Shiraz, Eleventh National Congress of Environmental Health, Zahedan, Iran, 2007.
- [36] V. Martínez-Miranda, J.J. García-Sánchez, M. Solache-Ríos, Fluoride ions behavior in the presence of corrosion products of iron: effects of other anions, *J. Sep. Sci. Tech.* 46 (2011) 1443–1449.
- [37] J.A. González Fernández, *Teoría y práctica de la lucha contra la corrosión*, Consejo Superior de Investigaciones Científicas, Madrid, 1984.
- [38] M. Solache-Ríos, M.T. Olguín, V. Martínez-Miranda, J. Ramírez-García, N. Zarate-Montoya, Removal behavior of cobalt from aqueous solutions by a sodium-modified zeolitic tuff, *J. Water Air Soil Pollut.* 226 (2015) 420.
- [39] T. Mathialagan, T. Viraraghavan, Adsorption of cadmium from aqueous solutions by vermiculite, *J. Sep. Sci. Technol.* 38 (2003) 57–76.
- [40] Y.S. Ho, J.C.Y. Ng, G. McKay, Removal of lead(II) from effluents by sorption on peat using second-order kinetics, *J. Sep. Sci. Technol.* 36 (2001) 241–261.
- [41] R. Cortés-Martínez, V. Martínez-Miranda, M. Solache-Ríos, I. García-Sosa, Evaluation of natural and surfactant modified zeolites in the removal of cadmium from aqueous solutions, *J. Sep. Sci. Technol.* 39 (2004) 2711–2730.

-----Mensaje original-----

De: em.jwc.0.58f3f1.0f2722e0@editorialmanager.com

[mailto:em.jwc.0.58f3f1.0f2722e0@editorialmanager.com] En nombre de Journal of Water and Climate Change

Enviado el: miércoles, 31 de enero de 2018 04:47 p. m.

Para: Martinez Miranda Veronica <mmirandav@uaemex.mx>

Asunto: A manuscript number has been assigned to Estimation and effect of carbon dioxide capture by drinking water: Tillman's equilibrium diagram

Dear Dr. MARTÍNEZ,

Your submission entitled "Estimation and effect of carbon dioxide capture by drinking water: Tillman's equilibrium diagram" has been assigned the following manuscript number: JWC-D-18-00038.

You will be able to check on the progress of your paper by logging into Editorial Manager as an author.

The URL is:

<https://jwc.editorialmanager.com/>

Your username is: mmirandav@uaemex.mx

Password reset link: <https://jwc.editorialmanager.com/1.asp?i=80086&l=87LVG0L0>

Thank you for submitting your work to this journal. The Editor handling the review of your paper will be in contact when the review is complete.

With Best Wishes,

Journal of Water and Climate Change
IWA Publishing

Estimation and impact of carbon dioxide capture on drinking water: Tillmans equilibrium diagram

C. Alvarez-Bastida^{a,b}; M. Solache-Ríos^c, I. Linares-Hernández^b, G. Vázquez-Mejía^b, G. Fonseca-Montes de Oca^b, R. M. Fuentes-Rivas^d, V. Martínez-Miranda^{b*}, J. Esquivel-Martínez^e

^aFacultad de Química, Universidad Autónoma del Estado de México, Paseo Colón y Tollocan s/n, C.P. 50000, Toluca, Estado de México, México
mmirandav@uaemex.mx

^bCentro Interamericano de Recursos del Agua, Facultad de Ingeniería, Universidad Autónoma del Estado de México, Carretera Toluca-Ixtlahuaca, Km. 14.5, C.P. 50200, Toluca, Estado de México, México

^cDepartamento de Química, Instituto Nacional de Investigaciones Nucleares, Carretera México-Toluca s/n, La Marquesa, Ocoyoacac, Estado de México C.P. 52750, México.

^dFacultad de Geografía, Universidad Autónoma del Estado de México, Cerro Coatepec s/n Ciudad Universitaria, Toluca, Estado de México C.P. 50110, México

^eUnidad Académica de Ciencias de la Tierra, Universidad Autónoma de Guerrero, Ex Hacienda San Juan Bautista S/N, Taxco el Viejo, Guerrero C.P. 40323, México

Keywords: CO₂ capture; System carbonate; Drinking Water, Tillmans equilibrium graphic; Mojmir Mach

Abstract

The increase of CO₂ in the atmosphere may produce some effects on drinking water because water tends to naturally capture CO₂ species. The principal propose was the study of the capture of CO₂ and its transformation to bicarbonate ions using a Tillmans equilibrium diagram obtained from the modified Mojmir Mach model. Three wells located in different zones were selected, but with similar characteristics (capture of carbon dioxide), the samples were carried out in the different seasons of the year, from which the laboratory analyzes were obtained, and with the results the model was run for calculating the amount of carbon dioxide in drinking water, used for human use and consumption. It was found that increasing the concentration of free CO₂, the pH decreases, and this process makes the water acid and susceptible to dissolve some elements (Ca, Na, K, Si) and other species (HCO₃⁻). The captured of carbon dioxide has important effects on the anions and cations composition of drinking water and on the variation of pH in more than one unit, which may affect the health of consumers. The method

presented in this study is innovative, friendly and useful to determine the effects of capture of CO₂ by water.

Introduction

Global or regional climate changes are significant and their origin may be natural or anthropogenic, for example the emissions of CO₂. Increasing studies are underway on the effects of climate change, mainly in air, but in water little studies have been reported [1]. In recent years, the CO₂ concentrations in water that may come from the atmosphere, the soil and the gas contained in the pores of the rocks have increased significantly. This increment could be considered an important impact on climate change.

High concentrations of CO₂ cause the decrease of pH of water, it was found that drinking water tends to naturally capture of CO₂, which raises the concentrations of some ions such as Ca²⁺, Mg²⁺, Si⁴⁺, K⁺, as well as alkalinity, the dissolution of carbonate minerals. Elevated levels of CO₂ might dissolve some non-potable elements and compounds of host rocks into groundwater resources [2]. The change of groundwater hydrochemical conditions, such as increase of total dissolved solids, decrease of pH, have altered redox potential, and the desorption process of CO₂ from the soil are the consequence of elevated CO₂ concentrations [3,4,5,6,7,8].

Most water used for human consumption is of good quality, however, in the last decades it has been demonstrated that it is not immune to pollution [9], and to the effects of climate change, due to the increase of CO₂ in water. Current regulations do not yet consider the presence of CO₂ in drinking water and the alteration of its quality by the increase of CO₂. The estimation of free, equilibrium, and total CO₂ in water was done by Tillmans equilibrium diagrams by using the modified Mojmir Mach model, it is possible to determine qualitatively and quantitatively the behavior of free, equilibrium and total CO₂ at water temperature, this model is easy, and quick to use, can be a very useful tool for quantifying carbon dioxide in water for human consumption [10].

The objective of this work was to determine the capture of free CO_2 , its transformation to HCO_3^- by using Tillmans equilibrium diagram obtained from the modified Mojmir Mach model, in water from wells sown to urban areas or to a point source of carbon dioxide such as crematoria. This model allowed the understanding of the natural process and the effect of drinking water with respect to the calcium content and favors the modification of the concentrations of Na^+ , Ca^{2+} , K^+ and Si^{4+} , which may produce adverse effects on health, this is the most important contribution of this work because it is a simple model and useful to determine these chemical species in water, furthermore there are a very few studies on this subject.

1. Methodology

The aquifer of Toluca City (Figure 1) is considered one of the most overexploited in Mexico because of the high rate of groundwater extraction for urban and industrial water supply to Mexico City and Toluca City [11].

1.1 Sampling and physicochemical characterization

A sampling program was developed for two years, ten sampling of water (sampling 1 (April 2015), sampling 2 (June 2015), sampling 3 (October 2015), sampling 4 (November 2015), sampling 5 (January 2016), sampling 6 (March 2016), sampling 7 (April 2016), sampling 8 (June 2016), sampling 9 (August 2016) sampling 10 (October 2016) were taken during the different seasons of the year from three wells W1, W2 and W3 (figure 1), which supply a part of the population of Toluca City.

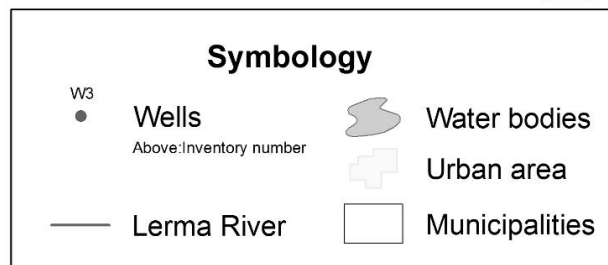
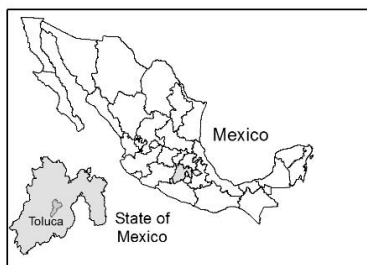
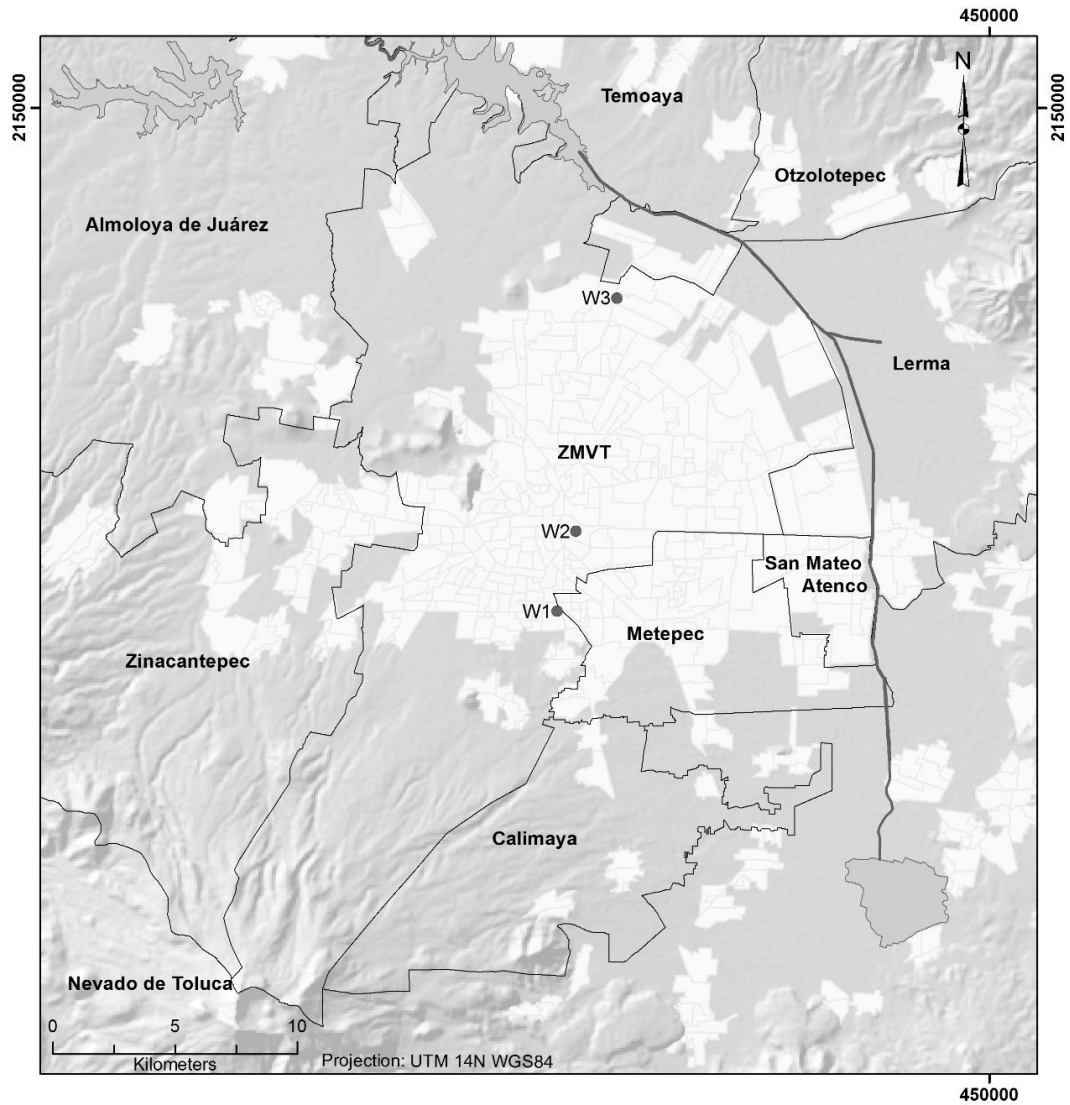


Figure 1. Toluca Valley aquifer.

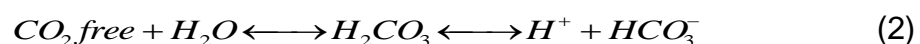
Water was collected in polyethylene containers to physicochemical characterization: Physicochemical parameters in situ were measured: pH, ambient and water temperature, electrical conductivity and total dissolved solids by using a Hanna potentiometer model H199130. Laboratory analyzes were performed to characterize water according to Standard Methods. Transient parameters were determined in situ and in the laboratory based on standardized and international techniques [12,13]. Elements (Na, K, Ca, Mg, and Si) were determined by using an Agilent equipment of atomic absorption spectroscopy model 280FS AA.

1.2 Calculation of free, equilibrium and total carbon dioxide in drinking water, Tillman's equilibrium graphic

The free and total carbon dioxide of the water was calculated using Tillman's equilibrium diagram obtained from Mojmir Mach Modified model, which includes the chemical equilibrium constants involved as a function of water temperature [14]. The application of this model was done by using the software AgrInc_Agua 2.6 [10]. This model is based on Tillman's equilibrium diagram (figure 2), (carbonic acid molar concentration $[H_2CO_3]$ vs. bicarbonate molar concentration ($1/2 [HCO_3^-]$)). The molar concentrations of $[H_2CO_3]$ and $1/2[HCO_3^-]$ are obtained from the acidity and alkalinity and other ions (Na^+ , K^+ , Mg^{2+} , Si^{4+} , Cl^- , SO_4^{2-} , NO_2^- and NO_3^-) present in drinking water. Under the equilibrium curve, CO_2 is present as carbonate in the water and pH is higher than 8.3. Above the curve, the CO_2 is present as carbonic acid and bicarbonate and pH is between 4.4 and 8.2. Total carbon dioxide can be obtained as follows (reaction 1):

$$[CO_2]_{total} = [HCO_3^-] + [H_2CO_3] \quad (1)$$

Tillmans equilibrium diagram allows the calculation of the amount of total carbon dioxide from the carbonate system, which considers CO_2 dissolved in water and carbonic acid is formed, the carbonic acid corresponds to the free CO_2 which is dissociated in hydrogen ions and bicarbonate ions (reaction 2):



Where, the first dissociation constant of CO_2 is shown in the reaction 3:

$$K_1' = \frac{[H^+][HCO_3^-]}{[H_2CO_3]} \quad (3)$$

and the second CO₂ dissociation constant is expressed as follows:



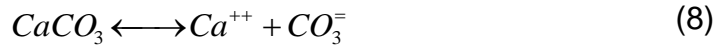
$$K_2' = \frac{[H^+][CO_3^{=}]}{[HCO_3^-]} \quad (5)$$

The dissociation reaction and equilibrium constant of water are:



$$K_w' = [OH^-][H^+] \quad (7)$$

The solubility of CaCO₃ and its constant are shown in the reactions 8 and 9:



$$K_{ps}' = [Ca^{++}][CO_3^{=}] \quad (9)$$

The carbonate system was calculated from the Tilmans equilibrium, which considers the contribution of the so-called "foreign" ions, which are all cations [cat] and anions [an] present in water different of calcium, bicarbonates, and protons:

$$\begin{aligned} \mu = & 2[Ca^{++}] + 2[Cat^{++}] + \frac{1}{2}[Cat^+] + \frac{1}{2}[H^+] + 2[CO_3^{=}] \\ & + 2[An^=] + \frac{1}{2}[An^-] + \frac{1}{2}[HCO_3^-] + \frac{1}{2}[OH^-] \end{aligned} \quad (10)$$

If equation 10 is multiplied by 2:

$$\begin{aligned} 2\mu = & 4[Ca^{++}] + 4[Cat^{++}] + [Cat^+] + [H^+] + 4[CO_3^{=}] + 4[An^=] + [An^-] \\ & + [HCO_3^-] + [OH^-] \end{aligned} \quad (11)$$

Equation 11 expressed in molar concentrations:

$$\begin{aligned} 2[Ca^{++}] + 2[Cat^{++}] + [Cat^+] + [H^+] - 2[CO_3^{=}] - 2[An^=] - [An^-] \\ - [HCO_3^-] - [OH^-] = 0 \end{aligned} \quad (12)$$

Where Cat⁺⁺ are the divalent cations, Cat⁺ are the monovalent cations, An⁼ are the divalent anions, and An⁻ are the monovalent anions.

From equation 11 and 12 it is obtained:

$$2\mu = 6[Ca^{++}] + 6[Cat^{++}] + 2[Cat^+] + 2[H^+] + 2[CO_3^{=}] + 2[An^=] \quad (13)$$

If equation 13 is divided between 2

$$\mu = 3[Ca^{++}] + 3[Cat^{++}] + [Cat^+] + [H^+] + [CO_3^-] + [An^-] \quad (14)$$

Mach considers that the waters generally have a pH > 4.5, this allows to neglect $[H^+]$.

$$\mu = 3[Ca^{++}] + 3[Cat^{++}] + [Cat^+] + [CO_3^-] + [An^-] \quad (15)$$

If the other ions (Cat and An) are called A then:

$$\mu = 3[Ca^{++}] + [CO_3^-] + A \quad (16)$$

If A and D are:

$$A = 3[Cat^{++}] + [Cat^+] + [An^-] \quad (17)$$

$$D = 4[An^-] - \frac{1}{2}[Cat^+] + \frac{3}{2}[An^-] \quad (18)$$

When the pH of the water is < 8.3

$$[HCO_3^-] = \frac{2}{3}(\mu - D) \quad (19)$$

$$[H_2CO_3] = \frac{4k(\mu - A)(\mu - D)^2}{pK_{ps}^1} \quad (20)$$

$$k = \frac{K_2^1}{27K_1^1K_{ps}^1} \quad (21)$$

The total CO_2 is the sum of bicarbonate ions and carbonic acid as shown in the equation 23

$$[CO_2]_T = [HCO_3^-] + [H_2CO_3] \quad (22)$$

The following equations allow the calculation of the equilibrium constants of the dissociation of water (equation 7), carbonic acid (equation 3 and 5), and solubility of calcium carbonate (equation 9) at different temperatures [14].

$$pK_1 = 356.3094 + 0.06091964T - \frac{21,834.37}{T} - 126.8339 \log T + \frac{1,684,915}{T^2} \quad (23)$$

$$pK_2 = 107.8871 + 0.03252849T - \frac{5151.79}{T} - 38.92561 \log T + \frac{563,713.9}{T^2} \quad (24)$$

$$pK_w = \frac{4471}{T} + 0.01706T - 6.087 \quad (25)$$

$$pK_{ps} = 171.9065 + 0.077993T - \frac{2839.319}{T} - 71.595 \log T \quad (26)$$

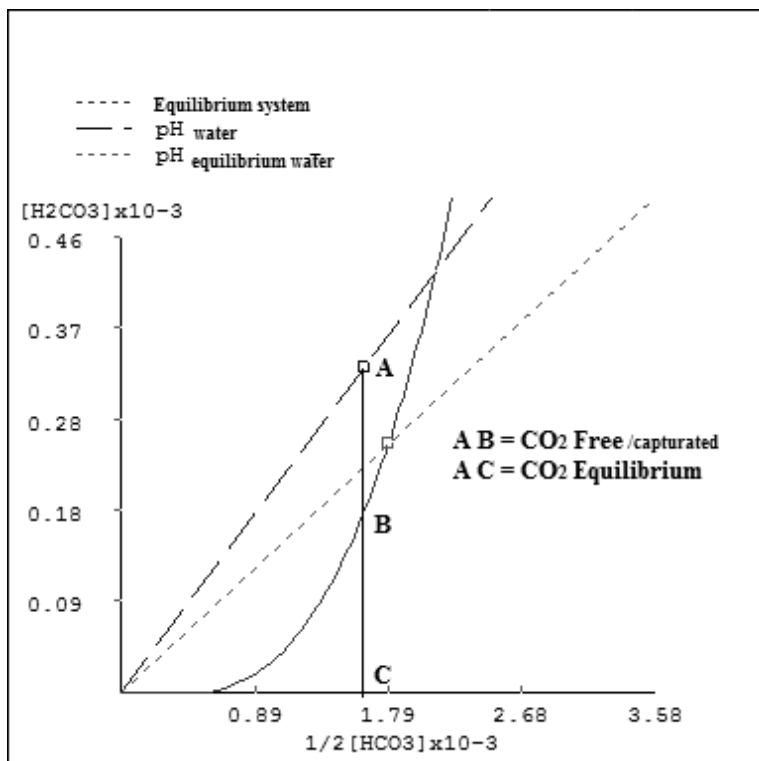


Figure 2. Tillman's equilibrium diagram

2. Results and discussion

Carbon dioxide (CO₂) is a greenhouse gas that is found naturally in the atmosphere. Human activities are increasing the atmospheric concentration of CO₂ and thus contribute to the global warming of the planet. CO₂ emissions occur when fuel is burned and also through industrial processes. Water has the capacity of containing different amounts of CO₂, which is mainly reflected in acidity [15], as shown in Figure 3, the samples of drinking water showed a significant variation of acidity, this behavior could be due to the variation of CO₂ concentration, which may come from the atmosphere, the aerobic bacterial oxidation of the organic matter contained in the soil, which may migrate to the water, if it cannot escape freely to the atmosphere; as well as the one that comes from the gas contained in the closed pores of the rocks, which dissolves slowly by diffusion in the water.

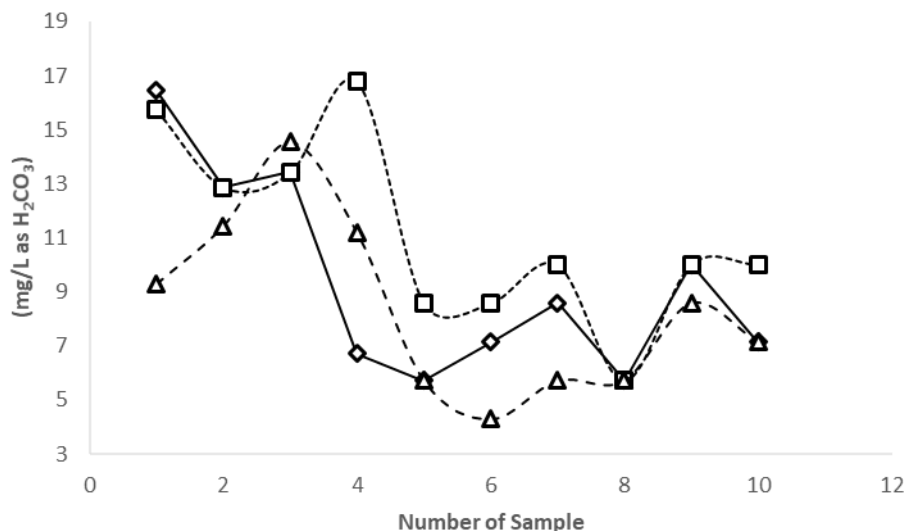


Fig. 3 Acidity of samples (as mg/L H₂CO₃) W1 (◇) W2 (□) W3 (Δ).

Temperature is an important factor that influences the dissolution of the CO₂ and its transformation to carbonic acid, there is a tendency to increase the acidity of the water (figure 3) due to CO₂ gas dissolution and, in general, the acidity decreases as the temperature increases as observed in figures 3 and 4 in general, the water from W3 presented the highest temperature and the lowest acidity. The water W3 presented higher temperature (22.6 °C) than the other two wells and lower acidity (4.29 mg/L H₂CO₃), this is a common way to diminish the concentration of CO₂ in the water. In the present study, the CO₂ gas dissolution has been observed at different temperatures of water, these observations support the hypothesis that exist other effects that increase the acidity (16.78 mg/L H₂CO₃) of water and favor the dissolution of CO₂.

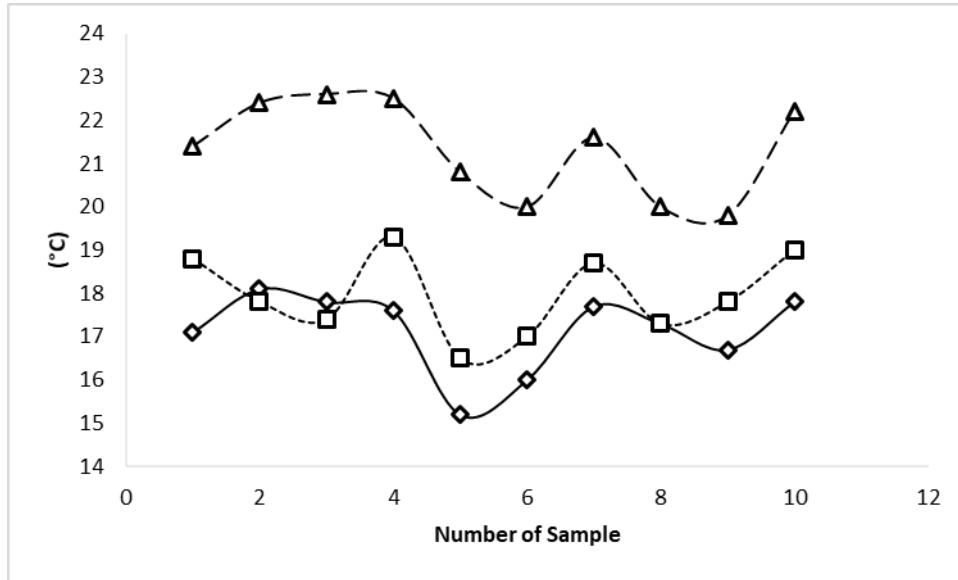
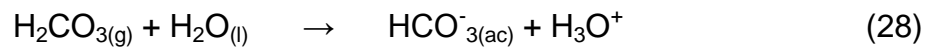
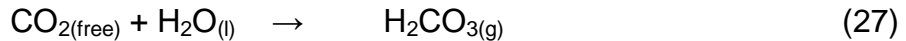


Fig. 4 Temperature of samples (°C) W1 (◇) W2 (□) W3 (Δ)

The CO₂ content in water is related to the alkalinity and free CO₂, which tends to decrease by the formation of H₂CO₃ (equation 27) and the alkalinity increases by its dissociating (equation 28). This dissociation process of H₂CO₃ increases the pH value, this behavior was determined in the present study (figure 5).



Highest concentrations of free CO₂ were found in the samples taken in 2015 (samples 1-4) (6.35 mg/L), which favored the decrease of the pH (6.36), this behavior agrees with studies on the effect of CO₂ in the subsoil. This species dissolves in water and tends to diminish the pH value; this makes the water acid and susceptible to dissolve other species [3]. The free and equilibrium CO₂ values were calculated according to the modified Mojmir Mach method.

Figure 5 shows the difference of free and capture CO₂ content. All samples 6-10 show a deficiency of CO₂ due to its transformation to bicarbonate (-25.59 a -65.28 mg/L), increasing the concentration of this species in the water.

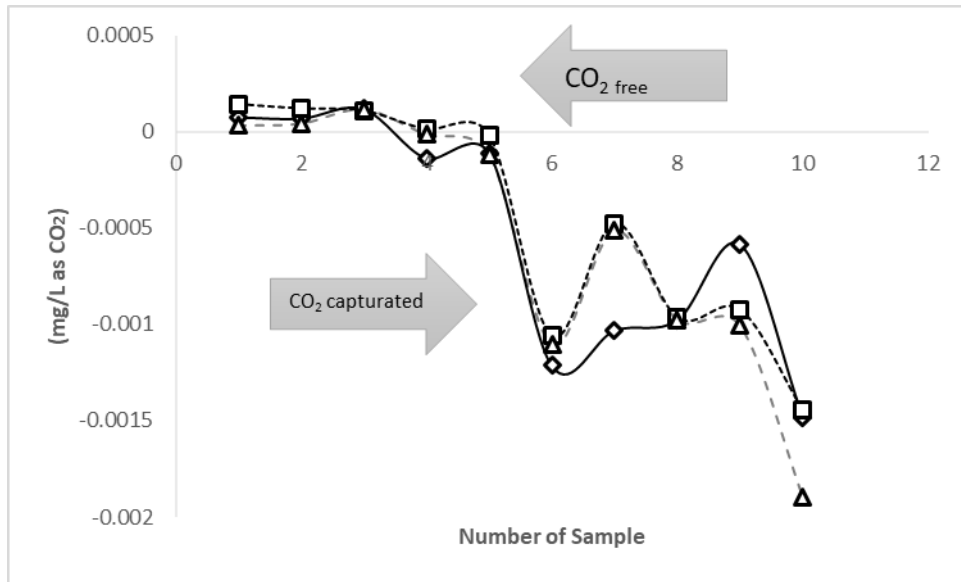


Fig. 5 Free and capture CO₂ content W1 (◇) W2 (□) W3 (Δ)

Table 1 shows the amounts of free CO₂ that is captured by the drinking water per year, according to the flow and concentrations of total CO₂ (equation 23), the water with the highest concentration of CO₂ is from W2 with 189.89 tons of this gas per year.

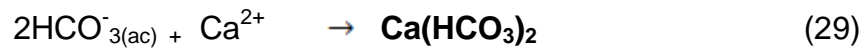
Table 1 Concentration of natural CO₂ in drinking water per year.

| CO ₂ (Ton/year) | W1 | W2 | W3 |
|-------------------------------|--------|--------|-------|
| Maximum | 152.55 | 189.89 | 93.64 |
| Minimum | 87.57 | 41.76 | 16.98 |
| Average | 124.66 | 148.17 | 74.72 |
| Flow (L/s) | 25 | 35 | 17 |
| Depth (m) | 189 | 250 | 85 |

In this work, different compositions of anions and cations in water were observed due to the captured of carbon dioxide. In 2017 El-Naas proposed the modified Solvay method to desalinate water, in this process carbon dioxide is added to reduce emissions and reduce salt concentrations in the water [16]. The natural

capture of the carbon dioxide takes place according to reactions 29, 3 and 31, it is similar to modified Solvay process, however, exist some differences in the composition of anions and cations in water, other reactions takes place involving the minerals and subsequently precipitation of carbonate and dissolution of silicate ions because of the increase of Si about 16 mg/L (reaction 32 and 34). Precipitation of Ca or Mg, decreases the carbonate ions concentration to about 14 mg/L and 10 mg/L, respectability (reaction 33) [8].

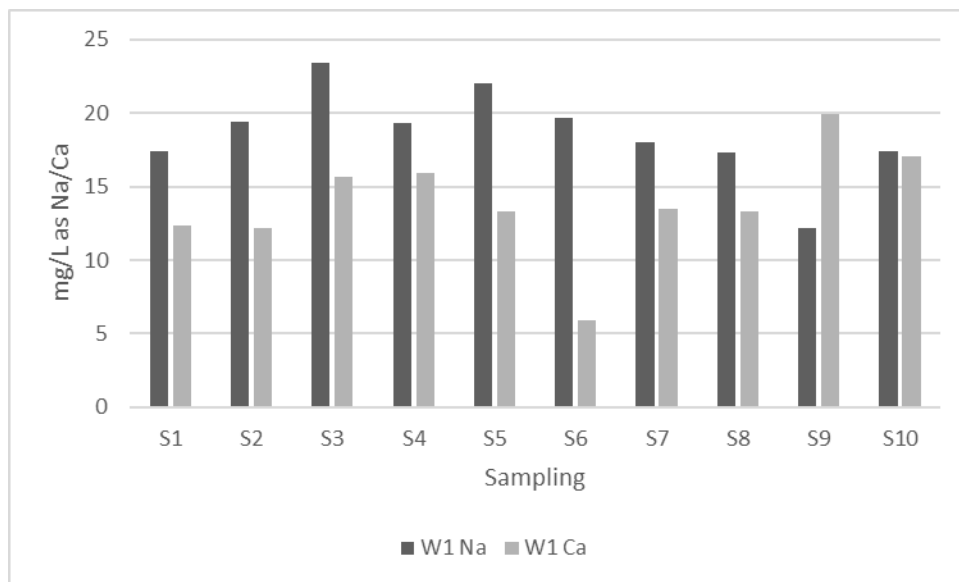
The CO₂ captured in the water is transformed to bicarbonates, which reacts with the calcium, forming calcium bicarbonate (reaction 29). The presence of sodium in water favors the formation of CaCl₂ and NaHCO₃ (reaction 29). The CO₂ dissolves minerals like CaMg(CO₃)₂ and CaSiO₃ (reactions 31 and 32). The bicarbonate ions react with calcium and free CO₂ increases (reaction 33) (desorption of CO₂). In the reaction 34, the free CO₂ reacts with CaSiO₃, producing calcium carbonate and silica.



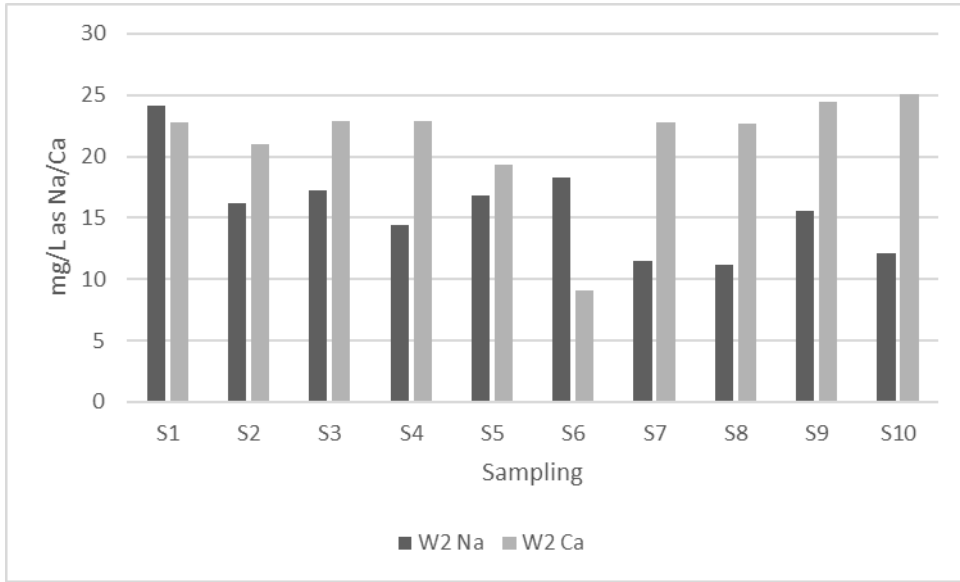
Concentrations of Ca and Na were analyzed and it was observed that in the process of natural capture of CO₂, the main variations were observed were in Ca and Na concentrations. According to figure 6 the results show that as the concentrations of calcium increases to 19.95 mg/L, the concentrations of sodium decreases (11.18 mg/L) due to the ion exchange proposed (equation 30). The water of W2 contains the highest concentration of Ca (9.05 at 19.95 mg/L) and always maintains the lowest concentration of Na (11.18 at 21.99 mg/L) (Figure 6b), and on the other side, when the concentration of Ca is lower (5.89 mg/L and 6.53 mg/L, respectability), the concentration of Na is the highest for wells 1 and 3

(23.42mg/L and 24.12 mg/L, respectability) (Figure 6a and 6c). This figure shows that there is a natural change of the soluble ions in water according to the modified Solvey process, which is also carried out with Mg, because it is chemically similar to Ca, [3] equation 32.

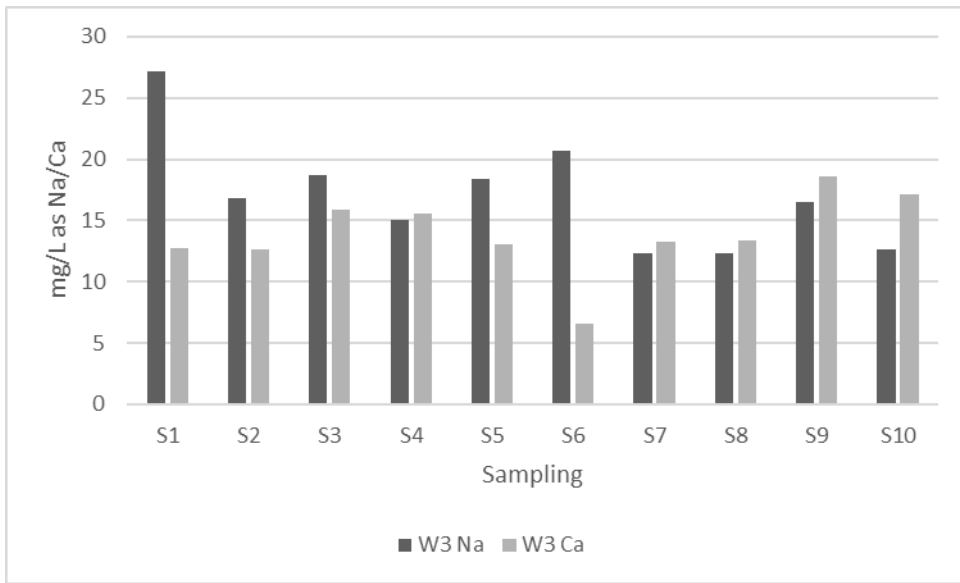
With respect to silicon the results show that high concentrations of CO₂ cause the decrease of pH of drinking water, which raises the concentrations of Si (reaction 33) and K, [8] indicating that the dissolution of silicate is a key issue for the conversion of CO₂ into solid minerals (reaction 34), without dissolution of Na [3,8], as shown in Figure 7.[3] reported that high levels of CO₂ favor the dissolution of Ca, Mg, K and Si in sediments but do not favor the dissolution of Na. Mean community urinary levels of lithium, magnesium, strontium, and silicon showed a direct correlation to the levels of exposure via the drinking water [3].



(a)



(b)



(c)

Fig. 6 Relation of sodium and calcium a) W1 b) W2 c) W3

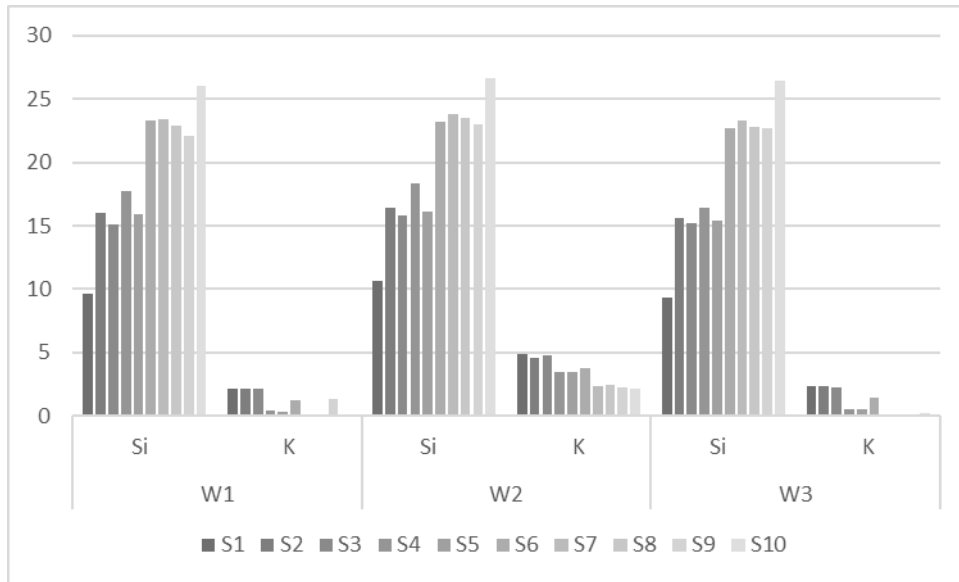


Fig. 7. Relation of silicon and potassium

These changes do not represent a risk to human health, according to established regulations for drinking water and human consumption by WHO, 2004; EPA, 2009; NOM-127-SSA1-2000, however it has been argued that water with acidity erodes teeth and bones, filtering calcium and increasing heartburn, can intensify mild hypo, aggravate irritable bowel syndrome, furthermore, distention of the stomach which may reduce the effectiveness of stomach acid to digest those foods that require higher acidity.

3. Conclusions

This study shows a rapid and effective form to calculate CO_2 in drinking water, using the simplified Model of Modified Mojmir Mach. Some important aspects were found like, the capacity of water to contain different amounts of CO_2 . Free CO_2 provides acidity to the water and this is responsible for dissolving cationic and anionic species in drinking water, these are bicarbonate, silicon and potassium and reducing the concentration of calcium. Free CO_2 in drinking water was calculated from Tilman's equilibrium diagram, it is a simple and innovative process. The capture of carbon dioxide determined was 189 tons per year, which has important effects on the composition of drinking water, as well as variations on pH value of more than one unit (1.1), acidity, decrease calcium, increase silicon, which may

affect the health of consumers. This method is innovative and an excellent to use and easy to interpret the capture of carbon dioxide in water.

Acknowledgments

The authors thank: CONACYT for the research grant awarded; UAEMex for the complementary supports granted and project 4303/2017/CI; Facultad de Química of the UAEMex; Laboratorio de Calidad del Agua CIRA, as well as to Organismo de Agua y Saneamiento de Toluca.

References

- [1] Helmi, S., Matthias, K.. CO₂ emissions from German drinking water reservoirs. *Science of the Total Environment*. 2017; 581–582: 10–18.
- [2] Lemieux, J.M. Review: the potential impact of underground geological storage of carbon dioxide in deep saline aquifers on shallow groundwater resources. *Hydrogeolo. Journal*. 2011; 19: 757-778.
- [3] Yang, Q., Matter, J., Takahashi, T., Stute, M., O’Mullan, G., Clauson, K., Umemoto K., Goldberg D. Groundwater geochemistry in bench experiments simulating CO₂ leakage from geological storage in the Newark Basin. *International Journal of Greenhouse Gas Control*. 2015; 42: 98-108.
- [4] Cahill A.L., Maxwell R.M., Navarrete-Sitchler A.K. Human Health risk assessment of CO₂ leakage into overlying aquifers using a stochastic geochemical reactive transport approach. *Environ. Sci.Technol*. 2013; 47:5954-5962.
- [5] Rillard, J., Gombert, P., Toulhoat, P., Zuddas, P. Geochemical assessment of CO₂ perturbation in a shallow aquifer evaluated by a push–pull field experiment. *International Journal of Greenhouse Gas Control*.2014; 21: 23-32.
- [6] Yang, Q., Matter, J., Stute, M., Takahashi, T., O’Mullan, G., Umemoto, K., Clauson, K., Dueker, M.E., Zakharova, N., Goddard, J., Goldberg, D. Groundwater hydrogeochemistry in injection experiments simulating CO₂ leakage from geological storage reservoir. *Int. J. Greenh. Gas Control* 2013; 26: 193-203.
- [7] Peter, A., Lamert, H., Beyer, M. K., Hornbruch, Götz, Heinrich, B., Schulz, A., Geistlinger, H., Schreiber, B., Dietrich, P., Werban, Ulrike, Vogt, C., Richnow, H.

H., Grossmann, J. and Dahmke, Andreas. Investigation of the geochemical impact of CO₂ on shallow groundwater: design and implementation of a CO₂ injection test in Northeast Germany. *Environmental Earth Sciences*, 2013; 69 (6): 2123.

[8] Guyot, F., Daval, D., Dupraz, S., Martinez, I., Ménez, B., Sissmann, O. CO₂ geological storage: The environmental mineralogy perspective. *Comptes Rendus Geoscience*, 2011; 343: 246-259.

[9] Unión Europea. Protección de las aguas subterráneas en Europa. La nueva directiva sobre las aguas subterráneas- consolidación del marco normativo de la UE. 2008.

[10] Alvarez-Bastida C., Martínez-Miranda V., Vázquez Mejía G., Solache-Ríos M., Fonseca-Montes de Oca G., Trujillo-Flores E. The corrosive nature of manganese in drinking water. *Science of the Total Environment* 2013; 447:10–16.

[11] Dávila-Hernández N., Madrigal D., Exposito J.L., Xanat A. Multi-Temporal Analysis of Land Subsidence in Toluca Valley (Mexico) through a Combination of Persistent Scatterer Interferometry (PSI) and Historical Piezometric Data. *Advances in Remote Sensing* 2014; 3: 49-60.

[12] APHA–AWWA-WPCF. Standard methods for examination of water and wastewater. 17th edition. Washington D. C., U.S.A. American Public Health Association and Water Pollution Control Federation 2005.

[13] United States Environmental Protection Agency, USEPA. National Primary Drinking Water Regulations. Washington DC, Standards & Risk Management 2009.

[14] Masschelein, W.J. United processes in drinking water treatment” Ed. Marcel Dekker, Inc. New York 1992.

[15] Artioli, Y., Jeremy C., Momme-Butenschon, B., Holt, J., Sarah I. Wakelin, Helmut T., Borges, J. Allen, I. The carbonate system in the North Sea: Sensitivity and model validation. *Journal of Marine Systems*, 2012; 102-104: 1-13.

[16] El-Naas, M., Ameera F. Mohammad, Mabruk I. Suleiman, Musharfy, M., Al-Marzouqi, A. A new process for the capture of CO₂ and reduction of water salinity. *Desalination* 2017; 411: 69-75. <https://doi.org/10.1016/j.desal.2017.02.005>

[17] World Health Organization. Guidelines for drinking-water quality Geneva, vol. 2. 2004.

[18] United States Environmental Protection Agency, USEPA. National Primary Drinking Water Regulations. Washington DC, Standards & Risk Management 2009.

[19] Norma Oficial Mexicana NOM-127-SSA1-2000. Salud ambiental agua para uso y consumo humano Límites permisibles de calidad y tratamientos a que se debe someterse el agua para su potabilización; 2000.

Corrosiveness of natural water and remediation

C. Alvarez-Bastida^a, V. Martínez-Miranda^b, M.Solache-Ríos^{c*}, R.M.G. Fonseca Montes de Oca^b, I. Linares Hernández^b

^aFacultad de Química, Universidad Autónoma del Estado de México, Paseo Colón y Tollocan s/n, C.P. 50000, Toluca, Estado de México, Mexico

^bCentro Interamericano de Recursos del Agua, Facultad de Ingeniería, Universidad Autónoma del Estado de México, Carretera Toluca-Ixtlahuaca, Km. 14.5, C.P. 50200, Toluca, Estado de México, Mexico

^cDepartamento de Química, Instituto Nacional de Investigaciones Nucleares, Carretera México-Toluca s/n, La Marquesa, Ocoyoacac, Edo. de México C.P. 52750, Mexico.

*Corresponding author. Tel.: +52 5553297200x2271; fax:+525553297301

E-mail: marcos.solache@inin.gob.mx

Abstract

Drinking water can be polluted by chemical, biological and radiological agents. Water of five groundwater wells was analyzed for a year. A special software was used to calculate the corrosion indexes of water from experimental data and Langelier Index (I_L), Ryznar Index (I_R), Larson Index (I_{LR}) or Mojmir Mach Index (I_M). The presence of nitrate ions and chemical species such as carbon dioxide make this water corrosive and it may cause

corrosion problems to the infrastructure of the distribution systems. A treatment of drinking water with bicarbonate, carbonate or oxide of calcium or calhydra in very small concentration could be applied to control its corrosiveness.

Keywords: Corrosion control; Drinking water; Natural nitrate

1. Introduction

The groundwater systems supply about 25 % of drinking water in the world. Even though most drinking water is of good quality and it does not need any treatment, in recent years it has been shown that drinking water can be polluted by chemical, biological and radiological agents [1-3]. Research on groundwater quality measurements is increasing over the time because of pollution, which can affect its availability for many uses [4-5]. The quality of drinking water depends largely on the presence of natural and/or anthropogenic pollution sources.

Several studies on the quality of drinking water have been reported in Mexico like water balance and water quality assessment in many Valleys like Mezquital aquifer, Valley of San Luis Potosi, Jordan Kuala Lumpur Toluca Valley and others [5-9]. These studies showed the vulnerability of groundwater to be polluted.

Several studies consider the importance of “free CO₂”, which is the carbonic acid and dissolved carbon dioxide; it increases the solubility of ferrous ions and thus iron concentration and corrosion rates increase [10-12]. On the other hand, natural nitrate and nitrite species concentrations in groundwater under aerobic conditions are a few milligrams per liter and depend strongly on soil and on the geological characteristics [13].

The corrosive nature of water can be evaluated by means of Langelier, Ryznar, Mojmir and the rectified Larson indexes.

In this paper, water was monitored for a year, the corrosive nature of drinking water was determined by using different models and the chemical species responsible for this behavior were determined.

2. Materials and methods

2.1 Site description

Toluca City is located in the center of Mexico's state next to Mexico City, Toluca aquifer is in the middle of many cities, this valley is part of the upper basin of Lerma river, and it is 2738 km² and belongs to the Lerma-Chapala hydrologic region. The samples were taken from 5 wells, their location and characteristics are showed in tables 1 and 2.

2.2 Sampling

Eight samples of drinking water were taken in two periods, the first one during the raining season and the second during the dry season from 5 wells. The samples were taken directly from the wells PZ1, PZ2, PZ3, PZ4 and PZ5, following the Mexican regulations [14] the areas were cleaned with the purpose of removing any interference before each sampling, the flow was left for 5 minutes and the samples were taken.

2.3 Analysis of the samples

The water quality analyses included all major anions, cations, pH, temperature, electric conductivity, dissolved solids, dissolved oxygen and saturation percent were measured immediately after collection. Acidity (by H₂CO₃), alkalinity (by HCO₃⁻ and/or CO₃²⁻),

hardness and chloride ions were determined by volumetric titrations. Nitrates, nitrites, sulfates and phosphates were determined by Uv-Vis spectroscopy. Ca, Mg, Na, K, and Si by atomic absorption spectrometry, the samples were storage at 4°C until they were analyzed, all processes were done according to standard methods [15].

2.4 Corrosion indexes

Qualitative and quantitative models were used to determine the corrosive properties of water, these models have been described elsewhere [11].

Software support

The Ryznar stability index, Langelier saturation index as well as the modified quantitative method of Mojmír Mach and rectified Larson index were implemented in a computer tool called AgrInc_Agua 2.6. The coding was done under Windows® environment in the language of programming® Borland Delphi® 2005. The graphical user interface has been designed considering some aspects that facilitate its use.

2.5 Corrosion control

The concentrations required of calcium hydroxide or carbonate or commercial calhydra per cubic meter to obtain water in chemical equilibrium were calculated from the initial and equilibrium concentrations of carbonic acid and bicarbonate.

3. Results and Discussion

3.1 Physicochemical characteristics of drinking water

According to the analyses of these types of samples, the water fulfills the parameters established for drinking water by the Environmental Protection Agency of the United States

of America [16], and the Mexican official standards [14]. The overall groundwater electric conductivity and pH values of the study area are ranging from 212-406 $\mu\text{s}/\text{cm}$ and 6.7-7.6 respectively, the drinking water of well PZ2 presents the pH lowest and the highest electric conductivity. Total dissolved solids in the study area are in the range of 106-210 mg/L. The Na^+ and K^+ concentrations vary between 2.96-45.5 mg/L and 0.56-28.36 mg/L respectively. During the water/rock interaction and rock weathering, Mg^{2+} , Ca^{2+} , HCO_3^- , SO_4^{2-} , and Cl^- can be dissolved in the water. The data indicate that the wells have bicarbonate-sodium water characteristics. The concentrations of Mg^{2+} and Ca^{2+} ions found in the water samples are ranged from 0 to 18.73 and 3.56 to 28.49 mg/L, respectively. The concentrations of Cl^- and SO_4^{2-} were from < 0.01 to 24.80 and 2.05 to 36.8 mg/l, respectively. For N-NO_3^- and N-NO_2^- the ranges of concentrations are from 0 to 38.10 and <0.001 to 8.66. The levels of NO_3^- ion is from 0-18.17, wells 2 and 4 present the highest values of these chemical species.

High nitrate contents in some of these wells represent a hazard to people who depend on this drinking water for daily uses, Nolan et al. [17] established that concentrations above 2.5 mg/L can affect children and old people health [17-19]. Nitrate in drinking water can cause abdominal pains, diarrhea, vomiting, hypertension, increase infant mortality, central nervous system, birth defects, spontaneous abortions, respiratory tract infections, and changes to the immune system. Besides, the toxicity of nitrate ions is further related with their reduction in stomach and in saliva [20].

A weak correlation was found between the depths of wells and the alkalinity, acidity and nitrate concentrations. In general these parameters increase as the depth increases, dissolution of the chemical species may responsible of this behavior.

Water has the ability to contain different amounts of free CO₂, which determines the behavior of calcium carbonate in the water. Excess CO₂ reacts with calcium carbonate (CaCO₃), increasing the concentration of bicarbonate to maintain equilibrium, the principal system that regulates pH in natural waters is the carbon-dioxide-bicarbonate equilibrium phenomenon [8].

3.2 Corrosion indices

One of the major problems in water distribution systems is corrosion which is the physicochemical interaction between a metal and its environment; corrosion changes the properties of metals and tends to increase heavy metals concentration in solution [21]. In general, water resources have different characteristics and therefore their tendency to corrode water pipes is different [21-22]. Four indexes including, Langelier Index (I_L), Ryznar Index (I_R), Larson Index (I_{Lr}) and Mojmir Mach Index (I_M) were applied to identify the corrosive nature of drinking water in these wells.

The Langelier Saturation Index (I_L) is a qualitative model derived from the theoretical concept of saturation and provides an indicator of degree of saturation of water with respect to calcium carbonate, approaching the concept of saturation using pH as a main variable. The total alkalinity present as CO₃²⁻ decreases as the pH decreases, according to the equilibrium of carbonic acid, this index is a qualitative indication of the tendency of calcium carbonate to be deposited or dissolved, and this is the main parameter to determine the corrosive nature of water. According to Langelier, the main corrosive action of water may be due to an excess of free CO₂ and its interaction with calcium and magnesium

carbonates. In the presence of carbon dioxide, these salts of calcium and magnesium are in solution as bicarbonates. Corrosion is accelerated by low pH values, so in water with low alkalinity and high free carbon dioxide, the attack is much more rapid as compared to water, with high alkalinity and low concentration of carbon dioxide content [21, 23, 24]. The qualitative model of Langelier shows that a positive value indicates that the water is over or super saturated, depositing CaCO_3 on the surface of metal and corrosion rates will be negligible. A negative index indicates that the water is under-saturated dissolving CaCO_3 and will be considered corrosive [24]. Data showed that most of the samples were corrosive with negative values from -0.01 to -1.7 except two samples, (PZ3; 0.04 and PZ4; 0.05) which can be considered as slightly corrosive. Water from PZ2 and all wells during rainy season is strongly corrosive; the lixiviation of the organic matter may be responsible for this behavior.

The Ryznar Stability Index (I_R) is an empirical method for predicting scaling tendencies of water and it is often used in combination with the Langelier Index to improve the accuracy in predicting the scaling or corrosion properties of water [21, 23]. According to the values of the Ryznar index, the water from the wells were strongly corrosive except in the raining season in which the water was corrosive with values higher than 9.

The rectified Larson index I_{Lr} correlates the corrosion potential associated with corrosive chloride, nitrate and sulfate anions versus the amount of natural buffering provided by the total alkalinity of water. The analysis showed that the water from the well PZ2 is strongly corrosive, which is directly related to its ionic composition because the nitrate ion

concentration is high (8.66 mg/L). The water from the rest of the wells is weakly corrosive; nitrate ions cause greater corrosion than sulfates or chlorides.

The aggressiveness of water was estimated by modified Mojmir March Index; positive values were obtained in all cases, which indicated that water is corrosive. The sample taken from the well PZ3 sampling 2 showed the highest index, which indicated a greater tendency towards corrosiveness. It is important to determine the nature of the corrosive properties of water, in order to use the most adequate materials in the extraction and distribution systems of drinking water [11].

The different corrosion indexes showed that water extracted and distributed from the wells studied tends to be strongly corrosive, due to the increase of nitrate ions and neutral molecules such as carbon dioxide, the degree of acidity increases and, at the same time, it causes corrosion problems to the infrastructure of the distribution systems. Drinking water quality deteriorates due to the low content of calcium and slightly acid pH values.

The corrosion of metal pipes in the water distribution systems is a complex electrochemical and physicochemical phenomenon between a metal surface and water, which cannot always be eliminated but can usually be controlled in a cost-effective manner. A slight increase in the pH and the bicarbonate levels of water is recommended as a method of controlling the corrosion. The necessary amounts of calcium bicarbonate, carbonate or calhydra per cubic meter were calculated to obtain water in chemical equilibrium for controlling the corrosion in this water system and then the adjustment of pH (Tables 3 and 4) by using a saturated solution of one of these chemicals.

4. Conclusions

Some species in drinking water like CO_2 and NO_3^- may cause serious problems because they modify the drinking water quality water with low contents of calcium; slightly acid pH values may corrode iron pipes and may cause health problems.

The corrosive tendency of water was assessed based on its physicochemical characteristics, the different corrosion indexes showed that water from these wells is corrosive and they may damage the pipes. The value of the indices suggested that pH is a key factor responsible for the aggressiveness of water, the water may have a strong tendency to dissolve the decomposition products and corrosion may occur. Calcium bicarbonate, carbonate or calhydra can be used in chemical equilibrium for controlling the corrosion in small concentration.

Acknowledgments

The authors thank to CONACyT for the scholarship to CAB.

References

- [1] William M, Frenske A (2004) Demostring Benefits of Wellhead Protections Programs, American Water Works Association, Denver, USA.
- [2] ONU (2006) 2° Informe de las Naciones Unidas sobre el desarrollo de los reusos hídricos del mundo, El agua, responsabilidad compartida.
- [3] EU Directive 2003/40/EC. Council Directive of 16 May 2003 establishing the list, concentration limits and labeling requirements for the constituents of natural mineral waters and the conditions for using ozone-enriched air for the treatment of natural mineral waters and spring waters, Official Journal of the European Union, 22/05/2003.
- [4] Esmaeili A, Moore F (2012) Hydrochemical Assessment of Groundwater in Isfahan Province, Iran, Environ. Earth Sci. 67: 107-120.

- [5] Lizárraga-Mendiola L, Navar J, Blanco-Piñón A, González-Sandoval MR, De-León Gómez H (2013) Natural and Anthropogenic Influence in Water Quality: The Case of Linares City, NE Mexico, *J Water Resource Prot.* 5: 1066-1075.
- [6] López-Álvarez B, Ramos-Leal JA, Moran-Ramírez A, Cardona-Benavides A, Hernández-García G (2013) Origen de la Calidad del Agua del Acuífero Colgado y su Relación con los Cambios de Uso de Suelo en el Valle de San Luis Potosí. *Boletín de la Sociedad Geológica Mexicana.* 65: 9-26.
- [7] Alraggad M, Al-Saleh S, Al-Amoush H, Hind A, Isied D. (2010) Vulnerability of Groundwater System in Central Jordan Valley/Pollution Indicators and Decontamination Process, *J Water Resource Prot.* 4: 133-139.
- [8] Ong C, Ibrahim S, Gupta BS (2007) A survey of tap water quality in Kuala Lumpur, *Urban Water J.* 4: 29-41.
- [9] Environmental Agency, Assessing the Groundwater Pollution Potential of Cemetery Developments, Science Group: Air, Land & Water. (2004).
- [10] World Health Organization (1998) The impact of cemeteries on the environment and public health, An introductory Briefing.
- [11] Alvarez-Bastida C, Martínez-Miranda V, Vázquez Mejía G, Solache-Ríos M, Fonseca-Montes de Oca G, Trujillo-Flores E (2013) The corrosive nature of manganese in drinking water, *Sci. Total Environ.* 447; 10-16.
- [12] Sander A, Berghult B, Elfstrom Broo A, Lind Johansson E, Hedberg T (1996) Iron Corrosion in Drinking Water Distribution Systems--The Effect of pH, Calcium and Hydrogen Carbonate, *Corrosion Sci.* 38; 443.
- [13] United States Environmental Protection Agency (2010) Secondary Drinking Water Regulations Guidance for Nuisance Chemicals EPA-816-F-10-079.
- [14] Norma Oficial Mexicana NOM-127-SSA1-2000. Salud ambiental agua para uso y consumo humano Límites permisibles de calidad y tratamientos a que se debe someterse el agua para su potabilización (1994).
- [15] APHA–AWWA-WPCF (2005) Standard methods for examination of water and wastewater. 17th edition. Washington D. C., U.S.A.: American Public Health Association and Water Pollution Control Federation.
- [16] World Health Organization (2004) Guidelines for drinking-water quality Geneva, vol. 2.

- [17] Nolan BT, Hitt KJ, Ruddy BC (2002) Probability of nitrate contamination of recently recharged ground waters in the conterminous United States, *Environ Sci Technol.* 36: 38-45.
- [18] Nolan BT, Stoner JD (2000) Nutrients in ground water of the United States, 1992–1995, *Environ Sci Technol.* 34: 1156-1165.
- [19] Nolan BT (2001) Relating nitrogen sources and aquifer susceptibility to nitrate in shallow ground waters of the United States, *Ground Water.* 39: 290-299.
- [20] Lito P, Aniceto J, Silva CM (2012) Removal of Anionic Pollutants from Waters and Wastewaters and Materials Perspective of Their Selective Sorption, *Water Air Soil Pollut.* 12: 1346.
- [21] Hassan T, Mohammad S, Mojtaba P, Mehdi B (2012) Corrosion and Scaling Potential in Drinking Water Distribution System of Tabariz, Northwestern Iran, *Health Promot. Perspectives.* 1: 103-111.
- [22] Dehgani M, Tax F, Tabatabaei H (2007) Survey of Corrosion and Scaling Potential in Drinking Water distribution system of Shiraz. Eleventh national congress of environmental health, Zahedan, Iran.
- [23] Shankar BS (2014) Determination of Scaling and corrosion tendencies of water through the use of Langelier and Ryznar Indices, *Sch. J. Eng. Tech.* 2(2A) ;123-127.
- [24] Esmaeili-Vardanjani, M., Rasa, I., Amiri, V., Yazdi, M., Pazand, K. (2015) Evaluation of groundwater quality and assessment of scaling potential and corrosiveness of water samples in Kadkan aquifer, Khorasan-e-Razavi Province, Iran. *Environmental Monitoring and Assessment*, 187 (2), 18.

Table 1. Location of wells

| Well | Coordinates | | |
|------|----------------|-------------|-----------------|
| | North (UTM) | West (UTM) | altitude (m) |
| PZ1 | 432303.563 | 2129385.827 | 2645 |
| PZ2 | 433071.839 | 2132651.083 | 2646 |
| PZ3 | 434744.066 | 2142205.571 | 2613 |
| PZ4 | 430922.198 | 2136159.885 | 2603 |
| PZ5 | 430379.194 | 2150363.668 | 2580 |

UTM Universal Transverse Mercator

Table 2. Well's characteristics

| Well | Well depth (m) | Static level (m) | Dynamic level (m) | Flow rate (L/s) |
|------|-------------------|---------------------|----------------------|--------------------|
| PZ1 | 189 | 86.87 | 139 | 25.45 |
| PZ2 | 250 | 75 | 100 | 35 |
| PZ3 | 85 | 19.33 | 37 | 17 |
| PZ4 | 77 | 58.74 | 72 | 22 |
| PZ5 | 100 | 41.88 | 55.5 | 13 |

Table 3. Corrosion control (g/m³) by Ca(OH)₂, commercial Calhydra, CaCO₃, and pH_s.

| Well | Ca(OH) ₂ | Calhydra* | Calhydra* | CaCO ₃ | pH _s |
|------|---------------------|-----------|-----------|-------------------|-----------------|
| | | 75% | 85% | | |
| PZ1 | 72.40 | 96.53 | 85.18 | 226.63 | 7.82 |
| PZ2 | 62.07 | 82.76 | 73.02 | 167.71 | 7.78 |
| PZ3 | 110.90 | 147.87 | 130.47 | 299.62 | 7.76 |
| PZ4 | 107.26 | 143.01 | 126.16 | 289.79 | 7.66 |
| PZ5 | 96.22 | 128.29 | 113.20 | 259.96 | 7.91 |

*Ca(OH)₂

Table 4. Concentration required obtaining water in chemical equilibrium according at pH_s

| Well | Flow rate (L/s) | Flow rate (m ³ /day) | Ca(OH) ₂ (kg/day) | Calhydra* 75%(kg/day) | Calhydra* 85%(kg/day) | CaCO ₃ (kg/day) |
|------|--------------------|------------------------------------|---------------------------------|--------------------------|--------------------------|-------------------------------|
| PZ1 | 25.45 | 2198.88 | 159.20 | 212.27 | 187.29 | 498.33 |
| PZ2 | 35 | 3024.00 | 187.70 | 250.27 | 220.82 | 507.16 |
| PZ3 | 17 | 1468.80 | 162.89 | 217.19 | 191.64 | 440.08 |
| PZ4 | 22 | 1900.80 | 203.88 | 271.84 | 239.86 | 550.83 |
| PZ5 | 13 | 1123.20 | 108.07 | 144.10 | 127.15 | 291.99 |

Acceptance Letter

Dear **CAROLINA ALVAREZ BASTIDA**

I am glad to inform you that your contribution **137-5YWP-IWA-2017 - Nitrogen species in drinking water** submitted by: **Carolina Alvarez Bastida, Verónica Martínez-Miranda, Marcos José Solache-Ríos, Ivonne Linares-Hernández** has been accepted as a presentation by the Scientific Committee of the 5th Young Water Professionals Conference - IWA Mexico.

To complete the registration process and so that your contribution can be included in the program, the attendant must have covered his/her registration fee. More information on the website <http://www.5congresoewaywpmorelia2017.org/ponentes.php>

Important dates:

Deadline for early bird registration: **April 7th, 2017**

Deadline for payment of registration fee, to be included in the program: **April 15th, 2017**

Deadline for full paper submission: **April 28th, 2017**

The full programme will be published soon on the Conference website:

www.5congresoewaywpmorelia2017.org

Looking forward to seeing you in Morelia.

Kind regards

Dr Julio C. Orantes

5th IWA YWP Morelia 2017
Chairman

A study of Nitrogen species in drinking water 5th IWA Mexico - YWP Conference 2017

Carolina Alvarez Bastida¹, Verónica Martínez-Miranda², Marcos José Solache-Ríos³, Ivonne Linares-Hernández²

¹Facultad de Química, Universidad Autónoma del Estado de México, Paseo Colón y Tolloca s/n, C.P. 50000, Toluca, Estado de México, México (carkrito@hotmail.com)

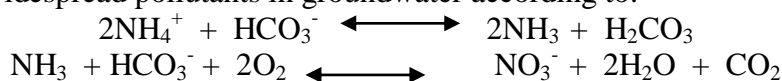
²Centro Interamericano de Recursos del Agua, Facultad de Ingeniería, Universidad Autónoma del Estado de México, Carretera Toluca-Ixtlahuaca, Km. 14.5, C.P. 50200, Toluca, Estado de México, México (mmirandavcuaemex.mx; ilinaresh@uaemex.mx)

³Departamento de Química, Instituto Nacional de Investigaciones Nucleares, A.P. 18-1027, Col. Escandón, Delegación Miguel Hidalgo, C.P. 11801 México, D.F., México

Palabras clave: nitrates-groundwater-quality

INTRODUCTION

Groundwater is a fundamental resource for everyday life it is subjected to several routine controls and needs to fulfill many compliance schemes. Several elements are monitored on a regular basis, but many trace chemical elements are not usually analyzed, so there is the need to have some kind of indication about their concentration and variation ranges in order to better assess the water quality (Enrico, 2012). Drinking water quality is continuously monitored by health authorities and distributing companies since it must comply to physical, chemical, bacteriological and radiochemical guidelines before being introduced into the distributing system. In spite of the great increase of land productivity, the growing nitrogen fertilization is destroying the environment and threatening human health. Water pollution is one of the biggest environmental problems and nitrate is among the most common and widespread pollutants in groundwater according to:



There has been an increasing demand for fresh water in the last two decades due to a progressive increase in population, at the same time an increasing amount of wastes and chemicals causes contamination of water resources, especially of groundwater. Such is the case for nitrate which is impounded into the groundwater by agricultural activities, namely fertilizers and livestock manure. Since nitrate is soluble and negatively charged, it has high mobility and is thus easily leached from the unsaturated zone (Vinod, et al. 2015). In this way, the anthropogenic contribution of NO_3^- , causes a decrease in pH and, consequently, a Besides, in the areas with NO_3^- contamination, lower pH values favors the dissolution of carbonates, an increase in water hardness and the trend towards CaHCO_3 type water (Guido et al., 2015). Nitrate ingestion has been linked to methemoglobinemia, adverse reproductive outcomes, and specific cancers (Ward et al., 2005). The U.S. Environmental Protection Agency has set the maximum contaminant level (MCL) for nitrate in municipal drinking water supplies at 10 mg/L as nitrate-nitrogen (~44 mg/L as nitrate) and the World Health Organization guideline is 50 mg/L as nitrate.

RESULTS AND CONCLUSION

In table 1 there are some results from investigations about nitrate concentration in drinking water or groundwater, in this we can observed that this specie is common in water and is a

serious problem for the consumers. We need to be more serious about water quality and the pollution of that because is an important resource for all generations and our responsibility.

Table 1.- Concentration of nitrates in groundwater from some Countries

| | NO ₃ ⁻ (mg/L) | N-NO-3 (mg/L) | Reference |
|----------------------------------|-------------------------------------|-----------------|------------------------------------|
| Germany | <u>3.2 – 12.8</u> | | M.M. Stoewer et al., 2015 |
| Karnataka, India | <u>6.96 – 42.45</u> | | Vinod P. N, et al., 2015 |
| Haean basin, Korea | | <u>2 – 15.2</u> | Heejung Kim et al., 2015 |
| Iowa | <u>0.2 – 8.0</u> | | David C. Wheeler et al., 2015 |
| Chahar-Mahal and Bakhtiari, Iran | <u>20.1 – 56.0</u> | | Seiyed M. and Tiziana T., 2015 |
| Italy | 0.04 - 228 | | Enrico D. et al., 2012 |
| European Countries | 0.0 – 44.8 | | David B. et al., 2015 |
| Argentina | 5.23–135 | | García A. et al., 2015 |
| Sacramento, California | | <u>2 – 15</u> | Puckett L. et al., 2011 |
| Western France | 25-50 | | Migeot V. et al., 2013 |
| Spain | | 0.5 – 2.7 | Nadia Espejo-Herrera. Et al., 2015 |
| North China Plain | | ≥10 | Ming Wu. Et al., 2015 |
| México | | ≥10 | Alvarez-Bastida, 2012 |

References

- Alvarez-Bastida Carolina. Variabilidad temporal de la calidad del agua del Municipio de Villa de San Antonio la Isla. Tesis de Maestría. 2012
- Agardy, F.J., Sullivan, P., Clark, J.J., 2005. The Environmental Science of Drinking Water. Elsevier Science & Technology Books.
- David Banks, Manfred Birke, Belinda Flem, Clemens Reimann. Inorganic chemical quality of European tap-water: 1. Distribution of parameters and regulatory compliance. *Applied Geochemistry* 59 (2015) 200–210
- David C. Wheeler, Bernard T. Nolan, Abigail R. Flory, Curt T. DellaValle, Mary H. Ward. Modeling groundwater nitrate concentrations in private wells in Iowa. *Science of the Total Environment* 536 (2015) 481–488
- Enrico Dinelli, Annamaria Lima, Stefano Albanese, Manfred Birke, Domenico Cicchella, Lucia Giaccio, Paolo Valera, Benedetto De Vivo. Major and trace elements in tap water from Italy. *Journal of Geochemical Exploration* 112 (2012) 54–75
- Espejo-Herrera Nadia, Kenneth P. Cantor, Nuria Malats, Debra T. Silverman, Adonina Tardon, Reina García-Closas, Consol Serra, Manolis Kogevas, Cristina M. Villanueva. Nitrate in drinking water and bladder cancer risk in Spain. *Environmental Research* (2015) 137, 299-307
- García, A. Fleite, S. Vazquez D. and Iorio A. Feedlots and Pollution □ A Growing Threat to Water Resources of Agro-Production Zone in Argentina. *Environ. Sci. Technol.* 2013, 47, 11932–11933
- Guido E. Borzi, Leandro García, Eleonora S. Carol. Geochemical processes regulating F⁻, as and NO₃⁻ content in the groundwater of a sector of the Pampean Region, Argentina. *Science of the Total Environment* 530–531 (2015) 154–162
- Heejung Kima, Dugin Kaown, Bernhard Mayer, Jin-Yong Lee, Yunjung Hyun, Kang Kun Lee. Identifying the sources of nitrate contamination of groundwater in an agricultural area (Haean basin, Korea) using isotope and microbial community analyses. *Science of the Total Environment* 533 (2015) 566–575.
- Migeot, V., Albouy-Llaty, M., Carles, C., Limousi, F., Strezlec, S., Dupuis, A., Rabovan, S. Drinking-Water exposure to a mixture of nitrate and low-dose atrazine metabolites and small-for-gestational age (SGA) babies: a historic cohort study. *Environmental Research*. (2013). 122, 58-64.
- Seiyed Mossa Hosseini and Tiziana Tosco. Integrating NZVI and carbon substrates in a non-pumping reactive wells array for the remediation of a nitrate contaminated aquifer. *Journal of Contaminant Hydrology* 179 (2015) 182–195
- Stoewer M.M., Knöller K. Stumpp. Tracing freshwater nitrate sources in pre-alpine groundwater catchments using environmental tracers. *Journal of Hydrology* 524 (2015) 753–767.
- Vinod P. N., Chandramouli P. N., Manfred Koch. Estimation of Nitrate Leaching in Groundwater in an Agriculturally Used Area in the State Karnataka, India, Using Existing Model and GIS. *Aquatic Procedia* 4 (2015) 1047 – 1053
- Ward, M.H., Dekok, T.M., Levalliois, P., Brender, J., Gulis, G., Nolan, B.T., Van Derslice, J. Workgroup report: drinking-water nitrate and health recent findings and research needs. *Environ. Health Perspect.* (2005). 113, 1607–1614.

Consecuencias adyacentes del dióxido de carbono emitido por una fuente puntual en el agua subterránea

M. en C.A. Carolina Alvarez Bastida^a, Dra. Verónica Martínez-Miranda^{b*}; Dr. Pablo Romanazzi^c, Dr. Abraham Benavides^d; Dra. Ivonne Linares-Hernández^b, Dr. Marcos José Solache-Ríos^e

a, b Facultad de Química, Universidad Autónoma del Estado de México, Paseo Colón y Tollocan s/n, C.P. 50000, Toluca, Estado de México, México
mmirandav@uaemex.mx

b Centro Interamericano de Recursos del Agua, Facultad de Ingeniería, Universidad Autónoma del Estado de México, Carretera Toluca-Ixtlahuaca, Km. 14.5, C.P. 50200, Toluca, Estado de México, México

c Departamento de Hidráulica. Facultad de Ingeniería. Universidad Nacional de la Plata. Calle 47 Nro. 200, 1er. piso, Of. 6.

d University of North Texas, Chilton Hall 204F, 410 Avenue C, Denton, TX 76201, USA.

e Departamento de Química, Instituto Nacional de Investigaciones Nucleares, A.P. 18-1027, Col. Escandón, Delegación Miguel Hidalgo, C.P. 11801 México, D.F., México

Palabras clave: CO₂; agua subterránea; Modelo Mojmir Mach Modificado; Calentamiento global

Introducción

[El Cambio Climático](#) es un cambio significativo y duradero de los patrones locales o globales del clima, las causas pueden ser naturales (erupciones volcánicas, circulación oceánica, procesos biológicos), o puede ser causada por influencia antropogénica, como por ejemplo, a través de la [emisión de CO₂](#) y otros gases que atrapan calor, o alteración del uso de grandes extensiones de suelos que causan, finalmente, un calentamiento global. Aun cuando hay muchos estudios sobre este fenómeno en la atmósfera, hay poca información acerca del impacto que tiene el aumento del CO₂ en el agua subterránea, la cual la adquiere por medio del ciclo del agua elevadas concentraciones de CO₂ causando disminución del pH, incremento de cationes como K, Mg, Ca, Si, alcalinidad, además de solubilizar metales y otras sustancias de las rocas o subsuelo inadecuadas para el consumo humano (Yang, et al., 2015; Alvarez-Bastida, et al., 2013)

La disponibilidad de agua dulce es considerada uno de los grandes retos para el futuro, sólo el 3% del agua del planeta es dulce. En la actualidad, la gran mayoría de los acuíferos son explotados para satisfacer la demanda de agua, mediante perforaciones, pozos, o en combinación con el agua superficial (Kondratenko, 2013). En México, el 62% del agua para el uso público urbano proviene de fuentes de agua subterránea (CONAGUA-SEMARNAT, 2011). La mayor parte del agua

subterránea es de buena calidad sin embargo en las últimas décadas ha demostrado que no es inmune a la contaminación (UE, 2008), y también a efectos del cambio climático, debido a que se ha incrementado la presencia de CO_2 .

El agua en estado natural, contiene gases (CO_2 y O_2), aniones (HCO_3^- , CO_3^{2-} , Cl^- , SO_4^{2-}), cationes (Ca^{2+} , Mg^{2+} , Na^+ , K^+), elementos traza (Fe, Mn), y sólidos (suspendidos, disueltos y sedimentables), estos componentes, en distintas concentraciones pueden estar presentes en cualquier tipo de agua, y pueden variar, debido a la interacción del agua con medios naturales y a antropogénicas (Martínez-Miranda et al., 2013).

En los últimos años se ha incrementado significativamente el CO_2 que puede provenir por un lado de la atmósfera, del suelo y del gas contenido en los poros cerrados de las rocas. En el agua ha sido cuantificado y modelado por modelos matemáticos (Alvarez-Bastida et al. 2013). Este incremento podría ser considerado como indicador del impacto de este gas invernadero como producto del cambio climático.

Si existe CO_2 en exceso, este ataca al CaCO_3 y aumenta la concentración de bicarbonato manteniéndose en equilibrio; por otro lado, si hay deficiencia de CO_2 , el CaCO_3 precipita disminuyendo la concentración del ion bicarbonato e incrementando la del CO_2 (Rodier, 1998). Concentraciones altas o bajas de esta especie pueden causar problemas de corrosión o incrustación del agua y se deben principalmente a la concentración de dióxido de carbono libre (CO_2).

Allende en 1976, planteó el uso conjunto de los diagramas de equilibrio de Tillmans, el índice de saturación de Langelier, y la relación de índices de Langelier y corrección por fuerza iónica de Mojmir Mach para determinar cualitativa y cuantitativa el comportamiento del dióxido de carbono. Mojmir Mach Modificado, tiene un buen sustento teórico para calcular el dióxido de carbono total del agua al incluir el cálculo de todas las constantes de equilibrio químico involucradas en función de la temperatura del agua (Martínez-Miranda et al., 2013).

En el presente trabajo se ha estudiado el comportamiento del CO_2 en el agua subterránea con una fuente puntual que produce de manera continua 108 toneladas de dióxido de carbono por año, utilizando el modelo matemático de Mojmir Mach Modificado que ha sido ampliamente aplicado por varias décadas para conocer concentraciones de CO_2 en exceso y como afectan el sistema de distribución de agua para uso y consumo.

Metodología

Se seleccionó un pozo con fuente puntual con emisiones continuas de CO_2 en el acuífero del Valle de Toluca localizado en el Estado de México, dentro de la cuenca Alta del río Lerma y al sur del Altiplano Mexicano. La fuente puntual considerada es un crematorio que está ubicado a 15 m del pozo en una zona semiurbana, en donde se generan de manera continua 108 ton de CO_2 por año.

Se seleccionó esta fuente de CO₂ debido a que el crematorio opera todos los días al año, sin que hay otra fuente potencial cercana.

Toma de muestra

Se desarrolló un plan de muestreo temporal durante un año tomando siete muestras, en las diferentes estaciones. Para este se utilizaron, botellas de polietileno, para determinar, acidez, alcalinidad, dureza, N-amoniaco, iones cloruro, nitrato, nitrito, sulfato, fosfato, una de 100 mL para la determinación de metales, otra de vidrio de 250 mL, para las muestras microbiológicas, preparados de acuerdo a la APHA-AWWA-WPCF, 2005.

Caracterización fisicoquímica

Se determinaron parámetros fisicoquímicos in situ: pH, temperatura del ambiente y del agua, conductividad eléctrica (CE) y sólidos disueltos totales, con el potenciómetro marca Hanna modelo H199130, oxígeno disuelto y porcentaje de saturación de oxígeno con el oxímetro marca Hanna, modelo H19146. Se realizaron los análisis de laboratorio correspondientes para caracterizar el agua fisicoquímica de acuerdo a Métodos Estándar (APHA-AWWA-WPCF, 2005).

Parámetros transitorios

Se realizaron in situ y en el laboratorio con base en técnicas establecidas de normas mexicanas vigentes (parámetros in situ, acidez, alcalinidad, dureza, especies aniónicas y catiónicas).

Análisis de datos

Cálculo de dióxido de carbono

Se calculó el contenido de dióxido de carbono con el modelo de Mojmir Mach modificado utilizando la herramienta informática denominada AgrInc_Agua 2.6 - *Agresividad e Incrustabilidad del Agua* (Trujillo y Martínez, 2010). A través de la interfaz gráfica de usuario considera aspectos de uso de tal forma que se facilita su uso, cálculo que indica el cálculo del CO₂ en exceso.

Resultados

En los siete muestreos realizados, el agua cumple con los criterios establecido para el agua de uso y consumo humano de acuerdo con WHO, 2004; EPA, 2009; NOM-127-SSA1-2000.

Los datos indican que la alcalinidad (Figura 1) es el parámetro con mayor variación, de acuerdo a los valores de pH la alcalinidad está únicamente en términos de bicarbonatos. A su vez que es un agua bicarbonatada-sódica-

magnésica de acuerdo a lo reportado por Esteller y Andreu, 2005 y Expósito, 2012.

Existe también la variación de la conductividad eléctrica del agua que está relacionada con la disolución de dióxido de carbono, este gas aumenta la agresividad del agua e intensifica la disolución de minerales de las rocas por las que circula el agua subterránea.

Figura 1

El gráfico de Tillmans (Figura 2), permite conocer el comportamiento del CO_2 en el agua de estudio, proveniente de un pozo que está ubicado en una fuente puntual que genera alrededor de 108 toneladas de CO_2 por año. Se visualiza en el gráfico el contenido de dióxido de carbono total, en exceso, en equilibrio, y el agresivo o libre. Se aprecia que el contenido de CO_2 en exceso es mayor al del equilibrio, ubicándose en la parte superior de la curva de estabilidad (punto A), se tiene un exceso de CO_2 libre que con el agua reacciona y forma H_2CO_3 que la hace potencialmente agresiva.

Figura 2

Debido al aumento de CO_2 en el agua por la fuente puntual y continua, se encontró que el CO_2 en exceso tiende a disminuir por la reacción de disolución del H_2CO_3 e incrementa la alcalinidad para mantener el equilibrio y regular el valor del pH, por la formación de los iones bicarbonatos (HCO_3^-), como se muestra en la Figura 1. Este comportamiento del CO_2 de manera directa también está incrementando los iones por lo que existe variación de los sólidos disueltos totales (SDT) y conductividad eléctrica, indicando la interacción agua-roca y la disolución de sales por la infiltración del agua de lluvia.

Se aprecia en la Figura 3, que existe un exceso de acidez con una baja alcalinidad, cuya composición química provoca corrosión u oxidación, (Martínez-Miranda et al., 2013). Afectando de varias maneras al sistema de extracción, distribución y almacenamiento del agua de uso y consumo, en su composición química, estructura y morfología de los materiales con que entra en contacto como, tuberías (hierro fundido, acero, cemento, asbesto PACK o PVC), válvulas, bombas, tanques de almacenamiento, entre otros, así como a la calidad del agua, por lo que aumenta el costo de distribución y mantenimiento de la red (Sarin et al. 2004).

Figura 3

De acuerdo a criterios establecidos para el agua de uso y consumo humano de acuerdo con WHO, 2004; EPA, 2009; NOM-127-SSA1-2000 estos cambios no implican riesgo para la salud humana en el uso y consumo, sin embargo se ha argumentado que el agua con acidez erosiona los dientes y los huesos, filtrando el calcio y aumentando la acidez estomacal. Aparte puede intensificar de hipo leve, agravar el síndrome de intestino irritable (SII). Además, de distensión del estómago que puede reducir la eficacia del ácido estomacal para digerir aquellos alimentos que requieren de mayor acidez.

Conclusiones

Cada vez se están realizando más estudios que refieren a los efectos del cambio climático en materia ambiental, en este trabajo se presenta que el dióxido de carbono generado por una fuente puntual de manera continua todo el año incide negativamente en la calidad fisicoquímica del agua subterránea que se extrae para uso y consumo humano.

El conocer el comportamiento de este gas permite tomar medidas que prevengan o corrijan tendencias corrosivas en el agua, que eviten un mayor deterioro de la calidad del agua y de la infraestructura, con la finalidad de garantizar que el usuario además de tener un buen servicio, reciba agua con la calidad requerida.

El modelo de Mojmir Mach Modificado es cuantitativo, permite conocer el comportamiento del CO₂ en el agua, y calcular el CO₂ en exceso como producto del incremento de este gas, esta herramienta se ha utilizado por décadas para analizar la tendencia corrosiva o incrustante de agua subterránea únicamente, sin embargo se puede utilizar para analizar el fenómeno del calentamiento global en el agua subterránea ya que aporta datos muy interesantes sobre el aumento de CO₂ (CO₂ en exceso) y es una herramienta exitosamente puede ser utilizada con este fin.

Es importante que en lugares donde las emisiones de CO₂ son elevadas se verifique el comportamiento de la calidad del agua subterránea con el objetivo de prever o limitar cambios en su extracción, distribución, almacenamiento, y uso y consumo humano.

Agradecimientos

Los autores agradecen: a CONACYT por la beca de investigación otorgada, a “The 100,000 Strong in the Americas Initiative” por el financiamiento para el proyecto tripartita entre la UAEMex, la UNT y la UNLP; “Bridging the Americas: Promoting Global Solutions for Local Landfill Problems through Student Service and Learning”; a COMECYT por el apoyo económico otorgado para la asistencia a este congreso. UAEMex por los apoyos complementarios otorgados.

Bibliografía

APHA–AWWA-WPCF. Standard methods for examination of water and wastewater. 17th edition. Washington D. C., U.S.A.: American Public Health Association and Water Pollution Control Federation 2005.

Exposito, J.L. Características Hidrodinámicas e Hidroquímicas del Acuífero Multicapa del Valle de Toluca y sus Implicaciones en la optimización de estrategias para la protección de la calidad del agua subterránea. Tesis de Doctorado. Facultad de Ingeniería. Universidad Autónoma del Estado de México 2012. 4pp.

Esteller, M. V., Andreu, J. M. (2005). Antropic effect on hydrochemical characteristics of the Valle de Toluca aquifer (Central Mexico). *Hydrogeology Journal* 13 (2): 378-390.

Trujillo, F.E.; Martínez, M.V. (2010). *AgrInc-Agua 2.5. Programa para computadora*. Facultad de Ingeniería. Universidad Autónoma del Estado de México. México.

CONAGUA-SEMARNAT (2011). Secretaría del Medio Ambiente y Recursos Naturales. Estadística del agua en México. Edición, 2011. México. En el sitio: www.conagua.gob.mx

Yang, Q., Matter, J., Stute, M., Takahashi, T., O'Mullan, G., Umemoto, K., Clauson, K., Dueker, M.E., Zakharova, N., Goddard, J., Goldberg, D., 2014b. Groundwater hydrogeochemistry in injection experiments simulating CO₂ leakage from geological storage reservoir. *Int. J. Greenh. Gas Control* 26, 193-203.

Alvarez-Bastida C, Martínez-Miranda V, Vázquez Mejía G, Solache-Ríos M, Fonseca-Montes de Oca G, Trujillo-Flores E. The corrosive nature of manganese in drinking water. *Science of the Total Environment* 2013; 447:10–16.

Kondratenko, B. (2013). “Estudio Hidrogeoquímico del acuífero del Valle de Tenancingo, Estado de México, México, Tesis de Maestría en Ciencias del Agua, Universidad Autónoma del Estado de México, México.

Unión Europea. (2008). Protección de las aguas subterráneas en Europa. La nueva directiva sobre las aguas subterráneas- consolidación del marco normativo de la UE. 36pp.

Martínez, V., Trujillo E., Linares, I., (2013). Corrosividad del agua y su estimación. *Avances en Ciencias del Agua*. Ed. Plaza y Valdez, S.A. de C.V. y por la Secretaría de Investigación y Estudios Avanzados de la Universidad Autónoma del Estado de México

Rodier J. (1998). “Análisis de las aguas, aguas naturales, aguas residuales, aguas de mar”. Ediciones Omega S.A. 1059 pp.

Sarin, P; Snoeyink, V.L.; Little, D.A. and Priven, W.M. (2004). “Iron corrosion scales: model for scale growth, iron release, and colored water formation”. *Journal of environmental Engineering*, 130 (4): 364-363.

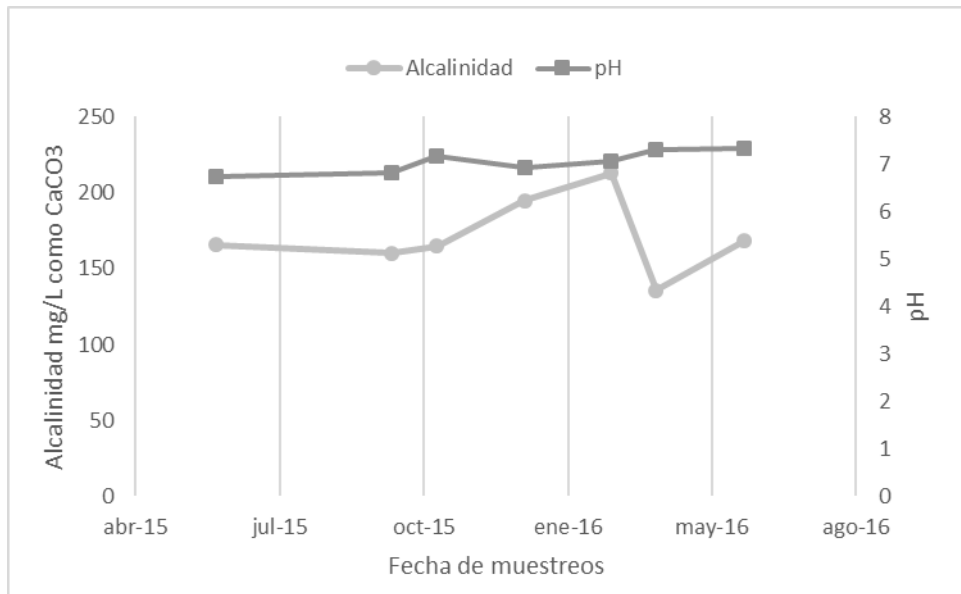


Figura 1.- Grafica de alcalinidad vs pH.

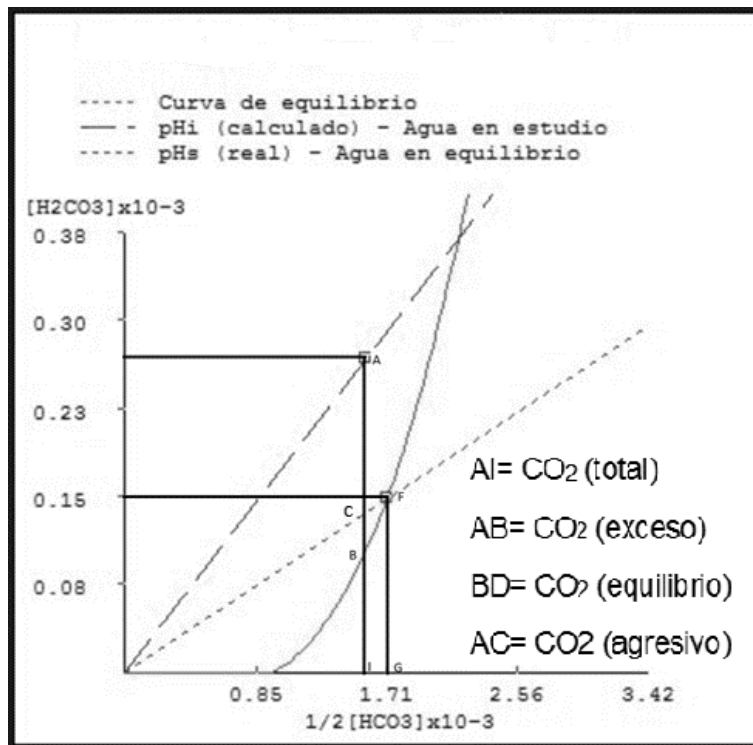


Figura 2.- Gráfico de Tillmans del agua del pozo muestreado

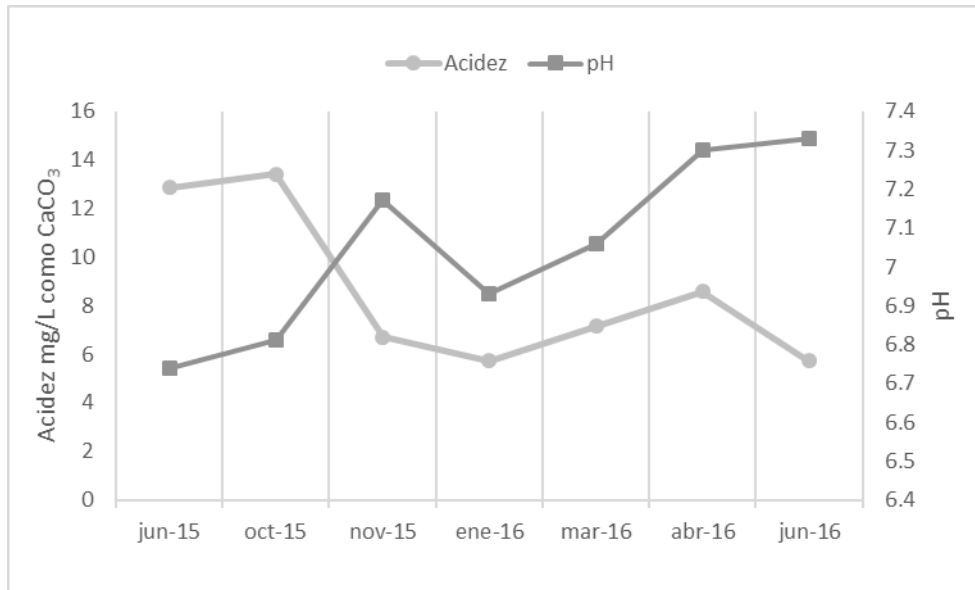


Figura 3.- Gráfica de acidez vs pH.



UAEM | Universidad Autónoma
del Estado de México

La Facultad de Ingeniería

Otorga el presente

Reconocimiento

A

M. en C. A. Carolina Álvarez Bastida

Por haber impartido la conferencia titulada "Corrosividad de agua producto de la degradación orgánica en pozos cercanos a panteones", dentro de las actividades correspondientes a la "XLVIII Semana de la Facultad de Ingeniería: Sustentabilidad en la Ingeniería", del 11 al 14 de mayo de 2015, dentro de las instalaciones de este Organismo Académico.

Patria, Ciencia y Trabajo

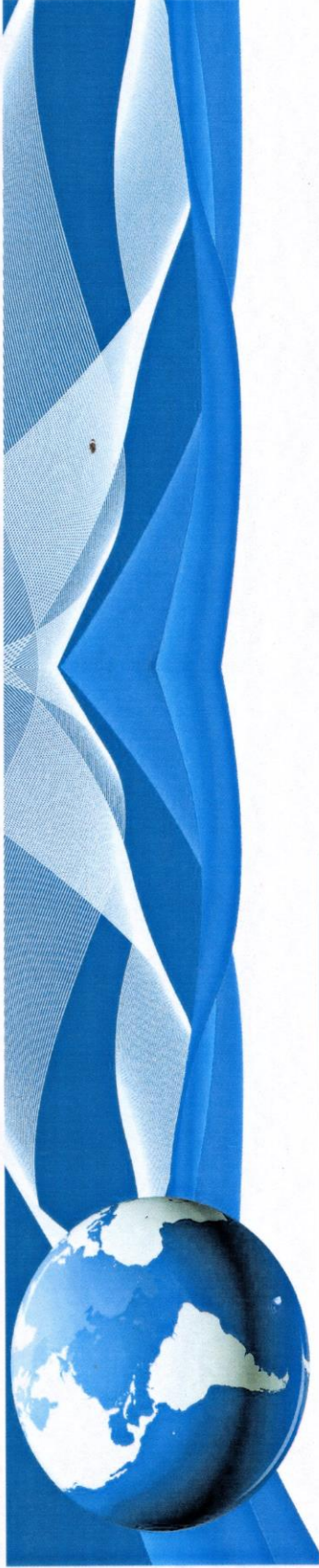
Toluca, Estado de México, 12 de mayo de 2015

"2015, Año del Bicentenario Luctuoso de José María Morelos y Pavón"



M. en I. Raúl Vera Noguez
Director de la Facultad de Ingeniería





Otorga la presente

CONSTANCIA

a **Carolina Alvarez Bastida**

Por su participación en el marco del proyecto “*Bridging The Americas: Promoting global solutions of local landfill problems through student service and learning*” llevado a cabo del 4 al 8 de abril del 2016, Toluca, Estado de México.



FACULTAD DE INGENIERIA
CENTRO INTERAMERICANO
DE RECURSOS DEL AG
Dr. Daury García Pulido
Coordinador del CIRA

Dr. Abraham D. Benavides
Responsable UNT

Dra. Verónica Martínez Miranda
Responsable UAEMéx



ORGANISMO AGUA Y SANEAMIENTO DE TOLUCA

"2016, Año del Centenario de la Instalación del Congreso Constituyente"



Toluca de Lerdo, México, 30 de septiembre de 2016
200C1A000/ 1023/2016

Asunto: Se solicita apoyo para realizar análisis de escurrimientos y determinar el tipo de agua.

**DOCTOR
DAURY GARCÍA PULIDO
COORDINADOR DEL CENTRO INTERAMERICANO
DE RECURSOS DEL AGUA
P R E S E N T E**


El sábado 24 de septiembre de 2016, se siniestró una parte de muro de la obra "El Molino", ubicado en la esquina que conforman las calles de Sebastián Lerdo de Tejada esquina con Andrés Quintana Roo, Colonia Merced y Alameda de ésta ciudad.

Al respecto, la empresa que está realizando las obras de remodelación de dicho Molino tiene la duda de que los derrumbes sean ocasionados por fugas en el Colector de Alivio que pasa por ésta zona, el cual es operado por el Organismo de Agua y Saneamiento de Toluca.

Por lo anterior, respetuosamente solicito de la manera más atenta de su apoyo para analizar y determinar el tipo de agua que escurre hacia el interior del predio u obra en cuestión, en virtud de que éste Organismo considera que no tiene relación con el referido colector y que son escurrimientos naturales de la parte alta de la ciudad.

Agradeciendo de antemano el apoyo que siempre hemos recibido, aprovecho la ocasión para enviarle un cordial saludo.

ATENTAMENTE


**ING. JOSÉ MAYA AMBROSIO
DIRECTOR GENERAL**



c.p. Arq. Ramón Alfredo Ortega González - Director de Operación.
Ing. Joel Martínez Sánchez, Subdirector de Operación.
Archivo/Minutario.
JMA RAOG JMS gsg"

**Av. Primero de Mayo Ote. 1707, Zona Industrial; Toluca, México. C.P. 50071
Tels: 275.5700 - www.ayst.gob.mx**

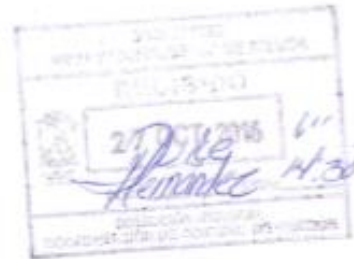


UAEM | Universidad Autónoma del Estado de México

Toluca, México a 25 de octubre de 2016



ING. JOSÉ MAYA AMBROSIO
DIRECTOR GENERAL
ORGANISMO AGUA Y SANEAMIENTO DE TOLUCA



Ante poniendo un cordial saludo y en respuesta al oficio 200C1A000/1023/2016 en donde se solicita apoyo para analizar y determinar el tipo de agua que escurre hacia el interior del predio u obra El Molino y, se realizó el estudio correspondiente generando el Reporte Técnico, "Determinación de la procedencia del agua que escurre hacia el interior u obra El Molino, ubicado en la esquina de las calles Sebastián Lerdo de Tejada con Andrés Quintana Roo" el cual se anexa al presente, *se concluye que el agua que se infiltra en los sitios muestreados no reciben aporte de agua residual municipal. El agua de infiltración proviene principalmente de la obra.*

Este estudio fue realizado por personal de Investigación y Posgrado del CIRA, Responsables Dra. Verónica Martínez Miranda y M.C.A. Reyna María Guadalupe Fonseca Montes de Oca, en colaboración con la Dra. Rosa María Fuentes Rivas y M.C.A. Carolina Alvarez Bastida, en el Laboratorio de Calidad del Agua.

Sin más por el momento, quedo de Usted.

ATENTAMENTE

PATRICIA, CIENCIA Y TRABAJO

"2016, Año del 60 Aniversario de la Universidad Autónoma del Estado de México"
"2016, Año del Leopoldo Flores Valdés"



Dr. Daury García Pulido
Coordinador del CIRA



Recibi copia
Joel Martínez Sánchez
Subdirector de Operación
27 oct. 2016

c.c.p. Ing. Ramón Alfredo Ortega González - Director de Operación
Ing. Joel Martínez Sánchez - Subdirector de Operación
Archivar/cuse

www.uaemex.mx



UAEM | Universidad Autónoma del Estado de México

Toluca, México a 9 de febrero de 2018



C.P Gabriel Olvera Hernández
 Director General del OPDAPAS Metepec
PRESENTE



Ante poniendo un cordial saludo, y como apoyo de vinculación del organismo se realizó el estudio correspondiente a la Evaluación de la Calidad del agua de uso y consumo humano que abastece al municipio de Metepec por lo que se adjunta al presente, el informe técnico generado.

El estudio fue realizado por el personal de Investigación y Posgrado del CIRA, de la facultad de Ingeniería y la facultad de Geografía, fungiendo como Responsables: MCA Reyna María Guadalupe Fonseca Montes de Oca, Dra. Rosa María Fuentes Rivas, MCA Carolina Álvarez Bastida y Dra. Verónica Martínez Miranda y como colaboradoras: Dra. Elia Alejandra Teutli Sequeira, Dra. Ivonne Linares Hernández y Dra. Guadalupe Vázquez Mejía.

Sin más por el momento quedo de usted

ATENTAMENTE
 PATRIA, CIENCIA Y TRABAJO
 "2018, Año del 190 Aniversario de la Universidad Autónoma del Estado de México"

 **Dra Rosa María Fuentes Rivas**
 **Dra Verónica Martínez Miranda**

MCA Guadalupe Fonseca M de Oca

Profesoras Investigadoras



c.c.p acuse/archivo

www.uaemex.mx

Centro Interamericano de Recursos del Agua
 Toluca Atlacomulco Km. 14.5 Unidad San Cayetano. C.R. 50200. Toluca, Edo. de Méx. Tel.: 2965550 y 51; 1806191 y 92 Ext. 6520-6521-6522
 Correspondencia: Cerro de Coatepec, s/n Ciudad Universitaria, Toluca, Estado de México, C.P. 50130
<http://cira.uaemex.mx>



Dr. Daury García Pulido
Coordinador del Centro Interamericano de Recursos del Agua
Presente

Anticipando un cordial saludo, me es grato informar que en el marco de la **Convocatoria de Investigación Científica, Innovación y Desarrollo UAEM 2017-2018**, se autorizó para su registro en la Secretaría de Investigación y Estudios Avanzados el proyecto titulado **"Degradación de diclofenaco y paracetamol en sistemas continuos mediante procesos de oxidación avanzada: (fotocatálisis, foto galvanofenton y fotoelectrólisis)"**, con la clave 4482/2018/C1, mismo que contará con un financiamiento de \$130,000.00 M.N.

Como responsable técnica del proyecto se encuentra la Dra. Ivonne Linares Hernández, como corresponsable la Dra. Guadalupe Vázquez Mejía y como colaboradoras las doctoras Rosa María Fuentes Rivas y Perla Tatiana Almazán Sánchez y la Mtra. Carolina Alvarez Bastida.

Cabe resaltar que este proyecto coadyuvará al desarrollo y consolidación del Doctorado en Ciencias del Agua, fomentando la relación formación - investigación - innovación.

El proyecto tendrá una vigencia del **1° de enero al 31 de diciembre de 2018**, por lo cual es importante mencionar que la responsable técnica asume el compromiso de llevar a cabo el proyecto en el periodo establecido y al término de la vigencia, deberá capturar en línea el informe técnico final y las evidencias correspondientes de los productos académicos comprometidos al iniciar la investigación, de acuerdo con los requerimientos establecidos por la SIEA.

Sin más por el momento, reciba un cordial saludo.

Atentamente
PATRIA, CIENCIA Y TRABAJO

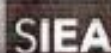
"2018, Año del 190 Aniversario de la Universidad Autónoma del Estado de México"

Dr. en C. Luis Enrique Díaz Sánchez
Director de Investigación

SECRETARÍA DE INVESTIGACIÓN
Y ESTUDIOS AVANZADOS

C.C.B. - Dr. en C. Ing. Carlos Eduardo Barrera Díaz - Secretario de Investigación y Estudios Avanzados
C.C.P. - M. en A. Miriam Liliana Padilla Mora - Directora de Gestión de la Investigación y los Estudios Avanzados
C.C.P. - Lic. Alfredo Mercado Velasco - Director de Estudios Avanzados
C.C.B. - Dra. María Linares Hernández - Responsable de la Facultad de Ingeniería
C.C.B. - Dr. Miguel Ángel Cordero Torres - Coordinador de Investigación en CIRA
C.C.P. - Dra. Ivonne Linares Hernández - Corresponsable técnica del proyecto
C.C.P. - Dra. Perla Tatiana Almazán Sánchez - Colaboradora del proyecto
C.C.P. - Mtra. Carolina Alvarez Bastida - Colaboradora del proyecto
LEDS/ancr/mis

Julio Muñoz de Torres
CIRA/11/11/18
CIRA, C.P. 20180
Toluca, México





IWA MEXICO
Morelia, Mexico 24 - 26 May 2017

La Universidad Michoacana de San Nicolás de Hidalgo
Otorga la presente

Constancia

a:

Carolina Alvarez Bastida, Verónica Martínez-Miranda, Marcos José Solache-Ríos, Ivonne Linares-Hernández


por haber presentado el trabajo:

NITROGEN SPECIES IN DRINKING WATER.

como ponencia de tipo: **cartel**, en el marco del programa del 5th IWA México Young Water Professionals Conference, que se llevó a cabo en el Centro Cultural Universitario de la UMSNH, del 24 al 26 de mayo de 2017.



Dr. Medardo Serna González
Rector de la UMSNH



Dr. Pabel Cervantes Avilés
Presidente del Comité Directivo
IWA - Young Water
Professionals México



Dr. Julio Cesar Orantes Ávalos
Presidente del Comité Organizador
5th Young Water
Professionals Conference



Morelia, México. Mayo, 2017



V CONGRESO INTERNACIONAL CAMBIO CLIMÁTICO Y DESARROLLO SOSTENIBLE

Se extiende la presente constancia a la **M. Carolina Álvarez Bastida**, estudiante de la Universidad Autónoma del Estado de México (UAEMex), con la finalidad de documentar su visita en la Universidad de La Plata, Argentina (UNLP), del **12 al 18 de septiembre del 2016**. En el marco del proyecto **“Bridging the Americas: Promoting global solutions of local landfill problems through student service and learning”**, así como su participación en el **V Congreso Internacional de Cambio Climático y Desarrollo Sostenible”**.

Dr. Claudio Barbeito
Decano de la Facultad de Cs. Veterinarias
Universidad Nacional de La Plata

Dr. Oscar Roberto Linzitto
Presidente de la Comisión Internacional de
Cambio Climático y Desarrollo Sostenible



7 DISCUSIÓN GENERAL

En esta investigación se realizó un estudio de la fisicoquímica del agua de pozos con características similares, de acuerdo a los análisis realizados el agua de la zona es bicarbonatada sódica, presenta corrosión iónica y por dióxido de carbono, cumple con la mayoría de los parámetros establecidos en las normas oficiales, con excepción de Manganeseo que sobrepasa los límites en uno de los pozos (San Andrés Cuexcontitlán), el cuál cuando su consumo es continuo puede causar daños al sistema nervioso central, a su vez presentó contenidos importantes de nitratos que aun cuando no sobrepasan al límite permisible si supone un riesgo a la salud de los consumidores, de acuerdo a ciertos estudios, mencionados en el marco teórico, estas concentraciones pueden causar dolores abdominales, cáncer gastrointestinal, diarrea.

El agua que se analizó se utiliza como principal recurso para satisfacer las necesidades de la población de esta zona, y todos estos sitios se encuentran cercanos o dentro de las instalaciones de panteones con antigüedad de más de 100 años, la descomposición de los cuerpos se lleva hasta 12 años y se estima que aproximadamente el 50% de la materia orgánica se degrada en los primeros 2 años, los datos estadísticos realizados en este estudio arrojaron que existe correlación entre algunos parámetros como distancia del pozo al cementerio, profundidad del pozo, con la concentración de nitratos, acidez y alcalinidad.

El dióxido de carbono por otro lado (CO_2) es un gas de efecto invernadero que se encuentra naturalmente en la atmósfera. Las actividades humanas aumentan la concentración atmosférica de CO_2 y contribuyen así al calentamiento global del planeta. Las emisiones de CO_2 ocurren cuando se quema combustible y también a través de procesos industriales. El agua tiene la capacidad de contener diferentes cantidades de CO_2 , que se refleja principalmente en la acidez, el agua de uso y consumo que se analizó en este proyecto mostraron una variación significativa de acidez, este comportamiento podría deberse a la variación de la concentración de CO_2 . La temperatura es un factor importante que influye en la disolución del CO_2 y su transformación en ácido carbónico, en general, la acidez disminuye a medida que la temperatura aumenta, el agua que presentó la temperatura más alta también tuvo acidez baja. (22.6 ° C y 4.29 mg / L de H_2CO_3 respectivamente), esta es una forma común de disminuir la concentración de CO_2 en el agua. En el presente estudio, la disolución del gas CO_2 se observó a diferentes temperaturas del agua.

El contenido de CO_2 en el agua está relacionado con la alcalinidad y el CO_2 libre, que tiende a disminuir por la formación de H_2CO_3 y la alcalinidad aumenta por su disociación. Este proceso de disociación aumenta el valor del pH. Las concentraciones más altas de CO_2 libre se registraron en 2015 (6.35 mg / L), lo que favoreció la disminución del pH (6.36). Esta especie se disuelve en agua y tiende a disminuir el valor de pH; esto hace que el agua sea ácida y susceptible de disolver otras especies. Los valores de CO_2 libre y de equilibrio se calcularon de acuerdo con el método Mojmir Mach modificado. El CO_2 capturado en el agua se transforma en bicarbonatos, que reaccionan con el calcio, formando bicarbonato de calcio. La presencia de sodio en el agua favorece la formación de CaCl_2 y NaHCO_3 . El CO_2

disuelve minerales como $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$ y CaSiO_3 . Los iones de bicarbonato reaccionan con el calcio y aumentan el CO_2 libre.

Se encontraron concentraciones bajas de nitritos y nitrógeno amoniacal, las cuáles pueden ser indicadores de la reducción de nitratos, Aunque se sabe que este proceso es bastante lento a un pH casi neutro, resulta significativa en la producción de amoníaco. El nitrato acuoso se transfiere a la capa límite de las partículas de óxido de hierro, donde se adsorbe y ocurre la reducción, este fenómeno se observó en agua con baja dureza, por otro lado, el agua que contiene Ca y Mg en solución en concentraciones apreciables y se llama agua dura no presentó reducción de nitratos, es importante mencionar que el carbonato de calcio es poco soluble en agua, pero en contacto con el CO_2 forma bicarbonato, que es más soluble y aumenta la temperatura, el bicarbonato se descompone en carbonato, esta agua dura no es corrosiva, ya que pueden depositar sobre la superficie metálica películas de calcio que inhiben la corrosión. El calcio y el magnesio tienden a precipitar carbonatos e hidróxidos de baja solubilidad en las áreas catódicas donde se produce una alcalinización del electrolito, esta precipitación dificulta el proceso de reducción de oxígeno catódico y, por lo tanto, el proceso de corrosión general. Las aguas blandas son generalmente las más agresivas porque carecen de la capacidad de formar capas protectoras.

Uno de los principales problemas en los sistemas de distribución de agua es la corrosión, que es la interacción fisicoquímica entre un metal y su entorno que induce cambios en las propiedades de los metales; la corrosión tiende a aumentar la concentración de metales pesados en el agua. En general, los recursos hídricos tienen diferentes características y, por lo tanto, su tendencia a corroer las tuberías de agua es diferente. La composición química de los aceros al carbono es compleja, además del hierro y el carbono, en la aleación hay otros elementos en su composición, como el silicio y el manganeso, y otros se consideran impurezas como el azufre, el fósforo, el oxígeno y el hidrógeno. En el agua de esta zona se encontró como producto de la corrosión, concentraciones de hierro cercanos al límite permisible y de Manganeso por encima del límite permisible.

En este estudio se utilizaron diferentes índices de corrosión calculados con ayuda del software Agr. Inc. 2.6 en este programa se ingresan los datos obtenidos de los muestreos y se realiza el cálculo de los índices de corrosión, se encontró que el agua de esta zona presenta corrosión iónica por nitratos, esto se demostró con el índice de Larson Modificado, que considera al ion nitrato y Mojmir Mach indicó que el agua presenta corrosión por CO_2 libre, una forma de detectar corrosión de los materiales es la presencia en el agua de hierro y manganeso solubles que fue lo que se determinó en uno de los pozos, altos contenidos de hierro y sobre todo de manganeso que sobrepasó el límite permisible para agua de uso y consumo de acuerdo a la NOM.127- SSA- 2000.

Debido a esto se consideró importante establecer una posible solución para remover el manganeso del agua de uso y consumo humano por lo que se propuso el uso de una toba zeolítica caracterizada y previamente utilizada en la remoción de otros metales y contaminantes del agua. Los componentes del material zeolítico fueron clinoptilolita,

mordenita y moscovita. En las condiciones experimentales, la especie principal presente de este elemento es Mn^{2+} . El equilibrio se alcanzó en 48 h para la eliminación del manganeso de la solución acuosa y para el agua potable, todo el manganeso se adsorbió en los primeros minutos. Los datos se ajustaron a modelos cinéticos (Largergrén, Elovich y modelos de pseudo segundo orden) mediante análisis de regresión no lineal utilizando el software Statistica 8.0.

8. CONCLUSIONES

El Valle de Toluca cuenta con uno de los acuíferos más sobreexplotados ya que abastece al Municipio y parte de la Ciudad de México, los pozos estudiados son vulnerables a la incorporación por iones nitrato y dióxido de carbono producto de la descomposición de los cuerpos humanos.

Los resultados de la calidad del agua cumplen con establecido en la NOM-127-SSA1-2000 con excepción del hierro y manganeso en uno de los pozos estudiados el cual rebasa el límite permisible, esto puede causar daños a la salud de los consumidores.

Los índices de corrosión son una herramienta útil y sencilla para determinar el grado de corrosión del agua, y así evaluar el efecto que tiene en la infraestructura hidráulica, el software ahorra tiempo en el cálculo de los índices de corrosión, para clasificar el tipo de corrosión del agua, así como su nivel de corrosión.

Los pozos que se analizaron presentaron corrosión, por dióxido de carbono y/o por nitratos, muestran que la corrosión iónica por nitratos es más agresiva que la corrosión por dióxido de carbono, y que ambas especies aportan un nivel de corrosividad más elevado facilitando el deterioro de la infraestructura hidráulica si el contenido de calcio y/o magnesio es bajo.

La concentración de dióxido de carbono presente en el agua se consideró como parte del efecto del invernadero que se están incrementado significativamente con respecto al tiempo en el agua de todos los pozos analizados, mientras en el caso del ion nitrato proveniente de la degradación de materia antropogénica antigua y varía en función de la distancia del pozo a la fuente de la materia así como de la profundidad del pozo.

Los análisis que se realizaron en este proyecto aportaron, información al Organismo de Agua y Saneamiento de Toluca para la implementación de estrategias que permitan mitigar el efecto de incorporación de dióxido de carbono e iones nitratos.

Se identificó y cuantificó por primera vez la presencia de cloro residual crudo producto la reacción de oxidación de los iones cloruros por la reacción reducción de los iones nitratos a amonio. El cloro residual crudo es indicador de contaminación antropogénica antigua.

9 BIBLIOGRAFÍA

Alimoradia, J. Naghipoura, D. Kamanib, H. Asgaric G. Naimi-Joubania, M. Davoud-Ashrafiad, S. Data on corrosive water in the sources and distribution network of drinking water in north of Iran. *Data in Brief*. 2018; 17:17:105-118.

Alvarez-Bastida C., Martínez-Miranda V, Vázquez Mejía G, Solache-Ríos M, Fonseca-Montes de Oca G, Trujillo-Flores E. The corrosive nature of manganese in drinking water. *Science of the Total Environment* 2013; 447:10–16.

Alvarez-Bastida C. “Variabilidad temporal de la calidad del agua del Municipio de Villa de San Antonio la Isla”. Tesis de Maestría en Ciencias Ambientales, Universidad Autónoma del Estado de México, México, 2012.

Alvarez-Bastida C. “Evaluación de la Calidad Fisicoquímica y Microbiológica del agua que abastece al Municipio de Villa de San Antonio la Isla”. Tesis de Licenciatura en Química. Universidad Autónoma del Estado de México, México, 2010.

Arimienta, M.A., Zamora, V. y Juárez, F. Manual para el análisis químico de aguas naturales. En el campo y en el laboratorio. Comunicaciones Técnicas. Serie de docencia y Divulgación No. 4. Reimpresión Marzo. Instituto de Geofísica de la UNAM, 1994.

ACA Ingeniería, S.A. de C.V. Determinación de disponibilidad de agua en el acuífero del poblado de San Kimonito, Municipio de Tenancingo, Estado de México, 2006, Pág. 6.

Allende, I. “Apuntes sobre química del agua”. Ed. I.S.P.J.A.E, La Habana, Cuba, 1976 370 pp.

Alfaro, R.; Martínez, V.; Segovian, N.; Farias, R.; Trujillo, E. (2004). “Determinación de la agresividad del agua subterránea en la cuenca Cuitzeo, Michoacán”. *Revista Científica de la Universidad de San Nicolás de Hidalgo*, 2004, 37: 123-131.

ASTM A53/A53M - 12 Standard specifications for pipe, steel, black and hot-dipped, zinc-coated, welded and seamless. American Society for Testing and Materials (ASTM) International Standards Worldwide.

Bouchard M, Laforest F, Vandelac M, Bellinger D, Mergler D. Hair manganese and hyperactive behaviors: pilot study of school-age children exposed through tap water. *Environ Health Perspect* 2007; 115:122–7.

Carabias, J. y Landa, R. Agua, Medio Ambiente y Sociedad Primera edición, UNAM, México D. F. 2005.

Carrillo-Rivera, J.J.; Cardona, A.; Guisar-Alvarez, R.; Granel, E. Response of the interaction between groundwater and other components of the environment in Mexico. *Environmental and Geology*. 2008, 55: 303-319.

Cerrato JM, Reyes LP, Alvarado CN, Dietrich AM. Effect of PVC and iron materials on Mn (II) deposition in drinking water distribution systems. *Water Res* 2006;40: 2720–6.

Chang, R.; Goldsby, K. *Chemistry*. 11th edition. Mc Graw Hill. China, 2013.

CNA. Informe preliminar del “Estudio de evaluación hidrogeológica en el acuífero de Tenancingo, Estado de México”. Servicios de Ingeniería e Investigación del Medio Ambiente S.C. (SIIMA). Mapa 6.2. Contrato SGT-GRB-MEX-01-023-rf13. 2001, pp. 52-66.

CNA. Rehabilitación de pozos. Libro III, 2.1., Comisión Nacional del Agua, México, 1994a.

CNA. Protección catódica y recubrimientos anticorrosivos. Manual de diseño de agua potable, alcantarillado y saneamiento. Libro V 3.5.1., Comisión Nacional del Agua, México, 1994b.

Clement, J.A. et al. “Development of red water control strategies”. Technical Rep., AWW Research Foundation. Denver, 2002.

Cornell R.M. y Schewermann U. *The iron oxides: structure, properties, reactions, occurrences and uses*, Wiley VCH, 2003.

CONAGUA-GTZ. Plan de manejo de la cuenca del río Lerma en el Valle de Toluca. Informe Final, 2008, 178 pp.

CONAGUA-SEMARNAT. Secretaría del Medio Ambiente y Recursos Naturales. Estadística del agua en México. Edición, 2011. México. En el sitio: www.conagua.gob.mx

Delion, N.; Mauguin, G.; Corsin, P. “Impact of water blending on calcium carbonate equilibrium in water distribution systems”. *Journal of Environmental Engineering*, 2005, 130 (9): 1059-1062.

Domínguez G.E. “Uso de modelos cualitativos y cuantitativos para determinar la tendencia a la agresividad e incrustabilidad del agua en una región del Estado de México”. Tesis de licenciatura en Ingeniería Civil, Universidad Autónoma del Estado de México. 2005, 124 pp.

Droste, R.L. “Theory and practice of water and wastewater treatment”. Ed., John Willey & Sons, Inc., Estados Unidos de América, 1997, 800pp.

Espinoza, I. "Relación entre factores antrópicos y naturales y la concentración de nitratos en aguas subterráneas del Valle de Toluca. Tesis de Maestría. Universidad Autónoma del Estado de México. Facultad de Química, 2005.

Esmaeili a. and Moore F. Hydrochemical Assessment of Groundwater in Isfahan Province, Iran. Environmental Earth Sciences. 2012. 67:1:107-120.

Exposito, J. L. "Características hidrodinámicas e hidroquímicas del acuífero multicapa del Valle de Toluca y sus implicaciones en la optimización de estrategias para la protección de la calidad del agua subterránea". Tesis de doctorado en Ciencias del Agua, Facultad de Ingeniería, Universidad Autónoma del Estado de México, México.

Fair, G. M.; Geyer, J. C.; Okun, D. A. Purificación de aguas y tratamiento y remoción de aguas residuales. Vol. II. Ed. Limusa. México. 1997, 764 pp.

Fernández, A.; du Portier. Evaluación de la condición del agua para consumo humano en Latinoamérica. Solar Save Water. 2012, Pp 17-32. Consultado en http://horus.psa.es/webesp/projects/solarsafewater/documents/libro/01_Capítulo_01.pdf

Fletcher, G. D. Groundwater and Wells. 2a edición. U.S. FILTE, Jonson Screens. St. Paul, 1995.

Folifac, F., Lifongo, L., Nkeng, G., Gaskin, S. Municipal drinking water source protection in low income countries: Case of Buea municipality-Cameroon. Journal of ecology and Natural Environment, 2009, 1 (4): 73-84.

Flores, C. N. "Evaluación fisicoquímica, bacteriológica y el carácter corrosivo del agua de pozos ubicados en el Municipio de Toluca, Estado de México". Tesis de Licenciatura en Química. Universidad Autónoma del Estado de México, 2006

García, M. Evaluación e especies nitrogenadas en el agua de pozos aledaños a panteones. Tesis de Maestría, Universidad Autónoma del Estado de México, México, 2010.

Galindo G.; Sainato C.; Dapeña C.; Fernández-Turiel J.L.; Gimeno D.; Pomposiello M.C.; Panarell, H.O. Surface and groundwater quality in the northeastern region of Buenos Aires Province, Argentina. Journal of South American Earth Sciences, 2007, 23 (4): 336-345.

Ghaderpooria, M. kamarehie, B. Jafari, A. Ghaderpoury, A. Karamia, M. Heavy metals analysis and quality assessment in drinking water – Khorramabad city, Iran. Journal of Data in Brief. Volume 16, February 2018, Pages 685-692

Guido E. Borzi, Leandro García, Eleonora S. Carol. Geochemical processes regulating F⁻, as and NO₃⁻ content in the groundwater of a sector of the Pampean Region, Argentina. Science of the Total Environment 530–531 (2015) 154–162.

Geofísica y Perforaciones del Medio Ambiente, S.C. Estudio de prospección geohidrológica en los alrededores de la cabecera municipal de Tenancingo, Edo. De México, con el fin de establecer la posibilidad de perforar un pozo para complementar el abastecimiento de agua potable, 2005.

González, F. E. “Análisis y selección del modelo más apropiado para determinar la tendencia corrosiva del agua potable en la ciudad de Toluca”. Tesis de Maestría en Ciencias del Agua, Facultad de Ingeniería, Universidad Autónoma del Estado de México, México, 2009.

Hernández, M. A. Abastecimiento y distribución de agua. Servicio de publicaciones de la Escuela de Ingenieros de Caminos de Madrid, 1993.

Helmi Saidi , Matthias and Koschorreck. CO2 emissions from German drinking water reservoirs. Science of The Total Environment. 2017; 581–582: 10–18

Helfrid MA, Owusu PA, Esi Awuah B, Alan M, MacDonald C, Schäfer A. Chemical drinking water quality in Ghana Water costs and scope for advanced treatment. Sci Total Environ;2010, 408:2378–86.

Herro, H. M., and Port, R. D. “The Nalco guide to cooling water system failure analysis”. McGraw-Hill, New York, 1993.

Homoncik, S.; MacDonald, A.; Heal, K.; Dochartaigh, B.; Ngweyna, B. Manganese concentrations in Scottish groundwater. Science of the total environment, 2010, 408 (12): 2467-2473.

Huang, Y.H.; Zhang, T.C. Effects of dissolved oxygen on formation of corrosion products and contaminant oxygen and nitrate reduction in zero-valent iron systems with or without aqueous Fe²⁺. Water Research, 2005, 39: 1751-1760.

Imran, S. A.; Dietz, J. D.; Mutoti, G., Taylor, J. S. M. ASCE; Randall A. A. “Modified Larson ratio incorporating temperature, water age, and electroneutrality effects on red water release”. Journal of Environmental Engineering, 2005, 131 (11): 1514-1520.

Jiménez, L.O. “Evaluación histórica del carácter corrosivo e incrustante del agua de dos pozos localizados en el Estado de México”.Tesis de licenciatura en Ingeniería Civil. Universidad Autónoma del Estado de México, 2005, pp. 117.

Kazak, M. Chemical characteristics of groundwater in parts of mountains region, Alvand, Hamacan, Iran. Environmental Geology, 2006, 51:433-446.

Kondratenko, B. "Estudio Hidrogeoquímico del acuífero del Valle de Tenancingo, Estado de México, México, Tesis de Maestría en Ciencias del Agua, Universidad Autónoma del Estado de México, México, 2013.

Lizárraga-Mendiola L. Navar J., Blanco-Piñón A., González-Sandoval M.R., De-León Gómez H. Natural and Anthropogenic Influence in Water Quality: The Case of Linares City, NE Mexico. *Journal of Water resource and Portection*. 2013. 5:1066-1075.

Liu, Y. Yao, T. Baib, Y. Liu, Y. The sustainability of drinking water supply in rural China: Does the provision of drinking water investment mismatch the demand of residents. *Journal of Physics and Chemistry of the Earth, Parts A/B/C*. Volume 96, December 2016, Pages 34-40

Martín del Campo, M. Estudio temporal de la presencia de hierro y manganeso en el agua subterránea del Valle de Toluca, 1984-2007. Tesis de Licenciatura. Facultad de Planeación Urbana y Regional. Universidad Autónoma del Estado de México, Estado de México, 2008.

Martínez, V., García, J.J., Solache, M. Fluoride Ions Behavior in the Presence of Corrosion Products of Iron: Effects of the other Anions. *Journal of Separation Science and Technology*, 2011, 46: 9, 1443-1449

Martínez, V., Trujillo E., Linares, I. Corrosividad del agua y su estimación. *Avances en Ciencias del Agua*. Ed. Plaza y Valdez, S.A. de C.V. y por la Secretaría de Investigación y Estudios Avanzados de la Universidad Autónoma del Estado de México, 2013.

Marrero, R. Modelo hidrogeoquímico del acuífero de las cañadas del Teide, Tenerife, Islas Canarias. Tesis doctoral. Universidad Politécnica de Catalunya. Barcelona, 2010 Cap. 4, pp. 3,5,102,161.

Medina, C.M. Priorización de focos de contaminación de agua subterránea mediante una combinación de métodos tradicionales de protección y modelación numérica: acuífero del Valle de Tenancingo. Tesis de Maestría. Facultad de Ingeniería. Universidad Autónoma del Estado de México, 2011.

Moreno, E. I. "Determinación del pH de la solución de los poros de concreto después de un proceso acelerado de carbonatación". *Red de Revistas Científicas de América Latina y el Caribe, España y Portugal*, 2006, 10(003): 5-12.

Muñoz, H., Armienta, A., Vera A. y Cisneros. Nitratos en agua subterránea del Valle de Huamantla, Tlaxcala, México, *Revista Internacional de Contaminación Ambiental*, 2004, Vol. 20 no. 003, pp.91-97.

NALCO (Nalco Chemical Company). 1988. *The Nalco Water Handbook*. McGraw Hill.
Rodier J. "Análisis de las aguas, aguas naturales, aguas residuales, aguas de mar". Ediciones Omega S.A., 1998, 1059pp.

NOM-127-SSA1-2000. Salud ambiental, agua para uso y consumo humano-límites permisibles de calidad y tratamientos a que debe someterse el agua para su potabilización. Método de Prueba.

Ong C, Ibrahim S, Gupta BS. A survey of tap water quality in Kuala Lumpur. *Urban Water J* 2007;4:29–41.

Pacheco, J.; Pat, R.; Cabrera, A. Análisis del ciclo del nitrógeno en el medio ambiente con relación al agua subterránea y su efecto en los seres vivos. *Ingeniería*, 2002 6 (3): 73-81.

Peng CY, Korshin GV. Speciation of trace inorganic contaminants in corrosion scales and deposits formed in drinking water distribution systems. *Water Res.*, 2011;45: 5553–63.

Peng CY, Korshin GV, Valentine R, Hill A, Friedman M, Reiber S. Characterization of elemental and structural composition of corrosion scales and deposits formed in drinking water distribution systems. *Water Res* 2010; 44:4570–80.

Pierr, R. *Corrosion Engineering*. Editorial Mc Graw Hill. 1st edition, 2008, pp. 311-320.

Ponsadailakshmia, S. Ganapathy-Sankarib, S. Mythili-Prasannac, S. Madhurambald, G. Evaluation of water quality suitability for drinking using drinking water quality index in Nagapattinam district, Tamil Nadu in Southern India. *Groundwater for Sustainable Development*. Volume 6, March 2018, Pages 43-49

Qiang Yang, Juerg Matter, Taro Takahashi, Martin Stute, Gregory O’Mullan, Kate Clauson, Kelsey Umamoto, David Goldberg. Groundwater geochemistry in bench experiments simulating CO₂ leakage from geological storage in the Newark Basin. *International Journal of Greenhouse Gas Cointrol*. 2015; 42: 98-108.

Rahman, S.; Singley, J.E. “Effects of water quality parameters on the corrosion of galvanized steel”. *J. Am. Water Works Association*, 1985, 77 (11): 76-82.

Rahman, S.; McDonald, B. C.; Gagnon, G. A. “Impact of STCOndary Desinfectants on copper corrosion under stagnation conditions”. *Journal of environmental Engineering*, 2007, 133 (2): 180-185.

Rygaard, M., Arvin, E., Binning, P.J. The valuation of water quality: Effects of mixing different drinking water qualities, *Water Research*, 2009, 43;1207-1218.

Rodier J. “Análisis de las aguas, aguas naturales, aguas residuales, aguas de mar”. Ediciones Omega S.A., 1998, 1059 pp.

Roccaro P, Barone C, Mancini G, Vagliasindi FGA. Removal of manganese from water supplies intents for human consumption: a case study. *Desalination* 2007;210: 205–14.

Romo, A.M., Ávila, K. "Programa de Saneamiento y Calidad del Agua: experiencia del Municipio de Toluca en la aplicación de la NOM-002-SEMARNAT-1996". Experiencias en el tratamiento de aguas residuales domésticas en el Estado de México. 1ª Edición Universidad Autónoma del Estado de México. Facultad de Planeación Urbana y Regional, 2012, 117-148.g

Sarin, P; Snoeyink, V. L.; Bebee, J.; Kriven, W. M. and Clement, J. A. "Physico-chemical characteristics of corrosion scale in old iron pipes" Water research, 2001, 35, 2961-2969.

Sarin, P; Snoeyink, V.L.; Litle, D.A. and Priven, W.M. "Iron corrosion scales: model for scale growth, iron release, and colored water formation". Journal of environmental Engineering, 2004, 130 (4): 364-363.

Sarin P, Snoeyink VL, Lytle DA, Kriven WM. Iron corrosion scales: model for scale growth iron release and colored water formation. J Environ Eng 2007;133:180–5.

Sing, V.; Singh Bikundia, D.; Sarswat, A.; Mohan, D. Groundwater quality assessment in the village of Lutfullapur Nawada, Loni, District Ghazaiabad, Uttar Pradesh, India. Environmental Monitoring and Assessment, 2012, 184: 4473-4488.

Sly LI, Hodgkinson MC, Vullapa A. Deposition of manganese in a drinking water distribution system. Appl Environ Microbiol 1990, 56:628–39.

Sontheimer, H.; Benjamin, M. and Leroy, P. "Corrosion of iron and steel" International corrosion of water distribution systems, AWWA Research Foundation Denver, 1985.

Snoeyink, V. y Jenkis, D. "Química del agua". Ed. Limusa, México D.F., 1999, 508pp.

Takdastana, A. Mirzabeygi, M.Yousefi, M. Abbasnia, A. Khodadadia, R. Soleimani, H. Hossein, A. Davood, M. Naghana, J. Neuro-fuzzy inference system Prediction of stability indices and Sodium absorption ratio in Lordegan rural drinking water resources in west Iran. Journal of Data in Brief. In Press Accepted Manuscript.

Trujillo, F. E.; Martínez, M. V. "Estrategias para atenuar los efectos del carácter corrosivo del agua potable que abastece a la Ciudad de Toluca Fase II". Informe Final de proyecto de Investigación. Universidad Autónoma del Estado de México, 2009a.

Trujillo, F. E.; Martínez, M. V. "Uso del sistema informático Agrinc_2.0 para determinar el carácter corrosivo e incrustante del agua en catorce fuentes de abastecimiento del Estado de México. Informe Técnico 01-05. Facultad de Ingeniería, Universidad Autónoma del Estado de México, 2005.

Trujillo, F.E.; Martínez, M.V.; Villegas, M. J. "Dureza y agresividad de agua de red en Toluca México". Las fronteras de la física y química ambiental de Ibero América, 1ª ed., Universidad Nacional de San Martín, Buenos Aires Argentina, 2008b, pp 197.

Trujillo, F.E.; Martínez, M.V. AgrInc-Agua 2.5. Programa para computadora. Facultad de Ingeniería. Universidad Autónoma del Estado de México. México, 2010.

United States Environmental Protection Agency. Office of Water (4304J) Health and Ecological Criteria Division Washington DC 20460 Drinking Water Health Advisory for Manganese, 2004, EPA-822-R-04-003.

United States Environmental Protection Agency. Secondary Drinking Water Regulations Guidance for Nuisance Chemicals, 2010, EPA-816-F-10-079.

Unión Europea. Protección de las aguas subterráneas en Europa. La nueva directiva sobre las aguas subterráneas- consolidación del marco normativo de la UE, 2008, 36pp.

UNESCO. The Impact of Global change on Water Resources: The Response of UNESCO's International Hydrological Programme, 2001, 24 pp.

Vargas, W. Siglo XXI. El agua. ¿Es un recurso natural renovable? Revista Virtual REDESMA, 2010, 4(2).

Vázquez, J.; Domínguez, E. "Calidad de agua en el Valle de México" Comisión Nacional del Agua, 2010.

William, M., Frenske, A. Demostrating Benefits of Wellhead Protections Programs. American Water Works Association. Denver. USA. 2004, 90pp.

World Health Organization. Guidelines for drinking-water quality Geneva, 2004, vol. 2.

Zhang, Z.; Scout, J. E.; Yu, V. L.; Vidic, R. "Effect of pipe corrosion scale on chlorine dioxide consumption in drinking water distribution systems". Water Research, 2008, 42: 129-136.