



UNIVERSIDAD AUTÓNOMA METROPOLITANA  
CASA ABIERTA AL TIEMPO

---

División de Ciencias Básicas e Ingeniería  
Posgrado en Ciencias e Ingeniería  
Maestría en Ciencias e Ingeniería Ambientales

## **Eliminación de iones As(V) y As(III) en agua con zeolitas naturales (tipo clinoptilolita)**

**TESIS PARA OBTENER EL GRADO DE MAESTRO EN CIENCIAS E  
INGENIERÍA AMBIENTALES**

Presenta

I. A. Maritza Estela Garay Rodríguez

Asesores

Dra. Mirella Gutiérrez Arzaluz

Dr. Miguel Torres Rodríguez

Noviembre de 2018, Ciudad de México

## **Agradecimientos**

La realización de este trabajo no hubiera sido posible sin la ayuda y apoyo de muchas personas e instituciones, a las cuales me gustaría expresar mi más sincero agradecimiento.

En primer lugar, quiero agradecer a la Dra. Mirella y al Dr. Miguel, mis directores de tesis por darme la oportunidad de realizar este trabajo en el área de Química Aplicada y por la confianza depositada en mí durante la realización de mi proyecto.

A la Universidad autónoma metropolitana Azcapotzalco por brindarme la oportunidad de realizar los estudios de maestría y por la beca proporcionada para participar en el congreso The Environment, Green Technology and Engineering International Conference (EGTEIC) en Cáceres, España.

A CONACyT, por la beca proporcionada para la realización de la Maestría, la beca para realizar la estancia de investigación y al posgrado MCIA por las facilidades para su obtención.

A la Dra. Mirella muchísimas gracias por su ayuda, apoyo, dedicación y paciencia.

A Javier Sampedro por haberme proporcionado la zeolita originaria de Oaxaca, sin ella no hubiera sido posible la realización de este proyecto, por su amistad y sobre todo por el apoyo académico antes y durante la realización de la maestría.

Al Dr. Navarro por haberme aceptado en la Coordinación para la Innovación y Aplicación de la Ciencia y la Tecnología (CIACYT) dependiente de la Universidad Autónoma de San Luis Potosí (UASLP) y al Lab-Nal por la colaboración por parte de su alumno de posdoctorado en la asistencia para realizar el análisis por espectroscopia Raman.

Al Dr. Mejía a cargo del Centro de Investigación Aplicada en Ambiente y Salud (CIAAS) por haberme recibido y asesorado durante mi estadía. A la M. en C. Leticia Carrizales Yañes por la asesoría del funcionamiento del Espectrómetro de Absorción Atómica.

Al Instituto de Metalurgia de la UASLP a cargo de la Dra. Esperanza Elizabeth Martínez Flores por la realización del análisis de Rayos X.

A Jorge Jiménez por toda su paciencia, apoyo, cariño, amor y sobre todo por motivarme a siempre seguir adelante y creer en m.

A mi hermana Marlene Garay por ser mi motivación para ser su mejor ejemplo.

Por último, a mis padres (Ernesto y Elvia) y a toda mi familia y amigos, por su cariño e infinita confianza, así como por su gran estímulo, apoyo y sobre todo por sus consejos.

## Resumen

La presencia de arsénico, en las fuentes de abastecimiento de agua, no es deseable por sus efectos negativos en los seres vivos. La exposición a arsénico, aún en bajas concentraciones, puede ocasionar diversos problemas de salud en el ser humano, la mayor amenaza por arsénico, proviene del agua que es bebida, generalmente como resultado de una ingesta prolongada de agua con bajas concentraciones de arsénico inorgánico, es por ello que las investigaciones están siendo dirigidas a eliminar dicha contaminación. Este trabajo presenta el uso de zeolita natural mexicana (tipo clinoptilolita) de dos estados de la República Mexicana: Oaxaca y Guanajuato como material adsorbente en la remoción de iones arsénico(III) y arsénico (V) en agua. La zeolita se acondicionó con hierro por el método de precipitación-impregnación a partir de una solución de nitrato de hierro y las pruebas de remoción de arsénico se realizaron en un sistema de columna de flujo ascendente y descendente con un lecho fijo de zeolita acondicionada. En la remoción del arsénico se determinaron los siguientes parámetros de operación: la concentración de arsénico adsorbido, el pH óptimo, temperatura y tiempo de contacto. También se estudió la capacidad de retención de iones por medio de la isoterma de adsorción.

Las zeolitas se caracterizaron por los métodos de Difracción de Rayos X (XRD), Microscopia Electrónica de Barrido (SEM), Análisis Químico Elemental (SEM/EDS), Espectroscopia Raman, Área Específica (BET), Análisis de Fluorescencia y Espectroscopia de Infrarrojo por Transformada de Fourier (FT-IR) antes y después de las pruebas de adsorción de arsénico.

El acondicionamiento superficial de las zeolitas mejoró su capacidad de adsorción ya que la fijación del hierro en la superficie de la zeolita es posible dadas las propiedades superficiales que presentan éstos minerales, al tratarse de un material abundante y económico y que está presente en gran parte del suelo mexicano, podría proponerse como una alternativa de uso para remover el arsénico de agua contaminada con arsénico y solucionar los problemas de salud a los que se enfrentan muchos seres humanos por la ingesta diaria de agua contaminada con arsénico.

## Índice

<b>Capítulo 1.</b>	
<b>Introducción</b>	2
<b>Capítulo 2.</b>	
<b>Generalidades</b>	6
<b>2.1 Arsénico en el medio ambiente</b>	6
<b>2.1.1 Especies químicas del arsénico</b>	6
<b>2.1.2 Química del arsénico</b>	7
<b>2.1.3 Fuentes de contaminación</b>	9
2.1.3.1 Aire	9
2.1.3.2 Suelo y sedimentos	10
2.1.3.3 Agua	11
<b>2.1.4 Toxicología del arsénico</b>	13
2.1.4.1 Clasificación de tóxico	13
2.1.4.2 Mecanismos de Toxicidad	13
2.1.4.3 Vías de entrada al organismo	13
2.1.4.4 Absorción	15
2.1.4.5 Metabolismo	16
2.1.4.6 Excreción	17
2.1.4.7 Toxicocinética	18
<b>2.1.5 Efectos en la salud del ser humano</b>	18
<b>2.1.6 Casos de contaminación del agua con arsénico</b>	21
<b>2.2 Tecnologías para la remoción de arsénico en agua contaminada</b>	23
<b>2.2.1 Reacciones de oxidación/reducción</b>	25
<b>2.2.2 Oxidación fotoquímica</b>	26
<b>2.2.3 Oxidación fotocatalítica</b>	26
<b>2.2.4 Oxidación biológica</b>	27
<b>2.2.5 Fitorremediación</b>	28
<b>2.2.6 Coagulación-Floculación</b>	29
<b>2.2.7 Intercambio Iónico</b>	30
<b>2.2.8 Tecnología de membranas</b>	31
<b>2.2.9 Adsorción</b>	33
2.2.9.1 Isotermas de adsorción	36
<b>2.3 Zeolitas</b>	40
<b>2.3.1 Zeolita tipo clinoptilolita</b>	42
<b>2.3.2 Zeolita tipo mordenita</b>	43
<b>2.3.3 Zeolitas y la adsorción</b>	44
<b>2.4 Adsorción de arsénico con óxidos de hierro</b>	46
<b>Capítulo 3.</b>	

<b>Estado del arte</b>	
Estado del arte del uso de materiales en la eliminación de As	50
<b>3.1 Zeolitas modificadas con hierro en la remoción de arsénico</b>	52
<b>Capítulo 4.</b>	
<b>Hipótesis y Objetivos</b>	55
4.1 Objetivo general	55
4.2 Objetivos específicos	55
<b>Capítulo 5.</b>	
<b>Desarrollo experimental</b>	56
5.1 Yacimientos geológicos	56
5.1.1 Zeolita de Oaxaca	56
5.1.2 Zeolita de la mina de San Francisco	57
5.2 Acondicionamiento de las zeolitas	58
5.3 Impregnación de las zeolitas	59
5.4 Evaluación de la capacidad de adsorción	61
5.5 Pruebas de adsorción de As (V) y As (III)	62
5.5.1 Columna de flujo ascendente	64
5.5.2 Columna de flujo descendente	65
5.6 Estudio de remoción de iones As en una muestra natural del Estado de Guanajuato	67
<b>Capítulo 6</b>	
<b>Resultados y análisis de resultados</b>	68
6.1 Eliminación de iones As (V) y As (III) con la Zeolita de Oaxaca	68
6.1.1 Evaluación de la capacidad de adsorción	68
6.1.2 Remoción de As (V) columna de flujo ascendente y columna de flujo descendente	71
6.1.3 Remoción de As (V) columna de flujo descendente a 39°C	73
6.1.4 Remoción de As (III) columna de flujo ascendente y columna de flujo descendente	73
6.1.5 Remoción de una muestra de agua natural del Estado de Guanajuato	75
6.2 Eliminación de iones As (V) y As (III) con la Zeolita Mina de San Francisco, Gto	76
6.2.1 Remoción de As (V) columna de flujo ascendente y columna de flujo descendente	76
6.2.3 Remoción de As (III) columna de flujo ascendente y columna de flujo descendente	77

<b>6.3 Resultados de la caracterización de las zeolitas</b>	80
6.3.1 <i>Difracción de Rayos X</i>	80
6.3.2 <i>Microscopia Electrónica de Barrido/ análisis elemental</i>	82
6.3.3 <i>Espectroscopia de Infrarrojo por Transformada de Fourier</i>	84
6.3.4 <i>Espectroscopia Raman</i>	85
6.3.5 <i>Adsorción/Desorción de Nitrógeno</i>	86
6.3.6 <i>Análisis de Fluorescencia</i>	87
<b>6.4 Estudio comparativo</b>	88
6.4.1 <i>Efecto del tipo de material adsorbente</i>	89
6.4.2 <i>Efecto del sistema de columna</i>	89
6.4.3 <i>Efecto del pH</i>	91
6.4.4 <i>Efecto del tipo de especies As</i>	92
<b>6.5 Manejo de Residuos</b>	93
<b>Capítulo 7</b>	
<b>Conclusiones</b>	97
<b>Referencias</b>	100
<b>Anexos</b>	109
<b>Anexo 1 Técnicas de caracterización</b>	109
<i>Espectroscopia de Absorción Atómica con Generación de Hidruros</i>	109
<i>Difracción de Rayos X</i>	110
<i>Microscopia Electrónica de Barrido/ análisis elemental</i>	112
<i>Espectroscopia de Infrarrojo por Transformada de Fourier</i>	111
<i>Espectroscopia Raman</i>	113
<i>Adsorción/Desorción de Nitrógeno</i>	113
<b>Anexo 2 Resultados del análisis físico-químico del agua natural del Estado de Guanajuato</b>	114
<b>Anexo 3 Resultados complementarios de caracterización</b>	115
<b>Anexo 4 Participaciones en eventos de difusión científica</b>	116

## Índice Tablas

### Capítulo 1. Introducción

Tabla 1.1. <i>Concentraciones de Arsénico en agua en México</i>	3
Tabla 1.2. <i>Tecnologías usadas para la eliminación de arsénico del agua</i>	4

### Capítulo 2. Generalidades

Tabla 2.1. <i>Normatividad del Arsénico Internacional</i>	20
Tabla 2.2. <i>Normatividad Nacional del Arsénico</i>	21
Tabla 2.3. <i>Concentraciones de arsénico en algunas aguas del mundo</i>	22
Tabla 2.4. <i>Ventajas y desventajas de las tecnologías convencionales para la eliminación de arsénico</i>	24
Tabla 2.5. <i>Características de la fisisorción y quimisorción</i>	35
Tabla 2.6. <i>Isotermas con más de dos parámetros</i>	40

### Capítulo 5. Desarrollo experimental

Tabla 5.1 <i>Materiales adsorbentes</i>	60
---	----

### Capítulo 6. Resultados y análisis de resultados

Tabla 6.1. <i>Datos experimentales para la adsorción con As (V) Isoterma de Freundlich</i>	68
Tabla 6.2. <i>Datos experimentales para la adsorción con As (V) Isoterma de Langmuir</i>	69
Tabla 6.3. <i>Datos experimentales para la adsorción con As (III) Isoterma de Freundlich</i>	69
Tabla 6.4. <i>Datos experimentales para la adsorción con As (III) Isoterma de Langmuir</i>	70
Tabla 6.5. <i>Parámetros de los modelos en la remoción de iones As a <math>T_{amb}</math></i>	71
Tabla 6.6. <i>Remoción de As (V) en columna de flujo ascendente, zeolita Oaxaca</i>	72
Tabla 6.7. <i>Remoción de As (V) columna de flujo descendente, zeolita Oaxaca</i>	72
Tabla 6.8. <i>Remoción de As (III) columna de flujo ascendente, zeolita Oaxaca</i>	74
Tabla 6.9. <i>Remoción de As (III) columna de flujo descendente, zeolita Oaxaca</i>	74
Tabla 6.10. <i>Remoción de iones As columna de flujo descendente muestra de agua natural, zeolita Oaxaca</i>	76
Tabla 6.11. <i>Resultados del análisis físico-químico muestra de agua natural del Estado de Guanajuato</i>	76
Tabla 6.12. <i>Remoción de As (V) columna de flujo ascendente, zeolita Mina San Francisco</i>	77
Tabla 6.13. <i>Remoción de As (V) columna de flujo descendente, zeolita Mina San Francisco</i>	77
Tabla 6.14. <i>Remoción de As (III) columna de flujo ascendente, zeolita Mina San Francisco</i>	78
Tabla 6.15. <i>Remoción de As (III) columna de flujo descendente, zeolita Mina San Francisco</i>	78
Tabla 6.16. <i>Capacidades máximas de adsorción de iones arsénico de algunos adsorbentes reportadas en la literatura.</i>	79
Tabla 6.17. <i>Picos característicos de las zeolitas de acuerdo a la Asociación Internacional de Zeolitas</i>	68
Tabla 6.18. <i>Análisis elemental de la zeolita de Oaxaca</i>	83
Tabla 6.19. <i>Análisis elemental de la zeolita de la Mina de San Francisco</i>	84
Tabla 6.20. <i>Vibraciones FTIR características de las Zeolitas</i>	85

<b>Tabla 6.21.</b> Resultados de la adsorción/desorción de N <sub>2</sub> en las zeolitas antes y después del proceso de adsorción de arsénico.	87
<b>Tabla 6.22.</b> <i>Análisis de Fluorescencia de las zeolitas antes y después del proceso de adsorción</i>	87

## Índice Figuras

### Capítulo 2. Generalidades

<b>Figura. 2.1</b> Diagrama Eh-pH de especies de arsénico en el sistema As-O <sub>2</sub> -H <sub>2</sub> O a 25° C y 1 bar de presión total	8
<b>Figura. 2.2</b> Distribución del arsénico en el organismo	15
<b>Figura. 2.3-1</b> Biotransformación del arsénico inorgánico	16
<b>Figura. 2.3-2</b> Metabolismo del arsénico inorgánico	17
<b>Figura. 2.4</b> Esquema de términos básicos de adsorción	33
<b>Figura. 2.5</b> Esquema de la adsorción física y química	34
<b>Figura. 2.6</b> “Armazón” estructural de las zeolitas en el que destacan los canales paralelos a [001]. a) Clinoptilolita, b) Mordenita	43
<b>Figura.2.7</b> Estructura de la Zeolita tipo clinoptilolita	45

### Capítulo 5. Desarrollo experimental

<b>Figura. 5.1</b> Ubicación del yacimiento de la zeolita Oaxaca	57
<b>Figura. 5.2</b> Ubicación del yacimiento de la zeolita Mina de San Francisco	58
<b>Figura. 5.3</b> Fotografías del tamizado de las zeolitas	58
<b>Figura. 5.4</b> Proceso de intercambio iónico de las zeolitas	59
<b>Figura. 5.5</b> Esquema del acondicionamiento de las zeolitas por precipitación-impregnación con sal de hierro	60
<b>Figura. 5.5</b> Esquema para la determinación experimental de datos de equilibrio	62
<b>Figura. 5.6</b> Kits comerciales para la determinación de arsénico en campo a) alta sensibilidad y b) sensible	63
<b>Figura. 5.7</b> Columna Flujo Ascendente a) Esquema con las dimensiones de la columna, b) Fotografías del sistema de adsorción de iones As	65
<b>Figura. 5.8</b> Columna de flujo descendente a) Esquema con las dimensiones de la columna b) Fotografías del sistema de adsorción de iones As	66
<b>Figura. 5.9</b> Fotografías de la localización y toma de muestra de agua real del estado de Guanajuato	67

### Capítulo 6. Resultados y análisis de resultados

<b>Figura. 6.1</b> Isoterma de Freundlich y Langmuir para la adsorción de As (V) con ZCC-Fe	69
<b>Figura. 6.2</b> Isoterma de Freundlich y Langmuir para la adsorción de As (III) con ZCC-Fe	70
<b>Figura. 6.3</b> Resultados de adsorción de especies de arsénico a valores de pH de 5 y 7 con la zeolita	79



ZCC Fe y ZCS Fe, a) Columna de flujo ascendente, a) Columna de flujo descendente	
<b>Figura. 6.4</b> Difractogramas XRD de las zeolitas naturales, a) ZCS y b) ZCC-Fe	68
<b>Figura. 6.5</b> Difractogramas XRD a) Muestras ZCC-Fe y ZCS-Fe, b) Muestras ZCC-Fe con y sin arsénico	81
<b>Figura. 6.6</b> Difractograma XRD de la muestra ZCC-Fe	81
<b>Figura. 6.7</b> Micrografías SEM a) muestra ZCC, b) muestra ZCC-Fe	82
<b>Figura. 6.8</b> Espectros FTIR de las muestras ZCC, ZCC-Fe y ZCC-Fe/As	85
<b>Figura. 6.9</b> Espectros Raman de las zeolitas acondicionadas y después del proceso de adsorción de As	86
<b>Figura. 6.10</b> Porcentaje de remoción de la zeolita de Oaxaca y la zeolita de Guanajuato para la columna de flujo descendente a pH de 7	89
<b>Figura. 6.11</b> Porcentaje de remoción de iones As (III) para los dos tipos de columna a pH de 7 para ZCC-Fe y ZCS-Fe	90
<b>Figura. 6.12</b> Porcentaje de remoción de iones As (V) para pH de 5 y 7 en la columna de flujo descendente para ZCC-Fe y ZCS-Fe	91
<b>Figura. 6.13</b> Porcentaje de remoción de los iones As para ZCC-Fe y ZCS-Fe en la columna de flujo descendente a pH de 5	92

## **Anexos**

<b>Fotografía 1.</b> Espectrómetro Perkin Elmer	110
<b>Fotografía 2.</b> Difractómetro de Rayos X, BRUKER AXS	111
<b>Fotografía 3.</b> Microscopio Electrónico de Barrido, Supra 55VP	112
<b>Fotografía 4.</b> Microscopio Raman Explora Plus	113
<b>Imagen 1.</b> Espectros Raman de las sales de As (V) y As (III)	115
<b>Imagen 2.</b> Espectros FTIR de la sal de As (V) y As (III)	116



# Capítulo 1

## Introducción



## Introducción

La contaminación del agua por arsénico destaca por presentar una importante trascendencia medioambiental, es un elemento ampliamente distribuido en la atmósfera, en la hidrósfera y en la biósfera ( $\sim 5 \times 10^{-4} \%$ ) en forma mineral y principalmente como impurezas de otros minerales. Una gran cantidad de As es movilizado al medio ambiente a través de una combinación de procesos naturales como: la meteorización, actividades biológicas y emisiones volcánicas, las fuentes naturales incluyen la lixiviación de minerales que contienen arsénico, que afecta principalmente a las aguas subterráneas, así como por la contribución a partir de actividades antropogénicas principalmente por los procesos industriales (minería, fundición de metales, pesticidas, conservantes de la madera, etc.) (Litter, *et al.*, 2009), aunque también puede incorporarse a suelos y aguas superficiales por las emisiones a la atmósfera a través de procesos de depósito por vía seca o húmeda (Mejía-Zamudio, 2009).

Tanto en forma orgánica como inorgánica, es un elemento tóxico para la salud humana que persiste en el medio ambiente. El arsénico es uno de los contaminantes inorgánicos que más se ha extendido en todo el mundo, sus principales especies, arsenito y arseniato son encontradas en agua subterránea. El arsénico inorgánico es una de las 10 sustancias químicas que la OMS considera preocupantes para la salud pública en las fuentes de abastecimiento de agua para consumo humano, ya que está presente de forma natural en altos niveles en aguas subterráneas, es indeseable por sus efectos negativos en la salud del ser humano como: cambios de pigmentación, lesiones cutáneas, hiperqueratosis, cáncer de piel, de vejiga y de pulmón con exposiciones prolongadas (OMS, 2016). La presencia de estas especies en cuerpos de agua se ha considerado un grave problema a nivel mundial ya que se ha estimado que más de 100 millones de individuos en el mundo están expuestos a concentraciones elevadas de arsénico a través del agua que beben proveniente de pozos profundos (Mora-Bueno, *et al.*, 2012).

Se ha determinado la presencia de arsénico en agua subterránea en varios países como Argentina, Bangladesh, Pakistán, India, Mongolia, Tailandia, México, China, Chile, Estados Unidos, Canadá y Hungría. En México, se han detectado regiones donde la existencia de arsénico se convierte en una preocupación ambiental y social, se han localizado áreas en el Norte y Centro del país donde la

problemática se agudiza por la sobreexplotación de los mantos acuíferos y las actividades industriales principalmente, donde las concentraciones de encuentran por arriba de lo establecido por la norma oficial mexicana, con un límite máximo permisible (LMP) de 0.025 mg·L<sup>-1</sup> (Chávez Soto, 2010).

En México se han reportado concentraciones de arsénico en agua en las regiones de: Zimapán Hidalgo, Huautla Morelos, San Luis Potosí, Torreón, Michoacán, Baja California (Ver Tabla 1.1), entre otros.

**Tabla 1.1.** Concentraciones de Arsénico en agua en México

<b>Autor</b>	<b>Lugar</b>	<b>Concentración de As en mg·L<sup>-1</sup></b>
Birkle y Merkel, 2000	Los Azufres, Michoacán	19
Armienta, <i>et al.</i> , 2001	Zimapán, Hidalgo	0.014 - 1
Leal-Ascencio y Gelover-Santiago, 2006	San Luis Potosí	0.55
Planer-Friedrich, <i>et al.</i> , 2001	Cuenca de Rio Verde, San Luis Potosí	0.005 - 0.054
Leal-Ascencio y Gelover-Santiago, 2006	Torreón, Coahuila	0.025 - 0.034
Chávez-Soto, 2010	Valle de Guadiana, Durango	0.02 - 0.053
Esteller, <i>et al.</i> , 2015	Huautla, Morelos	12.5
Carrillo-Chávez, <i>et al.</i> , 2000	El Carrizal y los Planes, Baja California	0.41

Ante este escenario, el arsénico representa una amenaza importante para la salud pública por lo que se han desarrollado diferentes tecnologías para la eliminación del arsénico, cuya selección depende fuertemente del estado de oxidación del mismo. En el agua, los estados de oxidación más comunes del arsénico son: el ion arseniato, que presenta el estado de oxidación 5<sup>+</sup> (As (V)) y el ion arsenito con estado de oxidación 3<sup>+</sup> (As (III)). Entre las diferentes técnicas usadas se encuentran: intercambio iónico, ósmosis inversa, nanofiltración, coagulación, adsorción sobre alúmina activada, electrodiálisis (Ver Tabla 1.2). También se ha empleado el uso de humedales (Lizama Allende, 2014) y la irradiación solar, pero muchas de estas técnicas presentan diversos problemas, como la generación de muchos desechos, poca eficiencia de remoción y el empleo de gran cantidad de materiales adsorbentes (Clido, *et al.*, 2003).

**Tabla 1.2** *Tecnologías usadas para la eliminación de arsénico del agua*

Oxidación	Tecnologías de membrana	Intercambio iónico	Coagulación-floculación	Adsorción
Filtración	Ultrafiltración			Alumina activada
Fotoquímica	Ósmosis inversa			Estructuras metálicas orgánicas
Fotocatalítica	Nanofiltración			Iones de valencia cero
Biológica	Microfiltración		Sorbentes a base de hierro	
<i>In situ</i>				

(Nicomel, *et al.*, 2015)

Algunos de los materiales adsorbentes usados son las zeolitas, que son minerales compuestos por aluminio y silicio principalmente, su estructura cristalina está basada en una red cristalina tridimensional con  $\text{SiO}_4$  en forma tetraédrica compartiendo sus cuatro oxígenos con los tetraedros adyacentes. Sus propiedades físicas más importantes son la estructura cristalina porosa que presentan (porosidad comprendida entre 20-50 %) ya que sus poros están relacionados por canales de diámetro muy pequeño (2- 7.5 Å) por lo que tienen una alta capacidad de intercambiar cationes situados en sus poros o canales; estas características proveen aspectos únicos para una variedad amplia de aplicaciones prácticas. Las zeolitas naturales son aluminosilicatos de Na, K y Ca entre otros, con casi 40 especies diferentes, entre la cuales destacan la clinoptilolita, chabasita, filipsita y mordenita, que son las más utilizadas por sus propiedades. En nuestro país existen grandes yacimientos de zeolitas naturales en su mayoría del tipo clinoptilolita, debido a que el 50 % del territorio nacional está formado por secuencias volcánicas del tipo plioceno, la cuales afloran extensivamente en estados del noroccidente (Sonora, Sinaloa, Chihuahua, Durango) y occidente de México (Jalisco y Nayarit), en México central (Zacatecas, Guanajuato, San Luis Potosí, Querétaro, Hidalgo) y sur de México (Guerrero, Oaxaca) (Ortiz, 2001).

En éste trabajo se presenta el empleo de un medio adsorbente que consiste en una zeolita natural mexicana (tipo clinoptilolita) originaria del estado de Oaxaca y otra del estado de Guanajuato ambas acondicionadas con hierro, las cuales se proponen como una alternativa para remover iones arsénico (V) y (III) del agua, mediante el uso de un sistema de columna flujo ascendente y descendente, con un lecho fijo de zeolita acondicionada para remover los iones del agua, a pH neutro y pH 5, puesto que dicho sistema combina las ventajas de un filtro convencional con las de un medio adsorbente

natural acondicionado, proporcionando un tratamiento en continuo, de bajo costo y relativamente fácil de operar. Los resultados obtenidos demostraron que la zeolita acondicionada con hierro es muy eficiente para adsorber los iones arsenito y arseniato de agua contaminada tanto de forma natural como en agua sintética, y el sistema de columna de flujo descendente resulto ser el más eficiente cuando se cuenta con agua contaminada a pH ácido.

Cabe mencionar que durante el desarrollo de la tesis se realizó una estancia en el Centro de Investigación Aplicada en Medio Ambiente y Salud (CIAAS) dentro de la Coordinación para la Innovación y Aplicación de la Ciencia y la Tecnología (CIACYT) en el estado de San Luis Potosí, en donde se pudieron realizar análisis con diferentes equipos tanto de caracterización de los adsorbentes (XRD, RAMAN) como de análisis del agua (AAS) que permitieron complementar los resultados.

A thick blue vertical bar runs down the left side of the page. A blue arrow points to the right from the middle of this bar.

# Capítulo 2

## Generalidades

Several thin, curved blue lines originate from the bottom of the vertical bar and sweep upwards and to the right, creating a decorative flourish.

## 2.1 Arsénico en el medio ambiente

El arsénico es el elemento no.53 más abundante de los 92 que se encuentran de forma natural en la corteza terrestre. Pertenece al grupo 15 de la Tabla Periódica, por lo que es un elemento nitrogenoide. Sus propiedades se encuentran entre las de los metales y las de los no metales, respondiendo a su situación dentro del grupo, por lo que es considerado como un elemento semimetálico o metaloide.

El arsénico es un elemento químico con el símbolo As, número atómico 33 y masa atómica 74.92, se encuentra en muchos minerales, por lo general en combinación con el azufre y metales, también como un cristal elemental puro, es un elemento ampliamente distribuido en la corteza terrestre.

Se suele unir covalentemente con la mayoría de metales y no metales y puede formar parte de moléculas orgánicas estables (Barán, 1995).

La principal fuente de arsénico en el medio ambiente (hidrósfera, biósfera y atmósfera) es la liberación de As a partir de minerales enriquecidos con arsénico. Las fuentes de arsénico naturales incluyen la incorporación de arsénico en el agua por la disolución de compuestos de arsénico adsorbidos en minerales de pirita ya sea por factores geoquímicos u antropogénicos; las fuentes antropogénicas incluyen el uso de insecticidas, herbicidas y fertilizantes fosfatados, industrias de semiconductores, minería, fundición, procesos industriales, combustión de carbón, conservantes de madera, etc. (Mondal, *et al.*, 2006; Bundschuh, *et al.*, 2012).

### 2.1.1 Especies químicas del arsénico

Los estados de oxidación del As, más comunes son  $3^-$ ,  $0$ ,  $3^+$  y  $5^+$ . Las arsinas y las metilarsinas corresponden al estado de oxidación  $3^-$  y son inestables en condiciones oxidantes. El arsénico elemental (llamado también arsénico metálico) se forma por la reducción de los óxidos de arsénico, es un material sólido de color gris acero; el As con un número de oxidación  $3^+$  es producto de las actividades de fundición, puede ser oxidado catalíticamente o por bacterias a pentaóxido de arsénico ( $As^{5+}$ ) o al ácido ortoarsénico ( $H_3AsO_4$ ) (Jiménez, 2010).

Las especies inorgánicas son las formas de mayor abundancia en la naturaleza, que dan lugar a las diferentes formas orgánicas a través de procesos de biotransformación. Los ácidos arsénico y arsenioso son polipróticos, y presentan propiedades ácidas muy distintas. Sin embargo, la forma



química predominante en un determinado medio dependerá no solo de las condiciones de acidez, sino también de las condiciones redox (García Salgado, 2013). El arsénico V es un estado termodinámicamente estable en el agua cuando contiene oxígeno disuelto, mientras que el As (III) predomina en un entorno redox reducido (Singh, *et al.*, 2015).

En un medio aeróbico, el estado de oxidación dominante es la forma oxidada As (V), donde la forma neutra ( $\text{H}_3\text{AsO}_4$ ) predomina solo en medios muy ácidos ( $\text{pH} < 2$ ), por lo que generalmente se encuentra como mono y dihidrógeno arseniato ( $\text{HAsO}_4^{2-}$  y  $\text{H}_2\text{AsO}_4^-$ ), a valores de pH entre 2 y 11. Sin embargo, el As(III), predominante en medios acuosos reductores, existe en forma neutra ( $\text{H}_3\text{AsO}_3$ ) en un amplio intervalo de pH (hasta valores de pH alrededor de 9) (Litter, *et al.*, 2009).

### 2.1.2 Química del arsénico

De acuerdo a su número de valencia el As ya sea trivalente, pentavalente o por sus combinaciones presentará un mayor o menor riesgo para la salud humana. En la naturaleza se encuentra generalmente en forma pentavalente, el cual es relativamente poco tóxico, pero en contacto con el aire o agua puede dar origen a los óxidos de arsénico que son muy tóxicos. El arsénico usado en la industria es de forma trivalente, que es la más tóxica para el organismo, su combinación con otros compuestos altera su toxicidad según la solubilidad del compuesto y de acuerdo a su número de valencia. En combinación con el hidrógeno forma arsina ( $\text{AsH}_3$ ) que es un gas extremadamente tóxico.

Los compuestos de As (III) forman derivados piramidales con un par de electrones no compartidos lo que les hace formar complejos con ácidos de Lewis y metales de transición. Los compuestos de As (V) tienen una estructura trigonal bipyramidal en la cual los enlaces axiales suelen ser más largos que los ecuatoriales, el As (V) no tiene electrones compartidos lo que probablemente contribuye a su estabilidad en la naturaleza (Albores, *et al.*, n.d).

Los dos factores más importantes que controlan la especiación del arsénico (y hasta cierto punto, la solubilidad) son el pH y el potencial redox (Figura 2.1). En el pH típico de las aguas naturales, las especies de  $\text{H}_2\text{AsO}_4^-$ ,  $\text{HAsO}_4^{2-}$ ,  $\text{H}_3\text{AsO}_3$  son dominantes y en menor grado el  $\text{H}_2\text{AsO}_3^-$ . Tanto el As (V) como el As (III) son móviles en el medio, aunque este último es el estado más móvil y de mayor toxicidad y determinan las reacciones en las técnicas de eliminación (Litter, *et al.*, 2009).

En condiciones oxidantes de pH inferior a 6.9, el  $\text{H}_2\text{AsO}_4^-$  es la especie dominante, mientras que el

$\text{HAsO}_4^{2-}$  predomina a pH más alto. En condiciones reductoras a pH menor que 9.2, la especie de arsenito sin carga  $\text{H}_3\text{AsO}_3$  es dominante. La presencia de especies As (III) no cargadas en entornos reductores bajo un amplio rango de pH (0-9) explica por qué la mayoría de las técnicas de sorción pueden ser ineficaces para eliminar As (III) y por lo tanto el agua contaminada donde As (III) es dominante, la especie necesita ser pretratada por oxidación (Garelick, *et al.*, 2005). La reacción redox de As (III)/As (V) puede describirse por la ecuación 1:

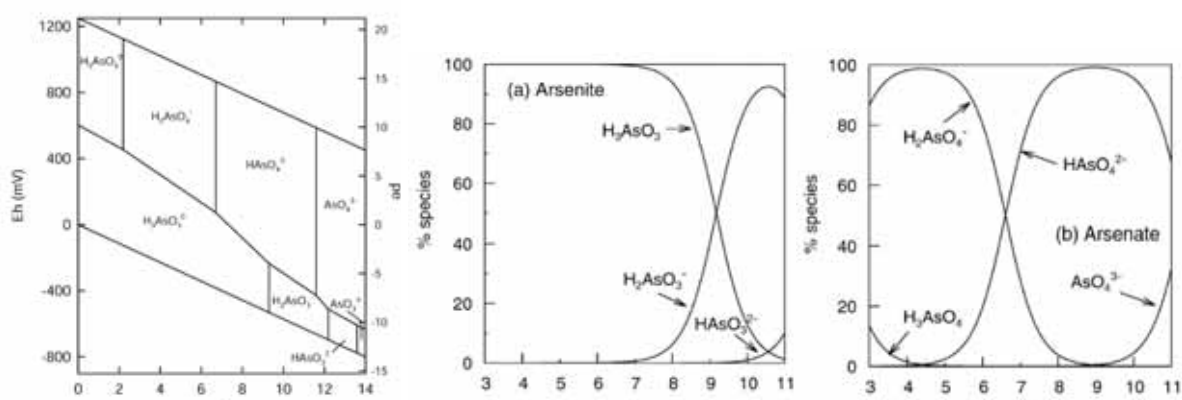


Fig. 2.1. Diagrama Eh-pH de especies de arsénico en el sistema As-O<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O a 25° C y 1 bar de presión total (Smedley y Kinniburgh 2002)

Varios estudios han demostrado que la oxidación de As (III) se produce lentamente cuando el oxígeno es el único oxidante. La presencia de otras especies sensibles a reacciones redox aumenta la tasa de oxidación de As (III) y se encontró que la adición de Fe (III) al agua oxigenada aumenta la tasa de oxidación de As (III) por debajo de pH 7 (Cherry *et al.* 1979). Muchos investigadores han observado la oxidación de As (III) por oxihidróxidos de hierro y goetita y la reacción parece estar catalizada por la luz (Haury, *et al.*, 2000).

La oxidación de As (III) a As (V), así como la reducción de As (V) a As (III) puede estar mediado por una amplia gama de microorganismos. Ciertos procariontes usan oxianiones de arsénico para generar energía, ya sea oxidando el arsenito o respirando arseniato. En acuíferos, estas reacciones microbianas pueden movilizar arsénico desde el sólido a la fase acuosa, lo que resulta en agua contaminada (Oremland y Stolz 2003).

### 2.1.3 Fuentes de contaminación

El arsénico se produce naturalmente en más de 200 formas minerales diferentes, de las cuales aproximadamente el 60% son arseniatos, 20% de sulfuros y sulfosales; el 20% restante incluye arseniuros, arsenitos, óxidos, silicatos y arsénico elemental (As) (Mondal, *et al.*, 2006). El arsénico se libera en el medio ambiente de manera natural a través de la meteorización y erosión de los sulfuros minerales, estos sulfuros minerales pueden formar suelos con concentraciones muy altas de arsénico, pudiendo también disolverse en el agua. La actividad volcánica y la volatilización de arsénico constituyen las principales fuentes naturales (Ng, 2005).

Los metales preciosos, como el cobre y el oro, también se pueden encontrar en depósitos de sulfuros minerales y, por ello, las compañías de exploración minera generalmente buscan suelos y agua con concentraciones naturalmente altas de arsénico como recurso para localizar yacimientos (Minera, 2012).

De las diversas fuentes de As en el medio ambiente, el agua potable probablemente represente la mayor amenaza para la salud humana. El arsénico en el aire, también ha dado lugar a problemas de salud conocidos en algunas áreas, particularmente a través de la exposición ocupacional. El agua potable se obtiene de una variedad de fuentes dependiendo de la disponibilidad local: agua superficial (ríos, lagos, embalses y estanques), aguas subterráneas (acuíferos) y agua de lluvia; estas fuentes son muy variables en términos de riesgo por As ya que dependiendo del entorno redox en los cuerpos de agua definirá las especies de As presentes. Junto a las fuentes puntuales obvias de contaminación por, las altas concentraciones se encuentran principalmente en las aguas subterráneas, donde es probable que se encuentre la mayor cantidad de fuentes aún no identificadas.

#### 2.1.3.1 Aire

Las concentraciones de arsénico en la atmósfera suelen ser bajas, aunque pueden aumentar de forma natural o por la actividad humana, de forma que se estima que aproximadamente el 70% del arsénico liberado a la atmósfera tiene un origen antropogénico. El arsénico presente de forma natural en la atmósfera puede proceder de los suelos, en forma de polvo en suspensión, así como de emisiones volcánicas. Asimismo, el arsénico presente de forma natural en el agua de mar y la vegetación puede pasar a la atmósfera bajo la forma de aerosoles salinos o debido a incendios forestales. Por otro lado, los niveles de arsénico presentes en el aire pueden verse incrementados debido a fuentes

antropogénicas, como procesos de fundición de metales, combustión de carbón, aceite y madera, e incineración de residuos urbanos, entre otros (García Salgado, 2013).

La concentración de arsénico en el aire varía entre 1 y 10 ng/m<sup>3</sup> en áreas rurales y es levemente más alto en áreas urbanas alcanzando valores cercanos a los 20 ng/m<sup>3</sup>. En áreas próximas a plantas que queman carbón pueden encontrarse valores de hasta 1 µg/m<sup>3</sup> (Galetovic, *et al.*, 2003).

El arsénico en la atmósfera se encuentra principalmente como partículas, que se dispersan por el viento y vuelven al suelo a través de deposiciones secas o precipitaciones (ATSDR, 2007). La mayor parte del arsénico en la atmósfera se encuentra bajo la forma de arsénico inorgánico, adsorbido en partículas sólidas con un diámetro medio inferior a 2 µm (Mandal y Suzuki, 2002). Normalmente, el arseniato es la especie inorgánica principal, mientras que el arsenito es la especie mayoritaria cerca de fundiciones, zonas de quema de combustibles fósiles y de actividad volcánica. La presencia de especies metiladas es menor, excepto en áreas donde se han empleado pesticidas o con actividad microbiana, las especies órgano arsenicales se encontraban a niveles de concentración de pg·m<sup>-3</sup> (Lewis, *et al.*, 2012).

#### 2.1.3.2 Suelo y sedimentos

El arsénico presente en el suelo se encuentra generalmente en forma combinada, formando parte de más de 245 minerales, tanto primarios como secundarios, aunque no como componente mayoritario. Aproximadamente el 60% se encuentra como arseniato, el 20% como compuestos de azufre, y el 20% restante como arsenito, óxidos, silicatos y arsénico elemental. Las concentraciones de arsénico más elevadas se encuentran en sulfuros, aunque solo el rejalgar, el oropimente y la arsenopirita (FeAsS) son considerados como verdaderas menas de arsénico. También se puede encontrar en concentraciones apreciables en óxidos y oxihidróxidos de hierro, manganeso y aluminio, así como en silicatos, carbonatos, sulfatos y fosfatos (Mandal y Suzuki, 2002). o bien asociado a los componentes orgánicos del suelo (Mahimairaja, *et al.*, 2005).

La concentración de arsénico en suelos no contaminados suele estar comprendida entre 1 y 40 mg·kg<sup>-1</sup>, aunque en pocas ocasiones se superan los 10 mg·kg<sup>-1</sup>, con menores niveles en suelos arenosos y graníticos, y mayores en suelos aluviales, calcáreos y con considerables contenidos de materia orgánica. En sedimentos, los niveles naturales de arsénico suelen estar por debajo de 10 mg·kg<sup>-1</sup>. Sin embargo, la actividad antropogénica, como vertidos industriales y combustión de carburantes, fertilizantes, pesticidas, escombreras y balsas mineras, así como las características geológicas y

climáticas de la zona, pueden aumentar los niveles de arsénico en suelos hasta  $2.5 \times 10^5 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$  (Mahimairaja, *et al.*, 2005).

En las zonas mineras, parte del arsénico puede quedar retenido en la roca, y como a menudo en estas áreas el contenido de azufre es alto, la exposición al aire en presencia de agua conduce a la formación de una disolución ácida, que puede liberar arsénico y filtrarlo al agua y suelos circundantes (Ng, 2005). Los compuestos de arsénico presentes en el suelo también dependen del tipo y concentración de componentes adsorbentes, de forma que los arseniatos de hierro y aluminio son los compuestos predominantes en suelos ácidos, y son menos solubles que los arseniatos de calcio, mayoritarios en suelos alcalinos y calcáreos (Mandal y Suzuki, 2002).

Las especies orgánicas de arsénico también se pueden encontrar en suelos, aunque su concentración suele suponer menos del 5% del arsénico total. Estas especies pueden proceder de procesos de biometilación de las especies inorgánicas, llevados a cabo por los microorganismos presentes en el suelo, su presencia también puede deberse al empleo de pesticidas y herbicidas que contengan sales sódicas de ácido monometilarsenico (MMA) y ácido dimetilarsenico (DMA) (Mandal y Suzuki, 2002).

### 2.1.3.3 Agua

El arsénico puede llegar al agua por vía natural (p. ej., ascenso de fluidos magmáticos e hidrotermales, emisiones volcánicas a la atmósfera, desorción y disolución de minerales con arsénico durante la meteorización), y por vía antropogénica (Fernández-Turiel, *et al.*, 2005).

La existencia de contenidos altos de arsénico de origen natural en las aguas, está controlado por tres factores: la fuente primaria de arsénico (geósfera y atmósfera), los procesos de movilización/retención de arsénico en la interacción entre la fase sólida y la fase líquida, y el transporte de arsénico como especie acuosa en el seno del agua (Lillo, 2003).

La concentración natural de arsénico en agua de mar usualmente es menor que  $2 \mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$ , siendo que en aguas superficiales y subterráneas la concentración varía entre 1 y  $10 \mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$ . Niveles elevados han sido relatados en aguas de origen geoquímica y asociados a la actividad hidrotermal. El arsénico elemental no es soluble en agua (Galetovic, *et al.*, 2003).

Las concentraciones de As en agua dulce varían en más de cuatro órdenes de magnitud dependiendo de la fuente de As, la cantidad disponible y el entorno geoquímico local. En condiciones naturales, el mayor rango y las concentraciones más altas de As se encuentran en las aguas subterráneas como

resultado de la fuerte influencia de las interacciones agua-roca y la mayor tendencia en los acuíferos a que las condiciones físicas y geoquímicas sean favorables para la movilización y acumulación de As (Smedley y Kinniburgh, 2002).

El arsénico se encuentra en aguas naturales, el estado de oxidación V predomina bajo condiciones oxidantes, como en las aguas superficiales. Sin embargo, en las aguas subterráneas, menos oxigenadas predomina el estado de oxidación III, aunque pueden encontrarse ambos estados de oxidación, mientras que las especies orgánicas de arsénico suelen estar presentes en menores concentraciones (Lillo, 2003).

Existen acuíferos en diversas partes del mundo con concentraciones de As superiores a  $50 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ , como en Argentina, Bangladesh, Chile, China, Hungría, India (Bengala Occidental), México, Rumania, Taiwán, Vietnam y suroeste de Estados Unidos, entre otros (Lillo, 2003), lo que supone un grave problema para la salud humana, ya que en muchos casos el agua subterránea se emplea para el abastecimiento de la población.

En los ríos, las concentraciones de arsénico se encuentran en el intervalo  $0,1-0,8 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ , pudiendo alcanzar los  $2 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ , en función de factores como la composición de la superficie de recarga, tanto superficial como subterránea, litología de la cuenca, drenaje de zonas mineralizadas, clima, actividad minera y vertidos urbanos o industriales. Asimismo, se pueden encontrar concentraciones de arsénico relativamente elevadas debido a procesos de saturación evaporativa, especialmente en áreas de clima árido, o como resultado de aportes naturales procedentes de fuentes geotérmicas o de aguas subterráneas con elevadas concentraciones de arsénico. Los niveles de arsénico en agua de lago suelen ser similares o incluso inferiores a los presentes en los ríos, pudiendo encontrar concentraciones superiores en áreas afectadas por aguas geotérmicas (hasta  $1000 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ ) o por actividades mineras ( $100-500 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ ) (García Salgado, 2013). En general, las aguas subterráneas exhiben concentraciones más altas de arsénico en comparación con las aguas superficiales. Sin embargo, un agua superficial contaminada por efluentes industriales o mineros o por desechos geotérmicos, tiene una alta concentración de arsénico (Mohindru, *et al.*, 2017).

La concentración media de arsénico en agua de mar presenta, por lo general, muy pocas variaciones, situándose en torno a  $1.5 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$  siendo As (V) la especie termodinámicamente estable. En estuarios, los niveles de arsénico son más variables, como resultado de los aportes de aguas continentales y variaciones locales de salinidad y gradientes redox, no siendo superior generalmente a  $4 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$

(Salgado, 2013).

En México la presencia de arsénico se debe a que está dentro del cinturón volcánico, con suelos ricos en arsénico que contaminan los mantos freáticos. Otra posible fuente de contaminación, es el uso de plaguicidas órgano arsenicales empleados desde antes de 1945 (Castro de Esparza, 2006).

## 2.1.4 Toxicología del arsénico

### 2.1.4.1 Clasificación de tóxico

La toxicidad depende del estado de oxidación en que se encuentre y del radical al que esté unido. Los compuestos inorgánicos de arsénico son más tóxicos que los orgánicos (García Salgado, 2013).

La escala de toxicidad del arsénico decrece en el siguiente orden: arsina >  $As^{3+}$  inorgánico >  $As^{3+}$  orgánico >  $As^{5+}$  inorgánico >  $As^{5+}$  orgánico > compuestos arsenicales y arsénico elemental.

La Agencia de Protección Ambiental de los Estados Unidos de Norteamérica, USEPA, clasifica al arsénico como cancerígeno en el grupo A debido a la evidencia de sus efectos adversos sobre la salud. El Centro Internacional de Investigaciones sobre Cáncer lo ha clasificado en el grupo I porque tienen pruebas suficientes de la carcinogenicidad para seres humanos. Otros organismos como el Departamento de Salud y Servicios Humanos (DHHS) y la EPA han determinado que el arsénico inorgánico es reconocido como sustancia carcinogénica en seres humanos (ATSDR, 2016).

### 2.1.4.2 Mecanismos de toxicidad

La elevada toxicidad de las especies trivalentes de arsénico se debe a su capacidad de interacción con los grupos sulfhidrilo (-SH), presentes en proteínas y enzimas ricas en residuos de cisteína. Estas uniones pueden causar la desnaturalización de las proteínas y enzimas en el interior de las células, llegando a provocar la muerte celular debido a un aumento de especies reactivas de oxígeno, por otro lado, el As (V) puede sustituir al fosfato en los organismos, interfiriendo en la transferencia de fosfato a la adenosín difosfato (ADP) para formar la adenosín trifosfato (ATP), privando a la célula de energía, mientras que la arsina causa la hemólisis de las células sanguíneas (Jomova, *et al.*, 2011).

### 2.1.4.3 Vías de entrada al organismo

El arsénico entra en los seres humanos a través de dos vías: a través del consumo directo de agua contaminada y por la acumulación de arsénico en vegetales seguida de ingestión lo que puede resultar

en una contribución significativa a la ingesta humana diaria de arsénico inorgánico (Singh, *et al.*, 2015). Las exposiciones a arsénico menos frecuentes pueden ser de tipo laboral (actividad minera, fundiciones, producción y uso de insecticidas, herbicidas y desecantes y preservantes de la madera) y por tratamientos farmacológicos (por ejemplo, con productos con arsénico, como la solución de Fowler [solución al 1% de  $\text{KAsO}_2$ ] para el tratamiento de la malaria, sífilis, leucemia o psoriasis. (Fernández-Turiel, *et al.*, 2005).

En los arsenicales trivalentes, la absorción ocurre predominantemente en el intestino delgado, aunque la absorción mínima ocurre por contacto con la piel e inhalación (Ratnaike, 2003). Los arsenicales pentavalentes son relativamente solubles en agua y son absorbidos a través de las membranas mucosas. La ingestión ha sido la forma usual de envenenamiento; pero la eficiencia de la absorción depende de la forma física del compuesto, sus características de solubilidad, el pH gástrico, la movilidad gastrointestinal y las transformaciones microbianas del intestino (Sección IV, Otros Pesticidas).

La arsina es un gas incoloro más denso que el aire, el cual se forma al contacto del hidrógeno con el arsénico, este gas ingresa al organismo por vía respiratoria y pasa directo a la circulación, donde actúa enzimáticamente reduciendo en forma drástica el contenido de glutación de los glóbulos rojos, lo que la convierte en uno de los agentes hemolíticos más potentes (Rangel Montoya, *et al.*, 2015).

En el agua de bebida, por lo general el arsénico se encuentra en la forma de arseniato y puede ser absorbido con facilidad en el tracto gastrointestinal en una proporción entre 40 y 100%. El arsénico inorgánico ingerido pasa al torrente sanguíneo, donde se enlaza a la hemoglobina y en 24 horas puede encontrarse en el hígado, riñones, pulmones, bazo y piel. Los órganos de mayor almacenamiento son la piel, el hueso y el músculo (Castro de Esparza, 2006) (Ver. Fig. 2.2).

Después de una intoxicación aguda la mayor concentración de arsénico se encuentra en los riñones y el hígado, en la ingestión crónica, el arsénico se acumula en el hígado, los riñones, el corazón y los pulmones y en cantidades menores en los músculos, el sistema nervioso, tracto gastrointestinal y bazo (Ratnaike, 2003).



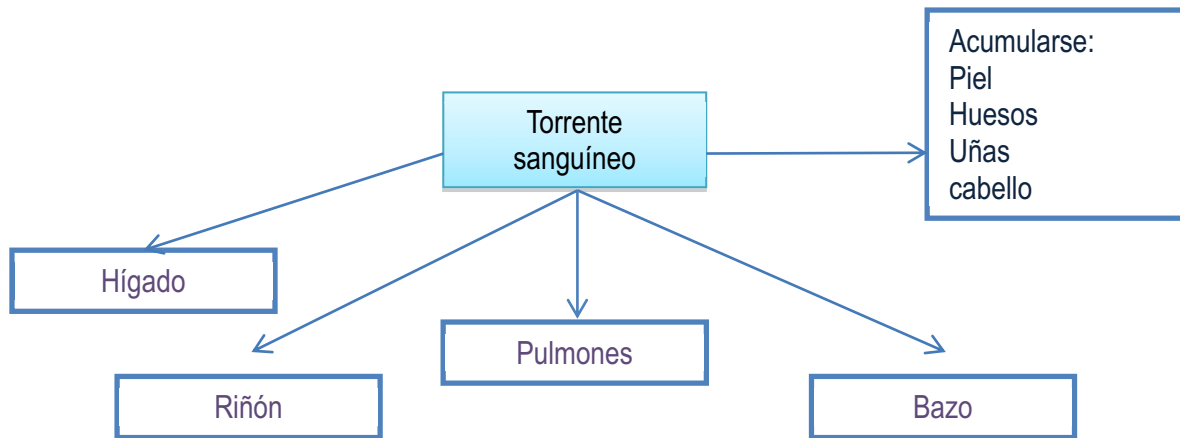


Fig. 2.2. Distribución del arsénico en el organismo (Ramírez, 2013)

#### 2.1.4.4 Absorción

La absorción digestiva de los derivados trivalentes y pentavalentes de arsénico, depende de sus características químicas y físicas, siendo fundamental su solubilidad en el agua. Los arsenitos, son más hidrosolubles y se absorben mejor (Carmona, 2007). El pH óptimo para la absorción de arsénico es 5.0 (Ratnaike, 2003).

En el agua de bebida, por lo general el arsénico se encuentra en la forma de arseniato y puede ser absorbido con facilidad (Frederick, *et al.*, 1994) en el tracto gastrointestinal en una proporción entre 40 y 100%. El arsénico inorgánico ingerido pasa al torrente sanguíneo, donde se enlaza a la hemoglobina y en 24 horas puede encontrarse en el hígado, riñones, pulmones, bazo y piel. Los órganos de mayor almacenamiento son la piel, el hueso y el músculo. Su acumulación en la piel tiene relación con su fácil reacción con las proteínas con grupos de sulfhidrilo (Castro de Esparza, 2006).

La absorción de arsénico por vía respiratoria depende del tamaño de las partículas inhaladas, de su solubilidad y de la forma química de la especie. La principal forma es el As (III) las partículas y su inhalación sigue las pautas de los aerodispersoides: las partículas más grandes se depositan en el tracto respiratorio superior y desde allí pueden ser removidas por las vibrisas o por el moco, hacia el exterior o al tubo digestivo y aquí dependiendo de su solubilidad, se absorberán. En el pulmón se absorben entre 75 y 85% de las partículas menores de 7  $\mu\text{m}$  (Ramírez, 2013).

### 2.1.4.5 Metabolismo

La principal vía metabólica del arsénico inorgánico en humanos es la metilación (Thomas, *et al.*, 2004). Por lo tanto, los metabolitos principales están representados por el ácido monometilarsonico (MMA V) y el ácido dimetilarínico (DMA III). Los arsenicales inorgánicos son absorbidos por el hígado, transformados en arsenicales monometilados (MMA) y dimetilados (DMA) a través de metilación reductora consecutiva, y luego excretados en la orina como forma metilada pentavalente (Marchiset-Ferlay, *et al.*, 2012). Una parte solo se acumula en estructuras biológicas ricas en queratina, como el cabello y las uñas (Mandal, *et al.*, 2003).

El metabolismo del As se realiza principalmente en el hígado y se propone que intervienen dos mecanismos.

- Reacciones de reducción que convierten el As (V) en As (III).
- Reacciones de metilación oxidativa que transforman el As (III) en especies metiladas.

El arsénico inorgánico ingerido es metabolizado en el hígado, mediante la reducción de As (V) a As (III) y biometilación a MMA y DMA, donde las metiltransferasas median en el proceso de metilación en el que la SAM actúa como agente metilante y el GSH como reductor (Ver Fig. 2.3). Cuando la ingestión de arsénico inorgánico es elevada, las especies MMA (III) y DMA (III) se puede considerar una evidencia directa del mecanismo de biometilación del arsénico, aunque se ha demostrado que son igual de tóxicas como el As (III) (Salgado, 2016).

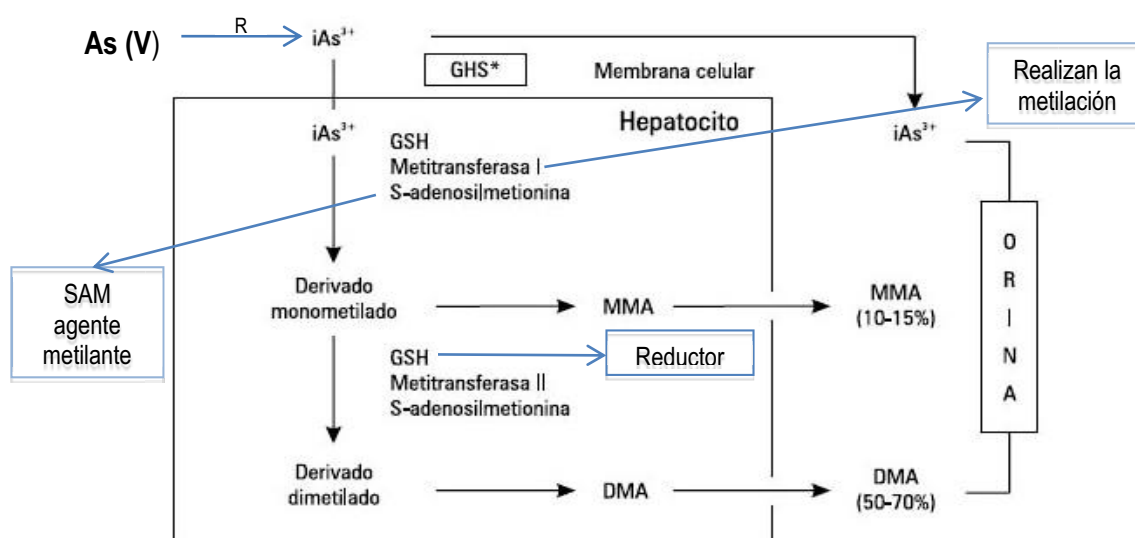


Fig. 2.3-1 Biotransformación del arsénico inorgánico. R= reducción (adaptación de Ramírez, 2013)

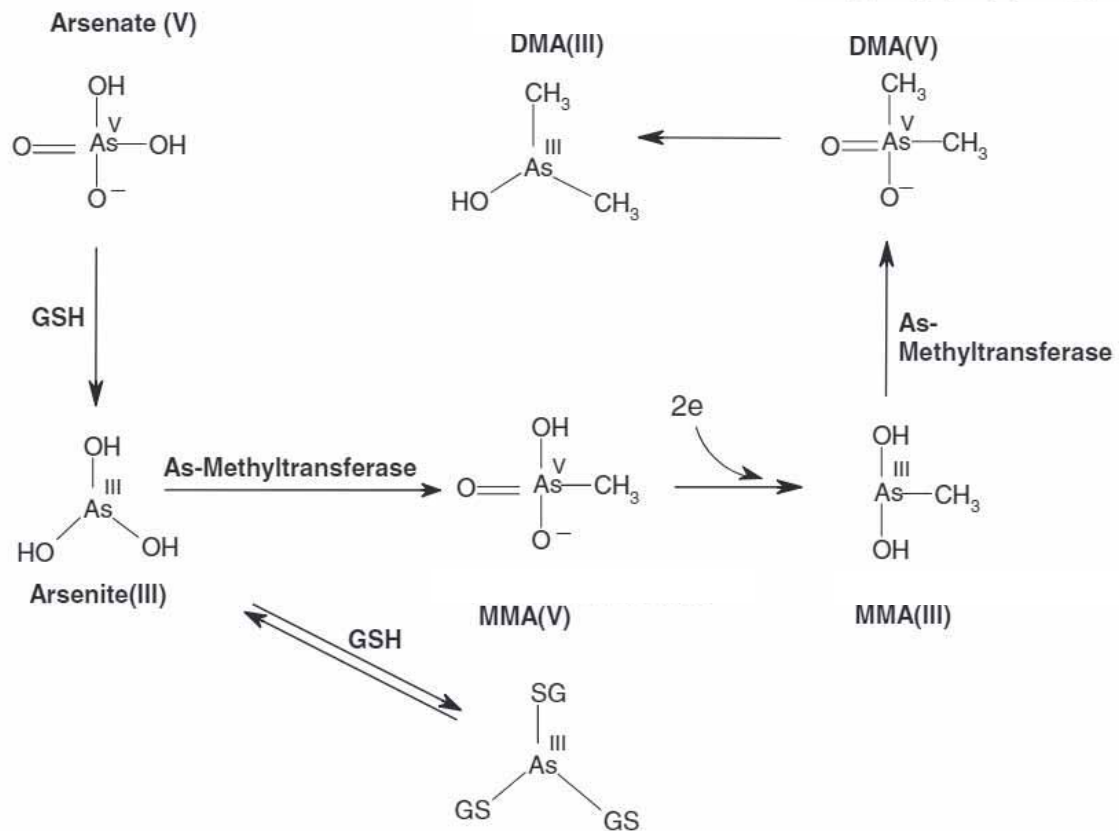


Fig. 2.3-2 Metabolismo del arsénico inorgánico (Jomova, *et al.*, 2011)

La metilación del arsénico inorgánico ha sido considerada como un mecanismo de desintoxicación. Sin embargo, los resultados experimentales recientes han documentado la presencia de intermediarios trivalentes, ácido monometilarsonoso [MMA (III)] y ácido dimetilinoso [DMA (III)] en la orina de humanos expuestos a agua potable que contiene altos niveles de arsénico inorgánico. Estos intermediarios trivalentes son estructuralmente diferentes de los compuestos pentavalentes y son más reactivos y más carcinógenos (Jomova, *et al.*, 2011).

#### 2.1.4.6 Excreción

La vida biológica del arsénico, varía entre diez horas a unos días. El 70% del arsénico orgánico de los alimentos marinos, ingerido, se elimina en 24 horas. Una pequeña fracción, se elimina al cabo de unas horas de la absorción por el hígado, pasando a bilis y de estas a las heces; también se elimina por el

sudor, por la leche, así como por el epitelio y faneras, ricas en grupos sulfhidrilo (Carmona, 2007).

La vida media del arsénico inorgánico es de 6 horas. La de sus metabolitos es 7,4 para el MMA y 5,6 para DMA. Los porcentajes de excreción renal son para el DMA de 50 a 70%, para el MMA de 15 a 20% y alrededor del 20% se excreta sin metilar (Ramírez, 2013).

#### *2.1.4.7 Toxicocinética*

El arsénico absorbido se elimina principalmente en la orina, con una vida media de aproximadamente 4 días en humanos (Marchiset-Ferlay, *et al.*, 2012). El arsénico inorgánico se excreta del cuerpo humano en unos días, pero una cantidad permanecerá en el cuerpo durante meses o más tiempo. El arsénico orgánico se elimina del cuerpo con mayor facilidad en cuestión de días (ATSDR, 2016). Albores y colaboradores reportan que la vida media de arsénico en el hombre ha sido calculada en 10 h para las formas inorgánicas, 30 h para las formas orgánicas y 20 h para las formas provenientes de los alimentos del mar y la dosis letal de arsénico para humanos de 70 a 180 mg.

### **2.1.5 Efectos en la salud del ser humano**

El arsénico es un veneno acumulativo que afecta a casi todos los órganos, tejidos y sistemas. Su efecto tóxico en los seres humanos se conoce como arsenicosis, la cual depende de la cantidad de arsénico ingerida. De esta forma, la exposición a arsénico puede ser aguda, si la dosis de arsénico es elevada y en un corto periodo de tiempo, o crónica, si la dosis de arsénico es baja y en un largo periodo de tiempo. La ingesta de grandes cantidades puede producir la muerte en pocas horas, debido a su rápida absorción, mientras que, en pequeñas dosis durante largos periodos de tiempo, se produce un empeoramiento progresivo hasta la muerte. Los síntomas del envenenamiento por arsénico se pueden confundir con los de otras enfermedades, por lo que es difícil de diagnosticar. La piel es bastante sensible al arsénico y los cambios dermatológicos son una característica común relacionada con la exposición a largo plazo los primeros síntomas suelen ser hiperpigmentación (manchas oscuras en la piel) e hiperqueratosis (producción anormal de queratina) (Salgado, 2013) se han observado este tipo de lesiones cutáneas en casos de exposición a niveles en el rango de 5-10 ppb (Cheng, *et al.*, 1994); efectos gastrointestinales inespecíficos como diarrea y calambres, anomalías hematológicas como anemia y leucemia, neuropatía periférica (similar al síndrome de Guillain Barré), insuficiencia renal, insuficiencia respiratoria y edema pulmonar son características comunes de la intoxicación aguda, que puede conducir a shock, coma e incluso la muerte (Mohindru, *et al.*, 2017).

Los efectos en humanos a una exposición crónica a agua de bebida con elevadas concentraciones de arsénico inorgánico pueden ser múltiples y se agrupan bajo las denominaciones de arsenicosis o hidroarsenicismo crónico regional endémico (HACRE). Incluyen cánceres internos (pulmón y vejiga) y externos (piel), además de dermatitis, afectación del sistema nervioso central y periférico, hipertensión, enfermedades vasculares periféricas, enfermedades cardiovasculares, enfermedades respiratorias y diabetes mellitus. También podría tener efecto sobre la reproducción, incrementando el índice de mortalidad de fetos de gestación avanzada y niños (Fernández-Turiel, *et al.*, 2005).

La inhalación de niveles altos de arsénico inorgánico puede producir dolor de garganta e irritación de los pulmones. La ingestión de niveles muy altos de arsénico puede ser fatal. La exposición a niveles más bajos puede producir náusea y vómitos, disminución del número de glóbulos rojos y blancos, ritmo cardíaco anormal, fragilidad capilar y una sensación de hormigueo en las manos y los pies (ATSDR\*, 2016).

La ingestión o inhalación prolongada de niveles bajos de arsénico inorgánico puede producir oscurecimiento de la piel y la aparición de pequeños callos o verrugas en la palma de las manos, la planta de los pies y el torso. El contacto de la piel con arsénico inorgánico puede producir enrojecimiento e hinchazón (ATSDR\*, 2016).

No se sabe casi nada acerca de los efectos de los compuestos orgánicos de arsénico en seres humanos. Algunos estudios en animales han demostrado que algunos compuestos orgánicos de arsénico simples son menos tóxicos que las formas inorgánicas. La ingestión de compuestos con uno o dos metilos pueden producir diarrea y daño de los riñones (ATSDR, 2007).

Se sabe que los efectos tóxicos del arsénico dependen de la naturaleza y de la extensión de la exposición (dosis), y particularmente de la concentración de arsénico en el momento de la exposición, la frecuencia de la exposición, la duración de la exposición, y el tipo de arsénico presente durante la exposición. Existen diferentes organismos a nivel internacional y nacional que establecen límites máximos permisibles para niveles de arsénico en el aire, aplicable al lugar de trabajo, para el arsénico en el agua potable, y para los animales que se utilizan como comida (ATSDR, 2010).

La descripción de los límites permisibles dependiendo si se trata de agua, aire, suelo, alimentos o residuos se presentan a nivel internacional y nacional en las tablas 2.1 y 2.2 respectivamente.

**Tabla 2.1. Normatividad del Arsénico Internacional**

<b>Organismo</b>	<b>Énfasis</b>	<b>Nivel</b>	<b>Comentarios</b>
ACGIH	Aire-lugar de trabajo	10 µg/m <sup>3</sup>	Advertencia; TLV/TWA
NIOSH	Aire-lugar de trabajo	2 µg/m <sup>3</sup>	Advertencia; límite tope de 15 minutos
OSHA	Aire-ambiente	10 µg/m <sup>3</sup>	Norma; PEL en una jornada laboral de 8 horas
<b>EPA</b>	Aire - ambiente	NA	NA
	<b>Agua-agua de bebida</b>	<b>10 µg/L</b>	<b>Norma; nivel máximo de contaminante en los suministros públicos de agua potable</b>
FDA	Alimentos	0.5–2 ppm	Norma; aplicable a los animales tratados con medicamentos veterinarios
<b>India o Bangladés</b>	<b>Agua-agua de bebida</b>	<b>50 µg/L</b>	SD
<b>OMS</b>	<b>Agua-agua de bebida</b>	<b>10 µg/L</b>	SD
FAO y la OMS	Ingestión máxima tolerable diaria	150 µg de arsénico inorgánico para un adulto de 70 kg	SD

ATSDR. (2010). Agencia para Sustancias Tóxicas y el Registro de E. Retrieved Marzo 2018, [https://www.atsdr.cdc.gov/es/csem/arsenic/normas\\_regulaciones.html](https://www.atsdr.cdc.gov/es/csem/arsenic/normas_regulaciones.html)

García Salgado, S. (2013). Tesis Doctoral: Estudios de especiación de arsénico y acumulación de metales en muestras de interés medioambiental. Madrid: Universidad Politécnica de Madrid.

- ACGIH = Conferencia Americana de Higienistas Industriales Gubernamentales
- EPA = Agencia de Protección del Medioambiente de EE. UU.
- FDA = Administración de Alimentos y Drogas de EE. UU.
- NIOSH = Instituto Nacional para la Seguridad y la Salud Ocupacional
- OSHA = Administración de Seguridad y Salud Ocupacional de EE. UU.
  - TLV/TWA (Valor Umbral Límite/Tiempo promedio ponderado) = concentración en un tiempo promedio ponderado, para una jornada laboral normal de 8 horas, o una semana laboral de 40 horas. Casi todos los trabajadores pueden estar expuestos a estas concentraciones.
  - PEL (Límite de Exposición Permisible) = Nivel más alto al que puede estar expuesto un trabajador durante una jornada laboral de 8 horas.
  - NA= No aplica
- FAO= Organización de las Naciones Unidas para la Agricultura y la Alimentación
  - SD= Sin dato
- OMS= Organización Mundial de la Salud

<b>Tabla 2.2. Normatividad Nacional del Arsénico</b>			
<b>Organismo</b>	<b>Énfasis</b>	<b>Nivel</b>	<b>Comentarios</b>
NOM-147-SEMARNAT/SSA1-2004	Suelo	A/R/C 22 mg/kg S. I 260 mg/kg	Norma; aplicable a Remediación de suelos contaminados
NOM-159-SEMARNAT-2011	Residuos	PECT 5 mg/l Base seca 100 mg/kg	Norma; identificación de la peligrosidad del residuo.
<b>NOM-127-SSA1-1994</b>	<b>Agua potable</b>	<b>0.025 mg/l</b>	<b>Norma; salud ambiental, agua para uso y consumo humano</b>
NOM-047-SSA1-2011	Exposición ocupacional	IBE 35 µg As/l	Norma; Índices Biológicos de Exposición para el personal ocupacionalmente expuesto a sustancias químicas.
NOM-010-STPS-1999	Exposición ocupacional	Arseniato de calcio 1mg/m <sup>3</sup> para 8h de trabajo diarias. Arseniato de plomo 0.15mg/m <sup>3</sup> para 8h de trabajo 0.45mg/m <sup>3</sup> para 8h de trabajo. Arsénico soluble 0.01mg/m <sup>3</sup> para 8h diarias. Arsina 0.2mg/m <sup>3</sup> para 8 h diarias de trabajo.	Norma; exposición en los centros de trabajo donde se manejen, transporten, procesen o almacenen sustancias químicas.

- A/R/C= suelo para uso agrícola, residencial o comercial.
- S.I= uso de suelo industrial
- PECT= procedimiento de extracción de constituyentes tóxicos
- IBE= Índice Biológico de Exposición para arsénico elemental.

En México existen las normas oficiales mexicanas que establecen límites máximos permisibles de arsénico. La norma para agua potable ha reducido sus límites máximos permisibles para agua potable de acuerdo con las recomendaciones de la Organización Mundial de la Salud. La normatividad establece una reducción de 5 µg·L<sup>-1</sup> por año, comenzando desde un valor de 50 µg·L<sup>-1</sup> hasta alcanzar un límite permisible de 25 µg·L<sup>-1</sup> durante el periodo 2000-2005. La norma actual de 25 µg·L<sup>-1</sup> está siendo revisada y se planea reducirla a 10 µg·L<sup>-1</sup> próximamente.

### 2.1.6 Casos de contaminación del agua con arsénico

En los sistemas de agua dulce (ríos y lagos), la variación en la concentración de As está en el rango de 0.15-0.45 µg·L<sup>-1</sup> dependiendo de la fuente, disponibilidad y geoquímica de las cuencas. Las concentraciones básicas de arsénico en el agua de varios ríos contaminados oscilan entre 0.1 y 2.1 mg·L<sup>-1</sup> con un promedio de 0.8 mg·L<sup>-1</sup>, lo que podría deberse a la fuente de contaminación, recarga de la superficie, flujo base, y la litología del lecho de roca. Las entradas geotérmicas, la evaporación y la contaminación del agua subterránea son la principal causa de las altas concentraciones de As en

los ríos (Singh, *et al.*, 2015).

Decenas de millones de personas afectadas por la exposición a agua con elevadas concentraciones de arsénico han sido documentadas en muchas áreas del mundo. Entre las áreas con mayor población y extensión geográfica implicadas destacan en Asia el Golfo de Bengala en Bangladesh y noreste de India, Mongolia Interior en Taiwán y Vietnam. En América esta problemática está siendo afrontada en Norteamérica en el oeste de Estados Unidos y México en Sudamérica en Argentina, Chile, Bolivia y Perú (Fernández-Turiel, *et al.*, 2005).

La contaminación con arsénico de las masas de agua naturales se ha convertido en un problema mundial que afecta a más de 40 millones de personas en el mundo (Ver Tabla 2.3). Reportado inicialmente en Bangladesh donde las concentraciones de arsénico en aguas subterráneas (acuífero poco profundo (100-150 m)) superan los  $3,2 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$  (Lillo, 2003). En Taiwán, pozos artesianos muestran concentraciones superiores a  $1.8 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$  (Smedley y Kinniburgh, 2002). En Portugal, las fuentes de agua que presentan concentraciones más altas de arsénico (aproximadamente 800 ppb para aguas subterráneas y 60 ppb para aguas superficiales) generalmente se encuentran en Trás-os Montes y Alto Douro, donde la presencia de minerales de cuarzo-azufre ricos en arsénico es muy común (Mohindru, *et al.*, 2017).

<b>Tabla 2.3 Concentraciones de arsénico en algunas aguas del mundo</b>		
<b>Lugar</b>	<b>Tipo de agua</b>	<b>Concentración (<math>\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}</math>)*</b>
En el mundo	Subterránea	Normalmente <10 Existen valores puntuales naturales > 50.000**
Calcuta, India	C/ influencia de planta de pesticidas	50 - 23.800
Bangladesh	Agua de pozo	<10 - >1000
China	Agua de pozo	0.03 - 1.41
En la tierra	Agua de mar	1 - 8
Córdoba, Argentina	Agua subterránea	100 - 3800
**Fernández-Turiel, <i>et al.</i> , 2005 *Mandal y Suzuki, 2002		

En México, las más altas concentraciones se han encontrado en Zimapán, Hgo., con un rango de 14 a  $1000 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ . Otros lugares son la Comarca Lagunera y en los estados de San Luis Potosí, Zacatecas y Guanajuato. En Sonora se han encontrado concentraciones de 2 a  $305 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$  en Hermosillo, Etchojoa, Magdalena y Caborca. En localidades del noreste de Chihuahua existen también acuíferos



con concentraciones altas de arsénico que al igual que en Sonora ocasionalmente cursa de manera concomitante con la exposición a fluoruro, del cual las más altas concentraciones observadas son hasta de  $16 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$  de flúor (Pérez, 2015).

La parte norte de México se ha visto afectada por la contaminación por arsénico durante muchos años. Durante la década de los ochenta, se reportaron concentraciones de arsénico de hasta  $600 \text{ }\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$  en las aguas de los estados de Coahuila y Durango, y especialmente en la región llamada Comarca Lagunera. Además, se midieron niveles de arsénico de hasta  $500 \text{ }\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$  en el estado de Chihuahua, en la región de Delicias-Meoqui (Mathews, *et al.*, 2009).

La detección de la presencia de concentraciones de arsénico bastante mayores a  $25 \text{ }\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$  en algunos acuíferos ha sido posible gracias a un importante número de estudios técnicos realizados principalmente por CONAGUA y algunas universidades. Estos estudios técnicos han ayudado a identificar tres ambientes hidrogeológicos donde se presentan altas concentraciones de arsénico en el agua subterránea: acuíferos aluviales del norte y centro de México, áreas mineras en distintas partes del país y aguas geotérmicas asociadas a rocas volcánicas relativamente jóvenes del centro de México. Los acuíferos aluviales son de particular interés ya que la mayoría de la población de México vive en sus porciones norte y centro-norte en donde un gran número de habitantes depende del agua subterránea como fuente de abastecimiento. Se ha encontrado arsénico en asociación con actividades mineras en algunas áreas montañosas y en cuencas aluviales en ciertas zonas del norte de México. También puede estar presente en aguas geotérmicas asociadas con rocas volcánicas relativamente jóvenes en el centro de México (Arreguín Cortés, *et al.*, 2014).

## **2.2 Técnicas para la remoción de arsénico en agua contaminada**

Para reducir el riesgo para la salud debido al consumo directo de agua potable contaminada o debido al consumo de alimentos/vegetales cultivados en el suelo irrigado con agua contaminada con As, es necesario desarrollar estrategias que puedan aliviar la toxicidad y la disponibilidad de As desde el suelo hasta porciones comestibles de alimentos/vegetales. La eliminación de As depende en gran medida de la química y la composición del agua contaminada con As. En la mayoría de las principales incidencias se encuentra como As (III) y la oxidación de As (III) a As (V) se considera necesaria para lograr los resultados satisfactorios de la eliminación (Singh, *et al.*, 2015).

Una extensa investigación para desarrollar métodos rentables para la eliminación de arsénico se ha llevado a cabo recientemente utilizando diferentes sorbentes (Pratap, *et al.*, 2009). La técnica de adsorción generalmente se considera un método prometedor entre las diferentes tecnologías existentes debido a la fácil separación del sorbente de los medios acuosos después del tratamiento. Las tecnologías actualmente disponibles son: oxidación, fitorremediación, coagulación, floculación, adsorción, intercambio iónico, electrocinética y tecnologías de membrana. Algunas de las ventajas y desventajas más generales de estas tecnologías se especifican en la tabla 2.4.

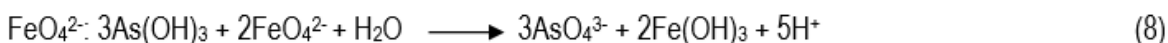
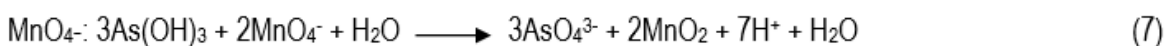
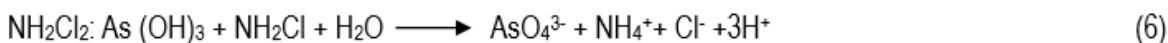
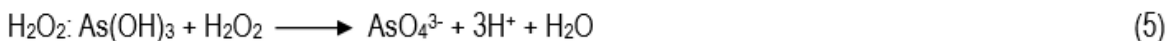
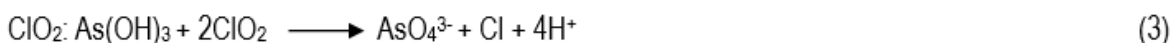
<b>Tabla 2.4 Ventajas y desventajas de las tecnologías convencionales para la eliminación de arsénico.</b>		
<b>Tecnología</b>	<b>Ventajas</b>	<b>Desventajas</b>
<b>Oxidación/reducción</b>	Sencillo. Pequeños costos de instalación. Se aplica fácilmente a grandes volúmenes de agua. El arsenito puede ser oxidado directamente por una cantidad de químicos y / o luz ultravioleta	Algunos oxidantes producen subproductos tóxicos y cancerígenos. Necesita más tratamiento de eliminación.
<b>Precipitación</b>	El sólido obtenido puede eliminarse mediante sedimentación y filtración.	Los sólidos son bastante inestables e inadecuados para su eliminación directa, ya que producirán residuos líquidos que contienen As.
<b>Coagulación/filtración</b>	Sencillo. Se aplica fácilmente a grandes volúmenes de agua. Eficaz cuando As (V) es el único contaminante. Bajo capital y costos operativos. El alumbre permite la eliminación de F	Baja eficiencia de eliminación. El pH necesita un ajuste. La eliminación del lodo de coagulación contaminado con arsénico puede ser una preocupación.
<b>Intercambio iónico</b>	Eliminación efectiva. No depende del pH ni de la concentración del influente.	As (III) no se elimina. Sulfato, TDS, Se, F y NO <sub>3</sub> interfieren. SS y hierro precipitado causan obstrucción. Puede requerir pretratamiento.
<b>Ablandamiento con cal</b>	pH > 10.5 proporciona una eliminación eficiente de As. Eficiente para tratar el agua con alta dureza.	Baja eficiencia. Dosis alta de coagulante PH alto en el efluente. Puede requerir un tratamiento secundario.
<b>Osmosis inversa y nanofiltración</b>	Útil a nivel de comunidad o hogar. Mínima operación y mantenimiento de la membrana. Altamente efectivo para As, efectivo en el tratamiento de agua con alto TDS	Solo niveles bajos de As pueden ser tratados. Mala eliminación de As (III). Para altos volúmenes de agua, se requieren múltiples unidades de membrana. Bajos índices de recuperación de agua (10-20%). Alto consumo eléctrico. Alto capital y costos de operación. Ensuciamiento de la membrana. Mucha interferencia Rechazo de agua (20-25%). Otros iones pueden eliminarse.
<b>Adsorción (alúmina activada, óxidos / hidróxidos de hierro, TiO<sub>2</sub>, óxido de cerio, metales)</b>	Sencillo. No se requieren otros productos químicos. Muy selectivo hacia As (V). Eficaz con agua con alto TDS. Útil a nivel de comunidad o hogar.	Moderada eficiencia. Regeneración necesaria. Interferencias: Se, F, Cl <sup>-</sup> y SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> . La aplicación de dispositivos de tratamiento de punto de uso necesita regeneración y reemplazo.
(Kyzas y Kostas, <i>et al.</i> , 2016)		

### 2.2.1 Reacciones de oxidación/reducción

La oxidación implica la conversión de arsenito soluble en arseniato. Este proceso no separa el arsénico de la solución, por lo que debe seguir una técnica de eliminación, como la adsorción, la coagulación o el intercambio iónico (Shankar, *et al.*, 2014; Nicomel, *et al.*, 2015). Para el agua subterránea anóxica, la oxidación es un paso importante ya que el arsenito es la forma predominante de arsénico a un pH casi neutro (Litter, *et al.*, 2009). Aparte del oxígeno atmosférico, muchos productos químicos, así como bacterias, ya se han utilizado para oxidar directamente el arsenito en el agua (Nicomel, *et al.*, 2015).

El arsenito tiene una baja afinidad con las superficies minerales, mientras que el arseniato se adsorbe fácilmente sobre superficies sólidas (Shankar, *et al.*, 2014). Por lo tanto, para la eliminación de As del agua, la tecnología de oxidación / precipitación es muy efectiva, la oxidación se lleva a cabo por oxidantes químicos tradicionales como cloro (Cl<sub>2</sub>), dióxido de cloro (ClO<sub>2</sub>), ozono (O<sub>3</sub>), peróxido de hidrógeno (H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>), cloroamina (NH<sub>2</sub>Cl), permanganato (MnO<sub>4</sub><sup>-</sup>) y ferrato (FeO<sub>4</sub><sup>2-</sup>). La reacción es muy rápida para el Cl<sub>2</sub>, O<sub>3</sub> y MnO<sub>4</sub><sup>-</sup>, sin embargo, al usar aire y oxígeno puro, alrededor del 54-57% de As (III) se puede oxidar a As (V) en agua subterránea contaminada (Kim y Nriagu, 2000). Para el caso del Fe(III) se puede formar un subproducto de Fe(VI) que actúa como un poderoso coagulante que es adecuado para la eliminación de As(V) en agua (Singh, *et al.*, 2015).

Las siguientes ecuaciones expresan las estequiometrías de las reacciones de oxidación (Singh, *et al.*, 2015).



La oxidación no es una técnica de remoción de arsénico, se requiere de la aplicación de otra técnica de eliminación (por ejemplo, las técnicas basadas en adsorción) que requieren que el arsénico esté presente en su mayor estado de oxidación (V) para lograr una eliminación efectiva, por lo que la

oxidación podría optimizar el proceso de eliminación de iones arsenito. Los oxidantes más utilizadas en el mundo son el  $\text{KMnO}_4$  y el reactivo de Fenton ya que no producen subproductos nocivos y son fáciles de aplicar (Garellick, *et al.*, 2005).

Una de la desventaja del uso de reactivos químicos para la oxidación del arsenito a arseniato en el tratamiento de agua potable es que puede conducir a la formación de subproductos indeseables como los trihalometanos (Shankar, *et al.*, 2014).

### 2.2.2 Oxidación fotoquímica

La oxidación fotocatalítica de As (III) en el agua se puede aumentar por irradiación UV en presencia de oxígeno. La luz UV/solar ayuda a generar radicales hidroxilos a través de las fotólisis de las especies de Fe (III) y la presencia de radicales hidroxilo y  $\text{O}_2$ , la tasa de oxidación se vuelve más rápida (Yoon y Lee, 2005).

La adición de unas gotas de limón o jugo de limón (citrato) en agua también puede ser útil para mejorar la oxidación fotoquímica de As (III) a As (V) (Hug, *et al.*, 2001).

La oxidación solar en unidades individuales (SORAS) fue explorada por García, *et al.*, 2004 como tecnología alternativa para tratar el arsénico del agua subterránea (Fig. 6). El proceso se basa en la oxidación fotoquímica de As (III) seguida de precipitación o filtración de As (V) adsorbidos en óxidos de Fe (III).

Neppolian, *et al.*, 2008 examinaron los efectos de Fe (III),  $\text{H}_2\text{O}_2$  y ácidos húmicos (HA) para la oxidación del arsénico (III) y encontraron que tanto el Fe (III) como el  $\text{H}_2\text{O}_2$  aumentaron la eficiencia de oxidación.

### 2.2.3 Oxidación fotocatalítica

La oxidación eficiente de  $\text{As}^{\text{III}}$  a  $\text{As}^{\text{V}}$  se puede lograr mediante oxidación fotocatalítica (Bissen, *et al.*, 2001 ). La oxidación fotocatalítica de As (III) en suspensiones con bajas cargas de  $\text{TiO}_2$ , seguida por la subsiguiente adsorción de As V sobre las superficies de  $\text{TiO}_2$  en medios ligeramente ácidos, reduce a concentraciones por debajo del límite de agua potable de la OMS de  $10 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$  en agua (Dutta, *et al.*, 2005 ).

Por otro lado, la presencia de aniones competitivos y la materia orgánica que se encuentran comúnmente en las aguas subterráneas es una desventaja importante del uso de UV/TiO<sub>2</sub>, también el bicarbonato y el ácido húmico afectan la oxidación fotocatalítica de As (III) (Guan, *et al.*, 2012 ).

#### 2.2.4 Oxidación biológica

Las bacterias desempeñan un papel crucial en el ciclo geoquímico de As por reacciones de oxidación/reducción, determinando su especiación y movilidad. La reducción pentavalente de arsénico (As V) y la oxidación trivalente de arsénico (As III) son mecanismos de desintoxicación. Diversas investigaciones también han reportado especies bacterianas que acoplan la oxidación anaeróbica de sustratos orgánicos a la reducción de arseniatos. Dichas bacterias se conocen como bacterias reductoras de arseniato disimilatorias o bacterias que respiran arseniato (ARD), por ejemplo, *Geospirillum arsenophilus*, *Geospirillum barnesi*, *Desulfotomaculum auripigmentum*, *Bacillus arsenicoselenatis* y *Crysiogenes arsenatis* (Shankar, *et al.*, 2014).

El hierro y el manganeso juegan un papel importante en las concentraciones de arsénico en el agua subterránea, existen diferentes especies de bacterias llevan a cabo la oxidación biológica, las bacterias autóctonas específicas que median la oxidación biológica del arsénico se conocen como "bacterias oxidantes del hierro y el manganeso". Estas bacterias se han aplicado con éxito para la oxidación biológica del arsénico como un tratamiento continuo directamente en aguas subterráneas (Shankar, *et al.*, 2014). Este proceso se basa en el hecho de que el agua subterránea generalmente contiene concentraciones de hierro y manganeso que al ser oxidados por microorganismos presentes crea un sistema de tratamiento de eliminación de iones arsénico que podría seguir las siguientes secuencias de reacciones (Singh, *et al.*, 2015):

- (i) Oxidación de Mn (II) a Mn (IV) y Fe (II) a Fe (III) (biótico)
- (ii) Oxidación de As (III) a As(V) (biótico)
- (iii) Precipitación de óxidos de manganeso (abiótico)
- (iv) Oxidación de As (III) por óxidos de manganeso (abiótico)
- (v) Sorción As (V) por óxidos de manganeso (abiótico)

Katsoyiannis y Zouboulis (2004) informaron que los microorganismos *Gallionella ferruginea* y *Leptothrix ochracea* realizan la oxidación biológica del hierro, en este proceso, los óxidos de hierro se

recubren en un medio filtrante, junto con los microorganismos, que ofrecen un entorno ideal para que el arsénico se absorba y se elimine del agua. Esta una tecnología prometedora para la eliminación efectiva del arsénico de las aguas subterráneas.

### 2.2.5 Fitorremediación

La fitorremediación es la tecnología amigable con el medio ambiente basada en plantas, para la remediación de sitios contaminados con As, existen plantas que son resistentes al arsénico (tolerantes, acumulador e hiperacumulador) y pueden tolerar y crecer en concentraciones de moderadas-altas de As sin mostrar síntomas tóxicos, las plantas tolerantes al arsénico resisten la absorción de As mientras crecen en el suelos que contiene As, las plantas acumuladoras de arsénico (acumulan una concentración baja a moderada de As en su raíz) y las plantas hiperacumuladoras (acumulan una cantidad muy alta de As en las partes sobre el suelo) que absorben As y resisten sus efectos tóxicos. Los hiperacumuladores (principalmente el grupo *Pteris*) remedian sitios contaminados absorbiendo y almacenando en diferentes partes de la planta y sobre el suelo sin dañarse a sí misma. Las plantas acumuladoras y las tolerantes remedian los sitios mediante la prevención de la lixiviación del As y también almacenando el As solo en sus raíces (Roy, *et al.*, 2015).

Se encontró que el *Pteris vittata* (helecho de freno chino) es resistente al As, tiene la capacidad de hiperacumular grandes cantidades de As en sus frondes que son recogidos por las raíces de las plantas y transportado a sus partes de superficie (Ma, *et al.*, 2001) y luego eliminado junto con los cultivos (fitoestabilización, fitoextracción y fitovolatilización). La capacidad de hiperacumulación de As de las plantas se piensa que está asociada con la interacción de As con moléculas quelantes (antídotos contra envenenamientos de arsénico) de alta afinidad presentes en el citoplasma de la planta. Esta tecnología junto con los métodos de fitoestabilización se pueden aplicar para la remediación a largo plazo El principal beneficio de la fitoestabilización es que la biomasa vegetativa sobre el suelo no está contaminada con As (Madejon, *et al.*, 2002 ) ya que la fitoestabilización inmoviliza el arsénico del suelo y el agua subterránea a través la adsorción sobre las raíces, o la precipitación alrededor de las raíces de las plantas por lo que reduce el riesgo de transferencia de As a través de las cadenas alimentarias (Páliz, 2017).

Las macrófitas acuáticas se han considerado especialmente para la eliminación de As de cuerpos de agua superficial contaminados. Se han realizado varios estudios para la eliminación de As de cuerpos

de aguas superficiales contaminadas usando diferentes especies de macrófitas acuáticas: (*Eichhornia crassipes*), lenteja menor (*Lemna minor*), algas secas (*Lessonia nigrescens*) y macroalgas secas (*Spyrogira spp.*) (Singh, *et al.*, 2015).

### 2.2.6 Coagulación-Floculación

En los procesos de eliminación de As, la coagulación y la floculación se encuentran entre los métodos más comúnmente empleados. La adición de un coagulante seguido de la formación de un flóculo es una forma potencial para la eliminación de As del agua subterránea. Los coagulantes cambian las propiedades de carga superficial de los sólidos para permitir la aglomeración o el enmallado de partículas en un precipitado floculado. Los productos finales son partículas más grandes o flácidas, que se asientan bajo la influencia de la gravedad o se filtran, el propósito de la coagulación es la desestabilización de los coloides neutralizando las fuerzas que los mantienen separados, esto es, los coagulantes catiónicos con carga positiva proporcionan cargas eléctricas positivas para reducir la carga negativa (potencial zeta) de los coloides y, como resultado, se forman partículas más grandes debido a la agregación de partículas y seguido de la floculación que es la acción de los polímeros para formar los puentes entre las partículas de masa más grandes o los floculos y unir las partículas en los grandes aglomerados (Singh, *et al.*, 2015).

Los métodos de precipitación y coagulación para la eliminación de arsénico del agua dependen de la coprecipitación tanto de arseniatos insolubles en agua como de óxidos inorgánicos de otros metales ya que la adición de coagulantes al agua contaminada con arsénico podría favorecer la formación de óxidos inorgánicos insolubles en agua por hidrólisis, el precipitado gelatinoso resultante de la coagulación ocluye en la estructura compuestos de arsénico insolubles en agua (arseniatos), además, los compuestos de arsénico solubles en agua tales como arsenitos también pueden unirse electrostáticamente a la superficie externa del precipitado gelatinoso.

La cantidad de coagulante empleado es alto, pero puede reducirse mediante la adición de arcillas o polímeros coloidales reduciendo sustancialmente los costos de operación, también debe de tomarse en cuenta que la presencia de fosfatos o silicatos en el agua contaminada reduce la eficacia de la eliminación de arsénico (Mohindru, *et al.*, 2017).

Los dos coagulantes principales, ya sea sulfato de aluminio o cloruro férrico tienen un rango preciso

de pH y una eficiencia de remoción de arsénico diferente para ambos coagulantes, pero el arsénico puede ser removido por ambos, en el rango de pH 5-7. En general, estos procesos eliminan As (V) más eficazmente que As (III) y la mayoría de los investigadores sugieren que el cloruro férrico es más eficiente que el alumbre (Garellick, *et al.*, 2005).

Otro método para eliminar As de las corrientes de agua es por precipitación como sulfuro de arsénico (III), arseniato de calcio o arseniato férrico, desafortunadamente todos estos materiales son inestables bajo ciertas condiciones y, por lo tanto, no son aptos para su eliminación directa en sitios no confinados ya que producirán lixiviados que contengan arsénico. Los compuestos de arseniato de calcio se generan agregando CaO o Ca(OH)<sub>2</sub> a aguas contaminadas. Se pueden generar diferentes precipitados de acuerdo a el valor del pH, cuando se opera a valores de pH 10.5, se puede precipitar un alto porcentaje de As a partir de soluciones que contienen 50 mg de As·L<sup>-1</sup>. Sin embargo, es difícil alcanzar concentraciones finales por debajo de 1 mg·L<sup>-1</sup>. El As (V) también se puede eliminar mediante la precipitación de arseniato férrico, una posibilidad es la adición de sales férricas al agua como se describe en la siguiente reacción (Kyzas y Kostas, *et al.*, 2016):



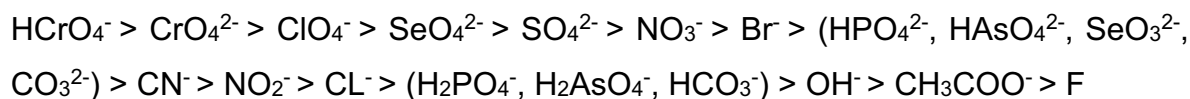
### 2.2.7 Intercambio iónico

El intercambio iónico es un proceso fisicoquímico mediante el cual un ion en la fase sólida una de resina se intercambia por un ion en el agua de alimentación, las resinas sintéticas pueden absorber iones de arsénico de manera eficiente (Sarkar y Paul, 2016). La resina sólida es típicamente una red elástica de hidrocarburos tridimensionales que contiene un gran número de grupos ionizables unidos electrostáticamente a la resina. Estos grupos se intercambian por iones de carga similar en solución que tienen una afinidad de intercambio más fuerte (es decir, selectividad) por la resina Singh, *et al.*, 2015).

Típicamente, las resinas de intercambio aniónico de base fuerte se utilizan comúnmente para la eliminación de As en donde las especies oxigenadas de As (V) (como H<sub>2</sub>AsO<sub>4</sub><sup>-</sup>, HAsO<sub>4</sub><sup>2-</sup> y AsO<sub>4</sub><sup>3-</sup>) se intercambian efectivamente con el grupo funcional aniónico cargado de la resina, por lo tanto, produce efluentes con baja concentración de As (V) (Choong *et al.*, 2007 ). En un rango más amplio de pH, las resinas aniónicas de base fuerte tienden a ser más efectivas que las resinas de base débil. El orden



de intercambio para la mayoría de las resinas de base fuerte se detalla a continuación (Singh, *et al.*, 2015):



El As (V) puede eliminarse fácilmente mediante el uso de una resina de intercambio aniónico de base fuerte, ya sea en forma de cloruro o hidróxido. La eficiencia del proceso de intercambio iónico se mejora mediante la preoxidación como ya se ha estado mencionando para la eliminación de As (III) requiere la oxidación As (V) antes del intercambio iónico, pero a menudo es necesario eliminar el exceso de oxidante para evitar el daño de las resinas sensibles. Por lo tanto, la eficiencia del proceso de intercambio iónico para la eliminación de As (V) depende en gran medida del pH de la solución y la concentración de iones competitivos, especialmente sulfatos y nitratos (tecnología de tratamiento habitualmente utilizada para la eliminación de estos iones), tipo de resina, alcalinidad e influente. Otros factores incluyen la afinidad de la resina por el contaminante, el residuo regenerado y los requisitos de eliminación de resina, los efectos secundarios de la calidad del agua y los parámetros de operación del diseño. El rendimiento de un sistema de intercambio iónico puede verse negativamente afectado por los altos niveles de sólidos totales disueltos (TDS) (Höll, 2010).

La presencia de iones como el  $\text{CO}_3^{2-}$ ,  $\text{HCO}_3^-$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{Cl}^-$  en el agua dificulta el proceso de eliminación de arsenito y arseniato por parte de las resinas, ya que las resinas tienen una mayor afinidad con estos iones en comparación con los arsenitos y arseniatos (Sarkar y Paul, 2016).

En general, el intercambio iónico para la eliminación de As solo es aplicable para aguas con bajo contenido de TDS y bajo contenido de sulfato. La eliminación de As también puede verse afectada por la presencia de hierro (III), en el agua de alimentación donde el As puede formar complejos con hierro que no son eliminados por las resinas de intercambio iónico (Singh, *et al.*, 2015).

## 2.2.8 Tecnología de membranas

Las membranas son típicamente materiales sintéticos con miles de millones de poros u orificios microscópicos que actúan como una barrera selectiva; la estructura de la membrana permite que algunos constituyentes pasen, mientras que otros quedan excluidos o rechazados. El movimiento de

las moléculas a través de la membrana necesita una fuerza motriz, como la diferencia de presión entre los dos lados de la membrana. Esta tecnología puede reducir las concentraciones de As a menos de 50 mg·L<sup>-1</sup> y, en algunos casos, a menos de 10 mg·L<sup>-1</sup>. Produce grandes volúmenes residuales y es más costoso que otras tecnologías de tratamiento de As. Se han explorado varios tipos de membrana impulsada por presión, como microfiltración (MF), ultrafiltración (UF), nanofiltración (NF) y ósmosis inversa (RO) para la eliminación de As del agua contaminada. La separación por estos procesos depende del tamaño de poro de la membrana; para las membranas MF y UF, el tamizado mecánico es responsable de la separación, mientras que para las membranas NF y RO, la separación se logra a través del flujo capilar o la difusión de la *solución* (Choong, *et al.*, 2007).

La eliminación de As por membrana MF solo puede lograrse aumentando el tamaño de partícula de las especies portadoras de As, por lo tanto, antes de la MF, los procesos de coagulación y floculación podrían ser efectivos para aumentar el tamaño de partícula de las especies portadoras de As (Han, *et al.*, 2002).

Las membranas de UF no son capaces de eliminar las especies de As directamente debido al tamaño de poro, donde fácilmente pasa el arsénico disuelto a través de la membrana, por otro lado, es posible debido a que el mecanismo de eliminación de As se debe principalmente a la interacción electrostática entre los iones de As y la superficie de la membrana cargada negativamente. Por lo tanto la UF no es capaz de eliminar las especies As directamente esto debido al tamaño de los poros (0.1 a 1 µm), ya que fácilmente pasa el arsénico disuelto a través de la membrana (Brandhuber y Amy, 2001).

La nanofiltración es considerada como uno de los métodos que se pueden usar para cumplir con las regulaciones para reducir las concentraciones de arsénico en el agua potable (Kartinen y Martin, 1995). Esta es una técnica de alta presión y es capaces de eliminar el As disuelto del agua contaminada a un nivel considerable siempre que el agua de alimentación contenga una cantidad muy baja de sólidos en suspensión (Figoli, *et al.*, 2010). Urase, *et al.*, 1998, demostraron que las membranas cargadas generalmente tienen un mayor rechazo para solutos cargados que para solutos no cargados y concluyeron que el tamaño de poro de la membrana no tiene un efecto significativo sobre el rechazo a As, sino que la exclusión de carga predomina sobre el mecanismo de exclusión de tamaño.

Waypa, *et al.*, 1997, estudiaron la remoción de arsénico de agua dulce sintética y de fuentes de agua superficial por NF y RO. Los resultados muestran que tanto As (V) como As (III) se eliminaron

efectivamente del agua mediante membranas RO y NF en un rango de condiciones operativas.

### 2.2.9 Adsorción

La adsorción es un proceso de transferencia de fase que se usa ampliamente en la práctica para eliminar sustancias de fases fluidas (gases o líquidos). La definición más general describe la adsorción como un enriquecimiento de especies químicas de una fase fluida en la superficie de un líquido o un sólido. En el tratamiento del agua, la adsorción se ha demostrado como un proceso de eliminación eficiente para una multiplicidad de solutos. Aquí, las moléculas o iones se eliminan de la solución acuosa por adsorción en superficies sólidas. Las superficies sólidas se caracterizan por tener sitios activos, ricos en energía que pueden interactuar con solutos en la fase acuosa adyacente debido a sus propiedades específicas electrónicas y espaciales (Bañón Juarez, 2018).

El sólido que es el material que proporciona la superficie para la adsorción se denomina adsorbente; las especies que serán adsorbidas se llaman adsorbato. Al cambiar las propiedades de las especies adsorbidas en fase líquida (por ejemplo, concentración, temperatura, pH) puede ser liberado de la superficie y transferido nuevamente a la fase líquida (desorción) (Worch, 2012) (Ver Fig. 2.4).

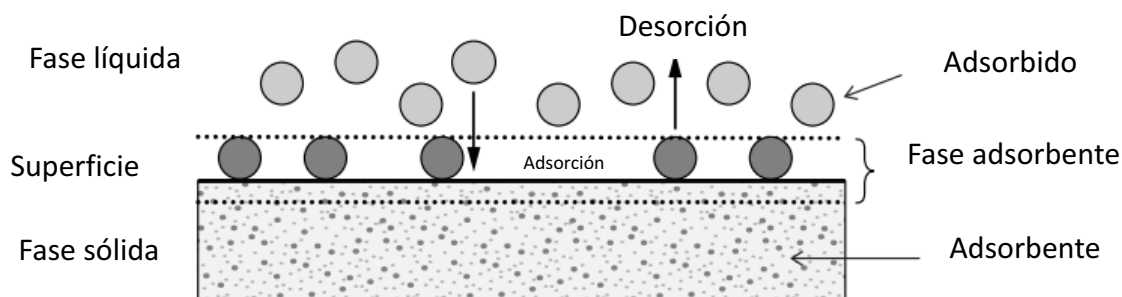


Fig. 2.4 Esquema de términos básicos de adsorción (Worch, 2012)

La adsorción se ha utilizado más ampliamente debido a su alta eficiencia de eliminación, fácil operación y manejo, bajo costo, además de no generar lodos. Recientemente la adsorción se ha centrado en el desarrollo de nuevos materiales basados en alúmina, carbón activado, óxidos de hierro, zeolitas, arcillas etc. para adsorber As del agua. La adsorción ha atraído mucha atención debido a las siguientes ventajas (Singh, *et al.*, 2015):

- (i) Generalmente no necesita un gran volumen ni productos químicos adicionales.
- (ii) Es más fácil de configurar como un POE/POU (punto de entrada/punto de uso) en el proceso de eliminación de arsénico.
- (iii) No produce subproductos nocivos y puede ser más rentable.

Entre las aplicaciones de los materiales porosos en fase líquida, la que más destaca es el tratamiento de aguas, tanto potables como residuales; de hecho, esta aplicación constituye más del 40% del consumo de adsorbentes en fase líquida (Vargas, *et al.*, 2010). La concentración preferencial de moléculas en la proximidad de la superficie surge porque las fuerzas superficiales de un sólido adsorbente son insaturadas. Tanto las fuerzas de corto alcance (repulsivas) como las de mayor alcance (atractivas) entre el adsorbato y el adsorbente se equilibran cuando se produce la adsorción (Thomas y Critten, 1998). La diferencia entre el tipo de interacciones entre el adsorbente y el adsorbato, hace que se identifiquen dos tipos de adsorción básicamente, las interacciones predominantes de tipo Van Der Waals son para la adsorción física o fisorción, mientras que para la adsorción química o quimisorción las interacciones forman enlaces químicos, esto da lugar a entalpías de adsorción muy diferentes: alrededor de  $-20$  kJ/mol para la fisorción y cerca de  $-200$  kJ/mol para la quimisorción (Ver Tabla 2.5). La adsorción física se acompaña con la formación de una multicapa del adsorbato en la superficie del adsorbente por lo que la porosidad del adsorbente también influye en el proceso de adsorción y para la quimisorción se forma una monocapa del adsorbato en el adsorbente (Ver Fig. 2.6) (Sarkar y Paul, 2016).

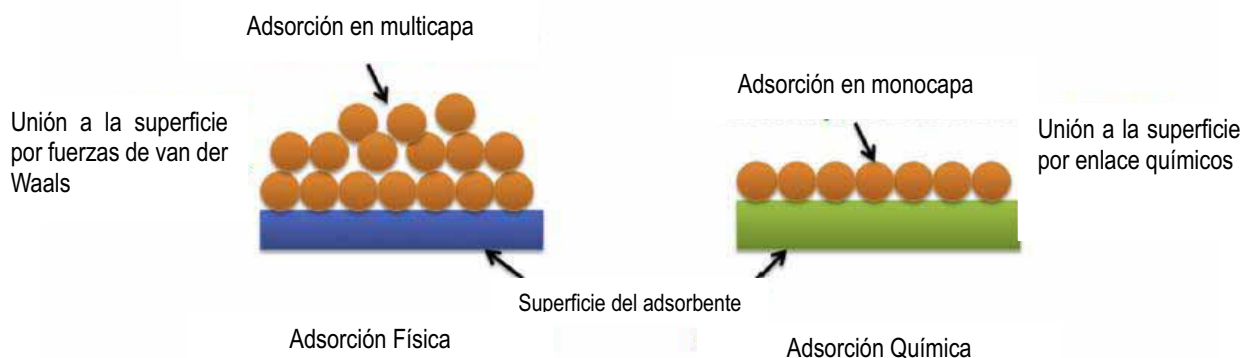


Fig. 2.5 Esquema de la adsorción física y química (Sarkar y Paul, 2016)

<b>Tabla 2.5. Características de la fisisorción y quimisorción</b>	
<b>Adsorción física</b>	<b>Adsorción química</b>
Interacción débil.	Interacción fuerte.
Es un proceso exotérmico (las fuerzas de Van Der Waals son atractivas) en el que los calores liberados, $\Delta H^{\circ}_{ads}$ (aprox. 20-40 kJ/mol) son semejantes a las entalpías de condensación de la sustancia adsorbida.	Las entalpías son mucho mayores dando lugar a la formación de enlaces químicos, $\Delta H^{\circ}_{ads} = - (100-500)$ kJ/mol. Es exotérmica normalmente.
La molécula fisisorbida mantiene su identidad ya que la energía es insuficiente para romper la atracción aunque su geometría puede estar distorsionada.	Implica la rotura y formación de enlaces, por lo que la molécula quimiadsorbida no mantiene la misma estructura electrónica (enlaces) que en fase gaseosa.
Es un proceso no específico y no existe una selectividad marcada entre adsorbato y adsorbente.	Es específica al haber una selectividad debido a la formación de enlaces entre el adsorbente y el adsorbato.
Se produce en multicapas. La $\Delta H_{ads}$ para la primera capa viene determinada por las fuerzas entre adsorbente y adsorbato, mientras que la $\Delta H_{ads}$ para las capas siguientes depende de las interacciones en la segunda capa y por tanto es similar a la entalpía de condensación.	La formación de un enlace entre adsorbato y el adsorbente hace que el proceso se detenga tras la formación de una monocapa sobre la superficie. Aunque sólo una capa puede estar quimiadsorbida puede producirse adsorción física de nuevas capas de adsorbato sobre la primera.
(Valencia, 2009)	

Los factores que influyen en el proceso de adsorción son: las características del adsorbente y el adsorbato, la química de la solución y la temperatura de adsorción. Entre las características del adsorbente, se mencionan: su textura, porosidad, química de superficie y contenido de materia mineral. Las características del adsorbato son su tamaño molecular y solubilidad. Por último, los factores de la química de la solución son el pH y la fuerza iónica (Húmpola, 2013).

Los óxidos y las zeolitas son adsorbentes con propiedades de superficie hidrófilas más fuertes su campo de aplicación se basa en la eliminación de compuestos polares, en particular iónicos. El término adsorbentes oxídicos comprende hidróxidos sólidos, óxidos hidratados y óxidos. Entre los adsorbentes a base de los materiales de aluminio y hierro son los más importantes. El proceso de producción general se basa en la precipitación de hidróxidos seguida de una deshidratación parcial a temperaturas elevadas. Los productos de hidróxido son termodinámicamente metaestables, un calentamiento adicional (alto) resultaría en una transformación a óxidos estables con pequeñas superficies.

Los adsorbentes oxídicos exhiben un número relativamente grande de grupos OH superficiales, que

determinan sustancialmente sus propiedades de adsorción. El carácter polar de la superficie junto con los posibles procesos de protonación o desprotonación de los grupos OH hace que los adsorbentes oxidicos sean ideales para la eliminación de compuestos iónicos, como fosfato, arseniato, fluoruro o especies de metales pesados (Cap:2 Worch, 2012).

La eliminación del arsénico del agua potable y de riego es un desafío recurrente, especialmente en los países en desarrollo. Las consideraciones de costo pueden hacer que sea conveniente utilizar materiales locales, producidos en operaciones agrícolas o industriales, como adsorbentes de arsénico, el rendimiento de estos materiales puede no ser siempre óptimo, pero su disponibilidad inmediata a menudo los convierte en opciones atractivas; se ha encontrado que los adsorbentes de bajo costo han demostrado capacidades de remoción sobresalientes para As (III) y As (V) (Basu, *et al.*, 2014).

Hay muchos adsorbentes conocidos que eliminan efectivamente el arsénico de las aguas subterráneas. En los últimos años, se ha desarrollado una amplia variedad de sistemas adsorbentes como: Carbón activado, ceniza, caliza coralina cargada con aluminio, ceniza flash modificada, minerales de óxido de hierro, lodo rojo neutralizado activado, quitosano, derivados de quitosano, alúmina recubierta con hidróxido de hierro, biomasa fúngica modificada, hierro que contiene carbono mesoporoso, carbón activado imbricado con óxido de hierro, nanopartículas de óxido de hierro hidratado, etc. (Nicomel, *et al.*, 2015; Sarkar y Paul, 2016).

En general, la eliminación de As por técnicas de adsorción depende del pH y la especiación de As, por lo tanto, a un pH inferior a 7, se muestra una mejor eliminación de As (V) en comparación con As (III) (Zhu, *et al.*, 2013). La capacidad y la velocidad de adsorción dependen además de la presencia de otros iones como fosfato, silicato, carbonato y sulfato que compiten por los sitios de adsorción (Zhu, *et al.*, 2013; Mathews, *et al.*, 2017).

La adsorción tiene un costo comparativamente bajo y separa fácilmente una pequeña cantidad de elementos tóxicos de grandes volúmenes de soluciones. Estos beneficios de la adsorción han motivado a varios investigadores a utilizar la adsorción para eliminar el arsénico del agua potable (Jeong, *et al.*, 2007).

#### 2.2.9.1 *Isotermas de adsorción*

Durante el proceso de adsorción se produce una acumulación del soluto en la superficie sólida, que debiera ir acompañada de una disminución de la concentración del mismo en el seno de la disolución,

el momento en el que ambas velocidades se igualen y ya no se produzca más acumulación en la superficie del sólido se dice que se ha alcanzado el equilibrio de adsorción. Normalmente éste se suele representar como la cantidad de soluto adsorbido por unidad de masa de adsorbente ( $n$ ) en función de la concentración de soluto en la disolución, cuando se realizan a temperatura constante reciben el nombre de isothermas de adsorción (Húmpola, 2013).

En el análisis de los procesos de adsorción, los datos de equilibrio se expresan normalmente como isothermas de adsorción. Las isothermas son parte esencial para modelar la adsorción y por lo tanto para el diseño, cálculo de eficiencias y costos de la adsorción, también permiten estimar el grado de purificación que puede ser alcanzado, la cantidad de adsorbente requerido, y la sensibilidad del proceso respecto a la concentración del producto (Tejeda, *et al.*, 1995).

En el marco de la teoría de la adsorción, el equilibrio de adsorción y su descripción matemática es de gran importancia. La información sobre el equilibrio en un sistema de adsorbato/adsorbente considerado es necesaria, por ejemplo, para caracterizar la capacidad de adsorción de los contaminantes del agua, para seleccionar un adsorbente apropiado y para diseñar adsorbedores de flujo continuo o lecho fijo. La posición de equilibrio en un sistema considerado depende de la fuerza de las interacciones adsorbato/adsorbente y se ve significativamente afectada por las propiedades del adsorbido y del adsorbente, pero también por las propiedades de la solución acuosa, como la temperatura, el valor del pH y de competidores de adsorción (Cap 3: Worch, 2012).

Cada estado de equilibrio de adsorción está definido de forma única por las variables concentración de adsorbato, cantidad adsorbida (también denominada carga adsorbente) y temperatura. Para un sistema de un solo soluto, la relación de equilibrio se puede describir en su forma general como:

$$q_{eq} = f(C_{eq}, T) \quad (9)$$

donde  $C_{eq}$  es la concentración de adsorbato en el estado de equilibrio,  $q_{eq}$  es la cantidad adsorbida (carga adsorbente) en el estado de equilibrio, y  $T$  es la temperatura.

Es una práctica común mantener la temperatura constante y expresar la relación de equilibrio en forma de una isoterma de adsorción.

$$q_{eq} = f(C_{eq}) \quad (10)$$

Típicamente, la dependencia de la cantidad adsorbida en la concentración de equilibrio se determina experimentalmente a temperatura constante, y los datos medidos se describen posteriormente mediante una ecuación de isoterma apropiada (Cap 3: Worch, 2012).

El estudio de las isotermas de adsorción nos permite determinar para un sistema soluto-adsorbente dado, el grado de separación que puede ser logrado y la sensibilidad del proceso respecto a la concentración del soluto. Existen diversas isotermas de adsorción, sin embargo las isotermas más ampliamente utilizadas en estudios de adsorción de líquidos sobre sólidos son la isoterma de Freundlich y Langmuir (Húmpola, 2013) que corresponden a las isotermas empleadas para el análisis de los datos experimentales en esta tesis.

- Isoterma de Langmuir (Cooney, 1998):

La isoterma supone que todas las especies adsorbidas interactúan solo con un sitio, la adsorción se limita a una monocapa y la energía de adsorción de todos los sitios es idéntica e independiente de la presencia de especies adsorbidas en sitios vecinos, es decir, está basada en tres hipótesis:

- 1.- La superficie es perfecta y uniforme a escala microscópica. Todos los centros de adsorción son equivalentes.
- 2.- La adsorción solo ocurre en monocapas.
- 3.- La adsorción de una molécula en un centro activo es independiente de la ocupación de los centros activos vecinos.

El modelo se expresa de la siguiente forma:

$$q_e = \frac{q_{max} b C_e}{1 + b C_e} \quad (11)$$

$$q_e = \frac{V}{m} (C_0 - C_e) \quad (12)$$

Donde:

$q_e$  es la unidad de masa del adsorbato entre la masa del adsorbente en el equilibrio en  $\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$ .

$q_{max}$  y  $b$  son constantes de Langmuir, relacionadas con la capacidad máxima de adsorción y energía



de adsorción respectivamente.

$C_0$  y  $C_e$  son la concentración inicial y en el equilibrio en  $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$  del adsorbato.

$V$  es el volumen de la solución en L y  $m$  es la masa del adsorbente usado en gramos.

- Isoterma de Freundlich (Cooney, 1998):

Es una isoterma de origen empírico, no hay adsorción monomolecular sino multimolecular, basada en la sorción en una superficie heterogénea.

La ecuación para las isotermas de Freundlich se expresa de la siguiente forma:

$$q_e = K C_e^{\frac{1}{n}} \quad (13)$$

Donde:

$K$  es la constante de Freundlich, relacionada con la capacidad de adsorción.

$1/n$  es la intensidad de la adsorción.

$q_e$  es la unidad de masa del adsorbato entre la masa del adsorbente en el equilibrio en  $\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$ .

$C_e$  es la concentración en el equilibrio en  $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$  del adsorbato.

Existen otras isotermas más sofisticadas que contienen hasta tres parámetros de ajuste para sistemas complejos, la tabla 2.6 resume las diferentes isotermas de adsorción. Sin embargo, más parámetros no necesariamente conducen a una mayor calidad de adaptación dado que la calidad del ajuste está limitada por la dispersión de los datos resultantes y la dispersión de los inevitables errores experimentales. Además, las ecuaciones de isotermas con demasiados parámetros no son adecuadas para la aplicación en modelos de curvas cinéticas porque complican las soluciones numéricas a los modelos. Por estas razones, las ecuaciones de isotermas con más de tres parámetros que se presentan en la Tabla 2.6 rara vez se usan en la práctica.

**Tabla 2.6** *Isotermas con más de dos parámetros.*

Casos especiales de la isoterma de Langmuir generalizada propuesta por Marczewski y Jaroniec (1983)

Condición	Ecuación de la isoterma resultante	Tipo de isoterma
$n = m$	$q = \frac{q_m(bc)^n}{1 + (bc)^n}$	Isoterma Langmuir-Freundlich
$m = 1$	$q = \frac{q_m bc}{[1 + (bc)^n]^{1/n}}$	Isoterma Tóth
$m = n = 1$	$q = \frac{q_m bc}{1 + bc}$	Isoterma de Langmuir
Casos especiales de la isoterma de Fritz-Schlunder.		
$d = 1,$ $m = n$	$q = \frac{b_1 c^n}{1 + b_2 c^n}$	Isoterma Langmuir-Freundlich
$d = 1,$ $n = 1$	$q = \frac{b_1 c}{1 + b_2 c^m}$	Isoterma Redlich-Peterson
$d = 1,$ $m = n = 1$	$q = \frac{b_1 c}{1 + b_2 c}$	Isoterma de Langmuir
$m = 0$	$q = \frac{b_1 c^n}{d + b_2} = \frac{b_1}{d + b_2} c^n$	Isoterma de Freundlich
$d = 0$	$q = \frac{b_1}{b_2} c^{n-m}$	Isoterma de Freundlich
$n = 1,$ $m = 0$	$q = \frac{b_1 c}{d + b_2} = \frac{b_1}{d + b_2} c$	Isoterma de Henry

En este trabajo se realizaron las pruebas experimentales para la determinación de las isotermas de Langmuir y Freundlich en su forma lineal.

### 2.3 Zeolitas

El término "zeolita" fue utilizado inicialmente para designar a una familia de minerales naturales que presentaban, como propiedades particulares, el intercambio de iones y la deshidratación reversible. Esta última propiedad dio origen al nombre genérico de zeolita, el cual deriva de dos palabras griegas,

zeo: que ebulle, y lithos: piedra (Giannetto, 1990).

Las zeolitas son tectosilicatos (silicatos estructurales) con una estructura porosa caracterizada por ventanas y cuevas de tamaños definidos. Las zeolitas se pueden considerar como derivados de silicatos donde el Si está parcialmente sustituido por Al. Como consecuencia del diferente número de electrones de valencia de Si (4) y Al (3), el marco de zeolita lleva cargas negativas, que se compensan con cationes metálicos (Worch, 2012).

Las zeolitas son aluminosilicatos cristalinos hidratados, que pueden ser de origen natural o sintético, contienen Na, K y Ca entre otros cationes, se formaron como resultado de las erupciones volcánicas mediante reacciones hidrotérmicas de rocas volcánicas de silicio y ricas en álcalis, con casi 40 especies diferentes destacan la clinoptilolita, chabasita, filipsita y mordenita que son las más utilizadas por sus propiedades.

Estos aluminosilicatos al deshidratarse desarrollan en el cristal, una estructura porosa con diámetros de poro mínimos de 3 a 10 Å, esta estructura forma cavidades ocupadas por iones grandes y moléculas de agua con gran libertad de movimiento que permiten el intercambio iónico y la deshidratación reversible. La estructura cristalina está basada en las tres direcciones de la red cristalina con SiO<sub>4</sub> en forma tetraédrica con sus cuatro oxígenos compartidos con los tetraedros adyacentes (Jiménez Cedillo, 2004).

En México el Dr. Frederick Mumpton hizo el primer reporte de yacimientos de zeolitas en rocas sedimentarias en México (1973), y descubrió el primer yacimiento importante de zeolitas en Oaxaca (1975) junto con el Dr. Liberto de Pablo (1975, 1978, 1986, 1996) detectaron nuevos yacimientos en el país y, sobre todo, iniciaron la investigación de los nuevos materiales encontrados en cuanto a propiedades y aplicaciones (Maubert, 2003).

Más del 50% del territorio nacional está formado por secuencias volcánicas del terciario y/o Plioceno-Cuaternario. Estas secuencias afloran extensivamente en estados del noroccidente (Sonora, Chihuahua, Durango, Sinaloa), y occidente de México (Jalisco y Nayarit), en México central (Zacatecas, Guanajuato, San Luis Potosí, Querétaro e Hidalgo) y sur de México (Guerrero y Oaxaca). Los depósitos más estudiados y posiblemente de mayor importancia en México son los de Sonora y Oaxaca. Existen otros depósitos en los estados de Guanajuato, San Luis Potosí, Tlaxcala, Veracruz, Guerrero, Michoacán y Puebla, y posiblemente también en Durango (Ortiz, 2001).

Las zeolitas se consideran adsorbentes y se usan como desecadores de gases y para la separación de aire (mordenita y clinoptilolita). El área más importante de aplicación está en la catálisis heterogénea, en particular en el “craqueo” catalítico (erionita, mordenita). Se conocen también algunas nuevas aplicaciones de zeolitas en la medicina (medicamentos con propiedades microbicidas), agricultura (sustratos hidropónicos en agronomía, descontaminación de suelos), construcción (agregados ligeros en la fabricación de cemento, ladrillos y otros materiales), acuicultura (inhibición de la proliferación de hongos y bacterias) (Jiménez Cedillo, 2004).

### 2.3.1 Zeolita tipo clinoptilolita

Las zeolitas naturales normalmente se encuentran en cierto tipo de rocas sedimentarias (tobas) en forma de pequeños cristales asociados con arcillas y otras fases de similar densidad (López Romero, *et al.*, 2010). De las 40 especies existentes de minerales zeolíticos, la clinoptilolita es la más abundante en suelos y sedimentos. La clinoptilolita, es el mineral zeolítico de la familia de la heulandita. Estos tipos de minerales son muy porosos y se encuentran en los suelos ácidos débiles y alcalinos fuertes (Ming y Dixon, 1987). Presentan una relación molar Si/Al = 4 - 5.5, en la que predominan los iones Na<sup>+</sup> y K<sup>+</sup> en la zeolita que existe en forma natural.

La zeolita clinoptilolita está formada por aluminosilicatos cristalinos, donde su estructura consta de una red tridimensional de tetraedros SiO<sub>4</sub> y AlO<sub>4</sub>, con los átomos de silicio y aluminio en el centro, y los oxígenos en los vértices. Estos tetraedros (unidad fundamental) se enlazan por sus átomos de oxígeno originando estructuras poliédricas que constituyen las estructuras secundarias. La presencia de AlO<sub>4</sub> origina un exceso local de carga la cual es neutralizada por los denominados cationes de compensación, tales como Na, K, Ca, Sr, Mg, etc (Montes-Luna, *et al.*, 2015). Las especies de clinoptilolita están mayormente enriquecidas con potasio y sodio (Özge Güvenir, 2005).

La fórmula general de la clinoptilolita es (Na,K,Ca)<sub>2-3</sub>Al<sub>3</sub>(Al,Si)<sub>2</sub>Si<sub>13</sub>O<sub>36</sub>.12H<sub>2</sub>O y su CIC (capacidad de intercambio iónico) varía de 1.6 a 2.2 meq/g, la cual permite su modificación (Olguín).

La estructura porosa de la clinoptilolita (HEU) presenta tres canales huecos: un canal formado por anillos contiguos de ocho miembros con un acceso libre de 0.26 x 0.47 nm, y dos canales paralelos, uno de ocho miembros con ventanas de acceso de 0.33 x 0.46 nm y un canal de 10 miembros con acceso de 0.3 x 0.76 nm (Ver Fig. 2.6-a). Pequeños cationes hidratados, como Na<sup>+</sup>, K<sup>+</sup>, Ca<sup>++</sup> y Mg<sup>++</sup>, pueden entrar libremente en estos canales y ocupar determinados sitios, estos cationes son los

centros específicos para la adsorción de las moléculas por lo que juegan un papel muy importante en el comportamiento de los procesos de adsorción y separación de mezclas de gases (Montes-Luna, *et al.*, 2015).

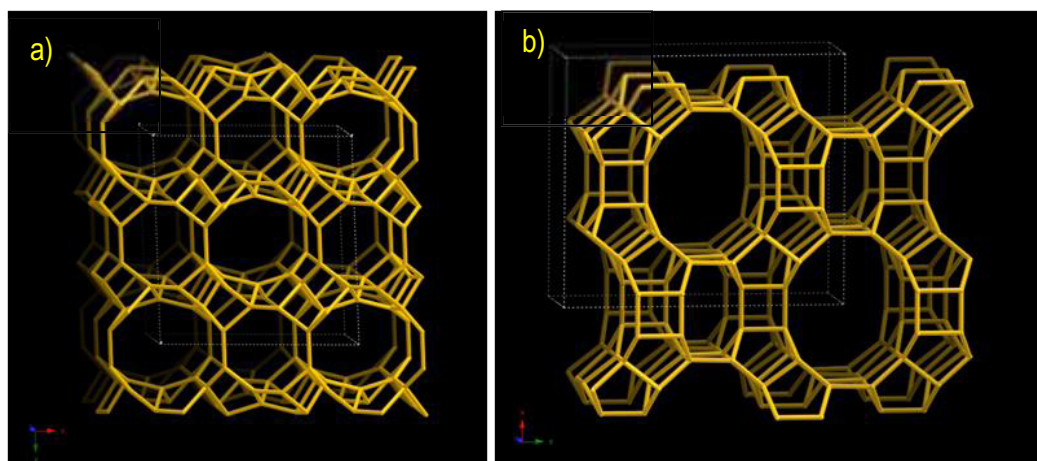


Fig. 2.6 “Armazón” estructural de las zeolitas en el que destacan los canales paralelos a [001]  
a) Clinoptilolita, b) Mordenita (Tomado de: <http://www.izastructure.org>)

### 2.3.2 Zeolita tipo mordenita

La zeolita mordenita es un material ácido sólido cristalino con simetría ortorrómbica. Es un tectosilicato que, como todas las zeolitas contiene aluminosilicatos, de sodio, calcio y potasio hidratado. La mordenita es un producto de alteración común de los sedimentos piroclásticos y las rocas sedimentarias, así como los flujos de lava. Estos casos van desde la diagénesis a baja temperatura de la toba vítrica en sedimentos lacustres, a los aureoles térmicos que rodean los respiraderos volcánicos y a los sistemas hidrotermales activos (International Zeolite Association).

Se encuentra en rocas ígneas de tipo andesita, formando vetas y cavidades amigdaloides. Aparece también como producto secundario de la hidratación de vidrio volcánico. En sedimentos aparece como mineral autigénico (Mineral Data Publishing, 2001).

La selectividad de la zeolita mordenita, la acidez y la estabilidad térmica son características únicas de esta zeolita. Se descompone a 1113 K produciendo anortita amorfa y materiales de  $\text{SiO}_2$ . Con el fin de optimizar las propiedades catalíticas de la mordenita, la zeolita se puede someter a una

modificación química mediante la incorporación de metales, desaluminación parcial y por la modificación del tamaño de poro (Mohamed, *et al.*, 2005).

La fórmula general de la mordenita es  $\text{Na}_8\text{Al}_8\text{Si}_{40}\text{O}_{96} \cdot n\text{H}_2\text{O}$ . Parece ser que en la naturaleza existe una variedad de mordenita enriquecida en potasio (Hernández, *et al.*, 2010).

La mordenita es considerado un catalizador ácido sólido de importancia industrial ampliamente utilizado en los procesos de craqueo, alquilación, hidroisomerización e hidrocrqueo. Es una zeolita de poro grande unidimensional, lo que implica que, en condiciones de reacción típicas, las moléculas que reaccionan pueden sufrir importantes restricciones de difusión con respecto a las zeolitas bidimensionales o tridimensionales (Aguado, *et al.*, 2009).

La mordenita tiene una alta relación Si/Al y tamaño de poro grande, según la clasificación de la IZA (International Zeolite Association). Su estructura microporosa consta de dos sistemas de poros: el primero es un sistema monodimensional que presenta aberturas que tienen anillos de 12 miembros con un diámetro de 7,5 Å, que se clasifican como poros grandes. El segundo es un sistema de canales de anillo estrecho de ocho miembros que es perpendicular al primero. Además, estos poros tienen aberturas de 3,4 × 4,8 Å, que limitan la difusión de moléculas grandes y permiten solo el tráfico molecular monodimensional (Ver Fig. 2.6-b) (Santos, *et al.*, 2018).

### 2.3.3 Zeolitas y la adsorción

La adsorción es un proceso superficial, el área superficial es un parámetro de calidad clave para los adsorbentes. Los adsorbentes diseñados generalmente son materiales altamente porosos con áreas de superficie en el rango de  $10^2$  a  $10^3 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ . Su porosidad permite realizar superficies tan grandes como las superficies internas constituidas por las paredes de los poros (Cap:1 Worch, 2012).

La mayoría de los adsorbentes son diseñados con grandes superficies internas que poseen una multitud de poros con diferentes formas y tamaños. De acuerdo con la definición de la Unión Internacional de Química Pura y Aplicada (IUPAC), se pueden distinguir tres tipos de poros: macroporos ( $d_p < 50 \text{ nm}$ ), mesoporos ( $2 \text{ nm} < d_p < 50 \text{ nm}$ ) y microporos ( $d_p < 2 \text{ nm}$ ). Los macroporos y los mesoporos son principalmente relevantes para la transferencia de masa al interior de las partículas adsorbentes, mientras que el volumen de microporos determina principalmente el tamaño de la superficie interna y, por lo tanto, la capacidad del adsorbente. Como regla general, el área de la superficie interna aumenta al aumentar el volumen de microporos. En otras palabras, cuanto mayor

sea el volumen de microporos, mayor será la cantidad de adsorbato que se puede adsorber (Cap: 2 Worch, 2012). Los adsorbentes se pueden fabricar a partir de materiales naturales y artificiales entre los que se encuentran: los tamices moleculares de tipo zeolítico, la alúmina activada, gel de sílice, los adsorbentes poliméricos, las arcillas, el carbón activado, los tamices moleculares de carbono y los adsorbentes mesoporosos y carbonosos, los nanotubos de carbono y otros adsorbentes de nueva generación (Sarkar y Paul, 2016).

La zeolita es un mineral extremadamente duro y de una estructura microporosa similar a un panal con ductos y cavidades situados en toda la molécula. Los ductos consisten de espacios en donde pueden almacenarse metales pesados o minerales. El segmento donde se encuentra el silicio es eléctricamente neutro con el segmento de aluminio, el cual exhibe una carga negativa a través de la estructura cristalina. Para mantener la electroneutralidad, debe haber un proceso de balance entre la zeolita y otros minerales cargados positivamente, tales como el calcio, potasio, magnesio, hierro y sodio, entre otros (Ver Fig. 2.7), esta característica hace que las zeolitas tengan propiedades que son útiles, como la capacidad de intercambio iónico que es una magnitud que da una medida del monto de equivalentes de un catión que es capaz de retener por intercambio iónico una masa de zeolita. Esta capacidad está directamente relacionada con el Al presente en la red zeolítica y depende directamente de su composición química. Una alta capacidad de intercambio iónico corresponde a zeolitas con baja relación  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  (Curi, *et al.*, 2006).

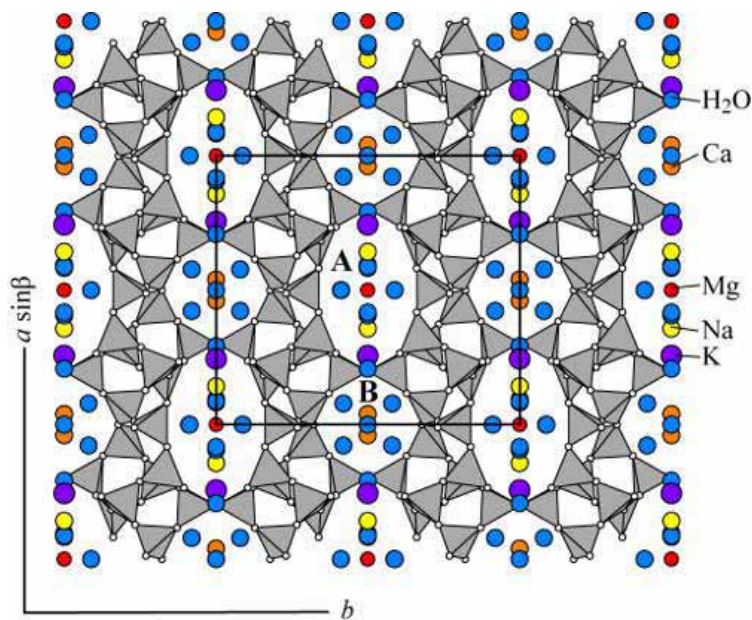


Fig.2.7 Estructura de las Zeolita tipo clinoptilolita

Las zeolitas son distintas de otros adsorbentes porque no hay distribución del tamaño de poro uniforme en la red cristalina en la que pueden o no pueden entrar las moléculas de adsorbato. Tienen una porosidad interna alta y, por lo tanto, la mayor parte de la adsorción tiene lugar internamente (Thomas y Critten, 1998).

Las propiedades de intercambio iónico y de adsorción de las zeolitas se han utilizado para la separación selectiva de cationes de la solución acuosa. Estos minerales tienen una alta capacidad de intercambio iónico, adsorbente y de tamizado molecular catalítico y los hacen potencialmente útiles como mineral de adsorción para su uso en las aguas superficiales y subterráneas contaminadas (Gülbaş, *et al.*, 2011).

#### **2.4 Adsorción de arsénico con óxidos de hierro**

La adsorción en sorbentes a base de hierro (IBS, por sus siglas en inglés) es una técnica de tratamiento emergente para la eliminación de As. La eliminación se ha atribuido al intercambio iónico, la adsorción específica a los grupos hidroxilo en la superficie o a la coprecipitación. Actualmente, los productos IBS disponibles en el mercado son hidróxido férrico granular (GFH, por sus siglas en inglés), arena recubierta de hierro, adsorbentes basados en hierro modificado y óxido de hierro (Singh, *et al.*, 2015).

En los últimos años, se ha desarrollado una gama de tecnologías de limpieza de agua económicas y basadas en hierro para abordar el problema principal de la contaminación por arsénico en el agua potable de aguas subterráneas. Las tecnologías de eliminación de As a base de hierro eliminan el As mediante procesos de adsorción directa ya que hay una asociación fuerte entre el hierro y el As. Un gran número de autores han examinado la adsorción de arsénico por los óxidos de hierro (Smedley y Kinniburgh, 2002; Mohan y Pittman, 2007), destacando:

- La tendencia de As (en sus dos especies As (III) y As (V)) para unirse fuertemente a los óxidos de Fe (hidratados) (como complejos de esfera interna), incluso a concentraciones de arsénico muy bajas.
- El importante papel ambiental de los óxidos de Fe amorfos y recién precipitados como adsorbentes de arsénico (Cundy, *et al.*, 2008).

Sobre la base de la química del proceso de remediación, las tecnologías basadas en hierro se pueden



dividir en dos grupos superpuestos; el primero es cuando el hierro actúa como sorbente, coprecipitante o agente inmovilizante y el segundo cuando el hierro se comporta como un reductor (convierte los contaminantes en un estado oxidante inferior o se usa como donante de electrones). Dos materiales importantes a base de hierro son el óxido férrico hidratado (HFO) y goethita ( $\alpha$ -FeOOH) que se usan como sorbente, pero goethita es menos reactivo que HFO debido a la falta de área superficial específica (Smedley y Kinniburgh, 2002).

Los óxidos de hierro naturales y sintéticos, ya sea individualmente o con incorporación de otros elementos metálicos, predominan en los métodos informados para eliminar el arsénico de la solución, ya sea por coprecipitación con adsorción simultánea de arsénico o por contacto directo con soluciones que contienen arsénico.

La ferrihidrita es uno de los adsorbentes más estudiados para el arsénico. Los estudios han demostrado que el arsénico se elimina más eficazmente mediante la precipitación in situ de ferrihidrita en comparación con la adición de ferrihidrita preparada al agua que contiene arsénico (Giles, et al., 2011).

El hidróxido férrico granular (GFH), un típico adsorbente poroso de hierro, está disponible comercialmente (ADSORPAS®) y se considera con frecuencia en la evaluación de los métodos de eliminación de arsénico. El GFH, que es una combinación de hidróxido férrico y goetita poco cristalina, es un adsorbente altamente poroso (volumen de microporo  $\sim 0.0394 \pm 0.0056 \text{ cm}^3 / \text{g}$ , volumen de mesoporo  $\sim 0.0995 \pm 0.0096 \text{ cm}^3 / \text{g}$ ) con una superficie BET de  $235 \pm 8 \text{ m}^2 / \text{g}$ . Se han informado varios estudios relacionados con la adsorción de arseniato en GFH sintetizado y comercialmente disponible (Badruzzaman, et al. 2004; Guan, et al. 2008).

Los polimorfos de hierro (III) hidroxio-óxido mineral [FeO(OH)], como la goetita ( $\alpha$ -FeOOH), la akaganèita ( $\beta$ -FeOOH) y la lepidocrocita ( $\gamma$ -FeOOH) se han descrito como buenos adsorbentes para As (V). A pH 7.0 la capacidad máxima de adsorción para As (V) por la akaganèite fue de  $60 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$ , mientras que las capacidades de adsorción para lepidocrocita se han reportado  $25.17 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$  con un área específica de  $103.9 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$  (Repo, et al., 2012). Otro polimorfo menos conocido es el d-FeOOH, que tiene una estructura cristalográfica similar a  $\text{CdI}_2$ . El d-FeOOH cristalino puede prepararse fácilmente en el laboratorio por un método simple, con un tamaño de partícula pequeño, un área específica alta y una distribución de tamaño de poro estrecho. La singularidad de este polimorfo FeOOH es que es ferromagnético, por lo tanto, después de su uso en procesos de catálisis o

adsorción, puede recuperarse fácilmente mediante el uso de un imán simple (Pinto, *et al.*, 2012). Estas características hacen que d-FeOOH sea un candidato adecuado para usar como un adsorbente para metales pesados en medio acuoso. Entre los minerales naturales, Fe contiene magnetita natural ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ), siderita y hematita, algunos investigadores descubrieron que la siderita natural y la hematita eliminaban As a través de la atracción electrostática y la complejación superficial con los hidróxidos de Fe en los minerales. Sin embargo, la velocidad de reacción fue lenta y los aniones comunes como el bicarbonato y el fosfato disminuyeron la capacidad de adsorción de As.

La adsorción de arsénico con óxidos de hierro (la hematita y la magnetita) aganado campo de aplicación en los últimos años. Las nanopartículas magnéticas están ganando importancia ya que pueden usarse como adsorbentes efectivos con una ventaja adicional de la fácil separación magnética del adsorbente saturado. Mayo, *et al.*, 2007, evaluaron el potencial de la adsorción de arsénico por las nanopartículas de magnetita ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ). El enfoque de este estudio fue sobre el efecto de  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  en los comportamientos de adsorción y desorción de arsénico (III) y arsénico (V). Los resultados mostraron que el tamaño de las nanopartículas tuvo un efecto dramático tanto en la adsorción como en la desorción del arsénico. Con la disminución del tamaño de partícula de 300 a 12 nm, las capacidades de adsorción para arsénico (III) y arsénico (V) aumentaron casi 200 veces. Curiosamente, este aumento es más de lo esperado por consideraciones simples de área de superficie y sugiere que los materiales de óxido de hierro a nanoescala absorben el arsénico a través de diferentes medios.

Jeong, *et al.*, 2007. Encontraron que el óxido de hierro ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ) y el óxido de aluminio ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) son buenos y económicos adsorbentes para disminuir la concentración inicial de As (V) en el agua potable debido a la rápida absorción de los aniones de arsenato y su alta eficiencia de eliminación de As (V) a un pH más bajo (<7). Como la adsorción (V) en  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  y  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , ambos adsorbentes no porosos, se controla principalmente por el área de superficie de los adsorbentes.

Los óxidos de hierro mesoporosos amorfos altamente estables, preparados por descomposición térmica del complejo de nitrato férrico-ácido oxálico, mostraron ser prometedores para la adsorción de As (V), para aumentar la capacidad de adsorción se han utilizado junto con materiales carbonosos. Los compuestos de óxido de grafito reducido en  $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-MnO}_2$  eliminaron 12.22 mg de As(V) por gramo de catalizador mientras que en presencia de  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  / compuestos de grafito, tienen una alta capacidad de adsorción ( $180.3 \text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$ ) para As (V). Los compuestos de óxidos de hierro y  $\text{TiO}_2$  o  $\text{Al}_2\text{O}_3$

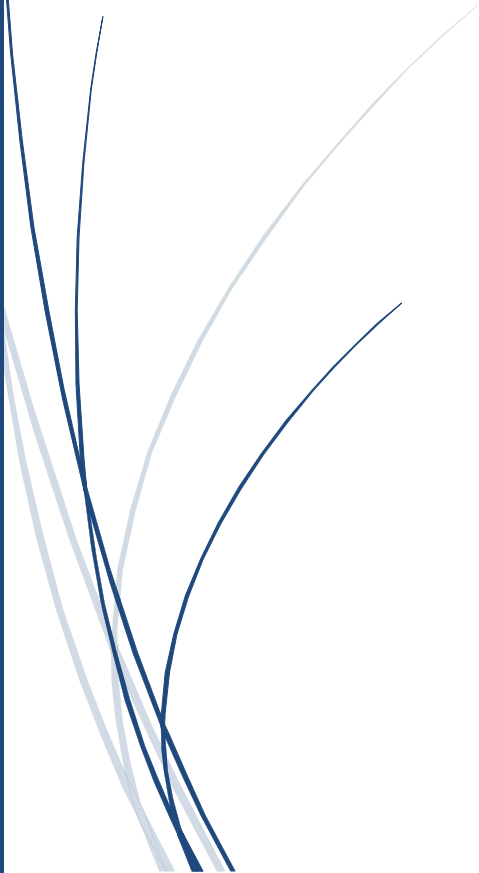
presentaron una capacidad de adsorción para As (V) de 7.8 y 54.55 mg·g<sup>-1</sup>, respectivamente. Las nanopartículas de óxido de hierro se emplean con frecuencia para la eliminación de As debido a su gran área superficial, actualmente se están usando soportes como la alúmina o diatomita recubiertos con óxidos de hierro para la adsorción de As a partir de una solución acuosa dando resultados prometedores para la remoción de este elemento (Singh, *et al.*, 2015).

En la última década, una gran cantidad de investigaciones se han enfocado en la eliminación de contaminantes mediante hierro con valencia cero (ZVI, por sus siglas en inglés) porque la ZVI no es tóxica, es abundante, barata, fácil de producir y su proceso de reducción requiere poco mantenimiento. El método se basa en el principio de que el agua oxigenada entra en contacto con ZVI, da como resultado la corrosión de ZVI y la formación de diversos subproductos como hidróxidos de Fe (II) y Fe (III), que pueden oxidar y eliminar As. Basados en esta tecnología, aproximadamente 350,000 filtros están en uso en India, Bangladesh, Pakistán, Nepal y Egipto con mejores resultados de remoción de As en el campo (Hussam y Munir, 2007, 2013; Neumann, *et al.*, 2013). Es deseable analizar el efecto de las variables clave, como el pH, el oxígeno disuelto (DO), la dureza y el ácido húmico (HA) en la eliminación de As. En general, se acepta que el mecanismo de eliminación de As por ZVI implica adsorción, reducción, precipitación superficial y coprecipitación con diversos productos de corrosión de hierro tales como hidróxidos férricos/férricos (Mak, *et al.*, 2009).



# Capítulo 3

## Estado del Arte



## Estado del arte del uso de materiales en la eliminación de As

Padungthon, *et al.*, 2015 sintetizaron resinas híbridas de intercambio aniónico de base fuerte macroporosa impregnadas con nanopartículas de óxido de zirconio hidratado (HAIX-Zr, por sus siglas en inglés) como adsorbente para eliminar selectivamente tanto As (III) como As (V) frente a una alta concentración de fondo de iones competitivos como el sulfato, sílice y fosfato durante un tiempo significativo. Para la prueba de eliminación de arsénico, se prepararon soluciones que contenían  $50 \mu\text{g As}\cdot\text{L}^{-1}$  como As (V) o As (III) a pH 6.5 o pH 7.0. Se determinó que la alta regenerabilidad de HAIX-Zr (> 90%) lo hace más sostenible para regenerar y reutilizar durante numerosos ciclos para reducir el volumen de residuos cargados de arsénico, lo que puede reducir el volumen de residuos desechables cargados de arsénico 100 veces frente a los adsorbentes de óxido de metal granular de un solo uso. A diferencia de los adsorbentes a base de hierro o aluminio, HAIX-Zr se puede eliminar de manera segura en un vertedero en condiciones ácidas y anaeróbicas debido a la alta estabilidad química.

Stefan-André, *et al.*, 2014 estudiaron un sistema de eliminación de arsénico basado en ósmosis inversa a escala piloto para tratar dos fuentes de agua diferentes de Bind Toli y Ramnagar en el estado de Bihar, India; el agua en Bind Toli se caracteriza por presentar concentraciones de As (III) hasta  $480 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ ; Ramnagar, muestra una menor concentración de arsénico trivalente de  $67 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ . Evaluaron la eficiencia de eliminación de arsénico para aguas subterráneas aireadas y no aireadas. Debido a los altos niveles de hierro en el agua subterránea y como consecuencia de la precipitación de óxidos férricos, incluyeron un filtro de medios granulares de arena y antracita (GMF por sus siglas en inglés) para proteger la membrana de la obstrucción. Los ensayos realizados con agua subterránea aireada tienen una eficiencia total de eliminación de arsénico alrededor del 99% en ambas ubicaciones y la concentración de arsénico en el permeado fue  $10 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ , los ensayos en condiciones anóxicas con aguas subterráneas no aireadas no cumplieron con esta concentración. Se concluyó que la mayor parte del arsénico presente en las aguas subterráneas (hasta 80%) podría eliminarse mediante la coprecipitación con hierro después de la aireación y la posterior filtración por GMF, sin embargo, el efluente resultante solo podría cumplir con el estricto estándar nacional de  $10 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$  después de ser tratado por la unidad desalinizadora.

Pillewan, *et al.*, 2014 realizaron la modificación de zeolita-A (CEZ) por el método de intercambio iónico utilizando sales de cobre para la eliminación de arsénico (III) y arsénico (V) en agua, los estudios de adsorción por lotes se llevaron a cabo añadiendo 50 mL de solución de As (III) y As (V) con  $0.5 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$  por separado a un matraz cónico de PVC y la dosis de adsorbente varió de  $0.2$  a  $10 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$  en agitación a 150 rpm durante 24 h a  $30^\circ\text{C}$ . Ellos determinaron  $1 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$  de CEZ para As (III) y  $1.2 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$  de CEZ para As (V), fueron suficientes para reducir la concentración de arsénico por debajo de  $10 \text{ }\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ . La eficiencia de eliminación de arsénico de CEZ alcanzó hasta 98.30% para As (III) y 97.14% para As (V).

Vitela-Rodríguez y Rangel-Mendez, (2013) evaluaron la eliminación de arsénico con carbones activados modificados con nanopartículas de óxido de hierro; utilizaron carbones granulares activados (F400, CAZ y CAP) que modificaron con nanopartículas de hierro mediante hidrólisis forzada de solución de  $\text{FeCl}_3$ . Los carbones activados modificados eliminaron As (V) en concentraciones similares a las encontradas en el agua potable ( $<300 \text{ }\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ ), pero se encontró que F400-M era el material más eficiente según la capacidad de adsorción y la cinética de adsorción, sin embargo, los iones presentes en las aguas subterráneas, principalmente  $\text{SO}_4^{2-}$  y  $\text{Cl}^-$ , compiten con el arsénico para sitios activos en F400-M, disminuyendo su capacidad de adsorción de As (V). También encontraron que la adsorción de arsénico disminuyó 32% cuando el pH de la solución aumentó de 6 a 8.

Fierro, *et al.*, 2009, investigaron la eliminación de arsénico mediante carbones activados con hierro preparados por hidrólisis forzada con cloruro férrico. En los resultados encontraron que la hidrólisis forzada del cloruro férrico es un buen método para aumentar el contenido de hierro de los carbones activados. El carbón activado obtenido después de 6 h de hidrólisis forzada de cloruro férrico eliminó el 94% del arsénico presente en agua subterránea del Estado de Chihuahua (México) con 300 ppm de As, mientras que el carbón activado comercial utilizado como precursor permitió la eliminación de sólo el 14%. También observaron que la eliminación de arsénico del agua de pozo natural es una función lineal del contenido de hierro, hasta 2.2% en peso de hierro contenido en el carbón activado.

Tripathy y Raichur, en el 2008 investigaron la alúmina activada impregnada con alumbre como un adsorbente para la eliminación de As (V) del agua por modo discontinuo. Estudiaron el efecto del pH

en la adsorción de As (V) con una concentración inicial de  $10 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$  sobre alúmina activada (AA) y alúmina activada impregnada con alumbre (AIAA), para AA la adsorción de As (V) aumenta rápidamente al aumentar el pH y alcanza un máximo del 95.6% a pH 5.5 y se produce una adsorción muy baja a valores de pH alcalino. Pero para AIAA, la adsorción es muy alta en el rango de pH de 3.5-8 y la adsorción máxima de 99.6% lograda a pH 7. En su estudio determinaron que la dosis óptima de adsorbente (AIAA) requerida es de  $8 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$  para reducir hasta 40 ppb de As (V) en el agua potable a pH 7 y con un tiempo de equilibrio de 3 h; también evaluaron el efecto de los iones que interfieren en el proceso de adsorción como el cloruro, el nitrato, el sulfato y el fosfato, observaron que la adsorción de As (V) disminuyó ligeramente (aproximadamente 3%) en presencia de todos los aniones excepto  $\text{PO}_4^{3-}$ , a concentraciones de  $100 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$  disminuye un 27%.

Xiaozhuan, *et al.*, 2008, sintetizaron una fibra de intercambio iónico con grupos amino (RPFA-I) para la eliminación de arsénico en agua. Las pruebas de adsorción se realizaron colocando 50 mL de solución de arsénico y 25 mg de RPFA-I en un matraz cónico de 100 mL con agitación durante 24 h. Los resultados de adsorción muestran que RPFA-I tiene una gran capacidad y buena propiedad cinética de adsorción en la eliminación de arseniato y arsenito a nivel de trazas. La eficacia de eliminación fue del 70% para el arsenito y el 93% de arseniato, respectivamente, a la concentración inicial de  $5 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ . Las pruebas experimentales de adsorción muestran que el RPFA-I tiene una mayor capacidad de adsorción y una cinética de adsorción fina durante el proceso de eliminación de arsénico. RPFA-I tiene una buena sensibilidad al arsénico con una concentración más baja ( $5 \text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$ ), por lo que el RPFA-I se puede utilizar para la purificación profunda en agua con arsénico, y el RPFA-I gastado puede regenerarse con NaOH.

### **3.1 Zeolitas modificadas con hierro en la remoción de arsénico**

Mathews, *et al.*, 2017 realizaron la modificación de una zeolita tipo clinoptilolita con óxido de hierro mediante precipitación, para la extracción de As (V) de una muestra de agua obtenida de un sitio abandonado de una mina en Johannesburgo, Sudáfrica; el agua de la mina tenía un pH de 2.23. En los resultados encontraron que los parámetros óptimos para la adsorción máxima de As (V) fueron: una concentración inicial de As (V) de  $10 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ , la dosificación de adsorbente de 3.0 g, tiempo de contacto de 90 min y temperatura de  $53^\circ\text{C}$ . También observaron que la tendencia en la influencia de oxianiones coexistentes en la adsorción de As (V) es  $\text{HPO}_4^{2-} > \text{SO}_4^{2-} > \text{CO}_3^{2-}$ . El anión fosfato tuvo el

mayor efecto en comparación con los otros dos oxianiones, y redujo la eficiencia de adsorción de As (V) de 98.4 a 94.5%.

Šiljeg, *et al.*, 2012, estudiaron la eliminación de arsénico por adsorción usando zeolitas naturales tipo clinoptilolita obtenidas de los depósitos en Croacia y Serbia en formas modificadas con Na y Fe-Na, para eliminar eficazmente arseniato y arsenito de soluciones acuosa. Se usaron fracciones de tamaño de partícula de 0.1-0.63 mm para las pruebas de adsorción. Las concentraciones iniciales de arseniato y arsenito fueron de 0.03-0.3 mg·L<sup>-1</sup>, con tiempos de contacto de 3-48 h, utilizando 1 g de zeolita con 100 mL de solución de arsénico en agitación (100 rpm). La modificación de las zeolitas naturales en una forma sodica no tuvo un impacto significativo en la eliminación de As, pero sí mejoró la adsorción de oxihidróxido de Fe y formó una configuración favorable (zeolita-Fe-oxihidróxido). También estudiaron la presencia de sulfato y fosfato a una concentración inicial de 0.5 mg·L<sup>-1</sup>, los cuales redujeron la eficiencia de sorción de arseniato en un 10% mientras que para el arsenito se mantuvo. De acuerdo con los resultados, la modificación con Fe de la clinoptilolita croata y serbia, mejoró la sorción de arseniato de 20 a 50% y de 21 a 62%, respectivamente. Para la eliminación de arsenito no se mostró una mejora significativa obteniéndose un máximo de 27% de eliminación. Los resultados obtenidos indicaron que el uso de clinoptilolita serbia en una forma modificada con Fe-Na, fue favorable para la eliminación de arseniato de aguas que contienen hasta 0.3 mg As·L<sup>-1</sup>.

Baskan y Pala, *et al.*, 2011, estudiaron la eliminación de arsénico del agua potable utilizando zeolita natural (tipo clinoptilolita) con un diámetro de partícula de 0.5-1.0 mm originaria de Turquía, recubierta con cloruro de hierro 0.01 y 0.1 M para remover arseniato de agua potable, la solución madre de arseniato se preparó disolviendo la sal en el agua de grifo, los resultados muestran que la adsorción de arsénico con zeolita cubierta con FeCl<sub>3</sub> (0.1 y 0.01 M) resultó en 9.2 (92%) y 8.4 (84%) µg·g<sup>-1</sup> en un tiempo de equilibrio de 60 min con una concentración inicial de 0.1 mg·L<sup>-1</sup>. Este estudio mostró que la cantidad de arsénico adsorbido en las zeolitas acondicionadas no solo depende de la concentración de hierro en la clinoptilolita, sino que también depende de las concentraciones iniciales de arseniato.

Gülbaş, *et al.*, 2011, usaron una zeolita que se extrajo en Manisa-Gördes, Turquía con un diámetro de partícula de 0.1 y 0.355 mm para eliminar el arsénico de un sistema acuoso, de acuerdo con los datos obtenidos, el valor más alto de iones As (III) adsorbidos en zeolita tratada con FeCl<sub>3</sub> (0.5 M) y



$\text{FeCl}_3 + \text{NaOH}$  (0.2 M) se alcanzó con un tratamiento de 6.0 h. Los porcentajes de adsorción fueron 41.52 y 67.04% las capacidades de adsorción máximas son 1.99 y 3.43  $\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$  de zeolita respectivamente para una concentración inicial de 50  $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$  de As (III). Estos resultados han indicado que la zeolita tiene el potencial de actuar como un adsorbente para la eliminación de arsénico del agua potable considerando su disponibilidad, no toxicidad y efectividad a bajo costo.

Dávila-Jiménez, *et al.*, 2008, realizaron la modificación con hierro de una toba zeolítica rica en clinoptilolita para probar su eficacia en la adsorción de arsénico en dependencia de la carga de hierro, ellos utilizaron zeolita mexicana del municipio de Villa de Reyes en el estado de San Luis Potosí, el diámetro de partícula corresponde al de la malla de No. 12. La incorporación del hierro en la zeolita se realizó por el método de intercambio líquido utilizando diferentes sales de hierro orgánico e inorgánico. Los resultados mostraron que la mejor sal de hierro, con la que se obtuvo el mayor contenido de hierro en la zeolita, fue el  $\text{FeCl}_3$  cuando la zeolita previamente se intercambió con sodio. La eliminación lograda para una solución de arsenito de 0.36  $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$  fue cercana o igual al 100% y para arseniato de 0.23  $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ , la eliminación excedió el 50%. De acuerdo con las técnicas utilizadas llegaron a la conclusión que se presenta una mayor remoción de arsenito dado que la adsorción de arsenito condujo a la formación de especies de arseniato por oxidación de arsenito.



# Capítulo 4

## Hipótesis y Objetivos



## Hipótesis

El uso de zeolitas naturales mexicanas modificadas con óxido de fierro en un sistema de columna, removerá de forma eficiente especies iónicas de arsénico en agua contaminada.

## Objetivos

### 4.1 Objetivo general

Evaluar el proceso de adsorción de iones arsénico en agua sobre zeolitas naturales (tipo clinoptilolita) modificadas con óxidos de hierro.

### 4.2 Objetivos específicos

1. Evaluar las propiedades físicas de las zeolitas naturales de dos estados de la República Mexicana.
2. Cuantificar las concentraciones de iones hierro sobre las zeolitas naturales modificadas mediante caracterización fisicoquímica por técnicas convencionales.
3. Definir la influencia de las variables en el proceso de eliminación de arsénico: concentración de arsénico adsorbido, el pH óptimo, temperatura y tiempo de adsorción en un sistema de columna para las zeolitas modificadas.
4. Determinar la vida útil del material adsorbente.

A thick blue vertical bar runs down the left side of the page. A blue arrow points horizontally from the bar towards the right, overlapping the start of the chapter title.

# Capítulo 5

## Desarrollo Experimental

Several thin, light blue lines curve upwards from the bottom left corner of the page, creating a decorative, grass-like effect.

## Desarrollo experimental

Se usaron dos zeolitas naturales obtenidas de dos estados de la República Mexicana, acondicionadas con hierro como materiales adsorbentes para la remoción de iones arsénico en agua, en dos sistemas de columna: flujo ascendente y flujo descendente.

En el desarrollo experimental se describe el acondicionamiento de las zeolitas con sales de hierro, la evaluación de la capacidad de adsorción y los experimentos de adsorción en los dos sistemas de columnas, así como las técnicas de caracterización empleadas para la determinación de sus propiedades fisicoquímicas.

### 5.1 Yacimientos geológicos

#### 5.1.1 Zeolita Oaxaca

En base a la publicación técnica No. 1 “Zeolitas de Oaxaca: características mineralógicas y morfológicas”, donde realizaron la caracterización de muestras colectadas en tobas volcánicas del estado de Oaxaca, la recolección se realizó principalmente en sitios en explotación (principalmente como materiales de construcción) y de fácil acceso en el distrito de ETLA. De acuerdo a los resultados mostrados donde se presentan los difractogramas del análisis de Rayos-X y las características morfológicas que presentan las muestras, estas fueron identificadas como zeolitas, de las cuales tres de ellas pertenecen al paraje “El Crucero” y se caracterizaron porque en su estructura predomina la fase zeolítica tipo clinoptilolita, de estas tres muestras se informa que dos de ellas tienen una coloración verde-azul y el material dominante es clinoptilolita, mientras que la otra muestra presentó una coloración blanca mostrando una combinación de clinoptilolita con cuarzo. De acuerdo a esta investigación y tomando en cuenta como parámetro de identificación la ubicación del paraje “El Crucero” que se localiza en el distrito de ETLA y la coloración verde-azul, se obtuvo una muestra del mineral directamente de la mina como se observa en la figura 5.1, lo que corresponde a un material 100% natural.

ETLA, es uno de los distritos que conforman al estado mexicano de Oaxaca y uno de los siete en que se divide la región de valles centrales. Se conforma de 312 localidades repartidas entre 23 municipios. Tiene una superficie total de 2220.96 km<sup>2</sup>, en el distrito habitan 135,791 personas, que representan el 3.57% de la población del estado.

### Zeolita Crucero (ZCC)



Estado: Oaxaca  
 Distrito: Etla  
 Paraje: El Crucero  
 Latitud: 17.232951  
 Longitud: -96.810989



Fig. 5.1 Ubicación del yacimiento de la zeolita Oaxaca

#### 5.1.2 Zeolita de la mina de San Francisco

La otra muestra de zeolita natural se adquirió de manera comercial a través de la empresa: Mina San Francisco con sede en el estado de San Luis Potosí, pero la mina de donde se extrae la zeolita, se localiza en la carretera federal no. 37, kilómetro 121.5 en San Felipe, Guanajuato (Ver Fig. 5.2). La zeolita corresponde a un mineral 100% natural obtenido de la extracción directa de yacimientos derivados de depósitos de rocas sedimentarias de origen volcánico que presenta las siguientes características:

Color: Blanco

Capacidad de intercambio iónico 0.922–1.075 mEq/g

Nombre químico: Aluminio-Silicato con iones intercambiables de Sodio, Potasio, Calcio y Magnesio

Sinónimo: Clinoptilolita

Fórmula:  $\text{KNa}_2\text{Ca}_2(\text{Si}_{29}\text{Al}_7)\text{O}_{72}\cdot 32\text{H}_2\text{O}$

Tamaño de Poro promedio: 4 Angstrom

Granulometría: Malla 6-12 (1.55 mm–3.05 mm)

Composición mineral:

B (ppm)	Li (Ppm)	%SiO <sub>2</sub>	%Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	%CaO	%MgO	%Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	%K <sub>2</sub> O	%Na <sub>2</sub> O	%TiO <sub>2</sub>	%P <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	%FeO	%Fe <sub>Total</sub>	%PXC
ND	ND	64.46	12.28	2.59	0.50	1.13	3.07	0.54	ND	ND	0.25	0.98	13.75

## Zeolita mina de San Francisco (ZCS)



Estado: Guanajuato  
Municipio: San Felipe  
Localidad: Estancia de San Francisco  
Latitud: 21.683053  
Longitud: -101.094842



Fig. 5.2 Ubicación del yacimiento de la zeolita Mina de San Francisco

### 5.2 Acondicionamiento de las zeolitas

Las zeolitas usadas como materiales adsorbentes correspondientes a los dos estados de la República Mexicana, se molieron y tamizaron en un tamizador mecánico de la marca Palmer con una malla No. 16 (mesh 14) (norma ASTM E-11-09), tomando en cuenta la investigación y los resultados obtenidos por Palma en 2017, referente al tamaño de partícula ideal para remover eficientemente el ion arsénico. Las zeolitas obtenidas se utilizaron para las pruebas de adsorción y corresponden a un tamaño de partícula promedio de 1.18 mm (Ver Fig. 5.3).



Fig. 5.3 Fotografías del tamizado de las zeolitas

Las zeolitas naturales se lavaron con agua desionizada hasta la obtención de agua transparente, para

asegurar la eliminación de impurezas y material soluble presente, después pasaron a una etapa de secado a 100°C durante 24 h, en una estufa de vacío de la marca Lab-Line modelo: 3608. Las zeolitas se pre-trataron por intercambio iónico con una solución preparada con sal comercial de NaCl (99.95 %) a una concentración 2 M, en una relación de 80 g de zeolita natural con 800 mL de solución, se mantuvo una agitación constante, en un rotavapor marca Buchi modelo R3, a una velocidad de rotación de 3 y a temperatura ambiente por un tiempo de 24 h, para la obtención de zeolitas en forma sódica (ZCC-Na y ZCS-Na), finalmente se lavaron varias veces para eliminar los iones cloruro presentes (verificados mediante el ensayo con  $\text{AgNO}_3$ ) y luego se secaron en la estufa a 100°C durante 24 h (Ver Fig. 5.4).



Fig. 5.4 Proceso de intercambio iónico de las zeolitas

### 5.3 Impregnación de las zeolitas

Las zeolitas sódicas, se acondicionaron con nitrato de hierro ( $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ , Sigma-Aldrich  $\geq 98\%$ ) por el método de precipitación-impregnación, usando hidróxido de amonio ( $\text{NH}_4\text{OH}$ , EM Science) como agente precipitante, como se muestra en la figura 5.5. Para la impregnación se determinó que 1 g de agua por un gramo de zeolita, es necesario para mojar la zeolita sin inundarla, por lo que para el



acondicionamiento de 12 g de zeolita se pesaron 12 g de solución  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$  0.5 M y se le adicionaron 20 gotas de  $\text{NH}_4\text{OH}$  diluido (1:1) con agua desionizada, la solución se colocó en un ultrasonido (marca Branson modelo: 2510) hasta disolver el precipitado formado. La solución se colocó por goteo sobre la zeolita y nuevamente se sometió a vibraciones de ultrasonido (15 min), para asegurar una buena impregnación de la solución de hierro en la zeolita. Finalmente, se dejó secar a temperatura ambiente por 24 h, seguido de un secado en la estufa a  $100^\circ\text{C}$  por 24 h, para eliminar el exceso de solución de hierro en la superficie de la zeolita, se lavó con agua desionizada hasta que el agua de lavado fuera transparente y nuevamente se secó a  $100^\circ\text{C}$  por 24 h.

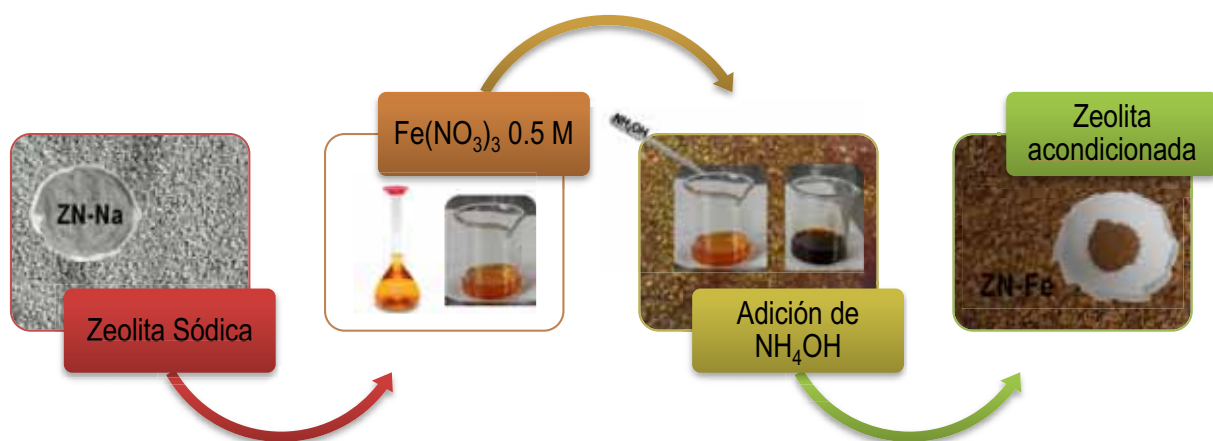


Fig. 5.5 Esquema del acondicionamiento de las zeolitas por precipitación-impregnación con sal de hierro

El método de acondicionamiento, detallado anteriormente, se utilizó para la impregnación de las dos zeolitas (ZCC-Fe y ZCS-Fe). Las zeolitas utilizadas en el proceso de adsorción se resumen en la tabla 5.1, de acuerdo al método de modificación empleado: zeolita natural, sódica y con iones hierro.

<b>Tabla 5.1 Materiales adsorbentes</b>			
<b>Zeolitas de Oaxaca</b>		<b>Zeolitas de Guanajuato</b>	
<i>Nombre</i>	<i>Descripción</i>	<i>Nombre</i>	<i>Descripción</i>
ZCC	Zeolita natural lavada	ZCS	Zeolita natural lavada
ZCC-Na	Zeolita sódica	ZCS-Na	Zeolita sódica
ZCC-Fe	Zeolita con iones hierro	Z77CS-Fe	Zeolita con iones hierro

Los materiales adsorbentes se caracterizaron por los métodos de Difracción de Rayos X (XRD), Microscopía Electrónica de Barrido (SEM), Análisis Químico Elemental (SEM/EDS), Espectroscopia Raman, Reducción a Temperatura Programada (TPR), Adsorción/Desorción de N<sub>2</sub> (Área Específica BET), Análisis de Fluorescencia y Espectroscopia de Infrarrojo por Transformada de Fourier (FT-IR) antes y después de las pruebas de adsorción de arsénico (la descripción de dichas técnicas se detalla en el Anexo 1).

#### **5.4 Evaluación de la capacidad de adsorción**

La dependencia de la cantidad de arsénico adsorbida sobre la zeolita (adsorbente), cuando se alcanza la concentración de equilibrio, se determinó experimentalmente a temperatura constante, y los datos medidos se describen posteriormente con ayuda de las isothermas de adsorción.

Para determinar los datos experimentales se procedió a realizar el siguiente procedimiento de acuerdo a lo reportado por Worch, 2012. La figura 5.5 presentan las fotografías de la parte experimental que se describe a continuación:

1. La zeolita acondicionada (ZCC-Fe) se lavó antes de usarse con agua desionizada para eliminar las partículas finas.
2. Después la zeolita se secó a 100°C y se almacenó en un recipiente sellado, para evitar la absorción de vapor de agua.
3. Se tomó una muestra de 1 g de zeolita acondicionada.
4. Teniendo en cuenta el error analítico inevitable en la medición de la concentración, la dosis de adsorbente se eligió de acuerdo a la relación de las pruebas experimentales: 1 g de adsorbente (zeolita) con 10 mL de solución con diferentes concentraciones (60, 50, 40, 30 y 10 ppm de As) considerando que el volumen debe aumentarse en paralelo a la masa del adsorbente, esto con el fin de que la diferencia entre las concentraciones iniciales y de equilibrio, no sea demasiado pequeñas.
5. El adsorbente y el adsorbato se colocaron en frascos de fondo plano y se sometieron a agitación, en un agitador orbital digital Benchtop marca Lab-line modelo 4628 a 150 rpm, temperatura de 25°C y con un tiempo de equilibrio de 72 h, considerando que la difusión

externa es rápida y la velocidad de adsorción solo está controlada por los procesos de transferencia de masa interna y la difusión de poros.

6. Después del proceso de adsorción y una vez alcanzado el equilibrio, las partículas adsorbentes se eliminaron de la solución por filtración.
7. La concentración de arsénico residual se determinó por absorción atómica con generación de hidruros, en un equipo Perkin Elmer Analyst 100 Flame Atomic Absorption Spectrometer. (perteneciente al Centro de Investigación Aplicada en Medio Ambiente y Salud (CIAAS) dentro de la Coordinación para la Innovación y Aplicación de la Ciencia y la Tecnología (CIACYT) en el estado de San Luis Potosí, durante una estancia de investigación).



Fig. 5.5 Esquema para la determinación experimental de datos de equilibrio

### 5.5 Pruebas de adsorción de As (V) y As (III)

Para estudiar la capacidad de remoción de los iones arsénico en aguas contaminadas, con los materiales adsorbentes (Tabla 5.1), se procedió a estudiar los siguientes parámetros: efecto del tipo de material adsorbente (ZCC-Fe y ZCS-Fe), efecto del pH de la solución (5 y 7 modificándolo con HCl conc.), efecto de la temperatura ( $T_{amb}$  y  $30^{\circ}C$ ) y efecto del tipo sistema de columna (flujo ascendente y flujo descendente). Todos los ensayos se realizaron partiendo de una solución de arseniato de sodio ( $HAsNa_2O_4 \cdot 7H_2O$ , Sigma-Aldrich  $\geq 98\%$ ) ó arsenito de sodio ( $AsNaO_2$ , Sigma-Aldrich  $\geq 90\%$ ) con una concentración de arsénico de 1 ppm y 10 g de material adsorbente. Las concentraciones inicial y final de arsénico se determinaron de forma inmediata, mediante la utilización de dos kit comerciales de

prueba, que son comunmente empleados para pruebas de campo. Los dos kit estan disponibles comercialmente y son aplicables para la derminacion de arsenico en rangos de medición de 0.02-0.5 mg·L<sup>-1</sup> y el otro de 0.1-3.0 mg·L<sup>-1</sup> de As, ambos kit son MQuant™ de la marca Merck (Ver Fig. 5.6)

La determinacion se basa en el método Gutzeit, que es el más utilizado para la detección en campo de As, el principio que utiliza es mediante la reacción del gas arsina con bromuro mercúrico, para formar un complejo de color. La intensidad del color producido es proporcional a la concentración de As en la muestra de agua.

La prueba involucra las siguientes operaciones:

- Acondicionamiento de la muestra: reducción de As (V) a As (III).
- Liberación de arsénico en forma de arsina en medio acuoso.
- Generación de color para a determinacion de la concentracion de As por comparación visual de la zona de reacción de la tira de ensayo con las zonas de la escala colorimétrica.

Esta determinacion es semi-cuantitativa y puede aplicarse a muestras de aguas potables, minerales, aguas de manantial, de pozo, así como, a aguas subterráneas y superficiales.

La mayoría de las muestras analizadas después del proceso de adsorción por medio del kit, también fueron analizadas por AAS en el Centro de Investigación Aplicada en Medio Ambiente y Salud (CIAAS) y los resultados obtenidos corresponden a concentraciones por debajo de la concentración determinada por el kit.

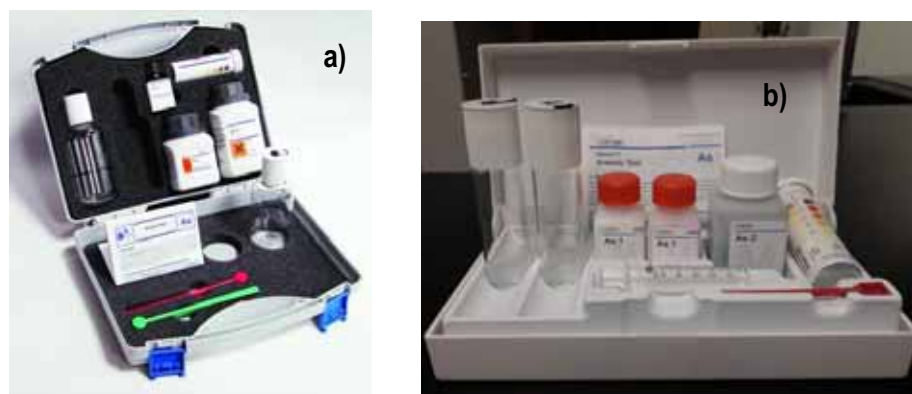


Fig. 5.6 Kits comerciales para la determinación de arsénico en campo  
a) Alta sensibilidad y b) Sensible

La cantidad de As adsorbido ( $q_e$ ) en  $\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$ , se calculó a partir de la ecuación (14) y el porcentaje de remoción de As (V) ó As (III) adsorbido se calculó usando Eq. (15) .

$$q_e = \frac{(C_0 - C_f)V}{m} \quad (14)$$

$$\% \text{ Remoción} = \frac{(C_0 - C_f)}{C_0} \times 100 \quad (15)$$

Donde:

$C_0$  es la concentración de As en la solución inicial (antes de la adsorción en  $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ ).

$C_f$  es la concentración de As en la solución final (después de la adsorción en  $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ ).

$V$  es el volumen de la solución acuosa (mL).

$m$  es el peso del material adsorbente (g).

#### 5.5.1 Columna de flujo ascendente

Para la realización de los ensayos de adsorción, se diseñó e instaló el sistema que se muestra en la figura 5.6, usando una columna de vidrio de borosilicato. El diagrama esquemático de la columna se muestra en la figura 5.7-a. Se usó una masa de 10 g de zeolita (materiales adsorbentes reportados en la tabla 5.1), empacando la parte superior de la columna y ajustando el lecho de zeolita con lana de vidrio en la parte inferior; en el tanque de almacenamiento se colocaron 3 L de solución de As correspondiente, al pH de estudio y a  $T_{\text{amb}}$  (Ver Fig. figura 5.7-b). Todos los experimentos de adsorción se realizaron haciendo pasar la solución de As de forma continua, alimentando la solución por la parte inferior de la columna y recuperando la solución por la parte superior por goteo continuo del efluente, el paso de la solución de arsénico en la columna finalizó hasta que se obtuvieron 3600 mL de agua tratada. Se tomó una muestra del efluente cada 24 h para análisis de la presencia del ion arsénico residual a lo largo del proceso.

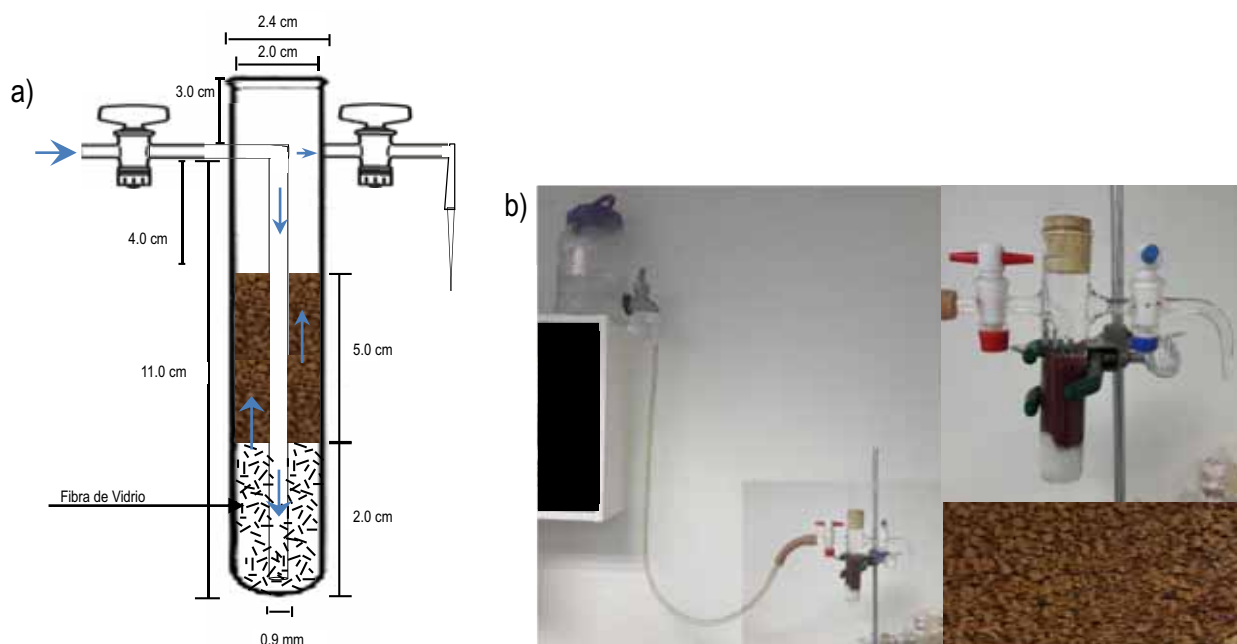


Fig. 5.7 Columna Flujo Ascendente a) Esquema con las dimensiones de la columna, b) Fotografías del sistema de adsorción de iones As

### 5.5.2 Columna de flujo descendente

Para el estudio con la columna de flujo descendente, se diseñó e instaló el sistema que se muestra en la figura 5.8, se usó una columna de vidrio de borosilicato con una placa de vidrio con porosidad No. 2 (diámetro Max. del poro 40-100  $\mu\text{m}$ ) en su interior. El diagrama esquemático de la columna se muestra en la figura 5.7-a. La columna se empacó con 10 g de zeolita. Los ensayos de adsorción se llevaron a cabo pasando un volumen de 100 ml de solución de arsénico por ciclo de adsorción, al pH de estudio y a  $T_{\text{amb}}$ , después de un tiempo de contacto de 24 h. Una vez transcurridas las 24 h se estableció un flujo por goteo hasta vaciar la columna. El proceso de adsorción finalizó cuando se realizaron 10 ciclos o lo equivalente a 1000 mL de agua tratada (Ver Fig. 5.8-b). Las muestras de efluentes se tomaron en varios intervalos de tiempo (cada 24 h) para determinar la concentración del ion arsénico residual.

Para evaluar la capacidad de adsorción con respecto a la temperatura, y de acuerdo a los mejores resultados obtenidos para el material adsorbente ZCC-Fe, se realizó una prueba de adsorción de iones

As (V) a pH de 7 y a 39°C, para simular temperaturas de zonas áridas o tropicales de algunos lugares de la República Mexicana, con el fin de evaluar si el cambio de temperatura es un factor que podría incrementar o reducir la adsorción de iones As (V), ya que en estas zonas existe presencia de aguas contaminadas con iones arsénico. La concentración de la solución de arsénico primeramente se probó a 2 ppm (3 ciclos) y en el último ciclo se aumentó a 4 ppm, con la intención de alcanzar el equilibrio o bien, la saturación de la zeolita; para mantener la temperatura de la solución en la columna, se colocó una cinta eléctrica flexible de la marca Cole-Parmer y la temperatura se moderó con ayuda de un reóstato de la marca Staco Energy Products Co, hasta mantener los 39°C con un tiempo de contacto de 24 h (Ver Fig. 5.8-c), el proceso de adsorción solamente se probó para cuatro ciclos el equivalente a 400 mL de agua tratada.

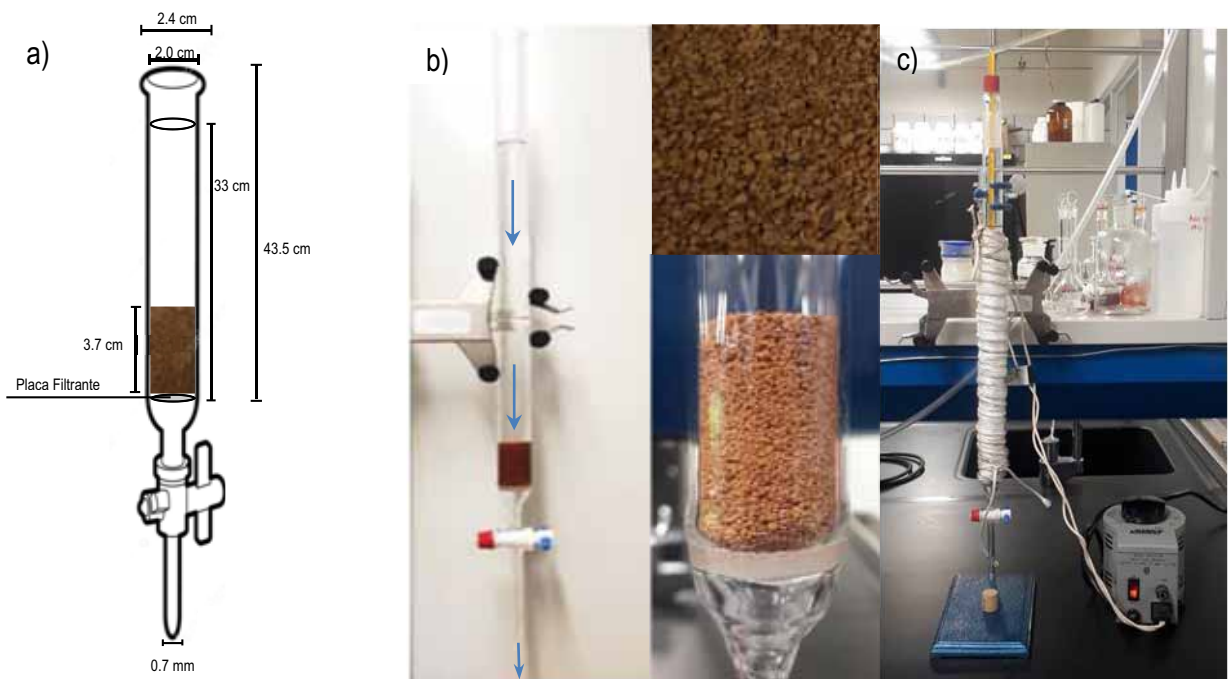


Fig. 5.8 Columna de flujo descendente a) Esquema con las dimensiones de la columna b) Fotografías del sistema de adsorción de iones As

## 5.6 Estudio de remoción de iones As en una muestra natural del Estado de Guanajuato

Se realizó la cuantificación de arsénico de una muestra de agua natural obtenida del grifo de una casa habitación en la localidad de “El Lindero” (latitud 21.256403, longitud -100.912808), el agua es extraída de un pozo en la localidad Soledad Nueva en el Estado Guanajuato municipio de Dolores Hidalgo (latitud 21.282076, longitud -100.917098) y la cual da abastecimiento a tres localidades cercanas. El ensayo se realizó en la columna de flujo descendente, con la zeolita acondicionada del estado de Oaxaca (ZCC-Fe) con 5 ciclos de tratamiento o lo equivalente a 500 mL de agua tratada, el agua presento un pH de 7.5. En la Figura 5.9 se muestran las fotografías del pozo, así como su ubicación.



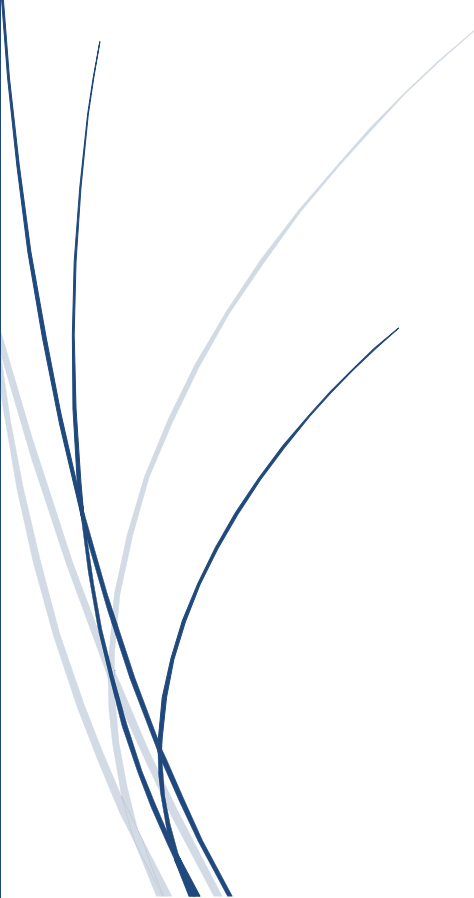
Fig. 5.9 Fotografías de la localización y toma de muestra de agua real del estado de Guanajuato





# Capítulo 6

## Resultados y Análisis de resultados



## Resultados y análisis de resultados

### 6.1 Eliminación de iones As (V) y As (III) con la Zeolita de Oaxaca

Los estudios de eliminación de iones As con la zeolita natural proveniente del yacimiento de Oaxaca, en su forma natural lavada (ZCC), intercambiada con sodio (ZCC-Na) y la zeolita acondicionada con iones hierro (ZCC-Fe), se presentan para los dos sistemas de columna y los dos valores de pH estudiados, se presentan las condiciones a las cuales se realizaron los diferentes estudios de adsorción con estas zeolitas y los porcentajes de remoción obtenidos en cada caso de estudio.

#### 6.1.1 Evaluación de la capacidad de adsorción

Los resultados de la capacidad de adsorción, se obtuvieron usando la zeolita ZCC-Fe utilizando las ecuaciones de adsorción de Langmuir y Freundlich. Las isothermas del proceso de adsorción han permitido describir una relación entre la cantidad de adsorbente utilizado y la cantidad de contaminante adsorbido, para así cuantificar la capacidad de adsorción de iones arsénico presentes en el agua contaminada con el material acondicionado con hierro.

Las isothermas de adsorción para los dos tipos de iones arsénico, se realizaron graficando  $q_{eq}$  vs  $C_e$  para la obtención de la curva. En las figuras 6.1 y 6.2 se presentan las curvas correspondientes donde,  $q_{eq}$  es la concentración del ion arsénico adsorbido por gramo de adsorbente ( $mg \cdot g^{-1}$ ) en el equilibrio y  $C_e$  es la concentración de equilibrio ( $mg \cdot L^{-1}$ ) a pH de 7 para los iones As (V) y As (III) respectivamente (debido a que puntos experimentales se desvían fuertemente del comportamiento de los demás puntos, se omitieron de la línea de tendencia en cada modelo, sugerimos que éste comportamiento puede ser consecuencia de posibles errores experimentales). Los resultados experimentales para los dos modelos se muestran en las tablas: 6.1 y 6.2, para el As (V) y 6.3 y 6.4, para el As (III).

**Tabla 6.1.** Datos experimentales para la adsorción con As (V)

<b>Isoterma de Freundlich</b>								
ID	$M_{ads}(g)$	Vol. (mL)	$C_0(ppm)$	$C_e (ppm)$	$(C_0 - C_e)$	$q_{eq}(mg \cdot g^{-1})$	Log( $q_{eq}$ )	Log( $C_e$ )
1	1.00	10	60	0.43	59.57	59.22	1.77	----
2			50	0.65	49.35	49.18	1.69	-0.19
3			40	0.57	39.43	39.26	1.59	-0.24
4			30	0.32	29.68	29.52	1.47	-0.49
5			20	0.10	19.90	19.85	1.30	-1.02
6			10	0.23	9.77	9.74	0.99	----

**Tabla 6.2. Datos experimentales para la adsorción con As (V)**

<b>Isoterma de Langmuir</b>								
ID	$M_{ads}(g)$	Vol. (mL)	$C_0(ppm)$	$C_e$ (ppm)	$(C_0 - C_e)$	$q_{eq}(mg \cdot g^{-1})$	$\frac{1}{q_{eq}}$	$\frac{1}{C_e}$
1	1.00	10	60	0.43	59.57	59.57	0.02	----
2			50	0.65	49.35	49.35	0.02	1.53
3			40	0.57	39.43	39.43	0.03	1.75
4			30	0.32	29.68	29.68	0.03	3.08
5			20	0.10	19.90	19.90	0.05	10.46
6			10	0.23	9.77	9.77	0.10	----

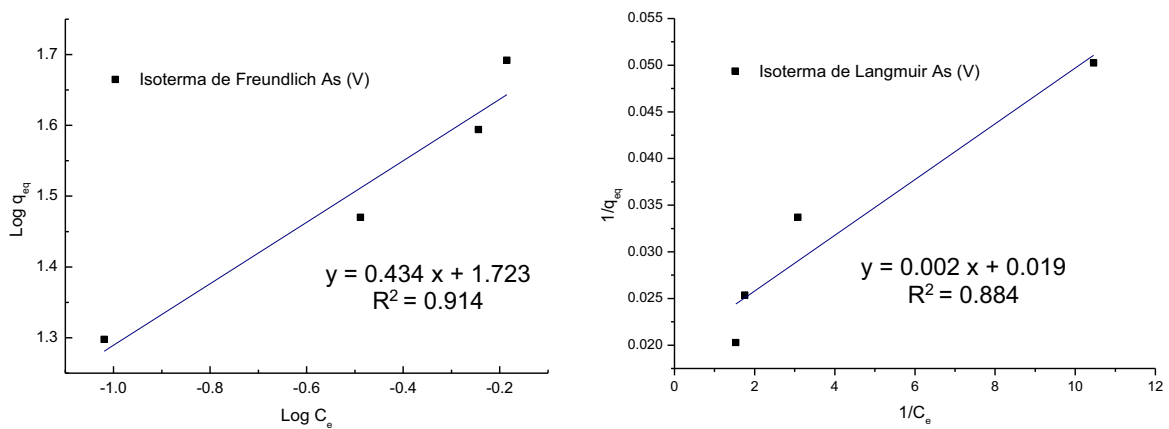


Fig. 6.1 Isoterma de Freundlich y Langmuir para la adsorción de As (V) con ZCC-Fe.

**Tabla 6.3. Datos experimentales para la adsorción con As (III)**

<b>Isoterma de Freundlich</b>								
ID	$M_{ads}(g)$	Vol. (mL)	$C_0(ppm)$	$C_e$ (ppm)	$(C_0 - C_e)$	$q_{eq}(mg \cdot g^{-1})$	$\log q_{eq}$	$\log C_e$
1	1.00	10	60	0.16	59.84	59.84	1.78	-0.79
2			50	0.06	49.94	49.94	1.70	-1.22
3			40	0.03	39.97	39.97	1.60	-1.52
4			30	0.02	29.98	29.98	1.48	-1.75
5			20	0.00	20.00	20.00	1.30	-2.43
6			10	0.00	10.00	10.00	1.00	----

**Tabla 6.4. Datos experimentales para la adsorción con As (III)**

Isoterma de Langmuir								
ID	$M_{ads}(g)$	Vol. (mL)	$C_0(ppm)$	$C_e(ppm)$	$(C_0 - C_e)$	$q_{eq}(mg \cdot g^{-1})$	$\frac{1}{q_{eq}}$	$\frac{1}{C_e}$
1	1.00	10	60	0.16	59.84	59.84	0.02	6.13
2			50	0.06	49.94	49.94	0.02	16.51
3			40	0.03	39.97	39.97	0.03	33.20
4			30	0.02	29.98	29.98	0.03	56.56
5			20	0.00	20.00	20.00	0.05	267.38
6			10	0.00	10.00	10.00	0.10	----

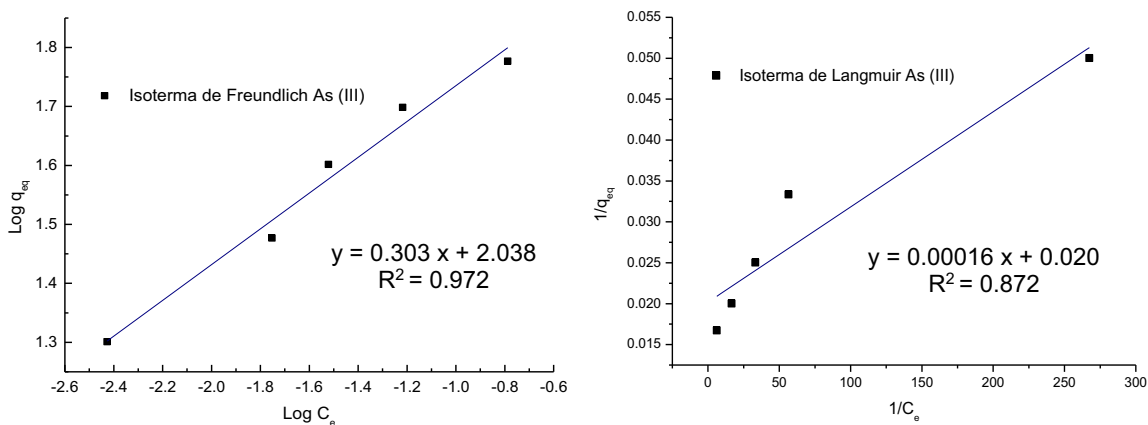


Fig. 6.2 Isoterma de Freundlich y Langmuir para la adsorción de As (III) con ZCC-Fe

Los coeficientes de correlación ( $R^2$ ) muestran la aplicabilidad del ajuste para los dos modelos de isothermas. El modelo de Freundlich ( $R^2=0.914$ ) resulta ser el más adecuado para describir los datos de adsorción en el equilibrio para el ion As (V), ya que el coeficiente de correlación para éste modelo fue mayor que el del modelo de Langmuir ( $R^2=0.884$ ). El modelo de Freundlich ( $R^2=0.972$ ) también presentó un mejor ajuste para la adsorción del As (III) en comparación con el modelo de Langmuir ( $R^2=0.872$ ). Los parámetros obtenidos para cada modelo se describen en la tabla 6.5.

Los resultados obtenidos concuerdan con estudios reportados por otros investigadores que reportaron que el modelo de Freundlich, mostró un mejor ajuste a los datos experimentales de equilibrio en comparación con el modelo de Langmuir para la adsorción de As (V) en diferentes adsorbentes, tales como gránulos de cerámica modificados con hierro (Dong, *et al.*, 2009), dióxido de titanio nanocristalino (Pena, *et al.*, 2005) y zeolita modificada con óxido de hierro (Mathews, *et al.*, 2017).

La isoterma de Freundlich expresa que la relación  $1/n$  proporciona información sobre la heterogeneidad de la superficie y la afinidad superficial para el soluto. Los valores de  $1/n$  determinados a partir de las pendientes del ajuste de los datos experimentales para los iones son: 0.43 para As (V) y 0.30 para As (III), lo que significa que la adsorción entre los iones arsénico y el adsorbente son fuertes. Dado que el grado de adsorción aumenta a medida que  $1/n$  se acerca a cero, la zeolita acondicionada con hierro (ZCC-Fe) muestra una afinidad muy alta por los iones arsénico con un mejor resultado para el As (III). La isoterma de Freundlich presenta una capacidad ( $k$ ) mayor para el As (III) en comparación con el valor para As (V).

**Tabla 6.5. Parámetros de los modelos en la remoción de iones As a  $T_{amb}$**

Parámetro	Freundlich		Parámetro	Langmuir	
	As (V)	As (III)		As (V)	As (III)
$k (mg \cdot g^{-1})$	52.84	109.14	$Q_{eq} (mg \cdot g^{-1})$	52.63	50.00
$1/n$	0.43	0.30	$b$	9.5	125
$R^2$	0.914	0.972	$R^2$	0.884	0.872
			$R_L$	0.001-0.104	0.0001-0.0008

### 6.1.2 Remoción de As (V) en columna de flujo ascendente y flujo descendente

En las tablas 6.6 y 6.7 se presentan las condiciones a las cuales se realizaron los diferentes ensayos de adsorción, porcentajes de remoción y la cantidad de arsénico adsorbido en el equilibrio para la columna de flujo ascendente y la columna de flujo descendente respectivamente.

Los estudios de eliminación de iones As (V) con la zeolita natural lavada (ZCC) y la zeolita natural intercambiada con sodio (ZCC-Na), demostraron que sin importar el tipo de columna, estas zeolitas no son capaces de adsorber los iones arsénico, ni tampoco el pH ácido favorece la remoción; sin embargo, con el acondicionamiento de la zeolita con hierro (ZCC-Fe), se observa que el hierro presente en su superficie, favorece en gran medida la eliminación del ion arseniato del agua contaminada debido a que esta reportado en la literatura que los óxidos de hierro se unen al arseniato mediante la complejación de la superficie o por el proceso de intercambio de ligandos, obteniéndose porcentajes de remoción cercanos al 100%, en ambos sistemas de columna, observándose mayores porcentajes de remoción en la columna de flujo descendente (99%), y se observó que el pH ácido de

la solución contaminada con el ion arseniato, favorece ligeramente la remoción de éste ion para ambos sistemas de columna.

Los mejores resultados para la eliminación del ion arseniato se obtuvieron con la zeolita acondicionada con Fe, a un pH de 5 y en la columna de flujo descendente, cabe mencionar que los valores reportados de adsorción de miligramos de As por gramo de zeolita, en ambos estudios no alcanzaron el equilibrio, estos valores son alrededor de tres veces más grandes en la columna de flujo ascendente dado que se trató un mayor volumen de agua contaminada con ion arseniato y a que la capacidad de adsorción está en función del volumen, es decir que si se incrementa el volumen la capacidad de adsorción aumenta de acuerdo a la ecuación 14.

**Tabla 6.6. Remoción de As (V) en columna de flujo ascendente, zeolita Oaxaca**

Material adsorbente	pH	Conc. As inicial (mg·L <sup>-1</sup> )	As total removido (mg·L <sup>-1</sup> )	Volumen tratado (mL)	Remoción (%)	Ads. (mg <sub>As</sub> /g <sub>Zeolita</sub> )
ZCC	7	1	0	100	0	0
ZCC-Na	7		0	100	0	0
ZCC-Fe	7		0.9612	3680	96.12	0.3537
ZCC	5		0	100	0	0
ZCC-Na	5		0	100	0	0
ZCC-Fe	5		0.9825	3625	98.25	0.3561

**Tabla 6.7. Remoción de As (V) columna de flujo descendente, zeolita Oaxaca**

Material adsorbente	pH	Conc. As inicial (mg·L <sup>-1</sup> )	As total removido (mg·L <sup>-1</sup> )	Volumen tratado (mL)	Remoción (%)	Ads. (mg <sub>As</sub> /g <sub>Zeolita</sub> )
ZCC	7	1	0	100	0	0
ZCC-Na	7		0	100	0	0
ZCC-Fe	7		9.923	1000	99.23	0.9923
ZCC	5		0	100	0	0
ZCC-Na	5		0	100	0	0
ZCC-Fe	5		9.995	1000	99.51	0.9995

### 6.1.3 Remoción de As (V) columna de flujo descendente a la temperatura de 39°C

Los resultados de los ensayos realizados a 39°C con la zeolita ZCC-Fe, mostraron un porcentaje de eliminación de arseniato del 99.75%. Estos resultados demuestran que el incremento de la temperatura de 25 a 39°C, aumenta la capacidad de adsorción de As (V), tratando un volumen de 400 mL con una capacidad total promedio de 0.097 mg de As<sup>+5</sup> por gramo de zeolita; comparando éste valor con el valor obtenido a temperatura ambiente, que fue de 0.099 mg de As<sup>+5</sup> por gramo de zeolita, (el cual se obtuvo para 10 ciclos de análisis (volumen tratado de 1000 mL) y concentración inicial de 1 ppm de As<sup>+5</sup>) y a la temperatura de 39°C, esta misma capacidad se alcanzó tratando agua contaminada de mayor concentración (2 y 4 ppm) y en solo cuatro ciclos. Se sabe que el aumento de la temperatura da como resultado una disminución en la viscosidad de la solución, lo que resulta en un aumento en la velocidad de difusión de los iones As (V) a través de la capa límite de la zeolita acondicionada (Al-Ghouti, *et al.*, 2005 ).

### 6.1.4 Remoción de As (III) columna de flujo ascendente y columna de flujo descendente

Los resultados de remoción de iones arsenito en el sistema de columna flujo ascendente y columna flujo descendente se presentan en las tablas 6.8 y 6.9. Los estudios de eliminación de iones As (III) con la zeolita natural lavada (ZCC) y la zeolita natural intercambiada con sodio (ZCC-Na), presentaron el mismo comportamiento que para el ion As (V), dado que también mostraron que, sin importar el tipo de columna, estas zeolitas no son capaces de adsorber los iones arsenito. La incorporación del hierro en la superficie de la zeolita, también favorece contundentemente la remoción del ion arsenito, aunque para este ion (As<sup>3+</sup>) no todos los porcentajes fueron altos, en especial resalta el bajo porcentaje de remoción obtenido para la columna de flujo ascendente a pH de 5, pues el material adsorbente se saturó en apenas 8 ciclos (de 1 ppm de As), alcanzando un porcentaje de remoción de solo el 66.6%. En la literatura se describe que las tecnologías de eliminación de arsénico son eficientes cuanto el elemento se encuentra en su estado pentavalente, ya que la forma trivalente no está cargada a pH por debajo de 9.2 (Höll y Litter, 2010, Smedley y Kinniburgh, 2002), también se han estudiado diferentes enfoques para oxidar el arsénico (III) in situ, estos incluyen el uso de hierro, peróxido de hidrógeno, cloro y manganeso, entre otros (Dion, *et al.*, 2011), por lo que se puede sugerir que la zeolita acondicionada con hierro, proporciona un medio que puede favorecer la oxidación de arsenito, pero de acuerdo a los resultados obtenidos, no siempre se tiene una oxidación completa del arsenito dados los porcentajes bajos de remoción obtenidos en este trabajo, ya que la eliminación del arsenito

está influenciada por el ambiente redox y la presencia de las especies de hierro en la superficie de la zeolita, por lo que al tratarse de un material natural su composición es heterogénea y esto podría provocar deficiencias en la oxidación del arsenito, al no tener una superficie completamente activa, debida a la presencia del hierro en la zeolita.

Los mejores resultados, para la eliminación del ion arsenito, se obtuvieron con la columna de flujo descendente y fueron ligeramente mayores a pH de 7; probablemente el tipo de contacto en éste sistema de columna, junto con la composición de la zeolita y la presencia de especies de Fe (III) (Siddiqui y Chaudhry, 2017) que fueron capaces de oxidar el As (III) a As (V), favorecieron la mayor eliminación del ion arsenito, y se puede sugerir por lo tanto, que las especies que se adsorbieron en la zeolita acondicionada fueron arseniatos, por lo que se pudieron obtener porcentajes altos de remoción en general.

**Tabla 6.8.** Remoción de As (III) columna de flujo ascendente, zeolita Oaxaca

Material adsorbente	pH	Conc. As inicial (mg·L <sup>-1</sup> )	As total removido (mg·L <sup>-1</sup> )	Volumen tratado (mL)	Remoción (%)	Ads. (mg <sub>As</sub> /g <sub>Zeolita</sub> )
ZCC	7	1	0	100	0	0
ZCC-Na	7		0	100	0	0
ZCC-Fe	7		0.9288	3704	92.88	0.3440
ZCC	5		0	100	0	0
ZCC-Na	5		0	100	0	0
ZCC-Fe	5		0.6666	780	66.66	0.052

**Tabla 6.9.** Remoción de As (III) columna de flujo descendente, zeolita Oaxaca

Material adsorbente	pH	Conc. As inicial (mg·L <sup>-1</sup> )	As total removido (mg·L <sup>-1</sup> )	Volumen tratado (mL)	Remoción (%)	Ads. (mg <sub>As</sub> /g <sub>Zeolita</sub> )
ZCC	7	1	0	100	0	0
ZCC-Na	7		0	100	0	0
ZCC-Fe	7		9.74	1000	97.4	0.974
ZCC	5		0	100	0	0
ZCC-Na	5		0	100	0	0
ZCC-Fe	5		9.5	1000	95	0.950



### 6.1.5 Remoción de una muestra de agua natural del Estado de Guanajuato

Con el fin de demostrar la eficiencia de eliminación de iones de arsénico, el material adsorbente (ZCC-Fe) se probó para comprobar la eliminación del ion arsénico en una muestra de agua potable, obtenida de una casa habitación en Dolores Hidalgo, Guanajuato. El agua de estudio presentó un pH de 7.5 y una concentración intrínseca de  $0.020 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$  As, valor que se encuentra por debajo de lo que establece la NOM-127-SSA1-1994 como límite máximo permisible para agua de consumo humano que es de  $0.025 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ . La muestra de agua se sometió a experimentos de adsorción usando las condiciones óptimas: columna de flujo descendente, cantidad de adsorbente de 10 g, tiempo de contacto de 24 h y volumen de 100 mL, con la zeolita ZCC-Fe. Los resultados para los ensayos de adsorción se presentan en la tabla 6.10.

En total se realizaron 6 ciclos, por lo que se trató un volumen de 600 mL, alcanzando un porcentaje de remoción del 100% sin que el material se saturara.

La muestra de agua natural se caracterizó en el Laboratorio de Tratamiento de Aguas de la Universidad Autónoma Metropolitana Azcapotzalco, por técnicas de análisis físico-químicos obteniéndose los resultados de los parámetros que se detallan en la tabla 6.11. En el anexo 2 se proporciona la copia de los resultados proporcionados por el laboratorio.

Es importante mencionar que la zeolita usada en este ensayo, después se sometió al proceso de adsorción con solución de As (V) de 1 ppm e inmediatamente se saturó, esta saturación inmediata se puede deber a que la presencia de carbonatos y sulfatos en el agua natural, inhibe el proceso de adsorción, tal como se reporta en la literatura (Mathews, *et al.*, 2017, Singh, *et al.*, 2015), pues varios autores han estudiado la influencia de oxianiones como sulfatos, carbonatos y fosfatos en el proceso de adsorción de As (V) y As (III), algunas de las conclusiones reportadas son: los aniones como los sulfatos y carbonatos no tienen un efecto significativo sobre la adsorción en concentraciones bajas, sin embargo, los fosfatos pueden reducir la eficiencia de adsorción debido a que las características químicas del fosfato son muy similares a las del ion arsénico y este anión compite con las especies iónicas de arsénico por los sitios activos en el adsorbente (Mathews, *et al.*, 2017, Singh, *et al.*, 2015).

**Tabla 6.10.** Remoción de iones As columna de flujo descendente muestra de agua natural, zeolita Oaxaca

Material adsorbente	pH	Conc. As inicial (mg·L <sup>-1</sup> )	As total removido (mg·L <sup>-1</sup> )	Volumen tratado (mL)	Remoción (%)	Ads. (mg <sub>As</sub> /g <sub>Zeolita</sub> )
ZCC-Fe	7.5	0.02	0.012	600	100	0.00072

El análisis de metales presentes en el agua natural del grifo, utilizada en este estudio, muestra la presencia de un número importante de metales que pueden interferir con la adsorción de las especies de arsénico.

**Tabla 6.11.** Resultados del análisis físico-químico muestra de agua natural del Estado de Guanajuato

Parámetro	Unidades	Norma o Método	Valor encontrado
Cadmio	mg·L <sup>-1</sup>	NMX-AA-051-SCFI-2001	<0.001
Cobre	mg·L <sup>-1</sup>	NMX-AA-051-SCFI-2001	<0.020
Cromo Total	mg·L <sup>-1</sup>	NMX-AA-051-SCFI-2001	0.098
Fierro	mg·L <sup>-1</sup>	NMX-AA-051-SCFI-2001	0.230
Manganeso	mg·L <sup>-1</sup>	NMX-AA-051-SCFI-2001	0.050
Plomo	mg·L <sup>-1</sup>	NMX-AA-051-SCFI-2001	<0.01
Zinc	mg·L <sup>-1</sup>	NMX-AA-051-SCFI-2001	0.32

## 6.2 Eliminación de iones As (V) y As (III) con la Zeolita Mina de San Francisco, Gto.

### 6.2.1 Remoción de As (V) columna de flujo ascendente y columna de flujo descendente

Los estudios de eliminación del ion As, con la zeolita natural lavada (ZCS) y la zeolita natural intercambiada con sodio (ZCS-Na) y la zeolita acondicionada con iones hierro (ZCS-Fe) se presentan para los dos sistemas de columna y los dos valores de pH (Ver Tabla 6.12 y 6.13).

Primeramente, se realizaron las pruebas de remoción de iones arsénico con la zeolita natural y la intercambiada con sodio, los resultados demuestran, al igual que la zeolita del estado de Oaxaca, no tiene la capacidad de adsorber los iones arsénico. Se encontró que el ZCS-Fe, eliminó el 100% de arsénico (V) en la columna de flujo descendente a pH de 5, lo que concuerda con los resultados

obtenidos con la zeolita ZCC-Fe (Oaxaca). Sin embargo, para la columna de flujo ascendente los mejores resultados se observan a pH de 7.

Los mejores resultados para la eliminación del ion arseniato se obtuvieron con la zeolita acondicionada con Fe, a un pH de 5 y en la columna de flujo descendente, al igual que para la zeolita de Oaxaca y nuevamente, cabe mencionar que los valores reportados de adsorción, en miligramos de As por gramo de zeolita, en ambos estudios, no son resultados en el equilibrio.

**Tabla 6.12.** Remoción de As (V) columna de flujo ascendente, zeolita Mina San Francisco

Material adsorbente	pH	Conc. As inicial (mg·L <sup>-1</sup> )	As total removido (mg·L <sup>-1</sup> )	Volumen tratado (mL)	Remoción (%)	Ads. (mg <sub>As</sub> /g <sub>Zeolita</sub> )
ZCS	7	1	0	100	0	0
ZCS-Na	7		0	100	0	0
ZCS-Fe	7		0.985	3580	98.5	0.3526
ZCS	5		0	100	0	0
ZCS-Na	5		0	100	0	0
ZCS-Fe	5		0.8	4100	80	0.3280

**Tabla 6.13.** Remoción de As (V) columna de flujo descendente, zeolita Mina San Francisco

Material adsorbente	pH	Conc. As inicial (mg·L <sup>-1</sup> )	As total removido (mg·L <sup>-1</sup> )	Volumen tratado (mL)	Remoción (%)	Ads. (mg <sub>As</sub> /g <sub>Zeolita</sub> )
ZCS	7	1	0	100	0	0
ZCS-Na	7		0	100	0	0
ZCS-Fe	7		0.9848	1000	98.48	0.984
ZCS	5		0	100	0	0
ZCS-Na	5		0	100	0	0
ZCS-Fe	5		10	1000	100	1.00

### 6.2.3 Remoción de As (III) columna de flujo ascendente y columna de flujo descendente

En las tablas 6.14 y 6.15 se presentan los resultados de adsorción de iones arsenito en los dos tipos de columna, el comportamiento en general es similar al obtenido con la zeolita de Oaxaca al remover éste ion, solo es importante destacar, que en términos del porcentaje de remoción, el pH de la solución

para ambas columnas no muestra un efecto importante dado que los porcentajes, para ambos sistemas, son muy cercanos, teniendo porcentajes de remoción mayores en la columna de flujo descendente, del orden del 97% para ambos valores de pH.

Nuevamente, los mejores resultados, para la eliminación del ion arsenito en términos del porcentaje de remoción, se obtuvieron con la columna de flujo descendente, por lo que se puede concluir lo mismo que en el apartado 6.1.4, probablemente por el tipo de contacto en éste sistema de columna, junto con la composición de la zeolita de la mina San Francisco y la presencia de ciertas especies de Fe (III) que probablemente fueron capaces de oxidar el As (III) a As (V), favorecieron la mayor eliminación del ion arsenito.

**Tabla 6.14.** Remoción de As (III) columna de flujo ascendente, zeolita Mina San Francisco

Material adsorbente	pH	Conc. As inicial (mg·L <sup>-1</sup> )	As total removido (mg·L <sup>-1</sup> )	Volumen tratado (mL)	Remoción (%)	Ads. (mg <sub>As</sub> /g <sub>Zeolita</sub> )
ZCS	7	1	0	100	0	0
ZCS-Na	7		0	100	0	0
ZCS-Fe	7		0.8	3730	80	0.2984
ZCS	5		0	100	0	0
ZCS-Na	5		0	100	0	0
ZCS-Fe	5		0.7275	2380	72.75	0.1731

**Tabla 6.15.** Remoción de As (III) columna de flujo descendente, zeolita Mina San Francisco

Material adsorbente	pH	Conc. As inicial (mg·L <sup>-1</sup> )	As total removido (mg·L <sup>-1</sup> )	Volumen tratado (mL)	Remoción (%)	Ads. (mg <sub>As</sub> /g <sub>Zeolita</sub> )
ZCS	7	1	0	100	0	0
ZCS-Na	7		0	100	0	0
ZCS-Fe	7		0.9691	1000	96.91	0.969
ZCS	5		0	100	0	0
ZCS-Na	5		0	100	0	0
ZCS-Fe	5		0.97	1000	97	0.970

En la tabla 6.16 se muestra una recopilación de la capacidad de adsorción de As (V) y As (III) de otros adsorbentes reportados en la literatura para la remoción de especies de arsénico. En la figura 6.3, se presentan las capacidades de adsorción obtenidas de las especies de arsénico con la zeolita

modificada con hierro, en ambos sistemas de columna y a los valores de pH estudiados. Tratando de comparar los resultados de la tabla (reportados por otros autores) y los determinados en este trabajo, y sin tener en cuenta las condiciones específicas a las cuales se realizaron los experimentos, para la especie de arsénico (III) estamos en valores superiores a los obtenidos por otros autores, pero con respecto al arsénico (V) no hay punto de comparación, además de que los trabajos reportados para esta especie son más.

**Tabla 6.16.** Capacidades máximas de adsorción de iones arsénico de algunos adsorbentes reportadas en la literatura

Material	As (III) $mg \cdot g^{-1}$	As (V) $mg \cdot g^{-1}$	Referencia
Zeolita modificada con óxido de hierro	---	1.69	(Mathews, <i>et al.</i> , 2017)
Arena recubierta de óxido de hierro	0.04	0.04	(Thirunavukkarasu, <i>et al.</i> , 2003)
Carbón activado	---	3.75	(Huang y Fu 1984)
Alúmina	---	8.99	(Jang y Choi 2003)
Alúmina activada	0.18	---	(Singh y Pant 2004)
Barro rojo	0.66	0.51	(Xu, <i>et al.</i> , 2002)
Cascarilla de arroz recubierta con hierro	---	2.472	(Pehlivan, <i>et al.</i> , 2013)
Alúmina recubierta de hidróxido de hierro	---	14.98	(Hlavay y Polyák, 2005)
F400-M a	---	0.847	(Vitela-Rodríguez y Rangel-Mendez, 2013)
Perlita recubierta de óxido de hierro (IOCP)	---	0.390	(Mostafa <i>et al.</i> , 2011)

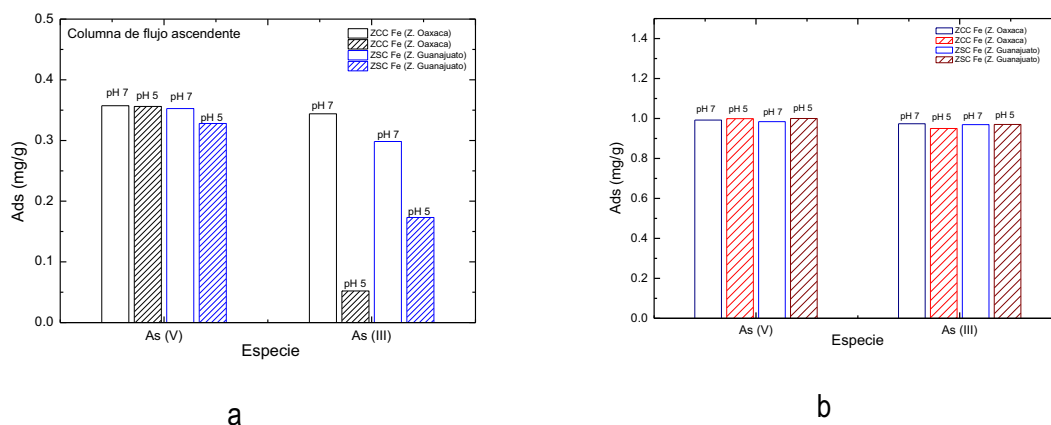


Fig. 6.3. Resultados de adsorción de especies de arsénico a valores de pH de 5 y 7 con la zeolita ZCC Fe y ZSC Fe, a) Columna de flujo ascendente, b) Columna de flujo descendente

Por otra parte, comparando los resultados obtenidos con el modelo de Langmuir, con el trabajo reportado por Bhowmick, *et al.*, (2014) en donde usan hierro nanométrico soportado en zeolita montmorillonita para adsorber las especies de As, encontraron que, la capacidad máxima de adsorción calculada a partir de la isoterma de adsorción de Langmuir, era de 59.9 y 45.5 mg·g<sup>-1</sup> para As (III) y As (V) respectivamente a pH 7.0, valores que son muy cercanos a los encontrados en este trabajo con la ZCC Fe, los cuales fueron de 50 y 52.63 mg·g<sup>-1</sup> para As (III) y As (V) respectivamente. Además, este trabajo reporta que la aplicabilidad de la isoterma de adsorción de Langmuir se estudia mediante la constante de equilibrio adimensional denominada factor de separación ( $R_L$ ) y se expresa como:  $R_L = 1/(1+bC_0)$  el cual debe estar entre 0 y 1 para tener una adsorción favorable de As. En este trabajo se obtuvieron valores mayores a cero (ver Tabla 6.5), al igual que lo reportado por Bhowmick y colaboradores, demostrando la adsorción favorable para el As sobre la zeolita con hierro (ZCC Fe).

## 6.3 Resultados de la caracterización de las zeolitas antes y después del proceso de adsorción

### 6.3.1 Difracción de Rayos X

La figura 6.4, muestra los resultados del análisis por XRD de las zeolitas naturales de los dos estados de la República Mexicana empleadas en este estudio, junto con el patrón de difracción de las zeolitas Clinoptilolita y Mordenita. La mayor parte de los picos de XRD del espectro de la zeolita de Oaxaca, corresponden con el patrón de la zeolita tipo mordenita, aunque también presenta algunos de los picos de difracción correspondientes a la zeolita tipo clinoptilolita; como se puede corroborar con el patrón emitido por la Asociación Internacional de Zeolitas (IZA) los valores en el ángulo 2-theta de los picos de mayor intensidad que presentan dichas zeolitas reportados en la tabla 6.17. El resultado pone en evidencia que, al tratarse de un material natural, éste no es puro y presenta una combinación de materiales cristalinos, pero para esta zeolita en particular, las principales fases cristalinas presentes son mordenita y clinoptilolita.

En la zeolita de la mina de San Francisco, la clinoptilolita fue la principal fase cristalina detectada en el patrón de XRD, como se muestra en la figura 6.4b, corroborado la información proporcionada por la empresa comercializadora de esta zeolita.

**Tabla 6.17.** Picos característicos de las zeolitas (IZA)

Mordenita		Clinoptilolita	
Pos. [°2Th.]	Intensidad (%)	Pos. [°2Th.]	Intensidad (%)
6.5	100	9.86	100
25.6	87.79	9.88	93.79
25.62	83.8	22.48	64.08
6.52	73.14	22.34	62.04
6.48	59.3	22.46	61.29

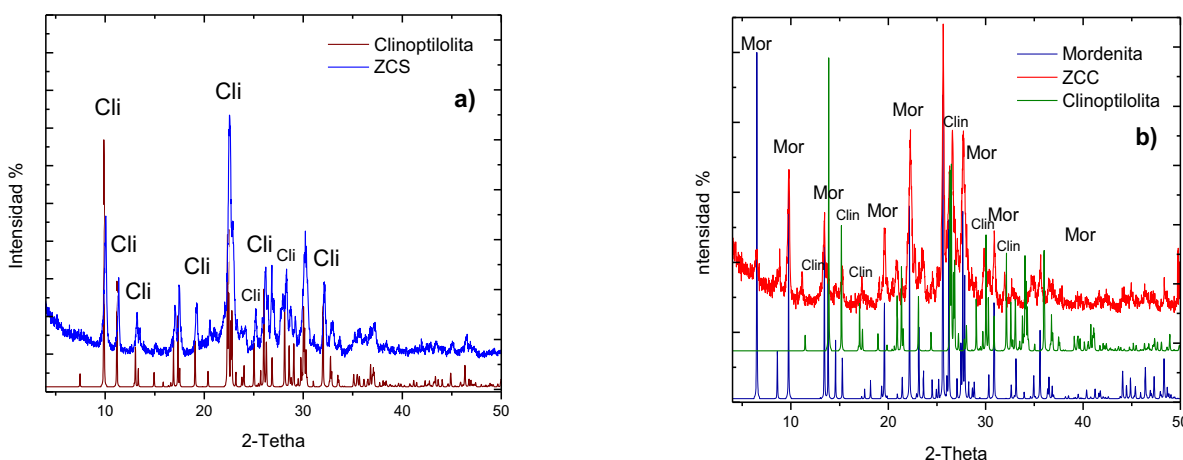


Fig. 6.4. Difractogramas XRD de las zeolitas naturales, a) ZCS y b) ZCC-Fe. Cli= clinoptilolita y Mor= mordenita

Los difractogramas de las zeolitas acondicionadas con hierro se presentan en la figura 6.5a, y presentan los mismos picos de difracción de las fases zeolíticas (mordenita y clinoptilolita) sin acondicionamiento, por lo que se puede afirmar que la estructura de la zeolita no fue alterada tras los tratamientos de acondicionamiento con hierro. La figura 6.5b, corresponde al análisis de la muestra ZCC-Fe antes y después del proceso de adsorción del ion arsénico, los patrones de difracción son idénticos dado que el ion arsénico adsorbido no presentó picos de difracción, el análisis de la muestra con As corresponde al material adsorbente reportado en la tabla 6.8.

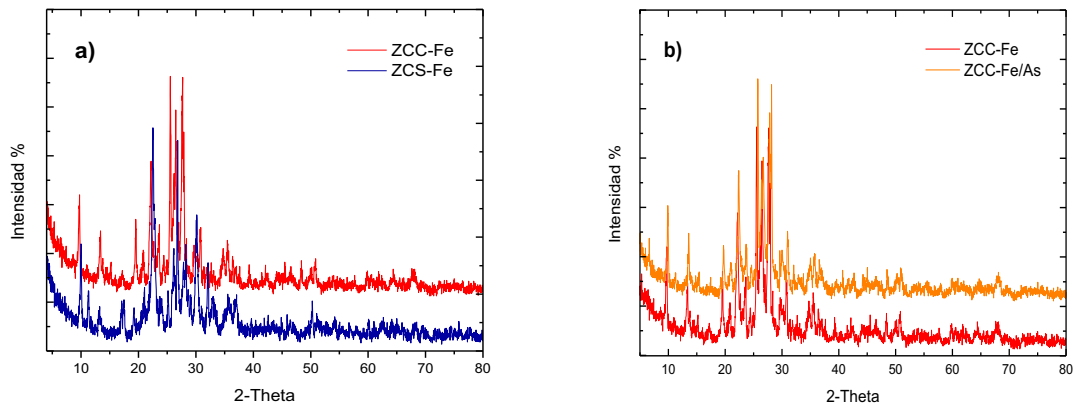


Fig. 6.5 Difractogramas XRD a) Muestras ZCC-Fe y ZCS-Fe, b) Muestras ZCC-Fe con y sin arsénico

En el análisis de búsqueda/coincidencia para la zeolita de Oaxaca acondicionada con hierro, se realizó un análisis en un difractómetro modelo D8 ADVANCE de la marca BRUKER AXS, perteneciente al Instituto de Metalurgia de la UASLP. En el análisis (Ver Fig. 6.6), se encontró que la especie de hierro que está presente en la superficie de la zeolita corresponde a la hematita ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ) y es justo esta especie, la involucrada en el proceso de adsorción de las especies iónicas de arsénico, tal como lo reportan algunos autores (Siddiqui y Chaudhry, 2017).

También se encontró la presencia de otros componentes pertenecientes al material en su forma natural, como son la anortita, muscovita, sanidina, cuarzo, entre otros, se observa un porcentaje alto (38.7%) de la fase mordenita que corrobora los resultados de difracción antes mencionados asumiendo que se tiene una mezcla de fases zeolíticas principalmente.

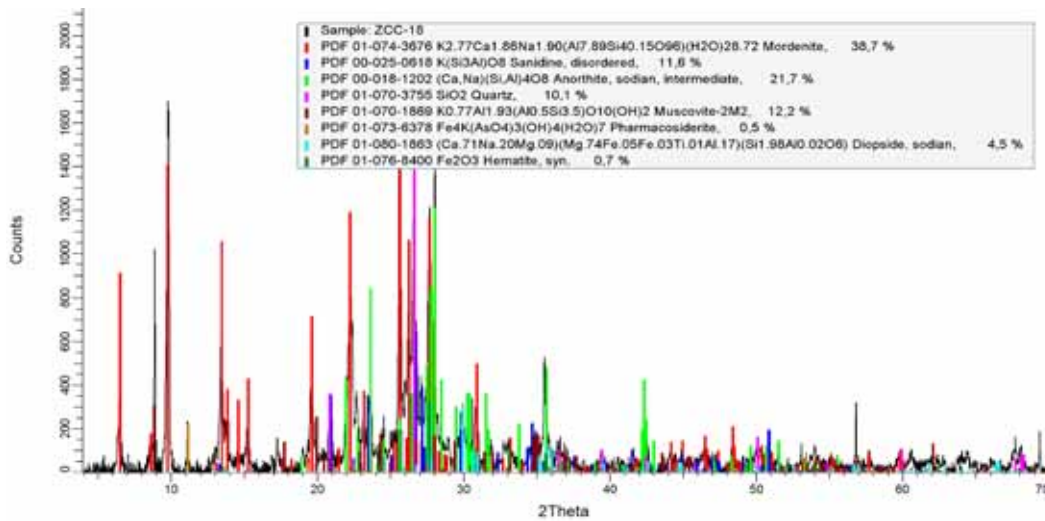


Fig. 6.6 Difractogramas XRD de la muestra ZCC-Fe



### 6.3.2 Microscopía Electrónica de Barrido/Análisis elemental

En la figura 6.7, se presentan las micrografías de SEM de la zeolita de Oaxaca, la figura 6.7a, corresponde a la zeolita natural y se observan granos de zeolita de forma y tamaño irregular, la micrografía de la figura 6.7b, corresponde a la zeolita acondicionada con hierro y se observan cristales en forma de espigas entrecruzadas y aglomeradas.

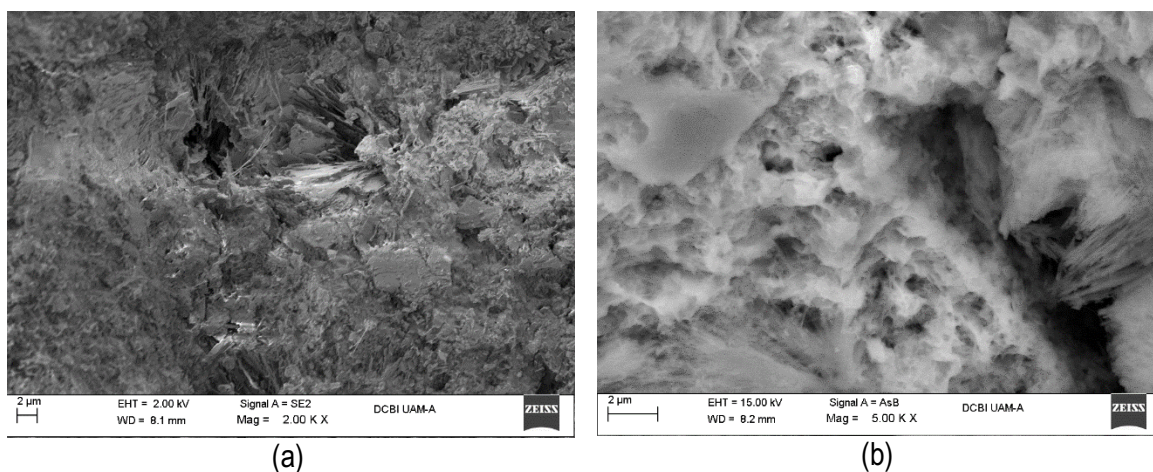


Fig. 6.7 Micrografías SEM a) muestra ZCC, b) muestra ZCC-Fe

En las tablas 6.18 y 6.19 se presentan los resultados del análisis elemental por SEM/EDS, de las dos zeolitas (ZCC y ZCS) utilizadas en este trabajo en sus formas: naturales, intercambiadas, acondicionadas con iones hierro y después del proceso de adsorción de iones arsénico, cabe mencionar que los porcentajes reportados en las tablas, son el promedio de tres diferentes zonas de análisis para la misma muestra.

Como se puede observar, las zeolitas presentan la composición basada en silicoaluminatos, propios de las zeolitas, y la presencia de diferentes cationes como son: Na, Mg, K, Ca y Fe. El pretratamiento de las zeolitas naturales que contienen varios cationes intercambiables multivalentes, tiene como fin dotar al material natural con un solo tipo de cationes monovalentes, como los cationes sodio, con lo cual, generalmente debe mejorar la capacidad de intercambio de la zeolita, lo que significa que más sitios son capaces de experimentar intercambio iónico ó adsorción de especies en su superficie. Después del proceso de intercambio iónico con sal comercial (con un porcentaje de potasio en su composición) se observa que el ion que se enriqueció fue el potasio aumentando su porcentaje en

peso 1.3 veces de su composición natural, mientras que al mismo tiempo, la cantidad de otros iones intercambiables disminuyó como se muestra en la tabla 6.17, esto puede deberse a que las fases cristalinas presentes son la mordenita y clinoptilolita, y en particular, la zeolita tipo mordenita se caracteriza por tener como ion de compensación al potasio (Hernández, *et al.*, 2010), por lo que se asume que se tiene una zeolita con una superficie potásica.

Para la ZCS-Na, el ion enriquecido fue el sodio aumentando su porcentaje en peso cuatro veces más de su composición natural. A pesar de que se usó la misma sal comercial para el intercambio, la superficie es sódica ya que este es el ion de compensación característico de una zeolita tipo clinoptilolita.

Para las zeolitas acondicionadas con hierro, el porcentaje de este metal se incrementó en ambos casos, pero la zeolita de Oaxaca obtuvo un incremento de 13 veces más con respecto al contenido de éste metal en la zeolita natural y la zeolita de la mina San Francisco su incremento fue menor, de apenas 5.5 veces con respecto a la natural. Finalmente, las zeolitas después del proceso de adsorción, tanto para las ZCC-Fe/As, ZCS-Fe/As, como para la ZCC-Fe/As probada a la temperatura de 39°C, presentan todas ellas la presencia del arsénico en su composición, además de la disminución del porcentaje en peso del hierro, con lo que se confirma que el arsénico está adsorbido en la superficie de la zeolita y que la interacción durante la adsorción se asocia a la presencia del hierro

**Tabla 6.18. Análisis elemental de la zeolita de Oaxaca**

Elemento	wt (%)				
	ZCC	ZCC-Na	ZCC-Fe	ZCC-Fe/As	ZCC-Fe/As T 39°C
Si K	<b>26.98</b>	34.31	25.79	28.1	24.61
O K	<b>56.40</b>	50.38	44.81	53.78	50.68
Al K	<b>5.91</b>	5.64	4.72	4.57	4.56
Na K	1.55	1.68	3.67	0.9	0.64
Mg K	0.36	0.24	0	0.09	0
K K	<b>3.83</b>	<b>5.22</b>	1.64	2.68	2.75
Fe K	1.25	1.85	<b>16.34</b>	<b>7.24</b>	<b>11.34</b>
C K	3.40	0.68	3.03	2.3	4.45
Ca K	0.32	0	0	0	0.28
As L	0	0	0	<b>0.36</b>	<b>1.03</b>
Total	100	100	100	100	100

**Tabla 6.19. Análisis elemental de la zeolita de la Mina de San Francisco**

Elemento	wt (%)			
	ZCS	ZCS-Na	ZCS-Fe	ZCS-Fe/As
Si K	<b>26.65</b>	31.34	31.89	25.13
O K	<b>58.02</b>	53.39	44.92	54.94
Al K	<b>6.08</b>	5.80	6.26	5.66
Na K	<b>0.46</b>	<b>1.85</b>	0.85	0.47
Mg K	0.45	0.26	0.36	0.10
K K	1.80	2.19	2.55	1.14
Fe K	0.55	0.45	<b>6.95</b>	<b>3.06</b>
C K	3.81	3.44	4.33	8.18
Ca K	2.17	1.51	1.90	0.97
As L	0	0	0	<b>0.36</b>
Total	100	100	100	100

### 6.3.3 Espectroscopia de Infrarrojo por Transformada de Fourier (FT-IR)

En la figura 6.8, se presentan los resultados de FT-IR de las muestras de zeolita de Oaxaca, en sus formas: naturales, intercambiadas, acondicionadas con iones hierro y después del proceso de adsorción de iones arsénico, en donde se observan las bandas características de una zeolita (Montes-Luna, *et al.*, 2015), tal como se reporta en la tabla 6.20. Las muestras con hierro presentan además las bandas correspondientes a la presencia de agua en  $3500\text{ cm}^{-1}$  y  $1640\text{ cm}^{-1}$  (tensión y flexión del enlace O-H, respectivamente) y la banda correspondiente a la presencia de  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  (Štajdohar, *et al.*, 2013). La muestra después de la remoción del ion arsénico, también presenta la banda de la hematita pero con menor intensidad y además se distingue una banda características del As (V) que se encuentra en el espectro de la sal de arsénico (Ver Anexo 3), esto confirma que el arsenico esta adsorbido en la superficie de la zeolita acondicionada, tal y como ya se había observado en los resultados de SEM/EDS.

**Tabla 6.20. Vibraciones IR características de las Zeolitas**

Número de onda (cm <sup>-1</sup> )	Enlace	Vibración
580	Al-O-Si	Torsión
790 y 470	O-Si-O	Estiramientos y de flexión
1040	Si-O	Estiramiento asimétrico
1640	O-H	Tensión y flexión Agua estructural
3500	O-H	Tención y flexión Agua superficial
1743	As-O	Arsénico V [AsO <sub>4</sub> ] <sup>3-</sup>
592	Fe-O	α-Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>

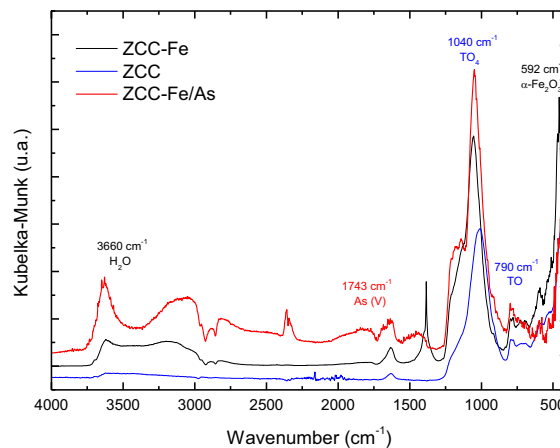


Fig. 6.8 Espectros FTIR de las muestras ZCC, ZCC-Fe y ZCC-Fe/As

#### 6.3.4 Espectroscopia Raman

En el espectro Raman de la figura 6.9 se observan las señales que presentan las zeolitas, las bandas y su intensidad en varias regiones, pueden ser diferentes dependiendo de su relación Si/Al. La banda en 508 cm<sup>-1</sup> podría considerarse como Si-O-Si para la zeolita de Oaxaca y en 594 cm<sup>-1</sup> para la zeolita de la mina de San Francisco (Zengin, 2013). También, por esta técnica se corrobora que después del acondicionamiento no se altera su estructura. Las bandas presentes en 281 y 507 cm<sup>-1</sup> para la muestra ZCC-Fe y las bandas en 211 y 594 cm<sup>-1</sup> para la muestra ZCS-Fe corresponden a la hematita (α-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) (Martinez, *et al.*, 2016).

La zeolita de Oaxaca acondicionada y después del proceso de adsorción, presenta una banda en 471 cm<sup>-1</sup> la cual se identifica en los espectros Raman de los análisis realizados a las sales comerciales de arsénico (Ver anexo 3). De manera general se concluye que, efectivamente los iones de arsénico están adsorbidos sobre la superficie de la zeolita tal como se ha corroborado en los resultados de los análisis SEM/EDS y FTIR.

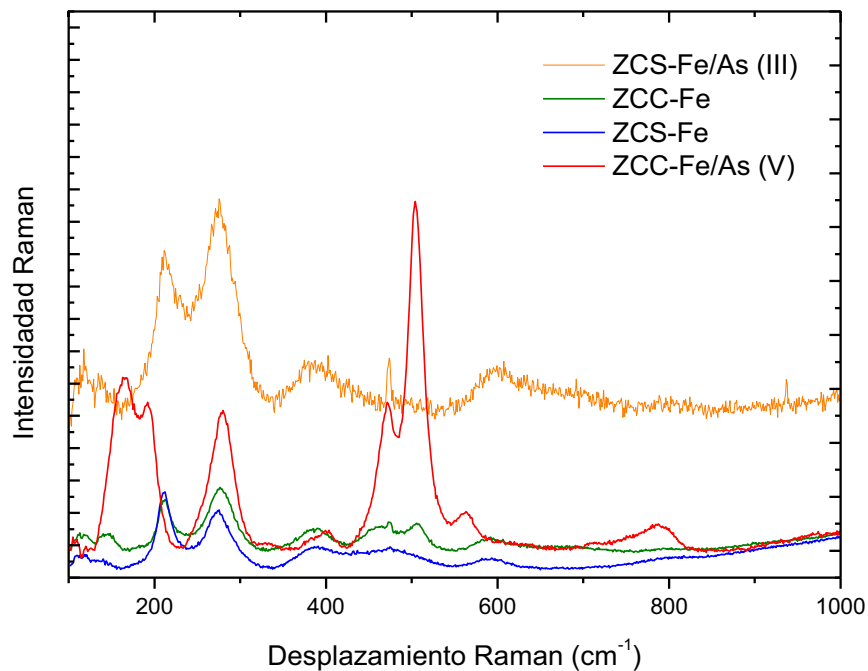


Fig. 6.9 Espectros Raman de las zeolitas acondicionadas y después del proceso de adsorción

### 6.3.5 Adsorción/Desorción de Nitrógeno (superficie BET)

En la tabla 6.21 se presentan los resultados del análisis de adsorción/desorción de nitrógeno donde se observa que la zeolita natural presenta una superficie específica de  $76 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$  y después del acondicionamiento con iones hierro, ésta se ve incrementada, esto es posible dada la porosidad que presenta el óxido de hierro; después del proceso de adsorción se observa que el área superficial de la muestra disminuye, lo que podría asociarse al interacción del arsénico ocupando sitios en la superficie de la zeolita acondicionada con hierro, esta tendencia también se observa en el volumen de poro promedio que se reporta para el método BJH.

**Tabla 6.21.** Resultados de la adsorción/desorción de N<sub>2</sub> en las zeolitas antes y después del proceso de adsorción de arsénico

Parámetro	ZCC	ZCC-Fe	ZCC-Fe/As
Área Superficial BET [m <sup>2</sup> /g]	76.7682	147.4689	101.0248
Volumen de Poro Promedio [cm <sup>3</sup> /g]	0.057754	0.071212	0.062428
Tamaño de Poro Promedio [nm]	20.8804	11.4832	10.2209

### 6.3.6 Análisis de Fluorescencia

En la tabla 6.22 se presentan los resultados del análisis de fluorescencia de las dos zeolitas utilizadas antes y después del proceso de adsorción, es importante mencionar que el análisis solo se puede considerar como un análisis cualitativo, dado que no se contó con todos los estándares para una calibración completa de todas las especies detectadas; con este estudio se corrobora la presencia del óxido de hierro en las zeolitas y además se encuentra en un porcentaje mayor en comparación con los otros componentes atribuyéndose a la impregnación sobre su superficie. Después del proceso de adsorción se observa la presencia del arsénico confirmando una vez más que el arsénico está adsorbido en la superficie de las zeolitas acondicionadas.

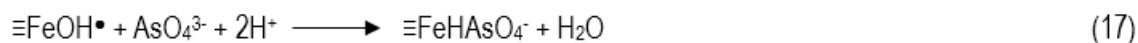
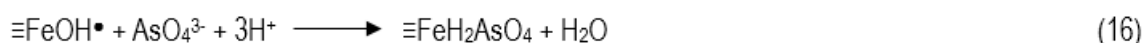
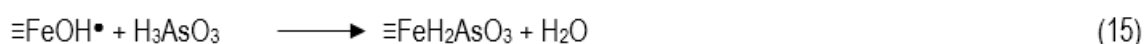
**Tabla 6.22.** Análisis de Fluorescencia de las zeolitas antes y después del proceso de adsorción

Compuesto	%				% normalizado			
	ZCC-Fe	ZCC-Fe/As	ZCS/Fe	ZCS-Fe/As	ZCC-Fe	ZCC-Fe/As	ZCS/Fe	ZCS-Fe/As
<b>Cu</b>	0.007	0.006	0.006	0.006	0.08	0.09	0.08	0.07
<b>Zn</b>	0.006	0.008	0.005	0.009	0.07	0.13	0.07	0.10
<b>As</b>	-	<b>0.025</b>	-	<b>0.021</b>	0.00	<b>0.39</b>	0.00	<b>0.24</b>
<b>MnO</b>	-	-	0.015	0.055	0.00	0.00	0.20	0.64
<b>TiO<sub>2</sub></b>	0.106	0.108	0.051	0.061	1.20	1.71	0.68	0.71
<b>K<sub>2</sub>O</b>	0.738	0.711	0.674	0.734	8.39	11.23	8.97	8.52
<b>CaO</b>	0.329	0.046	0.568	0.613	3.74	0.73	7.56	7.12
<b>Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub></b>	0.047	0.067	0.047	0.067	0.53	1.06	0.63	0.78
<b>Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub></b>	<b>5.338</b>	<b>3.243</b>	<b>4.226</b>	<b>4.793</b>	<b>60.67</b>	<b>51.23</b>	<b>56.24</b>	<b>55.67</b>
<b>SiO<sub>2</sub></b>	2.227	2.116	1.922	2.251	25.31	33.43	25.58	26.14
					100.00	100.00	100.00	100.00

Ante los resultados de caracterización del material adsorbente antes y después del proceso de adsorción, queda evidenciado que las zeolitas acondicionadas con hierro son las que contienen la

especie de arsénico en su superficie y todos los resultados de caracterización también concuerdan que la especie de hierro que interviene en el proceso de adsorción es la hematita  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ . En la literatura se puede encontrar que las especies As (III) y As (V) pueden unirse a los óxidos de hierro mediante la complejación de la superficie o por el proceso de intercambio de ligandos. La superficie de los óxidos de hierro adquiere grupos hidroxilo al exponerse al agua ya que se pueden unir al ion hidrógeno ( $\text{H}^+$ ) o liberar el ion  $\text{H}^+$ , según el pH de la solución. Superficies con óxido de hierro hidratado efectúan la remoción de iones As mediante adsorción debido a los grupos funcionales  $\text{OH}_2^+$ ,  $\text{OH}^-$  y  $\text{O}^-$  (Siddiqui y Chaudhry, 2017).

Las reacciones de adsorción básica de As (III) y As (V) se muestran a continuación (Elizalde-Gonzalez *et al.*, 2001:



Por lo que la presencia de la hematita en la superficie de las zeolitas ZCC-Fe y ZCS-Fe podría eliminar los iones arsénico por la formación de complejos o ligandos, para el caso del As (V) por alguna de las reacciones 14,16 o 17 y para el caso del As (III) por la reacción 15.

#### 6.4 Estudio comparativo

Con el fin de analizar de forma más general los estudios de eliminación de las especies de arsénico (III) y (V) se realizó una especie de estudio comparativo con los resultados obtenidos con las dos zeolitas naturales de dos estados de la República Mexicana, dos tipos de sistema de columna, dos diferentes valores de pH y las especies de arsénico probadas en esta investigación.

Los resultados que se presentan a continuación corresponden al compendio de todos los análisis presentados en las tablas de los apartados 6.1.2 y 6.1.4., en cuanto al porcentaje de remoción alcanzado en cada ensayo.

#### 6.4.1 Efecto del tipo de material adsorbente

Las dos zeolitas acondicionadas con hierro (ZCC-Fe y ZCS-Fe) y utilizadas en esta investigación son aptas para remover el ion arsénico presente en agua. Considerando un pH de 7 y la columna de flujo descendente, los dos materiales tienen porcentajes de remoción mayores al 90% para los dos iones arsénico como se observa en la figura 6.10, sin embargo, la zeolita de Oaxaca es más efectiva en la eliminación de este contaminante. Estos resultados se obtuvieron debido a que la composición mineral natural de esta zeolita, la provee de características únicas que favorecieron la incorporación del hierro en su superficie con un alto porcentaje en peso, de acuerdo con los resultados del análisis elemental (Ver apartado 6.3.2) comparando con la zeolita de la mina de San Francisco. Debido a que la adsorción de los iones arsénico está influenciada por la presencia del hierro podría decirse que el alto contenido de hierro favoreció la adsorción del contaminante.

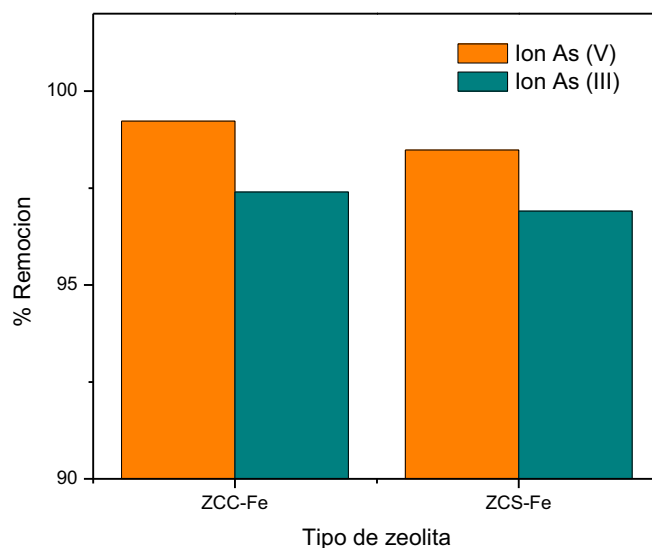


Fig. 6.10 Porcentaje de remoción de la zeolita de Oaxaca y la zeolita de Guanajuato para la columna de flujo descendente a pH de 7

#### 6.4.2 Efecto del sistema de columna

Los resultados que se obtuvieron para la remoción del ion As (III) en los dos tipos de columna a pH de 7 para ZCC-Fe y ZCS-Fe se presentan en la figura 6.11, donde se observa que la columna de flujo descendente es el mejor sistema para remover el ion As (III) con un porcentaje de remoción del 97%



para ambas zeolitas. Estos resultados están influenciados por el tipo de contacto que se estableció en los dos sistemas de columnas, para la columna de flujo descendente el tiempo de contacto fue de 24 h, por lo que la solución de As solo estuvo en contacto con la zeolita en la parte inferior de la columna; una vez transcurrido el tiempo la solución se hizo pasar a través del lecho.

En el transcurso de las 24 h, las fuerzas atracción que presenta la zeolita acondicionada con hierro en torno al arsénico, pudo generar un gradiente de concentración entre la parte superior de la columna y la parte inferior (donde está el lecho de zeolita) logrando así un incremento en la adsorción de iones arsénico en ese tipo de columna y, aunado a que, al momento de hacer pasar la solución por el lecho, la solución de As está en contacto directo con la zeolita.

En la columna de flujo ascendente el contacto entre la zeolita y la solución de As es constante ya que, desde un inicio, se mantuvo un flujo continuo, el poco tiempo de contacto entre el adsorbato y el adsorbente (material microporoso) podría ocasionar una saturación de iones arsénico adsorbidos en la superficie de la zeolita impidiendo que estos lleguen hasta el interior de los microporos lo que contribuiría a una adsorción mayor.

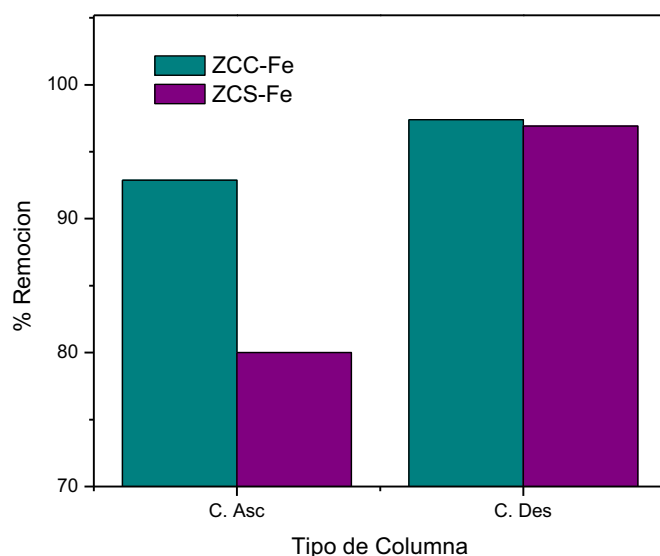


Fig. 6.11 Porcentaje de remoción de iones As (III) para los dos tipos de columna a pH de 7 para ZCC-Fe y ZCS-Fe

### 6.4.3 Efecto del pH

En la mayoría de los valores de pH, el arseniato está presente como un anión, mientras que el arsenito está en su mayoría en una forma no iónica como  $H_3AsO_3$ , por lo tanto, el arseniato tiene una interacción más fuerte con la superficie de la zeolita, debido a que la carga superficial de las zeolitas acondicionadas con hierro está controlada por la reacción de protonación y desprotonación del hidróxido de hierro en la superficie de la zeolita (Jeon, *et al.*, 2009). Dependiendo del pH de la solución, la carga superficial puede ser positiva o negativa. A pH ácido ( $pH < pK_{pzc}$ ), el material es positivo debido a la protonación de los grupos hidroxilo alrededor del sorbente por el exceso de protón en solución al tratarse de un pH ácido, proporcionando un sitio más activo para la adsorción de arseniato que existe como oxianión. La adsorción de arseniato en las zeolitas de Oaxaca y Guanajuato no se vieron afectados significativamente por la disminución del pH en el rango de 7 a 5 para la adsorción de As (V) en la columna de flujo descendente, sin embargo, los mejores resultados se observaron a un pH de 5 para las dos zeolitas con el 100% de remoción (Ver Fig. 6.12) y estos resultados coinciden con lo descrito anteriormente.

A un pH de 7 el porcentaje de remoción de iones As (V) se encuentra en el orden del 98%, por lo que estos resultados también son relevantes en el proceso de adsorción del ion y cualquiera de las dos zeolitas acondicionadas podrían implementarse para reducir los niveles de arseniato en agua.

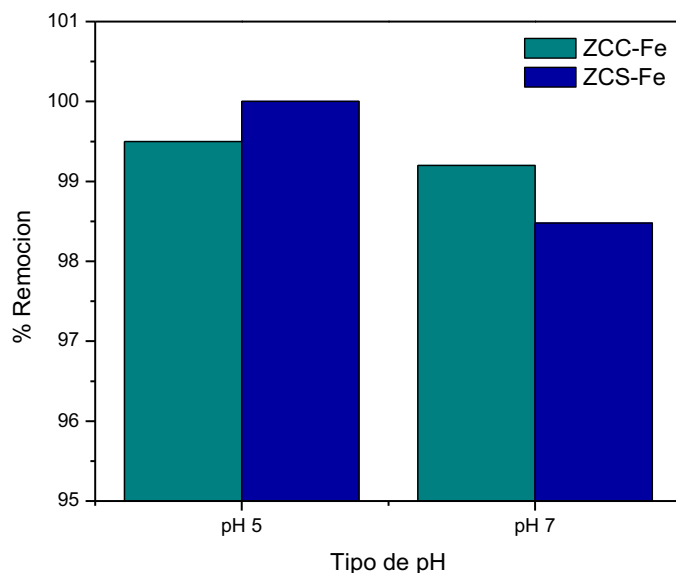


Fig. 6.12 Porcentaje de remoción de iones As (V) para pH de 5 y 7 en la columna de flujo descendente para ZCC-Fe y ZCS-Fe

#### 6.4.4 Efecto del tipo de especie de As

Diversas investigaciones se han realizado para la eliminación de arsénico en agua y la mayoría reporta la eliminación del ion arseniato, ya que éste tipo de ion posee características que son favorables para la adsorción a diferencia del ion arsenito, en esta investigación se encontró que hay una mayor remoción de As (V) en la columna de flujo descendente a un pH de 5, para las dos zeolitas (ZCC-Fe y ZCS-Fe) (Ver Fig. 6.13), estos resultados coinciden con lo reportado por otros autores (Ver apartado 3.1) donde afirman que la especie arseniato es más favorable su eliminación por adsorción. La remoción del ion arsenito presenta porcentajes de remoción por encima del 95%, resultados que son satisfactorios ya que la eliminación de este ion y como se mencionó antes, podría asociarse a la presencia del hierro en la superficie de la zeolita después del acondicionamiento favoreciendo la oxidación a iones arseniato y por ende la adsorción de esta especie.

Estos resultados son de gran importancia en la investigación ya que la especie arsenito es más tóxica que el arseniato y con el uso de cualquiera de las dos zeolitas acondicionadas utilizadas en este trabajo, son eficientes en la eliminación de este ion.

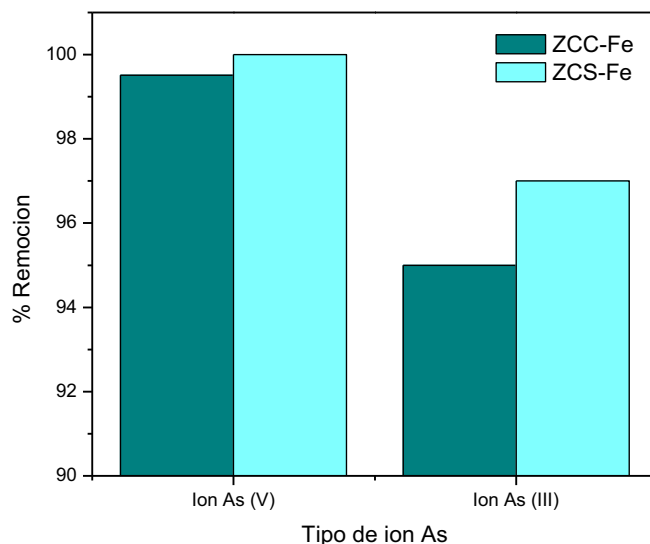


Fig. 6.13 Porcentaje de remoción de los iones As para ZCC-Fe y ZCS-Fe en la columna de flujo descendente a pH de 5

Con los resultados obtenidos en esta investigación se podría implementar el uso de una columna de flujo descendente, empacada con zeolita de Oaxaca acondicionada con hierro para combatir la

problemática del agua contaminada de forma natural con especies de arsénico (V) en zonas marginadas, mediante la aplicación de un filtro convencional, reduciendo los costos de operación debido a la configuración del tipo de columna y de fácil diseño que podría incorporarse en los sistemas de abastecimiento de agua potable de una casa habitación, ya que ésta zeolita es capaz de remover eficientemente el ion arseniato (que por sus características químicas es una especie que predomina en aguas subterráneas superficiales) pero que también puede retener al ion arsenito. La mejor eficiencia de remoción se obtuvo a pH 5, sin embargo, también es eficiente a un pH 7.

Otra ventaja importante del uso de los materiales modificados con óxido de hierro como adsorbentes, es porque tienen una baja toxicidad, son abundantes, tienen una alta capacidad de adsorción y son activos a varios valores de pH (Siddiqui y Chaudhry, 2017), lo cual hace que la zeolita acondicionada con hierro sea un material idóneo para el tratamiento del agua contaminada con iones de arsénico.

### **6.5 Sugerencias de uso y disposición de los residuos**

La eliminación de los adsorbentes saturados de contaminantes tóxicos como las especies de arsénico, puede crear otro problema ambiental ya que es potencialmente un material peligroso. La viabilidad de regenerar el adsorbente saturado es de suma importancia en la aplicación de un adsorbente a gran escala, pero implica el uso de grandes volúmenes de ácidos y contribuye a la generación de más desechos contaminantes, es por eso que se investigó en la literatura, otras opciones para la disposición de los desechos generados de la zeolita acondicionada con hierro después del proceso de adsorción de los iones de arsénico.

Las técnicas más utilizadas son: 1) la solidificación/estabilización que se utiliza para reducir la movilidad del arsénico con materiales como el cemento y la cal, 2) otra solución podría ser la implementación de procesos pirometalúrgicos que se usan para la recuperación de As de suelos y desechos y 3) la vitrificación, es otro proceso que se ha aplicado en un número limitado de proyectos para tratar el suelo y los desechos contaminados con arsénico, se ha reportado que la incorporación del arsénico puede mejorar la estabilidad química del vidrio (Siddiqui y Chaudhry, 2017; Kyzas y Kostas, *et al.*, 2016).

Por otra parte, hay actualmente muchos y variados trabajos que ponen de relieve la amplia gama de usos que ofrecen las zeolitas naturales, una de las áreas más importantes de aplicación, es la industria

de la construcción, con todo el ciclo que ésta abarca; es decir, desde la fabricación de cementos, morteros y hormigones, hasta la restauración y remediación de edificios y estructuras dañadas.

De acuerdo con los resultados obtenidos en investigaciones recientes, la zeolita juega un papel muy importante en la fabricación de cementos con propiedades ventajosas, traducidas como mayor resistencia química, menor calor de hidratación y mayor inhibición de la reacción álcalis-sílice. De esta forma, los cementos que se pueden lograr son del tipo pórtland con adiciones resistentes a los sulfatos y al agua de mar, cementos con adiciones puzolánicas y cementos compuestos, lográndose una gran durabilidad de los mismos. Los morteros y hormigones elaborados con zeolitas naturales, muestran un elevado índice de actividad resistente a la edad de 28 días, que llega a superar al valor de resistencia del cemento de referencia empleado (Costafreda, *et al.*, 2011).

El uso de la zeolita acondicionada con hierro saturada con arsénico podría utilizarse en la industria de la construcción dado las propiedades que generan las zeolitas, sin embargo habría que evaluar las pruebas de lixiviabilidad de As y sí la presencia de este elemento no afecta las propiedades de los materiales. A continuación, se describen a detalle las técnicas antes mencionadas y las investigaciones donde se han aplicado:

La solidificación y estabilización (S/S): es una tecnología de tratamiento establecida que a menudo se utiliza para reducir la movilidad del arsénico en el suelo y los desechos. Los aglutinantes más utilizados para S/S de arsénico, son materiales puzolánicos como el cemento y la cal. S/S generalmente puede producir un producto estabilizado que cumpla con el umbral regulatorio de  $5 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$  de arsénico lixiviable medido por pruebas de procedimiento de lixiviación característico de toxicidad (TCLP). Sin embargo, las pruebas de lixiviabilidad pueden no ser siempre indicadores precisos de la lixiviabilidad del arsénico para algunos desechos bajo ciertas condiciones de eliminación (Rathore y Monda, *et al.*, 2017).

Se han implementado procesos pirometalúrgicos: (técnica tradicional de extracción de metales que permite obtener metales a partir de sus minerales o de sus concentrados por medio del calor) para recuperar el arsénico del suelo y de los desechos en cuatro aplicaciones a gran escala. Estas tecnologías pueden tener una aplicación limitada, debido a su costo y debido a que el costo de importación de arsénico es generalmente menor que recuperarlo utilizando procesos pirometalúrgicos (Siddiqui y Chaudhry, 2017).

La vitrificación, se ha aplicado en un número limitado de proyectos para tratar el suelo y los desechos contaminados con arsénico. Es un tratamiento a alta temperatura que reduce la movilidad de los metales al incorporarlos en una masa vítrea químicamente duradera y resistente a la lixiviación. El proceso también puede hacer que los contaminantes se volatilicen, reduciendo así su concentración en el suelo y los desechos, este tratamiento puede resolver la contaminación por residuos que contienen arsénico. Esta tecnología generalmente requiere grandes cantidades de energía para alcanzar las temperaturas de vitrificación y, por lo tanto, puede ser costosa de operar (Kyzas y Kostas, *et al.*, 2016). La vitrificación implica la conversión de los residuos en un vidrio estable y homogéneo (silicato) a través del tratamiento térmico de la fusión. Después de ser vitrificado, los residuos peligrosos pueden incorporarse a la red amorfa inorgánica y pasar a un estado estable. Actualmente se está estudiando la materia prima para formar vidrio que pueda albergar desechos peligrosos, es de gran beneficio ambiental utilizar la escoria de cobre como materia prima para vitrificar el arseniato de sodio, ya que los principales constituyentes de la escoria de cobre son  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  y  $\text{SiO}_2$ , que podrían usarse para formar vidrio, especialmente para desechos que contienen arsénico como lo demuestran en su estudio Zhao, *et al.* 2017. Ellos encontraron que en todas las muestras que estudiaron formaron vidrio de estado vítreo y el arsénico es compatible con el vidrio a base de escoria de cobre, por medio de espectros FTIR indicaron que el arsénico existe en forma de tetraedros  $\text{AsO}_4$  en los vidrios a base de escoria de cobre y que la estructura del vidrio se ha fortalecido por el aumento de la adición de arsénico, además de que los cambios de las energías de unión han demostrado la formación de enlaces  $\text{SiO}_2$  y  $\text{FeOSi/As}$  en el vidrio. Los resultados de lixiviación de As, B, Fe, Na y Si están por debajo de los umbrales de seguridad y el aumento de arsénico en los vidrios puede disminuir las concentraciones de lixiviación, lo que indica que el arsénico puede mejorar la estabilidad química del vidrio. Además, el arsénico añadido al vidrio puede mejorar el  $\Delta T$ , lo que fortalece la estabilidad térmica del vidrio.

Rathore y Monda *et al.*, 2017 evaluaron la eliminación de iones arsénico y flúor por adsorción con tres tipos diferentes de adsorbentes, después de la adsorción, los adsorbentes gastados se trataron mediante la técnica de estabilización/solidificación en forma de ladrillos de arcilla. Todos los resultados revelan que los especímenes de ladrillos sinterizados, cumplen todos los criterios en diferentes pruebas y propiedades esenciales para determinar su idoneidad en el propósito de la construcción.

Las pruebas de lixiviación de iones arsénico y fluoruro de la muestra de ladrillo sinterizado obtuvieron concentraciones máximas de arsénico y fluoruro de  $510 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$  y  $2.1 \text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$  respectivamente que están por debajo del límite prescrito por la EPA ( $5000 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ ).

En la investigación que realizaron Costafreda, *et al.*, 2011, usando mordenita-esmectita, mordenita-clinoptilolita, clinoptilolita-heulandita, cuarzo estilbita y tobas zeolitizadas (zeolitas en su estado natural) en la fabricación del cementos, morteros y hormigones encontraron que estos materiales presentan altas resistencias mecánicas. Estas cualidades también se reflejan en su calidad reológica, gracias a la cual se pueden preservar los morteros y hormigones del ataque de los sulfatos que se encuentran en suspensión en ciertas aguas contaminadas en contacto con las obras, disminuye sensiblemente la permeabilidad de las estructuras, cerrándose así el acceso de los sulfatos desde el exterior y no existe la posibilidad de formar productos de reacción secundaria, como la etringita y el yeso autígeno, ya que no existen los productos originales de aluminato tricálcico, el cual no pudo reaccionar con la portlandita captada previamente por las zeolitas en la mezcla. De esta forma, se evitarán los fenómenos de expansión y fisuración por ataques de sulfatos.

Otra atribución, de las propiedades de las zeolitas que encontraron en su estudio, es el control de los niveles de humedad ejercido por las zeolitas, que impiden los excesos de evaporación en la pasta, y con ello se evitará la formación de espacios vacíos, poros y anfractuosidades en los sitios previamente ocupados por el agua, y que constituyen puntos de debilidad y/o concurrencia de sales destructivas con desarrollo de etringita acicular.

Ante lo antes expuesto, los materiales empleados como adsorbentes en este trabajo para la remoción de especies de arsénico en aguas contaminadas, se les podría dar cualquiera de las aplicaciones antes descritas, partiendo de una caracterización exhaustiva para determinar con exactitud la cantidad de arsénico adsorbida por gramo de adsorbente y direccionar de forma adecuada la reutilización de los materiales zeolíticos de deshecho.

A thick blue vertical bar runs down the left side of the page. A blue arrow points from the bar towards the right, pointing towards the chapter title.

# Capítulo 7

## Conclusiones

Several thin, curved blue lines of varying shades emanate from the bottom of the vertical bar, extending towards the right side of the page.



## Conclusiones

La eliminación de iones arseniato y arsenito de aguas contaminadas fue favorable empleando como material adsorbente zeolitas naturales de dos estados diferentes de la República Mexicana del sur y centro (Oaxaca y Guanajuato) acondicionadas con hierro, estas zeolitas son aptas para remover los iones arsénico en las diferentes condiciones empleadas en este estudio, que fueron: concentración de  $1 \text{ mg}_{\text{As}} \cdot \text{L}^{-1}$  de As (V) o As (III), en dos diferentes sistemas de columna, de flujo ascendente y flujo descendente, a dos diferentes valores de pH 5 y 7 y temperatura ambiente y  $39^\circ\text{C}$ . En este estudio se encontró que la incorporación de hierro a la zeolita, es el factor que favorece la remoción de los iones As al demostrarse en los resultados, que las zeolitas de manera natural no son capaces de adsorber el arsénico.

Los resultados obtenidos indicaron que la zeolita modificada con hierro de Oaxaca (ZCC-Fe) empleada en ambos sistemas de columna, tanto a pH 5 como a 7, en promedio tiene un porcentaje de remoción de 98% para el As (V) y 87 % para el As (III); para la zeolita de la mina de San Francisco (ZCS-Fe) el porcentaje de remoción promedio para el As (V) fue de 94% y para As (III) 86%, con estos resultados se afirma que las dos zeolitas acondicionadas son aptas para remover los dos iones arsénicos en agua, en los dos sistemas de columnas y a los dos pH, sin embargo los mejores resultados se obtuvieron con la zeolita originaria de Oaxaca a un pH de 7.

La variable tiempo de contacto, tiene una importante contribución en el proceso de adsorción y se pudo estudiar al emplear los dos diferentes sistemas de columnas, al mantener un flujo continuo en la columna de flujo ascendente, el tiempo de contacto entre la solución y el adsorbente es menor, mientras que para la columna de flujo descendente, aunque no se tenga un contacto total entre las fases sólido-liquido, con tiempo de contacto de 24 h se logra una mayor adsorción, obteniéndose mejores resultados de remoción en este tipo de columna.

La remoción de arsénico de una muestra de agua real obtenida del Estado de Guanajuato con un contenido inicial de 0.020 ppm de As, concentración un poco por debajo de lo establecido por la NOM-127-SSA1-1994, presentó resultados óptimos con un porcentaje de remoción del 100%, usando como material adsorbente la zeolita acondicionada con hierro del estado de Oaxaca, en la columna de flujo

descendente y sin modificar el pH del agua natural.

La capacidad máxima de adsorción se estudió aplicando los modelos de Freundlich y Langmuir empleando la zeolita acondicionada con hierro del estado de Oaxaca, con solución de iones tanto arseniato como arsenito, ambas a pH 7 y encontrándose que el modelo que mejor se ajusta y describe el proceso de adsorción de los iones es el modelo de Freundlich, aunque en los valores obtenidos en este estudio, con el modelo de Langmuir concuerdan con los reportados por otros autores.

De acuerdo a los resultados obtenidos por diferentes estudios, la especie que interviene en el proceso de adsorción es el arseniato, en este estudio los mejores resultados de porcentajes de remoción corresponden a la misma especie, sin embargo, también se obtuvieron resultados favorables para la eliminación del arsenito, esto podría deberse a la presencia de una especie de óxido de hierro en la superficie de la zeolita que puede actuar como un oxidante fuerte que favorece o promueve la oxidación de As (V) a As (III), dado que es el ion arseniato el que se adsorbe preferencialmente en la zeolita acondicionada y a que los porcentajes de remoción del arsenito son ligeramente bajas que el arseniato.

Los resultados de XRD, RAMAN, SEM/EDS y FTIR han demostrado que los métodos de acondicionamiento permitieron generar un adsorbente con propiedades ideales para la eliminación de arsénico del agua contaminada y permitieron corroborar la presencia de As adsorbido en las zeolitas, además de la identificación de la hematita ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ) que es la especie de hierro que interviene en el proceso de eliminación de los iones arsénico a través de la adsorción, Jeong, *et al.*, 2007 proponen el óxido de hierro ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ) como un buen adsorbente para As (V) que podría ser útil y efectivo para sistemas de tratamiento de agua domésticos o comerciales a pequeña escala.

Esta investigación podría ayudar a la implementación de un prototipo que combina las ventajas de un filtro convencional con las de un medio adsorbente natural acondicionado con Fe, proporcionando un tratamiento en continuo, de bajo costo y relativamente fácil de operar, para su implementación en zonas marginadas.

## Recomendaciones

Realizar la caracterización físico-química completa del agua natural para evaluar la presencia de sulfatos, fosfatos y carbonatos que pudieran inhibir el proceso de adsorción de arsénico, así como realizar pruebas experimentales para valorar la concentración de estos iones en el proceso de adsorción.

Determinar la concentración de hierro residual después de los experimentos de adsorción para determinar si la zeolita modificada con hierro es efectiva y confiable considerando el hierro residual. La Organización Mundial de la Salud recomienda que la cantidad de hierro presente en el agua potable sea inferior a  $200 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ .

Determinar la cinética de adsorción para los iones As, ya que la tasa de adsorción no es solo un proceso dependiente del tiempo (t) sino también un proceso dependiente del espacio (z) y dentro de los adsorbentes de lecho fijo la dependencia del tiempo y del espacio son denominadas dinámica de adsorción o dinámica de columna y es de vital importancia para el diseño de adsorbentes de lecho fijo.

Describir el sistema para los potenciales termodinámicos mediante ecuaciones fundamentales, como por ejemplo la entalpia de adsorción ya que dependiendo del valor obtenido se puede clasificar el sistema como adsorción física (fisorción) o adsorción química (quimisorción), además permitirá obtener un mayor conocimiento de las interacciones que se presentan entre un sólido y un líquido en el proceso de adsorción.

Realizar el análisis adecuado para identificar la estructura del complejo formado entre la especie de arsénico y el óxido de hierro mediante alguna técnica de caracterización como la de estructura fina de absorción fina de rayos X (EXAFS), para corroborar si efectivamente la especie arseniato es la que se encuentra adsorbida en la superficie de la zeolita después del proceso de adsorción con la especie arsenito o es esta especie la que se adsorbe mediante la formación de complejos o ligandos con el óxido de hierro

## Referencias

Aguado J., Serrano D. P., Escola J. M. y Peral A. (2009). Catalytic cracking of polyethylene over zeolite mordenite with enhanced textural properties. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 352-358.

Albores A., Quintanilla Vega, B., Del Razo, L. M. y Cebrian, M. E. (1997). Arsénico. Obtenido de <http://www.bvsde.ops-oms.org/bvstox/fulltext/toxico/toxico-03a15.pdf>

Al-Ghouthi M., Khraisheh M. A. M., Ahmad M. N. M. y Allen S. (2005). Thermodynamic behaviour and the effect of temperature on the removal of dyes from aqueous solution using modified diatomite: a kinetic study. *J. Colloid Interface Sci.*, 6-13.

Armienta M. A., Villaseñor G., Rodríguez R., Ongley L. K. y Mango H. (2001). The role of arsenic-bearing rocks in groundwater pollution at Zimapán Valley, México. *Environmental Geology*, 571-581.

Arreguín Cortés, F. I., Chávez Guillé, R., Soto Navarro, P. R. y Smedley, P. L. (2014). Una revisión de la presencia de arsénico en el agua subterránea en México.

ATSDR. (2007). Agencia para Sustancias Tóxicas y el Registro de Enfermedades. Reseña Toxicológica del Arsénico. Atlanta, GA: Departamento de Salud y Servicios Humanos de EE. UU., Servicio de Salud Pública.

ATSDR. (2010). Agencia para Sustancias Tóxicas y el Registro de Enfermedades. Obtenido de La toxicidad del arsénico: [https://www.atsdr.cdc.gov/es/csem/arsenic/normas\\_regulaciones.html](https://www.atsdr.cdc.gov/es/csem/arsenic/normas_regulaciones.html)

ATSDR. (2016). Agencia para Sustancias Tóxicas y el Registro de Enfermedades. Resúmenes de Salud Pública - Arsénico (Arsenic). Obtenido Marzo 2018, de [https://www.atsdr.cdc.gov/es/phs/es\\_phs2.html](https://www.atsdr.cdc.gov/es/phs/es_phs2.html).

ATSDR\*. (2016). Agencia para Sustancias Tóxicas y el Registro de Enfermedades. Obtenido de ToxFAQs™ - Arsénico (Arsenic): [https://www.atsdr.cdc.gov/es/toxfaqs/es\\_tfacts2.html](https://www.atsdr.cdc.gov/es/toxfaqs/es_tfacts2.html)

Bañón Juarez, H. (2018). Diseño de un sistema de adsorción en carbón activado para la eliminación de cromo hexavalente en disolución acuosa. Universidad Politécnica de Valencia.

Basu A., Saha D., Saha R., Ghosh, T. y Saha B. (2014). A review on sources, toxicity and remediation technologies for removing arsenic from drinking water. *Research on Chemical Intermediates*, 447-485.

Birkle P. y Merkel B. (2000). Environmental Impact by Spill of Geothermal Fluids at the Geothermal Field of Los Azufres, Michoacán, Mexico. *Water, Air, and Soil Pollution*, 371-410.

Brandhuber P. y Amy G. (2001). Arsenic removal by charged ultrafiltration membrane- influences of membrane operating conditions and water quality on arsenic rejection. *Desalination*, 1-14.

Bundschuh J., Litter M. I., Parvez F., Román-Ross G., Nicolli H. B., Jean J.S., Liu C. W., Lopez D., Armienta M. A. y Guilherme L. R., (2012). One century of arsenic exposure in Latin America: a review of history and occurrence from 14 countries. *Sci. Total, Environ*, 2-35.

Cano García M. A. y C. Arredondo Velásquez. (2004). Zeolitas de Oaxaca: características mineralógicas y morfológicas. INIFAP. CIRPAS. Campo Experimental Valles Centrales de Oaxaca. Publicación Técnica No. 1. Oaxaca, Oaxaca. 63p.

Castro de Esparza M. (2006). Presencia de arsénico en el agua de bebida en América Latina y su efecto en la salud pública. *International Congress: Natural Arsenic in Ground waters of Latin America*.

Carmona M. D. (2007). El arsénico y la salud.

Carrillo-Chávez A., Drever J. I. y Martínez M. (2000). Arsenic content and groundwater geochemistry of the San Antonio-El Triunfo, Carrizal and Los Planes aquifers in southernmost Baja California, Mexico. *Environmental Geology*, 1295-1303.

Chávez Soto M. J. (2010). Evaluación del riesgo por la presencia de contaminantes en agua destinada al uso y consumo humano del acuífero del Valle del Guadiana. Durango.

- Cheng R., Liang S., Wang, H. y Beuhler M. (1994). Enhanced Coagulation for Arsenic Rem. Journal of American water works association, 79- 90.
- Choong T. S. Y., Chuah T., Robiah Y., Gregory Koay F. y Azni I. (2007). Arsenic toxicity, health hazards and removal techniques from water: an overview. Desalination, 139-166.
- Clido J., Nieto J., Rodríguez J., Solís J., y Estrada W. (2003). Remoción de arsénico del agua mediante irradiación solar.
- Cooney, D. O. (1998). Adsorption design for wastewater treatment. CRS Press.
- Grassi M., Kaykioglu G., Belgior V. y Lofrano G. (2002). Capítulo 2: Emerging Compounds Removal from Wastewater by Adsorption Process.
- Costafreda Mustelier Jorge L., Calvo Pérez Benjamín y Parra y Alfaro José Luis (2011). Contribución de la zeolita natural a las resistencias mecánicas de cementos, morteros y hormigones.
- Cundy A. B., Hopkinson L. y Whitby R. L. D. (2008). Use of iron-based technologies in contaminated land and groundwater remediation: A review. Science of the Total Environment, 42-51.
- Curi A., Granda W., Lima H. M. y Sousa W. T. (2006). Zeolites and their Application in the Decontamination of Mine Wastewater. Información tecnológica, 111-118.
- Dávila-Jiménez M., Elizalde-González M., Mattusc J., Morgenstern P., Pérez-Cruz M. y Reyes-Ortega. (2008). In situ and ex situ study of the enhanced modification with iron of clinoptilolite-rich zeolitic tuff for arsenic sorption from aqueous solutions. Journal of Colloid and Interface Science, 527–536.
- Dutta P. K., Pehkonen S. O., Sharma V. K. y Ray A.K. (2005). Photocatalytic oxidation of arsenic (III): evidence of hydroxyl radicals. Environ. Sci. Technol., 1827-1834.
- Elizalde-Gonzalez M. P., Mattusch J., Einicke W. D. y Wennrich R. (2001). Sorption on natural solids for arsenic removal. Chem. Eng. J., 187–195.
- Esteller M. V., Domínguez-Marian E., Garrido S. E., y Avilés M. (2015). Groundwater pollution by arsenic and other toxic elements in an abandoned silver mine, Mexico. Environ Earth Sci, 2893-2906.
- Fernández-Turiel J.L., Galindo G., Parada M.A., Gimeno D., García Vallès M. y Saavedra J. (2005). Estado actual del conocimiento sobre el arsénico en el agua de Argentina y Chile: origen, movilidad y tratamiento. Taller. II Seminario Hispano-Latinoamericano sobre temas actuales de hidrología subterránea IV Congreso Hidrogeológico Argentino. Río Cuarto, 25-28 octubre 2005. Argentina.
- Fierro V., Muñoz G., Gonzalez-Sánchez G., Ballinas M. L. y Celzard A. (2009). Arsenic removal by iron-doped activated carbons prepared by ferric chloride forced hydrolysis. Journal of Hazardous Materials, 430–437.
- Figoli A., Cassano A., Criscuoli A., Mozumder M. S. I., Uddin M. T., Islam M. A. y Drioli E. (2010). Influence of operating parameters on the arsenic removal by nanofiltration. Water Res., 97-104.
- Frederick P., Kenneth B., y Chien-Jen C. (1994). Health implications of arsenic in drinking water. Journal AWWA, 52-63.
- García M. G., d'Hiriart J., Giullitti J., Lin H., Custo G., Hidalgo M. del V., Litter M. I. y Blesa M. A. (2004). Solar light induced removal of arsenic from contaminated groundwater: the interplay of solar energy and chemical variables. Solar Energy, 601–613.
- García-Rodríguez S., y otros. (2015). Caracterización de clinoptilolita natural y modificada con Ca<sup>2+</sup> por distintos métodos físico-químicos para su posible aplicación en procesos de separación de gases. Sociedad Mexicana de Ciencia y Tecnología de Superficies y Materiales, 5-11.
- García Salgado, S. (2013). Tesis Doctoral: Estudios de especiación de arsénico y acumulación de metales en

muestras de interés medioambiental. Madrid: Universidad Politécnica de Madrid.

Garellick H., Dybowska A., Valsami-Jones E. y Priest N. D. (2005). Remediation Technologies for Arsenic Contaminated Drinking Waters. *J. Soils & Sediments*, 182–190.

Galetovic Carabantes, A. y G. de Fernicola, N. G. (2003). Arsénico en el agua de bebida: un problema de salud pública. *Rev. Bras. Cienc. Farm.*

Giannetto P. G., Montes R. A. y Rodriguez I.G. (1990). "Zeolitas: Características, Propiedades y Aplicaciones Industriales". 2ª ed. Caracas, Venezuela: Editorial Innovación Tecnológica, 22-25.

Giles D. E., Mohapatra M., Issa T. B., Anand S. y Singh P. (2011). Iron and aluminium based adsorption strategies for removing arsenic from water. *Journal of Environmental Management*, 3011-3022.

Grassi M., Kaykioglu G., Belgior V. y Lofrano G. (2012). Capítulo 2: Emerging Compounds Removal from Wastewater by Adsorption Process.

Guan X., Du J., Meng X., Sun B., Sun Y. y Hu Q. (2012). Application of titanium dioxide in arsenic removal from water: A review. *Journal of Hazardous Materials*, 1-16.

Gülbaş G., NuketTirtom V., Celik A. y Dost K. (2011). Arsenic removal from aqueous system using natural and modified (Kula ebonite and zeolite) adsorbents. *Journal Environmental Progress& Sustainable Energy*.

Han B., Runnells T., Zimbron J. y Wickramasinghe R. (2002). Arsenic removal from drinking water by flocculation and microfiltration. *Desalination*, 293-298.

Haury V, Jahn S, Kofod M, Scholtz C, Isenbeck-Schroter M (2000): Redox-induced species distribution of arsenic in a suboxic groundwater environment – Column experiments. International Conference on Groundwater Research, Copenhagen, Denmark.

Hlavay J., Polyák K. (2005). Determination of surface properties of iron hydroxide-coated alumina adsorbent prepared for removal of arsenic from drinking water. *J. Colloid. Interface Sci.*, 71-77.

Hernández M., Rojas F., Lara V., Portillo R., Castelán R., Pérez G. y Salas R. (2010). Estructura porosa y propiedades estructurales de mordenita y clinoptilolita. *Superficies y vacío*, 51-56.

Höll W. H. (2010). Mechanisms of arsenic removal from water. *Environmental Geochemistry and Health*, 287-290.

Höll W. y Litter M. (2010). Ocurrencia y química del arsénico en aguas. Sumario de tecnologías de remoción de arsénico de aguas. Obtenido de:

[https://www.researchgate.net/publication/292256527\\_Ocurrencia\\_y\\_quimica\\_del\\_arsenico\\_en\\_aguas\\_Sumario\\_de\\_tecnologias\\_de\\_remocion\\_de\\_arsenico\\_de\\_aguas](https://www.researchgate.net/publication/292256527_Ocurrencia_y_quimica_del_arsenico_en_aguas_Sumario_de_tecnologias_de_remocion_de_arsenico_de_aguas)

Huang C. P. y Fu P. (1984). Treatment of As(V) containing water by activated carbon. *Journal of the Water Pollution Control Federation*, 232.

Hug S. J., Canonica L., Wegelin M., Gechter D. y Von Gunten U. (2001). Solar oxidation and removal of arsenic at circumneutral pH in iron containing waters. *Environ. Sci. Technol.*, 2114-2121.

Hussam A. y Munir A. K. M. (2013). SONO Water Filter: A Sustainable Solution for Arsenic Crisis and Clean Drinking Water. <http://cos.gmu.edu/chemistry/wp-content/uploads/sites/7/2018/03/SONO-Filter-A-Solution-for-Arsenic-Crisis-2018.pdf>

Húmpola P. D. (2013). Tesis: Estudio de la adsorción de compuestos biorrefractarios en soluciones acuosas.

Jang M., Shin E. W., Park J. K. y Choi S. I. (2003). Mechanisms of arsenate adsorption by highly-ordered nano-structured silicate media impregnated with metal oxides. *Environmental Science and Technology*, 5062–5070.

Jeong Y., Fan M., Singh S., Chuang C.-L., Saha B. y Leeuwen J. H. (2007). Evaluation of iron oxide and aluminum oxide as potential arsenic(V) adsorbents. *Chemical Engineering and Processing - Process*

Intensification, 1030-1039.

Jiménez Cedillo M. J. (2004). Caracterización de minerales zeolíticos mexicanos. México.

Jomova K., Jenisova Z., Feszterova M., Baros S., Liska J., Hudecova D., Rhodes C.J. y Valko M. (2011). Arsenic: toxicity, oxidative stress and human disease. *J. Appl. Toxicol*, 95-107.

Kartinen E. O. y Martin C. J. (1995). An overview of arsenic removal processes, *Desalination*, 79–88.

Katsoyiannis I. A., Zouboulis A.I. y Jekel M. (2004). Kinetics of bacterial As (III) oxidation and subsequent As (V) removal by sorption on to biogenic manganese oxides during ground water treatment. *Ind. Eng. Chem.*, 486–493.

Kim M.J. y Nriagu J. (2000). Oxidation of arsenite in groundwater using ozone and oxygen. *Sci. Total, Environ*, 71–79.

Kyzas George Z. y Kostas A. Matis (2016). Methods of arsenic wastes recycling: Focus on flotation. *Journal of Molecular Liquids*, 37-45.

Leal–Ascencio M. T. y Gelover–Santiago S. (2006). *Evaluación de acuíferos de la Mesa del Norte*. Morelos: Instituto Mexicano de Tecnología del Agua, IMTA.

Lewis, A. S., Reid, K. R., Pollock, M. C. y Campleman, S. L. (2012).

Speciated arsenic in air: Measurement methodology and risk assessment considerations. *J. Air & Waste Manage. Assoc.*, 2-17.

Litter M. I., Armienta M. A., y Farías S. S. (2009). *IBEROARSEN Metodologías analíticas para la determinación y especiación de arsénico en aguas y suelos*. Argentina: CYTED.

Lizama Allende, K. (2014). *Humedales construidos para la remoción de arsénico y metales de agua contaminada*. Chile.

López Romero M., Hernández Espinosa M., Barahona Argueta C., Martínez Guerrero M., Portillo Reyes R. y Rojas González F. (2010). Physicochemical Properties of Treated Clinoptilolite whit Fertilizersto use asAdditive to the Cultivation of *Pleurotus ostreatus*. *Terra Latinoamericana*, 247-254.

Ma L. Q., Komar K. M., Tu C., Zhang W., Cai Y. y Kennelley E. D. (2001). A fern that hyperaccumulates arsenic. *Nature*, 579.

Madejon P., Murillo J. M., Maranon T., Cabrera F. y Lopez R. (2002). Bioaccumulation of As, Cd, Cu, Fe and Pb in wild grasses affected by the Aznalcollar mine spill (SW Spain). *Sci. Total, Environ.*, 105-120.

Mahimairaja S., Bolan N.S., Adriano D.C., Robinson B. (2005). Arsenic contamination and its risk management in complex environmental settings. *Adv. Agron.*, 1-82.

Mak M. S. H., Rao P. H. y Lo I. M. C. (2009). Effects of hardness and alkalinity on theremoval of arsenic (V) from humic acid-deficient and humic acid-rich ground-water by zero-valent iron. *Water Res.*, 4296-4304.

Mandal B. K. y Suzuki K. T., (2002). Arsenic round the world: a review. *TALANTA*, 201-235.

Marchiset-Ferlay N., Savanovitch C. y Sauvart-Rochat M. P. (2012). What is the best biomarker to assess arsenic exposure via drinking water? *Environment International*, 150–171.

Mandal B. K., Ogra Y. y Suzuki K. T. (2003). Speciation of arsenic in human nail and hair from arsenic-affected area by HPLC-inductively coupled argon plasma mass spectrometry. *Toxicology and Applied Pharmacology*, 73-83.

Marchiset-Ferlay N., Savanovitch C. y Sauvart-Rochat M.-P. (2012). What is the best biomarker to assess arsenic exposure via drinking water? *Environment International*, 150-171.

Martínez Velasco A., Teira Mayolini L., Ontañón Peredo R., Serna Gancedo M. L., Pereda Rosales E., Arcera

- M., González Gómez J. A. y Hernández Manrique D. (2016). Peña Espada (La Serna de Ebro, Valderredible).
- Mathews Nekhunguni P., Tawanda Tavengw N. y Tutu H. (2017). Investigation of As (V) removal from acid mine drainage by iron (hydr) oxide modified zeolite. *Journal of Environmental Management*, 550-558.
- Maubert M. 3er. Congreso de Zeolitas Mexicanas, 2003.
- Mayo J.T., Yavuz C., Yean S., Cong L., Shipley H., Yu W., Falkner J., Kan A., Tomson M. y Colvin V.L. (2007). The effect of nanocrystalline magnetite size on arsenic removal *Sci. Tech. Adv. Mater.*, 71-75.
- Mejía-Zamudio, F. (2009). Adsorción de arsénico en zeolita natural pretratada con óxidos de magnesio. *Rev. Int. Contam. Ambient.*
- Meltem Bilici Baskan y Aysegul Pala (2011). Removal of arsenic from drinking water using modified natural zeolite. *Journal of Desalination*, 396-403.
- Mineral Data Publishing. (2001). Obtenido de Mordenite: <http://rruff.info/doclib/hom/mordenite.pdf>
- Minera R. (2012). Una fuente de información sobre la industria de minería canadiense. Retrieved Marzo 2018, from ¿Qué papel juega el arsénico en la industria minera?: <http://www.miningfacts.org/Ambiente/Que-papel-juega-el-arsenico-en-la-industria-minera/>.
- Mohamed M. M., Nohman A. K. y Zaki M. I. (2005). Development of catalytic properties of mordenite zeolite via chemical modification. *Current Topics in Catalysis*, 79-99.
- Mohan D., Pittman C.U. Jr. (2007). Arsenic removal from water/wastewater using adsorbents — a critical review. *J Hazard Mater*, 1-53.
- Mohindru J. J., Garg U. K y Gupta R. (2017). Coagulation-Flocculation Technologies for Arsenic removal -A Review. *Asian J. Research Chem.*
- Mondal D., Banerjee M., Kundu M., Banerjee N., Bhattacharya U., Giri A. K., Ganguli B., Sen Roy S. y Polya D. A. (2010). Comparison of drinking water, raw rice and cooking of rice as arsenic exposure routes in three contrasting areas of West Bengal, India. *Environ. Geochem. Health*, 463-477.
- Mondal P., Bhowmick S., Chatterjee D., Figoli A. y Van der Bruggen B. (2013). Remediation of inorganic arsenic ingroundwater for safe water supply: A critical assessment of technological solutions. *Chemosphere*, 157-170.
- Mondal P., Majumder C.B. y Mohanty B. (2006). Laboratory based approaches for arsenic remediation from contaminated water: recent developments. *J. Hazard. Mater.*, 464-479.
- Montes-Luna A., Fuentes-López N. C., Perera-Mercado Y. A., Pérez-Camacho O., Castruita-de León García-Rodríguez S. P. y García-Zamora M. (2015). Caracterización de clinoptilolita natural y modificada con Ca<sup>2+</sup> por distintos métodos físico-químicos para su posible aplicación en procesos de separación de gases. *Sociedad Mexicana de Ciencia y Tecnología de Superficies y Materiales*, 5-11.
- Mora-Bueno D., Sánchez-Peña L., Del Razo L., Gonzales-Arias C. A., Medina-Días I. M., Robledo-Marengo M. y Rojas-García, A. (2012). Presencia de arsénico y coliformes en agua potable del municipio de Tecuala, Nayarit, México. *Rev. Int. Contam. Ambient.*, 127-135.
- Mostafa M. G., Chen Y. H., Jean J. S., Liu C. C. y Lee Y. C. (2011). Kinetics and mechanism of arsenate removal by nanosized iron oxide-coated perlite. *J. Hazard. Mater.*, 89-95.
- Neppolian B., Celik E. y Choi H. (2008). Photochemical oxidation of arsenic (III) to arsenic (V) using peroxy disulphate ions as an oxidizing agent *Environ. Sci. Technol.*, 6179-6184.
- Neumann A., Kaegi R., Voegelin A., Hussam A., Munir A. K. M. y S.J. Hug. (2013). Arsenic removal with composite iron matrix filters in Bangladesh: a field and laboratory study. *Environ. Sci. Technol.*, 4544-4554.
- Ng J. C., Wang J.P., Zheng B., Zhai C., Maddalena R., Liu F. (2005). Urinary porphyrins as biomarkers for arsenic exposure among susceptible populations in Guizhou province, China. *Toxicol Appl Pharmacol*, 176-184.



Nicomel N., Leus K., Folens K., Van Der Voort P. y Du Laing G. (2015). Technologies for Arsenic Removal from Water: Current status and Future Perspectives. Review. *Environmental Research and Public Health*.

Olguín Ma. T., Zeolitas características y propiedades. Instituto Nacional de Investigaciones Nucleares, Depto. de Química, A. P., México D.F.

OMS. (2016). *Arsénico*.

Oremland R. S. y Stolz J. F. (2003). The ecology of arsenic. *Science*, 939-944.

Ortiz L. E. Criterios y especificaciones concernientes a la exploración y valoración de minerales en la República Mexicana. 2001. Dirección de Recursos Minerales. Gerencia de Recursos Mineros.

Özge Güvenir. (2005). Synthesis and characterization of clinoptilolite.

Padungthon S., German M., Wiriyathamcharoen S. y SenGupta A. K. (2015). Polymeric anion exchanger supported hydrated Zr (IV) oxide nanoparticles: A reusable hybrid sorbent for selective trace arsenic removal. *Journal Reactive and Functional Polymers*, 84-94.

Páliz, K. I. (2017). Tesis: Fitoestabilización de metales pesados en sedimentos costeros asistida por bacterias rizosféricas. Sevilla.

Pérez M. D. (2015). El agua para el consumo humano en México. San Luis Potosí.

Pehlivan E., Tran E. T. H., Ouédraogo W. K. I., Schmidt C., Zachmann D. y Bahadir M. (2013). Removal of As (V) from aqueous solutions by iron coated rice husk

*Fuel Process. Technol.*, 511-517.

Planer-Friedrich B., Armienta M. A. y Merkel B. J. (2001). Origin of arsenic in the groundwater of de Rio verde basin, México. *Environmental Geology*, 1290-1298.

Pillewan P., Mukherjee S., Meher A. K., Rayalu S. y Bansiwala A. (2014). Removal of arsenic (III) and arsenic (V) using copper exchange zeolite-a. *Environmental Progress & Sustainable Energy*, 1274-1282.

Pinto I. S. X., Pacheco P. H. V. V., Coelho J. V., Lorençon E., Ardisson J. D., Fabris J. D., Souza P. P., Krambrock K. W. H., Oliveira L. C. A. y Pereira M. C. (2012). Nanostructured d-FeOOH: an efficient Fenton-like catalyst for the oxidation of organics in water *Appl. Catal*, 175-182.

Pratap Chutia, Shigeru Kato, Toshinori Kojima y Shigeo Satokawa (2009). Adsorption of As (V) on surfactant-modified natural zeolites. *Journal of Hazardous Materials*, 204-211.

Ramírez, A. V. (2013). Exposición ocupacional y ambiental al arsénico. Actualización bibliográfica para investigación científica. *Anales de la Facultad de Medicina*.

Rangel Montoya, E. A., Montañez, L. E., Luévanos Escareño, M. P., Balagurusa y Balagurusamy, N. (2015). Impacto del arsénico en el ambiente y su transformación por microorganismos. *Terra Latinoamericana*, 103-118.

Rathore Vineet. K. y Mondal Prasenjit. (2017). Stabilization of arsenic and fluoride bearing spent adsorbent in clay bricks: Preparation, characterization and leaching studies. *Journal of Environmental Management*, 160-169.

Ratnaike R. N. (2003). Acute and chronic arsenic toxicity. *Postgraduate Medical Journal*.

Repo E., Makinen M., Rengaraj S., Natarajan G., Bhatnagar A., y Sillanpaa M. (2012). Lepidocrocite and its heat-treated forms as effective arsenic adsorbents in aqueous medium. *Chem. Eng. J.*, 159-169.

Roy M., Giri, A. K., Dutt S. y Mukherjee P. (2015). Integrated phytobial remediation for sustainable management of arsenic in soil and water. *Environment International*, 180-198.

- Santos B. P. S., Almeida N. C., Santos I. S., Marques Maria de Fátima V y Fernandes L. D. (2018). Synthesis and characterization of mesoporous mordenite zeolite using soft templates. *Catalysis Letters*, 1870-1878.
- Sarkar A. y Paul B. (2016). The global menace of arsenic and its conventional remediation - A critical review. *Chemosphere*, 37-49.
- Seccion IV Otros Pesticidas. (n.d.). Obtenido Marzo 2018, de <https://espanol.epa.gov/sites/production-es/files/2015-09/documents/spch14.pdf>
- Shankar S., Shanker U. y Shikha. (2014). Arsenic Contamination of Groundwater: A Review of Sources, Prevalence, Health Risks, and Strategies for Mitigation. *The Scientific World Journal*.
- Shih M. C. (2005). An overview of arsenic removal by pressure driven membrane processes. *Desalination*, 85-97.
- Siddiqui Sharf, I. y Chaudhry Saif, A. (2017). Iron oxide and its modified forms as an adsorbent for arsenic removal: A comprehensive recent advancement. *Process Safety and Environmental Protection*, 592-626.
- Šiljeg M., Foglar L. y Gudelj I. (2012). The removal of arsenic from water with natural and modified clinoptilolite. *Chemistry and Ecology*, 75-87.
- Singh R., Singh S., Parihar P., Singh V. P., y Prasad S. M. (2015). Arsenic contamination, consequences and remediation techniques: A review. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 247-270.
- Singh T. S. y Pant K. K. (2004). Equilibrium, kinetics and thermodynamic studies for adsorption of As(III) on activated alumina. *Separation and Purification Technology*, 139-147.
- Smedley P. L. y Kinniburgh D. G. (2002). A review of the source, behaviour and distribution of arsenic in natural waters. *Applied Geochemistry*, 517-568.
- Štajdohar J., Ristic M. y Music S. (2013). The effect of experimental conditions on the microstructure of hematite particles precipitated by the forced hydrolysis of FeCl<sub>3</sub> solutions. *Molecular Structure*, 290-298.
- Swarnkar V. y Tomar R. (2012). Use of Surfactant-Modified Zeolites for Arsenate Removal from Pollutant Water. *Journal of Dispersion Science and Technology*, 913-918.
- Tejeda M. A., Montesinos C. R. y Guzmán Z. R. (1995). *Bioseparaciones*. Hermosillo, Sonora: Unisol.
- Thirunavukkarasu O. S., Viraghavan T. y Suramanian K. S. (2003). Eliminación de arsénico del agua potable con arena recubierta de óxido de hierro. *Contaminación del aire y del suelo*, 95 - 11.
- Thomas D. J., Waters S. B. y Styblo M. (2004). Elucidating the pathway for arsenic methylation. *Toxicol Appl Pharmacol*, 319-326.
- Tripathy S. S. y Raichur A. M. (2008). Capacidad de adsorción con alúmina mejorada de alúmina activada mediante impregnación para eliminar As (V) del agua. *Chemical Engineering Journal*, 179-186.
- Urase T., Oh J., Yamamoto K. (1998). Effect of pH on rejection of different species of arsenic by nanofiltration. *Desalination*, 11-18.
- Valencia U. d. (2009). *Superficies sólidas: adsorción y catálisis heterogénea*. España: Departamento de Química Física.
- Vargas Diana P., Girado Liliana y Moreno Juan Carlos. (2010). determinación de isoterms de adsorción y entalpías de inmersión de carbón activado en soluciones acuosas de 3-cloro fenol a diferente pH. *Revista Colombiana de Química*, 121-130.
- Vitela-Rodriguez A. V. y Rangel-Mendez J. R. (2013). Arsenic removal by modified activated carbons with iron hydro (oxide) nanoparticles. *Journal of Environmental Management*, 225-231.
- Waypa J. J., Elimelech M. y Hering J. G. (1997) Arsenic removal by RO and NF membranes, *J. AWWA*, 102-114.

Worch E. (2012). Adsorption Technology in Water Treatment Fundamentals, Processes, and Modeling. DE GRUYTER.

Xiaozhuan Z., Kai J., Zhenbang T., Weiqing H. y Liang Z. (2008). Removal of Arsenic in Water by an Ion-Exchange Fiber with Amino Groups. *Journal of Applied Polymer Science*, 3934–3940.

Xu Y., Nakajima T., y Ohki A. (2002). Adsorption and removal of arsenic(V) from drinking water by aluminum-loaded Shirasu-zeolite. *Journal of Hazardous Materials*, 27–287.

Yoon, S.H., Lee, J. H. (2005). Oxidation mechanism of As(III) in the UV/TiO<sub>2</sub> system: evidence for a direct hole oxidation mechanism. *Environ. Sci. Technol.*, 9695–9701

Zengin G. (2013). Effective removal of zinc from an aqueous solution using Turkish leonardite–clinoptilolite mixture as a sorbent. *Environ Earth Sci*, 3031–3041.

Zhao Z. W., Chai L. Y., Peng B., Liang Y. J., He Y., y Yan Z. H. (2017). Arsenic vitrification by copper slag based glass: Mechanism and stability studies. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 21-28.

Zhu J., Pigma M., Cozzolino V., Caporale A.G., Violante A. (2013). Higher sorption of arsenate versus arsenite on amorphous Al-oxide, effect of ligands. *Environ. Chem. Lett.*, 289-294.



# Anexos

## Anexos

### Anexo 1 Técnicas de caracterización

Los materiales adsorbentes, se caracterizaron por diferentes técnicas con el fin de conocer las propiedades físico-químicas de las zeolitas a ser probadas como adsorbentes para remover arsénico en agua contaminada.

#### *Espectroscopia de Absorción Atómica con Generación de Hidruros*

Se realizó una estancia de investigación en La Coordinación para la Innovación y Aplicación de la Ciencia y la Tecnología (CIACYT) dependiente de la Universidad Autónoma de San Luis Potosí (UASLP) al ser una unidad multidisciplinaria de vinculación innovadora y de investigación, de desarrollo científico y tecnológico. Dicha estancia tuvo como objetivo realizar estudios analíticos para completar el trabajo de investigación.

En el Centro de Investigación Aplicada en Ambiente y Salud (CIAAS) a cargo del Dr. José de Jesús Mejía Saavedra se realizó el análisis de Absorción Atómica con generación de hidruros para determinar  $As_{Total}$  en muestras de agua tratada por el proceso de adsorción con zeolita acondicionada con hierro, en el LabNala a cargo del Dr. Hugo R. Navarro Contreras se realizó la caracterización de las zeolitas mediante la espectroscopia Raman y gracias a los lazos de investigación que comparten con el instituto de metalurgia de la UASLP a cargo de la Dra. Esperanza Elizabeth Martínez Flores se realizó el análisis de difracción de Rayos X.

La asesoría y capacitación para el uso del Espectrómetro de Absorción Atómica con generador de hidruros estuvo a cargo de la Dra. Leticia Carrizales Yáñez encargada del laboratorio de absorción atómica.

Las mediciones se realizaron en un equipo Perkin Elmer AAnalyst 100 Flame Atomic Absorption Spectrometer que tiene integrado un sistema de análisis de inyección de flujo (FIAS) que incorpora dos bombas peristálticas, una válvula de inyección de flujo y un suministro regulado de gas, se midió la altura de pico a 193.7nm usando una lámpara de As de cátodo hueco como fuente. Se realizó la curva de calibración usando un estándar de arsénico 1000 mg/L (Perkin Elmer Puré, CAS: As[7740-38-2]) y como verificador de la curva se usó un NIST: National Institute of Standards and Technology Stándar reference material 1643f Trace elements in water with Arsenic (As)  $57.42 \mu\text{g/L} \pm 0.38$  k 2.0.



Fotografía 1. Espectrómetro Perkin Elmer

### *Difracción de Rayos X*

Para el análisis de difracción de Rayos X de las zeolitas, se empleó un difractómetro marca Philips modelo X-pert, usando radiación de  $\text{Cu K}\alpha$ , con un barrido de  $5$  a  $80^\circ$  con un tamaño de paso de  $0.01^\circ$  y en un tiempo de paso de  $2.5$  s. Esta técnica describe la interacción de los R-X con la materia mediante el proceso donde algunos fotones del haz incidente son desviados sin pérdida de energía constituyendo la radiación dispersada exactamente con la misma  $\lambda$  que la radiación incidente originando el fenómeno de la difracción, es decir, cuando los rayos X inciden en una muestra cristalina son dispersados en todas direcciones debido al orden periódico de los átomos en muestras cristalinas donde las ondas dispersadas se encuentren en fase se refuerzan mutuamente dando origen a la difracción, esto proporciona picos de difracción característico de cada componente los cuales se puede emplear para su identificación. Esto se cumple cuando los rayos X difractados por planos paralelos separados por una distancia "d", presentan una diferencia de camino recorrido igual a un entero (n) de la longitud de onda del haz incidente. Esto se traduce matemáticamente como la ley de Bragg y establece la condición esencial que debe cumplirse para que ocurra la difracción. Para el análisis de la zeolita se empleó el método de polvos, dicha técnica puede identificar las fases cristalinas presentes en la muestra a analizar.

Las identificaciones de las especies de hierro presentes en las zeolitas acondicionadas se realizaron en Instituto de Metalurgia de la UASLP por el análisis de búsqueda/coincidencia en un Difractómetro de polvos de Rayos X, modelo D8 ADVANCE de la marca BRUKER AXS con una fuente de rayos X de Cu de 2.2 kW en un rango de 4- 70 en 2theta con un paso de 0.02 y una velocidad de barrido de 0.55 s/paso.



Fotografía 2. Difractómetro de Rayos X, BRUKER AXS

#### *Microscopía Electrónica de Barrido/ análisis elemental*

Para la Microscopía Electrónica de Barrido (SEM/EDS) se emplea un microscopio marca Carl Zeiss, modelo Supra 55VP con detector EDS y de electrones secundarios y retrodispersados. Este instrumento permite la observación y caracterización superficial de materiales inorgánicos y orgánicos, entregando información morfológica del material analizado. A partir de él se producen distintos tipos de señal que se generan desde la muestra y se utilizan para examinar muchas de sus características, como la composición de la muestra mediante un microanálisis por Rayos X (espectroscopia de energía dispersiva EDS). Esta técnica es una herramienta valiosa para el estudio de la composición elemental de un sólido. Con esta técnica se determina la concentración en peso o en porcentaje atómico de cada uno de los metales a diferentes posiciones de la muestra.

El microscopio electrónico es aquel que usa electrones en lugar de luz para formar una imagen. Tiene una gran profundidad de campo, la cual permite que se

enfoque a la vez una gran parte de la muestra. En el microscopio electrónico de barrido cuenta con un detector que mide la cantidad de electrones enviados que arroja la intensidad de la zona de muestra, siendo capaz de mostrar figuras en tres dimensiones.



Fotografía 3. Microscopio Electrónico de Barrido, Supra 55VP

#### *Espectroscopia de Infrarrojo por Transformada de Fourier (FT-IR)*

El análisis por Espectroscopia Infrarroja con Transformada de Fourier (FTIR) se realizó en un equipo marca Varian, modelo Excalibur con el accesorio de Reflectancia Total Atenuada (ATR) en la región del IR medio con número de onda de  $4000$  a  $350\text{ cm}^{-1}$ . El IR es la rama de la espectroscopia que trata con la parte infrarroja del espectro electromagnético. Para medir una muestra, un rayo de luz infrarroja atraviesa la muestra y se registra la cantidad de energía absorbida en cada longitud de onda. Esto puede lograrse escaneando el espectro con un rayo monocromático, el cual cambia de longitud de onda a través del tiempo. A partir de esto, se puede trazar un espectro de transmitancia o absorbancia, el cual muestra a cuáles longitudes de onda la muestra absorbe el IR, y permite una interpretación de cuáles enlaces están presentes.



### *Espectroscopia Raman*

El análisis de espectroscopia Raman se realizó en un equipo Xplora Plus Raman Microscope, XploRA ONE™ en un rango de 100 a 1000  $\text{cm}^{-1}$  utilizando un láser de 532 nm. Esta es una técnica fotónica utilizada para obtener en pocos segundos información química y estructural de diversas sustancias. Se basa en la medición de la luz dispersada por un material sobre el cual se hace incidir un haz monocromático. La luz dispersada presenta cambios en la longitud de onda respecto al haz incidente dependiendo de la estructura química de la muestra. Esto también permite determinar semi-cuantitativamente la cantidad de sustancia en una muestra de casi cualquier material o compuesto para su identificación, detectar vibraciones en moléculas y caracterizar fases puras y mezclas de minerales con un empaquetamiento atómico similar.



Fotografía 4. Microscopio Raman Explora Plus

### *Adsorción/Desorción de Nitrógeno (superficie BET)*

Las medidas de superficie específica, diámetro y volumen de poro se han realizado en un equipo marca Bel Japan, modelo Bel Sorb Max, que usa el principio de Absorción Física de gases para obtener información altamente detallada acerca del área superficial, la porosidad de sólidos y diámetro promedio de poro. El procedimiento consiste en el estudio de las cantidades de  $\text{N}_2$  absorbidas por el sólido en función de la presión relativa del gas a temperatura constante. El análisis se realizó 77.350 K.

## Anexo 2 Resultados del análisis físico-químico del agua natural del Estado de Guanajuato



Casa abierta al tiempo

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA METROPOLITANA

LABORATORIO DE ANÁLISIS Y TRATAMIENTO DE AGUAS UAM-AZC.

Av. San Pablo No. 180  
Del. Azcapotzalco  
C. P. 02200  
TEL. 53-18-94-96

Col. Reynosa Tamaulipas  
Cd. de México, D.F.  
E-mail, ehv@correo.azc.uam.mx



### HOJA DE RESULTADOS

RAZÓN SOCIAL		FECHA ANÁLISIS	
Dra. MIREYA ARZALUZ GUTIÉRREZ		03-09-2018	
GIRO	TOTAL DE MUESTRAS		
INVESTIGACIÓN	2		
UBICACIÓN DEL PUNTO DE MUESTREO		CÓDIGO DE LA MUESTRA	
Punto 1: SALIDA DE POZO Punto 2: AGUA DE LINDERO		05032018AXD1- D20060018P-19P	

PARÁMETRO	UNIDADES	NORMA O MÉTODO	VALOR ENCONTRADO AGUA DE POZO	VALOR ENCONTRADO AGUA DE LINDERO
CADMIO	mg/L	NMX-AA-051-SCFI-2001	<0.001	<0.001
COBRE	mg/L	NMX-AA-051-SCFI-2001	<0.020	<0.020
CROMO TOTAL	mg/L	- NMX-AA-051-SCFI-2001	0.12	0.098
FERRO	mg/L	NMX-AA-051-SCFI-2001	0.110	0.230
MANGANESO	mg/L	NMX-AA-051-SCFI-2001	0.030	0.050
PLOMO	mg/L	NMX-AA-051-SCFI-2001	<0.01	<0.01
ZINC	mg/L	NMX-AA-051-SCFI-2001	0.0389	0.32

PARÁMETROS DE LA NOM-127-SSA1-1996

RESPONSABLE DEL LABORATORIO  
ING. ERASMO FLORES VALVERDE

QDA PROHIBIDA LA REPRODUCCIÓN PARCIAL DE ESTE MATERIAL Y DE LOS LOGOTIPOS QUE EN EL SE EMPLEAN SIN LA EXPRESA AUTORIZACIÓN DEL RESPONSABLE DEL LABORATORIO

INFORME 2018

### Anexo 3 Resultados complementarios de caracterización

#### *Espectroscopia Raman y FTIR*

En la imagen 1 se presenta el análisis por espectroscopia Raman y en la imagen 2 se presenta el espectro FTIR para la sal de As (V) y As (III) utilizadas en esta investigación.

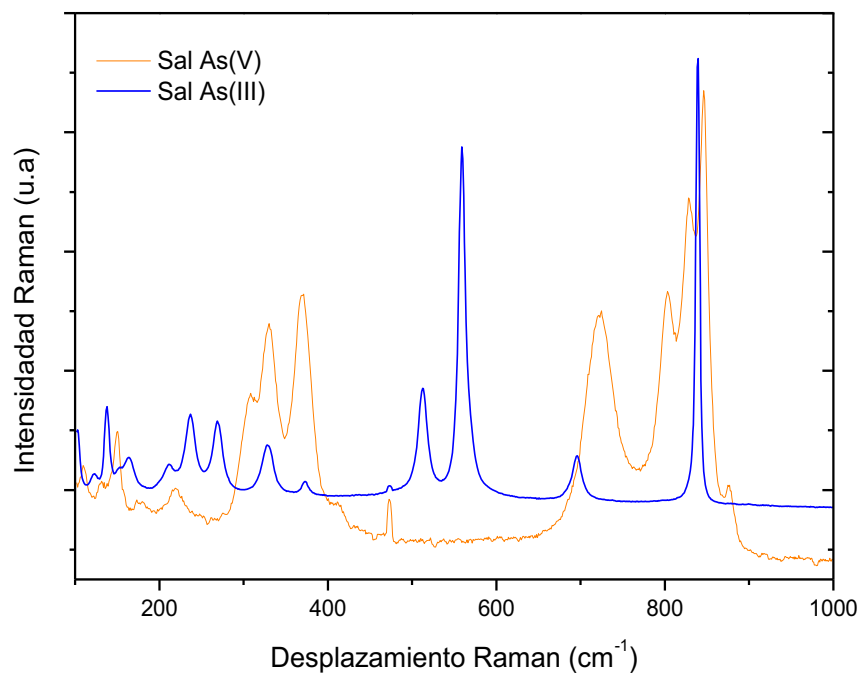


Imagen 1. Espectros Raman de las sales de As (V) y As (III)

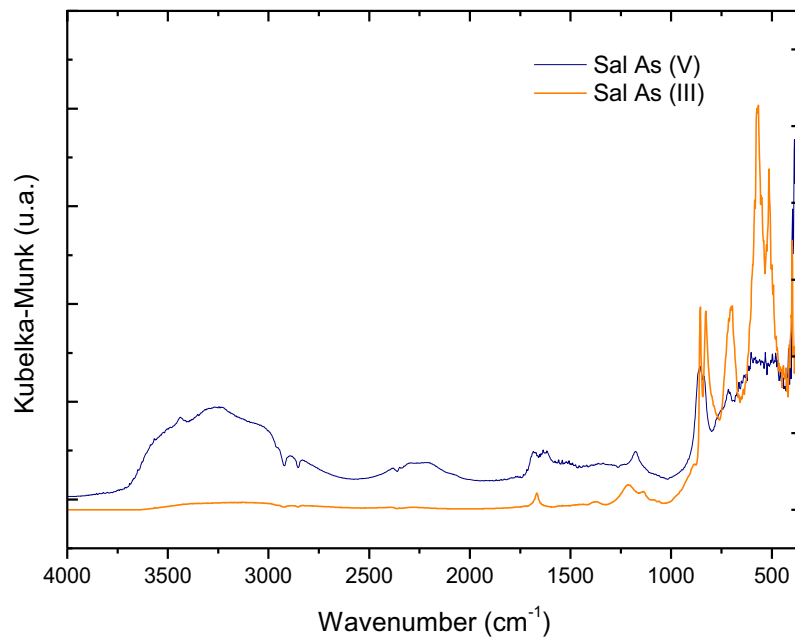


Imagen 2. Espectros FTIR de la sal de As (V) y As (III)

## Anexo 4 Participaciones en eventos de difusión científica

### Trabajo

Garay Rodríguez M., Palma Aramburu F., Gutiérrez Arsaluz M., Mugica Álvarez V. y Torres Rodríguez M. (2017). Estudio de adsorción de arsénico con zeolita natural mexicana. *Revista Tendencias en Docencia e Investigación en Química*. 3(3).

[http://congresointernacionaldequimica.azc.uam.mx/extra/documentos/revista\\_tendencias\\_2017.pdf](http://congresointernacionaldequimica.azc.uam.mx/extra/documentos/revista_tendencias_2017.pdf)

Pág. 418-424

ISSN 2448-6663

Garay-Rodríguez M., Gutiérrez-Arsaluz M., Mejía-Saavedra J., Carrizales-Yáñez L., Mugica-Álvarez V. y Torres-Rodríguez M. (2018). Natural Mexican Zeolite Modified with Iron to Remove Arsenic Ions from Water Sources. *Proceedings*, 2(20), 1312.

<https://doi.org/10.3390/proceedings2201312>



**18th-20th June 2018**  
Polytechnic School,  
University of Extremadura, Cáceres, Spain

This is to certify that

**Maritza Estela Garay-Rodríguez**  
**Mirella Gutiérrez-Arzaluz**  
**Miguel Torres-Rodríguez**  
**Violeta Mugica-Alvarez**

Made the Poster presentation of the work with the title

**Natural Mexican Zeolite Modified with Iron to Remove Arsenic Ions from Water Sources**

In the **Environment, Green Technology and Engineering International Conference (EGTEIC)** held in the Polytechnic School of the University of Extremadura (Cáceres, Spain), from the 18<sup>th</sup> to the 20<sup>th</sup> of June 2018.

Cáceres, 20 June 2018

Santiago Fernández Rodríguez, PhD.

Co-chair of EGTEIC

Department of Construction  
Area of Construction Engineering  
Aerobiology in Extremadura  
(AEROUEX)  
University of Extremadura, Spain

Ramón Sanguino Galván, PhD.

Co-chair of EGTEIC

Head of the Department of Business  
Management and Sociology,  
University of Extremadura

## CERTIFICATE OF PARTICIPATION



Otorga la presente  
**Constancia**

a: **Maritza Estela Garay Rodríguez**

Por la presentación del cartel

Remoción de iones arsénico con zeolita natural mexicana

dentro del Coloquio de Investigación de egresados y alumnos de los  
posgrados de la División de Ciencias Básicas e Ingeniería, realizado  
los días 25 y 26 de abril de 2018.

Ciudad de México, a 26 de abril de 2018.

  
**Dr. Jorge Luis Flores Moreno**  
Coordinador de Posgrado en  
Ciencias e Ingeniería: Línea de Ambiental

  
**Dr. Rafael López Bracho**  
Coordinador Divisional de  
Posgrados

  
**Dra. María de Lourdes Delgado Núñez**  
Directora de la  
División de Ciencias Básicas e Ingeniería



Casa abierta al tiempo

**Universidad Autónoma Metropolitana**

**Azcapotzalco**

Otorga la presente

**Constancia**

a: **Maritza Estela Garay Rodríguez**

Por presentar la ponencia del trabajo de Investigación  
Estudio de adsorción de arsénico con zeolita natural mexicana

en modalidad Cartel  
dentro del VIII Congreso Internacional de Docencia e Investigación en Química,  
celebrado los días 6, 7 y 8 de noviembre de 2017.

Coautores:

Felipe Palma Aramburu, Mirreila Gutiérrez Arzalluz, Violeta Murgica Álvarez, Miguel  
Torres Rodríguez  
Ciudad de México, a 7 de noviembre de 2017.

**Dra. María de Lourdes Delgado Nuñez**

Directora de la  
División de Ciencias Básicas e Ingeniería

**Fis. Luisa Gabriela del Valle Díaz Muñoz**

Jefa del  
Departamento de Ciencias Básicas

**M. en C. I. María del Rocío Cruz Colín**

Presidenta del Comité Organizador del  
VIII Congreso Internacional de Docencia e  
Investigación en Química