



**UNIVERSIDAD MICHOCANA DE SAN NICOLAS DE HIDALGO**  
**Instituto de Investigaciones en Ciencias de la Tierra**  
**“Dr. Víctor Hugo Garduño Monroy”**



## **POSGRADO INICIT**



### **MAESTRÍA EN GEOCIENCIAS Y PLANIFICACIÓN DEL TERRITORIO**

*Remoción de arsénico en agua de abastecimiento potable  
mediante zeolitas modificadas*

# **TESIS**

**QUE PRESENTA:**

**Karina Alvarado Huitron**

**PARA OBTENER EL GRADO DE  
MAESTRA EN GEOCIENCIAS Y PLANIFICACIÓN DEL TERRITORIO**

**DIRECTOR DE TESIS**

**Dr. Raúl Cortés Martínez**

**CODIRECTOR DE TESIS**

**Dra. Adriana Vázquez Guerrero**

**Morelia, Michoacán, Noviembre / 2025**

# Índice

1	Introducción	4
2	Marco teórico	6
2.1	Contaminación del agua	6
2.2	Usos del Arsénico a lo largo de la historia	7
2.3	Descripción química y toxicidad del arsénico	7
2.4	Zeolita	9
2.4.1	Ambientes de formación	10
2.4.2	Características y propiedades de las zeolitas	10
2.5	Sustancia de impregnación (HDTMA-Br)	11
2.6	Sustancia de impregnación nanopartículas de hierro	13
2.6.1	Método de síntesis por microondas y soporte	14
2.7	Cinética de adsorción	15
2.7.1	Modelos matemáticos de cinética	17
2.8	Equilibrio de sorción	19
2.9	Sistema de flujo continuo	21
2.9.1	Método BDST (Bed Depth Service Time)	23
3	Antecedentes	24
4	Hipótesis	27
5	Justificación	28
6	Objetivos	29
7	Metodología	30
7.1	Preparación del material	31
7.1.1	Síntesis de nanopartículas (Nps) y acondicionamiento del material zeolítico	31
7.2	Caracterización del material zeolítico	32
7.3	Remoción de $As^-$ en procesos tipo batch	33
7.4	Cinética de remoción iónica	34
7.5	Remoción iónica a diferentes valores de pH	34
7.6	Isotermas de adsorción de $As^-$	35
7.7	Método de experimentación de flujo continuo	35
8	Resultados y Discusión	36
8.1	Caracterización del material y composición química	36
8.1.1	Caracterización morfológica de la zeolita natural	37

8.1.2	Caracterización del sistema cristalino de la zeolita natural	38
8.1.3	Caracterización de las propiedades físicas y químicas	40
8.2	Caracterización morfológica y microelemental de Z-Nps	42
8.3	Caracterización microelemental de Z-Nps después del contacto con As	46
8.4	Caracterización microelemental de Z-Sn	48
8.5	Caracterización microelemental de Z-Sn después del contacto con As	50
8.6	Fluorescencia de rayos X (XRF)	52
8.7	Caracterización por FTIR	53
8.8	Caracterización fisicoquímica del agua natural	56
8.9	Cinética de remoción iónica de As	59
8.9.1	Modelos teóricos de cinética	61
8.10	Influencia del pH en la remoción iónica de As	65
8.11	Equilibrio de sorción en la remoción iónica de As	68
8.12	Remoción de Arsénico mediante un sistema continuo	74
8.12.1	Curvas de ruptura para Z-Nps y Z-Sn ( $Q_v = 3 \text{ ml/min}$ )	74
8.12.2	Curvas de ruptura para Z-Nps y Z-Sn ( $Q_v = 1.9 \text{ mL/min}$ )	77
8.12.3	Aplicación del Método BDST	82
9	Conclusiones	86
10	Recomendaciones	88
11	Bibliografía	90

## Índice de Figuras

Figura 1. Unidad estructural tetraédrica básica de una zeolita-Fuente: (Costafreda Mustelier, 2014)	9
Figura 2. Estructura química de surfactante catiónico HDTMA-Br	11
Figura 3. Adsorción de oxianiones, cationes y compuestos orgánicos por una doble capa de surfactante sobre la superficie de una zeolita; fuente: Cortés-Martínez, 2007	12
Figura 4. Técnicas de síntesis de nanopartículas. Imagen basada en carbono; fuente: Gómez Garzón, 2018	14
Figura 5. Etapas del proceso de adsorción en materiales porosos Cortés-Martínez, 2007	17
Figura 6. Esquema de una columna empacada que muestra el perfil de concentración, transferencia de masa (ZTM), zona de saturación y la curva de ruptura	22
Figura 7. Muestra de zeolita natural de Zimapán Hidalgo, Estado de México	30
Figura 8. Micrografía de SEM de zeolita natural a diferentes aumentos; 150x (a), 500x (b) y 5,000x (c) y 10,000x (d)	37
Figura 9. Micrografía de zeolita natural realizada con microscopía electrónica de barrido (SEM) a 1000x. Sistema cristalino monocíclico	38
Figura 10. Sistema cristalino de la zeolita natural. a) Cristales monocíclicos a 2,500x, b) Cristales monocíclicos a 5,000x.	39
Figura 11. Mapeo elemental por EDS del sistema cristalino de la zeolita natural, composición (O, Al, Ca, Si)	39
Figura 12. Espectro EDS de la zeolita modificada con Nps de hierro. Se aprecia la composición química y la presencia de hierro en una proporción mayor a la natural, también se observa una imagen de SEM que indican la forma y tamaño de una partícula de $Fe^+$	43
Figura 13. Nanopartículas férricas (color rojo) sobre la superficie de la zeolita. a) campo de observación de $5\mu m$ , b) campo de observación $2\mu m$ de 10,000x	43
Figura 14. Morfología y textura superficial de Z-Nps a $10\mu m$	45
Figura 15. Mapeo por EDS de Z-Nps. Formación de nanopartículas de hierro en donde se muestra la relación entre Ti (b) y Fe(c)	46
Figura 16. Espectro EDS de Z-Nps después de la experimentación por columna con agua contaminada	47
Figura 17. presencia de $Cl^-$ y el aumento de C y cationes como el $Na^+$ , $K^+$	47
Figura 18. impregnación teórica del HDTMA-Br y las Nps sobre la superficie de la clinoptilolita. NOTA: los puntos amarillos ejemplifican la adherencia de las Nps a la superficie de la zeolita; Fuente:	49
Figura 19. Mapeo de microelementos de Z-Sn antes del contacto con el agua contaminada con Arsénico	49
Figura 20. Mapeo de microelementos de Z-Sn después del contacto con el agua contaminada con Arsénico	50
Figura 21. La Figura 14 espectros FTIR de Z-Nps(a) antes (línea negra) y después (línea roja) de la remoción de arsénico, b) FTIR de Z-Sn(a) antes (línea negra) y después (línea roja) de la remoción de arsénico	54

Figura 22. Cinética de remoción para Z-Na, línea roja, Z-Nps línea azul y Z-Sn línea negra durante un periodo de 36 h .....	59
Figura 23. Capacidad de intercambio iónico de $As^-$ ( $q_t$ ) en función del tiempo para los tres tratamientos Z-Nps, Z-Na y Z-Sn. ....	60
Figura 24. Modelos cinéticos teóricos de adsorción de $As^-$ . Que representa la capacidad de adsorción ( $q_e$ ) en función del tiempo ( $t(h)$ ).....	62
Figura 25. Diagrama fracción de especies del $As(V)$ en función del pH .....	65
Figura 26. predominio de especies del $As(V)$ y $As(III)$ en función del pH en solución acuosa. Fuente:(Vázquez-Guerrero et al., 2021a).....	65
Figura 27. Remoción iónica a diferentes valores de pH .....	66
Figura 28. Isotermas de adsorción iónica para $As^-$ . Bajo las siguientes condiciones: condiciones experimentales: Temperatura 25 C°, pH 5, tiempo de contacto 12 h en agitación constante.....	69
Figura 29. Clasificación de isotermas de acuerdo a Giles et al. 1974 .....	70
Figura 30. Modelos teóricos de isotermas para la adsorción de $As^-$ . Que representa la cantidad de soluto adsorbido por unidad de peso del adsorbente ( $q_e$ ) en función de la concentración del soluto ( $C_e$ ). ....	72
Figura 31. Curvas de ruptura para la remoción de arsénico mediante Z-Nps (a) y Z-Sn (b) en sistemas continuos a una tasa de flujo volumétrico ( $Q_v$ ) de 3 mL/min. Línea punteada negra: $t_{10\%}$ , establecido así por la NOM-127.....	75
Figura 32. Curvas de ruptura para la remoción de arsénico mediante Z-Nps (a) y Z-Sn (b) en sistemas continuos a una tasa de flujo volumétrico ( $Q_v$ ) de 1.9 mL/min. Línea punteada negra: $t_{10\%}$ , establecido así por la NOM-127 .....	78
Figura 33. Regresión lineal al método BDST de Z-Nps(a) y Z-Sn (b) a un caudal de 1.9ml/min.....	82
Figura 34. Regresión lineal al método BDST de Z-Sn a un caudal de 3 ml/min .....	83

## Índice de Tablas

Tabla 1. Composición química de la zeolita natural. A) Datos proporcionados por Zeolitec (empresa proveedora del material), b) Datos obtenidos en este trabajo .....	40
Tabla 2. Propiedades físicas y químicas de la zeolita natural. Datos proporcionados por la empresa proveedora (Zeolitec).....	41
Tabla 3. Composición química de Z-Nps obtenida mediante estudios de fluorescencia de rayos X	52
Tabla 4. Parámetros físicos del agua natural utilizada para la experimentación por columna. Pardo Higareda, 2024 .....	57
Tabla 5. Iones disueltos presentes en el agua natural. Muestreo de enero, muestreo en mayo. <LD: Por debajo del límite de detección. ---sin datos de muestreo. Pardo Higareda, 2024.....	57
Tabla 6. Elementos traza presentes en el agua utilizada para la experimentación por columna. Pardo Higareda, 2024.....	58
Tabla 7. Parámetros de los modelos cinéticos teóricos. En donde se muestran los parámetros como la velocidad de adsorción ( $K_L$ , $K_2$ y $\alpha$ ), la capacidad de adsorción ( $q_e$ y $\beta$ ) y el valor de coeficiente de correlación ( $R$ ). .....	62
Tabla 8. Revisión bibliográfica y comparación con el presente trabajo. En donde se tomaron en cuenta parámetros como el tiempo de equilibrio ( $T_{eq}$ ), tipo de modelo teórico y la velocidad de la adsorción .....	64
Tabla 9. Parámetros de isothermas, calculadas a partir de los modelos teóricos para isothermas.....	73
Tabla 10. Capacidad de adsorción ( $q_b$ ) de iones As- en Z-Sn a diferentes alturas del lecho para un $Q_v=3\text{ mL/min}$ .....	77
Tabla 11. Capacidad de adsorción ( $q_b$ ) de iones As- en Z-Nps a diferentes alturas del lecho para un $Q_v=1.9\text{ mL/min}$ .....	80
Tabla 12. Capacidad de adsorción ( $q_b$ ) de iones As- en Z-Sn a diferentes alturas del lecho para un $Q_v=1.9\text{ mL/min}$ .....	80
Tabla 13. Parámetros del método BDST para la adsorción de As para Z-Nps y Z-Sn bajo un flujo de $Q_v=1.9$ y $3\text{ mL/min}$ .....	84

## Resumen

La calidad del agua se ve afectada por la contaminación, en donde aparecen elementos “no deseables” o tóxicos como el Arsénico, este se consolida como una problemática a nivel mundial, ya que la población podría estar consumiendo agua con niveles peligrosos de As, lo que repercute directamente en la salud humana, la seguridad ambiental y ecosistémica. En este trabajo se evaluó la capacidad de remoción de Arsénico (As) del agua utilizando un material zeolítico modificado con tres diferentes tratamientos de impregnación (cloruro de sodio (Z-Na), nanopartículas de hierro (Z-Nps) y surfactante con nanopartículas (Z-Sn) mediante experimentación tipo lote y columna. Para la impregnación de los diferentes materiales se utilizó NaCl, nanopartículas sintetizadas con  $\text{FeSO}_4$  por microondas y un surfactante catiónico (HDMTA-Br). Se determinaron los parámetros de equilibrio de remoción para los tres tratamientos con cinética de remoción iónica a diferentes tiempos, a diferentes valores de pH e isothermas a distintas concentraciones mediante experimentación tipo lote en soluciones de arsenato de sodio. También se determinó la capacidad de remoción de As mediante un sistema de flujo continuo, con agua subterránea contaminada a una concentración de 100  $\mu\text{g/L}$ . De acuerdo a las técnicas de espectroscopía de energía dispersada (EDS) y espectroscopía infrarroja (FTIR) se comprobó que la Z-Sn tiene la capacidad de remover  $\text{B}^-$ ,  $\text{Cl}^-$  y  $\text{As}^-$ . De acuerdo a los resultados de cinética se encontró que el tiempo de equilibrio ( $T_{\text{eq}}$ ) de remoción de As en el material zeolítico fue a partir de las 12 h para los tres materiales y Z-Sn presentó un mayor porcentaje de remoción (98.80%). Así mismo, la remoción más eficiente ocurrió en un intervalo de pH de 4 a 5 y a un pH de 8 para Z-Sn, Z-Na y Z-Nps, respectivamente. Los resultados por columna demostraron que el material más eficiente para la remoción de As en agua contaminada fue Z-Sn a un  $Q_v = 1.9 \text{ ml/min}$  con un tiempo de ruptura de 8.8, 27 y 44 min para las alturas de lecho de 5, 10 y 15 cm, respectivamente, esto debido a que se cambian las propiedades superficiales de la zeolita, convirtiéndola en un material eficiente para la remoción de As. Finalmente, es importante mencionar que este material puede ser utilizado en un filtro a nivel prototipo.

**Palabras clave:** Arsénico, adsorción, zeolita, nanopartículas, surfactante.

## Abstract

The quality of water is affected by pollution, where “undesirable” or toxic elements such as Arsenic appear. This element has become a global issue, as populations may be consuming water with dangerous levels of As, directly impacting human health, as well as environmental and ecosystem safety. In this study, the arsenic (As) removal capacity from water was evaluated using a zeolitic material modified with three different impregnation treatments: sodium chloride (Z-Na), iron nanoparticles (Z-Nps), and a surfactant with nanoparticles (Z-Sn), through batch and column experiments. For the impregnation of the different materials, NaCl, microwave-synthesized FeSO<sub>4</sub> nanoparticles, and a cationic surfactant (HDMTA-Br) were used. The equilibrium parameters for arsenic removal were determined for the three treatments through ion removal kinetics at different contact times, varying pH values, and isotherms at different concentrations, using batch experiments with sodium arsenate solutions. Additionally, the arsenic removal capacity was determined using a continuous flow system with contaminated groundwater at a concentration of 100 µg/L. According to energy-dispersive spectroscopy (EDS) and Fourier-transform infrared spectroscopy (FTIR) analyses, Z-Sn demonstrated the ability to remove B<sup>-</sup>, Cl<sup>-</sup>, and As<sup>-</sup>. Kinetic results showed that the equilibrium time (T<sub>eq</sub>) for As removal using the zeolitic material was reached after 12 hours for all three materials, with Z-Sn showing the highest removal efficiency (98.80%). Likewise, the most efficient removal occurred within a pH range of 4 to 5 and at pH 8 for Z-Sn, Z-Na, and Z-Nps, respectively. Column experiments revealed that the most efficient material for As removal from contaminated water was Z-Sn, at a flow rate (Q<sub>v</sub>) of 1.9 mL/min, with breakthrough times of 8.8, 27, and 44 minutes for bed heights of 5, 10, and 15 cm, respectively. This enhanced performance is attributed to the modification of the zeolite's surface properties, making it an efficient material for As removal. Finally, it is important to note that this material can be used in a prototype-level filtration system.

**Keywords:** Arsenic, adsorption, zeolite, nanoparticles, surfactant.



*A mi familia que siempre me ha apoyado en cada paso de mi vida y a mis queridos padres*

*Piedad Huitron Caballero*

*Pedro Alvarado Guerra*

*¡Los amo!*

## **Agradecimientos**

Quiero agradecer al Instituto de Investigaciones en Ciencias de la Tierra “Dr. Víctor Hugo Garduño Monroy” (INICIT); a la Universidad Michoacana de San Nicolás de Hidalgo (UMSNH) por permitirme culminar un grado más de mi vida académica dentro de sus aulas y a la Secretaría de Ciencia, Humanidades, Tecnología e Innovación (SECIHTI). También quiero agradecer enormemente a mi asesor el Dr. Raúl Cortés Martínez por su dirección, paciencia y enseñanza académica, así como su apoyo emocional; a mi coasesora la Dra. Adriana Vázquez por su dirección y apoyo; a la Dra. Ruth Alfaro que también estuvo presente en cada momento para brindarme su apoyo; a todos mis profesores, que sin duda han dejado un conocimiento o experiencia nueva en mi persona; a mis amigos y compañeros de maestría por todos esos momentos dulces y amargos que compartimos y a cada una de esas personas que me acompañaron en este camino. Gracias infinitas.

# 1 Introducción

El agua, por sus propiedades únicas es la fuente de vida de todo organismo que habita en el planeta. La disponibilidad de esta es aproximadamente de 1,386 millones  $\text{km}^3$  (anual). Sin embargo, el agua salada representa el 97.5%, mientras que el agua dulce solo el 2.5% (35 millones de  $\text{km}^3$ ) y casi el 70% de esta cantidad se encuentra en forma de glaciares, nieves o hielo. El agua que está disponible para ser consumida por humanos es solo un pequeño porcentaje y se halla en ríos, lagos y depósitos subterráneos (CONAGUA, 2011). La disponibilidad de este recurso es de suma importancia para la vida y el desenvolvimiento económico de cualquier región del mundo, en donde la calidad de agua tiene consecuencias directas en la salud humana (Fernández, 2012) y se ve afectada por su contaminación, en donde aparecen componentes "indeseables" o tóxicos. La fluctuación en la concentración de los componentes es resultado del "ciclo del agua" donde confluyen distintos comportamientos ambientales y actividades humanas, provenientes principalmente de la industria, tecnología, minería, metalurgia y la agricultura en donde hay un uso indiscriminado de pesticidas y fertilizantes químicos. Un contaminante se define como una forma de materia que excede sus concentraciones en la naturaleza y causa daños adversos. De acuerdo a su naturaleza se clasifican en tres formas: contaminación de tipo físico, biológico y químico. Esta última puede ser de origen natural o humano, y toma en cuenta a sustancias químicas definidas de origen orgánico o inorgánico en donde su concentración se acumula de manera excesiva a nivel basal (Albert, 1999). Los efectos de este tipo de contaminación producen múltiples afectos adversos como: acción cancerígena y tóxica, efecto sobre la elaboración de alimentos, restricción de la utilización del agua para actividades recreativas y disminución de las oportunidades de su uso en la industria y la agricultura. (Damia-Barcelo L & Lopez-De alda M.J. 2011). Dentro de este tipo de contaminación se encuentran los "Elementos traza" o también conocidos como metales pesados. Estos, se incorporan a los ríos, vegetales y animales, alterando así, la cadena trófica (Covarrubias & Peña-Cabriales, 2017; Londoño-Franco et al., 2016).

Estos son componentes químicos con densidad alta (mayor a  $4\text{g/cm}^3$ ), son tóxicos en concentraciones bajas, persistentes (que no pueden degradarse biológica o químicamente),

bioacumulables y son de gran importancia ya que producen severas afectaciones a los organismos (Calva B. & Torres A., 2004; Londoño-Franco et al., 2016).

La contaminación del agua por elementos traza puede ocurrir a través del vertido directo y/o por filtración hacia el subsuelo, lo que contamina a los acuíferos subterráneos (Calva B. & Torres A., 2004). Entre otros elementos, el aluminio (Al), el arsénico (As), el bromo (Br), el cadmio (Cd), el cobre (Cu), el mercurio (Hg), el manganeso (Mn), el plomo (Pb) y el hierro son ejemplos de estos. Para este trabajo nos centraremos específicamente en el Arsénico.

El Arsénico es un metaloide que tiene una densidad alta (5.7 g/cm<sup>3</sup>), por lo cual se le consideraba un metal pesado (Caviedes Rubio et al., 2015) y es un elemento químico cancerígeno y tóxico, ocupa el 20° lugar en abundancia en el planeta. De acuerdo a la NOM-127-2021 para agua de uso potable los niveles permitidos son de hasta 0.01 mg/L. Desafortunadamente, en muchas ocasiones es liberado al medio por procesos naturales y también por acciones antropogénica, incrementando su biodisponibilidad y su toxicidad en los ecosistemas (Vázquez. R, 2004).

Dado a que los elementos traza no son degradables, a lo largo del tiempo se ha encontrado una gran variedad de técnicas y materiales para remover el arsénico y otros contaminantes, tales como: el método de precipitación química, electrocoagulación, ósmosis inversa, adsorción, filtración por membrana, intercambio iónico. Este último es un proceso de intercambio físico que consiste en transferir iones presentes en una solución acuosa a un sustrato sólido, liberando iones de un tipo diferente. Durante los últimos años, la evaluación de diversos materiales adsorbentes de bajo costo, que sean locales y que mejoren en la eficiencia en la remoción tales como la zeolita (Caviedes Rubio et al., 2015; Cortés-Martínez, 2007) han despertado un creciente interés. Con la finalidad de atender a esta problemática, en este trabajo se evaluó la capacidad de remoción y los mecanismos de sorción para el Arsénico en un material zeolítico para proponer una posible alternativa de remoción de As<sup>+</sup>.

## 2 Marco teórico

### 2.1 Contaminación del agua

La contaminación del agua se refiere a la modificación de su composición natural debido a la existencia de elementos biológicos, químicos o físicos que deterioran su calidad y la vuelven no apta para el consumo humano, la vida acuática o el uso agrícola e industrial. Según la Organización Mundial de la Salud, el agua contaminada es aquella que ha sufrido cambios en su composición hasta quedar inservible, constituyendo un riesgo para la salud pública y el entorno natural (OMS, 2023)

La propagación de enfermedades como la fiebre tifoidea, el cólera, la poliomielitis y la disentería son sus efectos más significativos. También en la pérdida de biodiversidad acuática, contaminación de cuerpos hídricos superficiales y acuíferos. Además, del incremento de costos en la potabilización y saneamiento (OMS, 2023)

Existen diferentes tipos de contaminación del agua: contaminación química, biológica, física y radioactiva.

Contaminación química: Ocurre cuando sustancias químicas nocivas se introducen en cuerpos acuáticos, alterando su composición natural y deteriorando su calidad para la vida acuática, el consumo humano y otros propósitos. Se caracteriza por la presencia de compuestos sintéticos o elementos inorgánicos que pueden ser tóxicos, corrosivos, persistentes o bioacumulables. Y generalmente por la acumulación de detergentes, además, algunos metales o metaloides son los elementos químicos más preocupantes; el arsénico (As), el cadmio (Cd), el níquel (Ni), el mercurio (Hg), el plomo (Pb) y el cromo (Cr) son contaminantes que pueden ser peligrosos, al igual que otros elementos como el fluoruro (DOF, 2021)

Contaminación física: se refiere a la presencia de materiales sólidos o condiciones físicas alteradas que afectan la calidad del agua sin modificar directamente su composición química o biológica. Este tipo de contaminación puede comprometer la disponibilidad, apariencia y funcionalidad del recurso hídrico, y suele estar vinculada a procesos de erosión, sedimentación, actividad humana y fenómenos naturales (DOF, 2021)

Contaminación biológica: “La contaminación biológica del agua es una de las principales causas de enfermedades gastrointestinales en México, especialmente en zonas rurales con acceso limitado a saneamiento” (CONAGUA, 2025). Se presenta cuando microorganismos patógenos como bacterias, virus, protozoos y helmintos ingresan a sistemas acuáticos, alterando su calidad y representando un riesgo directo para la salud humana y los ecosistemas acuáticos. Esta forma de contaminación suele estar asociada al vertido de aguas residuales sin procesar, excretas humanas y animales, lixiviados de vertederos, y escorrentía agrícola (DOF, 2021).

## **2.2 Usos del Arsénico a lo largo de la historia**

A lo largo del tiempo, se le han otorgado múltiples usos y esto ha tenido un impacto histórico, social y científico, debido a los peligros que conlleva para la salud de las personas y el entorno natural.

De acuerdo a (Loredo-Portales et al., 2024) a lo largo de la historia, se ha utilizado terapéuticamente desde hace más de 2,400 años y se popularizó en el siglo XIX con productos como la *Solución de Fowler* y el *Salvarsán* contra la sífilis. También tuvo un uso en el arte en compuestos como el oropimente y el rejalgá se usaron en pigmentos amarillos, dorados y verdes (como el "verde de París"); posteriormente se prohibieron por su toxicidad. En la Edad Media y Renacimiento se utilizó como “veneno silencioso” por su falta de sabor y olor; también se usó como arma química en guerras. En la actualidad el arsénico sigue presente como contaminante en el agua, suelo y alimentos, principalmente por causas naturales y actividades industriales, por lo que ha pasado de ser un peligro agudo a uno crónico, generando patologías como arsenicismo cutáneo.

## **2.3 Descripción química y toxicidad del arsénico**

El arsénico (As) es un metaloide que se ubica en el grupo 15 y en el periodo 4 de la tabla periódica, lo cual le otorga propiedades intermedias entre los metales y los no metales. Es un

metal sólido y quebradizo con una resistividad eléctrica de  $33 \mu\Omega\cdot\text{cm}$ ; por eso, se combina con otros metales, pero también con el oxígeno, hidrógeno y carbono. Se encuentra naturalmente en minerales como la arsenopirita, y también puede liberarse por actividades antropogénicas como la minería o el uso de pesticidas (Litter, 2018; Ortega-Guerrero, 2009). Posee características químicas que le permiten formar compuestos tóxicos solubles en agua, los cuales pueden infiltrarse en fuentes de agua potable como el ácido arsénico, que normalmente está presente en el agua como arsenito o arseniato y es un componente de los compuestos pentavalentes no orgánicos (arseniato de plomo, pentaóxido de arsénico). También puede formar compuestos trivalentes inorgánicos (trióxido arsenioso, arsenito de sodio) y orgánicos (arsfenamina) (Zambrano et al., 2011)

El arsénico presenta una alta toxicidad y está estrechamente vinculado a diversas enfermedades, principalmente cuando su ingesta es crónica a través del agua contaminada. En particular, se relaciona con la aparición de lesiones dérmicas, hiperqueratosis y varios tipos de cáncer (por ejemplo, de pulmón y vejiga) a causa de su capacidad carcinogénica, teratogénica y mutagénica. Además, la diabetes, la hipertensión arterial, los trastornos reproductivos y las enfermedades vasculares en las extremidades inferiores pueden ser causadas por una exposición prolongada. El centro internacional de investigaciones sobre el cáncer clasifica al arsénico en el grupo I, indicando que tiene probadas capacidades carcinogénicas para humanos. La toxicidad del arsénico varía según su forma química: el arsénico inorgánico (As (III) y As(V)) es mucho más dañino que las formas orgánicas, siendo el arsenito (As (III)) la forma más tóxica, hasta 10 veces más que el arseniato (As (V)) (OMS, 2022; Lam-Vivanco et al., 2020; Litter, 2018)

Por eso, la OMS (Organización Mundial de la Salud) sugiere que el arsénico en agua para consumo humano no sobrepase los  $10 \mu\text{g/L}$ , debido a su alta toxicidad y capacidad carcinogénica; mientras que la normatividad mexicana (NOM-127-SSA1-2021) también adopta estos valores máximos permisibles (OMS, 2022; Litter, 2018)

## 2.4 Zeolita

El término zeolita, que significa "piedra efervescente" o "piedra que hierve", tiene su origen en el griego: zeo, que se traduce como "que hierve", y lithos, que se traduce como "piedra" (Curi et al., 2006). Las zeolitas son aluminosilicatos cristalinos hidratados de elementos metálicos alcalinos y alcalinotérreos; como el sodio, potasio, magnesio, calcio, estroncio y bario que funcionan como cationes monovalentes. Estructuralmente están compuestos por una red de tetraedros, formados por  $\text{AlO}_4$  y  $\text{SiO}_4$  (Mustelier C, 2011)

La fórmula generalizada de una zeolita es:

$$M_{x/n} [Al_x Si_y O_2(x+y)] \cdot p H_2O$$

Donde:

M = Cationes intercambiables ( $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Li}^+$  y/o  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Ba}^{2+}$ ,  $\text{Sr}^{2+}$ )

x= número de átomos de aluminio

n=La carga del catión

y= No de átomos de silicio

p= número de moléculas de agua x/y= 1 a 6. p/x= 1 a 4. (Mustelier C, 2011)

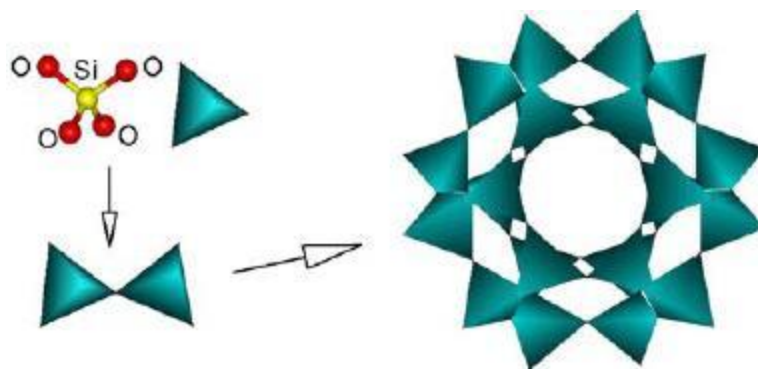


Figura 1. Unidad estructural tetraédrica básica de una zeolita-Fuente: (Costafreda Mustelier, 2014)

### 2.4.1 *Ambientes de formación*

La mayoría de las ocurrencias zeolíticas pueden formarse en ambientes geológicos salinos, lagos alcalinos, suelos alcalinos, sistemas diagenético, sistemas hidrotermales y sedimentos marinos. (Curi et al., 2006). La formación de las zeolitas se produce a partir de procesos de alteración hidrotermal en contextos geológicos, donde las fuentes de aluminosilicatos, agua y altas temperaturas permiten la cristalización de estas estructuras. Son minerales que se desarrollan por metamorfismo de rocas volcánicas o sedimentarias ricas en silicatos, en condiciones de presencia de agua y temperaturas que varían típicamente entre 60 y 400 °C. Durante su formación, los tetraedros de aluminio y silicio se enlazan formando estructuras tridimensionales con espacios vacíos y canales, los cuales son ocupados por cationes metálicos y agua (Flanigen, 1974)

### 2.4.2 *Características y propiedades de las zeolitas*

Las zeolitas más conocidas y mayormente empleadas son: mordenita, phillipsita, erionita y chabazita (Curi et al., 2006).

- I. Porosidad: dentro del armazón de tetraedros unidos contiene cavidades abiertas que toman la forma de poros o canales, que suelen estar ocupados por cationes intercambiables y moléculas de agua. Además de un área superficial grande.
- II. Carga negativa natural: Se da por la sustitución de  $\text{Si}^{4+}$  por  $\text{Al}^{3+}$ , lo que permite atraer cationes positivos. Los tetraedros  $[\text{AlO}_4]^{5-}$  generan cargas negativas en la estructura; estas se neutralizan mediante cationes de composición intercambiable. Estos cationes, además de las moléculas de agua, están presentes en el espacio intracristalino de estos aluminosilicatos (Costafreda Mustelier, 2014).
- III. Selectividad de intercambio iónico: La clinoptilolita se considera como una zeolita con una alta relación Si/Al y naturalmente intercambia cationes de manera selectiva como  $\text{Cs}^+$ ,  $\text{Rb}^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{NH}_4^+$ ,  $\text{Na}^+$ ,  $\text{Ba}^{2+}$  y  $\text{Sr}^{2+}$  gracias al calor de hidratación (Ha) (Díaz, 2006).
- IV. Intercambiador iónico (CIC): Se genera cuando los cationes compensación (Mg, Sr, Ca, K, Na, etc.) presentes en la estructura de la clinoptilolita pueden ser desplazados o sustituidos de acuerdo a su radio iónico y concentración de carga, es por ello que



puede capturan metales pesados, contaminantes orgánicos, gases y moléculas polares. La CIC está vinculada con la cantidad de Al existente en la red zeolítica como iones (AlO<sub>4</sub>)<sup>-</sup> y se determina directamente por su composición química (Costafreda Mustelier, 2014)

## 2.5 Sustancia de impregnación (HDTMA-Br)

Los surfactantes son compuestos orgánicos que disminuyen la tensión superficial del agua al crear conglomerados entre la fase acuosa y las demás fases del sistema (líquidos oleosos, aire y partículas), se producen propiedades como la emulsificación, la suspensión de partículas y la generación de espuma (González Ramírez, 2003). El hexadeciltrimetilamonio (HDTMA) es un surfactante y su estructura química (figura 2) consiste en un ion de amonio tetrasustituido con nitrógeno pentavalente y una extensa cadena alquílica (C16) que le otorga un elevado grado de hidrofobicidad (Cortés-Martínez, 2007). Esta estructura es distintiva porque muestra, en una única molécula, un grupo hidrofóbico y otro hidrofílico, el primero es representada por la cadena alquílica con 16 carbonos y el amonio tetrasustituido conforma el grupo hidrófilo.

El HDTMA-Br es uno de los surfactantes más comúnmente usados, debido a sus propiedades catiónica y de hidrofobicidad. Por lo que se ha utilizado para alterar la superficie de zeolitas y arcillas, formando una estructura de doble capa, constituida por carbono orgánico y una amina.

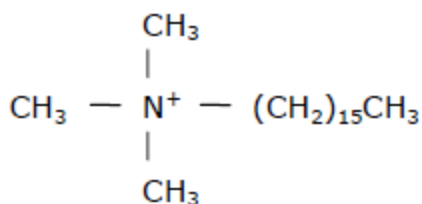


Figura 2. Estructura química de surfactante catiónico HDTMA-Br

En la figura 3 representa el modelo general de absorción de una zeolita que ha sido modificada con HDTMA-Br (Washid Khan, 2018). La sorción entre HDTMA-Br y la zeolita se da mediante un balanceo de cargas, por intercambio iónico entre los cationes del surfactante y los sitios activos de la zeolita o por el reemplazo de los cationes presentes en la superficie de la zeolita por el surfactante catiónico. La sorción de HDTMA-Br es exclusiva de la superficie externa del material, porque este no puede ingresar a las cavidades y poros internos de la zeolita debido a su estructura de cadena larga. Por lo tanto, solo puede proveer una capa externa y los sitios internos pueden seguir disponibles para la remoción de otros contaminantes catiónicos más pequeños (Łach et al., 2022). En la capa superficial del surfactante en la zeolita, la cadena alquílica puede separar compuestos orgánicos no polares como solventes clorados y derivados de benceno en soluciones acuosas, mientras la carga positiva de la amina puede remover aniones como el  $\text{As}^-$  neutralizando la carga externa del surfactante (Díaz Nava, 2006). Por lo tanto, una zeolita cubierta superficialmente por un surfactante como el HDTMA-Br tiene la capacidad de remover contaminantes aniónicos, catiónicos inorgánicos y compuestos orgánicos del agua. (González Ramírez, 2003; Díaz Nava, 2006; Cortés-Martínez, 2007; Washid Khan, 2018).

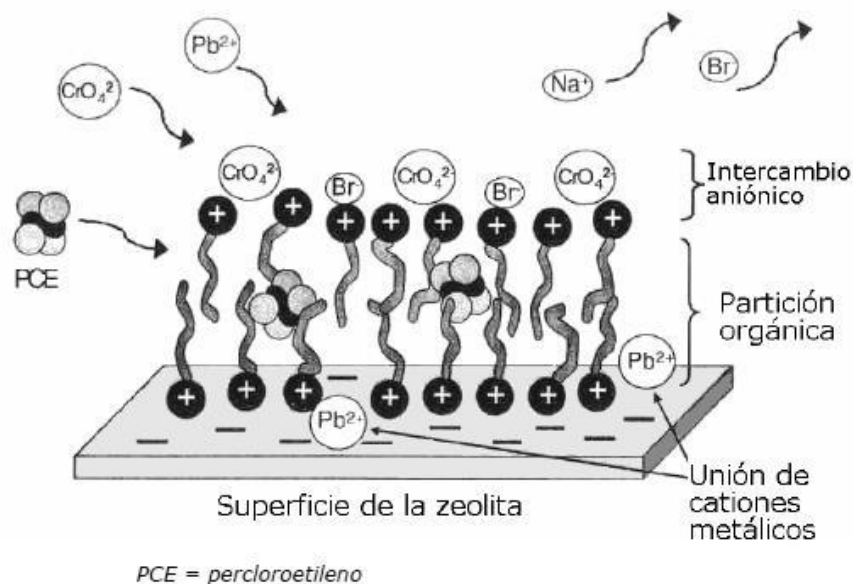


Figura 3. Adsorción de oxi-aniones, cationes y compuestos orgánicos por una doble capa de surfactante sobre la superficie de una zeolita; fuente: Cortés-Martínez, 2007

## 2.6 Sustancia de impregnación nanopartículas de hierro

La nanotecnología es la disciplina dedicada a investigar la materia a nivel nanométrico, así como a aprovechar sus propiedades y fenómenos, lo cual implica diseñar, sintetizar, manipular y aplicar materiales.

Existen dos tipos de nanomateriales en función de su origen: orgánicos e inorgánicos, dicho de otra manera, los de origen natural y los sintetizados artificialmente. En el primero podemos encontrar a las arcillas, sustancias húmicas, en suelos podemos encontrar formaciones de nanopartículas naturales como los óxidos de hierro, ferrihidrita, magnetita, óxidos de manganeso. Nanopartículas naturales como el alofán, imogolita, y halloysita se pueden hallar en suelos volcánicos. El primero es un aluminosilicato esférico y el segundo es otro aluminosilicato, pero en forma de nanotubo (Silva Yumi & Medina S, 2022)

Sin embargo, dentro de la nanociencia el estudio las nanopartículas (Nps) inorgánicas son consideradas las más conocidas y estudiadas. Las Nps son estructuras con tamaños inferiores a 100 nanómetros (es decir  $1 \times 10^{-7}$  metros). Las nanopartículas de metales como Au, Cu, Ag y Fe son particularmente notables. Todas ellas se emplean en diversos campos; por ejemplo, las nanopartículas de Fe se usan para el tratamiento de aguas y aguas residuales a través de reacciones tipo Fenton con el fin de eliminar contaminantes orgánicos (hidrocarburos clorados) (Sombra, Lago, & Yokoyama, 2016), para convertir  $\text{Cr}^{6+}$  en su forma menos tóxica  $\text{Cr}^{3+}$  o perclorato ( $\text{ClO}_4^-$ ) en ion cloruro ( $\text{Cl}^-$ ). Estas pueden ser sintetizadas por dos métodos (figura 4): descendente (top-down) y ascendente (bottom-up); la primera consiste en la división del material macroscópico o sólido hasta llegar a un tamaño de mil millonésimas partes (nanómetros), en donde se puede involucrar métodos mecánicos como: desgaste o molienda, mientras que el segundo consiste en el ensamble de Nps mediante la condensación de átomos o entidades moleculares en una fase gaseosa o en solución. Esta síntesis produce nanopartículas compuestas por átomos que están interconectados a través de enlaces covalentes, metálicos o iónicos, generando una estructura tridimensional que se repite en la mayoría de las ocasiones. Es posible sintetizarlas usando una variedad de materiales, incluidos los metales, y pueden ser soportadas o no. El soporte les brinda estabilidad y les puede conferir propiedades específicas (Gómez Garzón, 2018; Silva Yumi & Medina S,

2022). Sin embargo, con la técnica bottom-up no siempre se consigue un control preciso en la morfología.

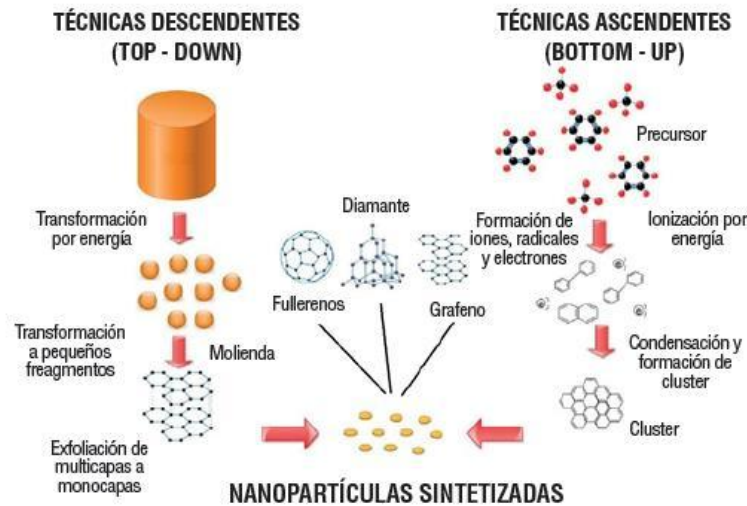


Figura 4. Técnicas de síntesis de nanopartículas. Imagen basada en carbono; fuente: Gómez Garzón, 2018

### 2.6.1 Método de síntesis por microondas y soporte

La irradiación con microondas es una técnica eficiente para sintetizar nanopartículas debido a que es un método rápido, uniforme y efectivo. Este método consiste en la irradiación con microondas. Estas funcionan como campos eléctricos de frecuencia elevada, calentando los materiales con cargas eléctricas como solventes polares y sólidos conductores mediante movimientos moleculares y generación de corrientes eléctricas interna. Este calentamiento uniforme reduce las fluctuaciones térmicas en el medio, generando condiciones ideales para una nucleación y crecimiento más homogéneos de nanopartículas metálicas (Manzo-Valencia et al., 2024)

La preparación de nanopartículas metálicas sobre soportes sólidos como las zeolitas puede lograrse mediante distintos métodos, siendo la impregnación y la adsorción iónica dos de los enfoques más utilizados. La impregnación consiste en saturar los poros del soporte (zeolita) con una solución del precursor metálico (Nps) o una sal ( $\text{Fe}_2\text{O}_4$ ). Este procedimiento puede

realizarse utilizando un volumen igual al de los poros, o empleando un exceso que posteriormente se elimina por evaporación o lavado. Aunque, es una técnica sencilla y de bajo costo, presenta limitaciones como el escaso control sobre la interacción entre el precursor y el soporte. Una vez impregnado, el material es tratado térmicamente en ambientes que son reductores u oxidantes para lograr nanopartículas fijadas al soporte (Zanella, 2012)

Por otro lado, el método de adsorción iónica permite un mayor control sobre la fijación del precursor. En este caso, la adsorción se produce por interacciones electrostáticas entre las especies iónicas y los grupos superficiales cargados del soporte. Los cationes se adsorben cuando el pH de la solución supera el punto isoeléctrico (PIE), generando superficies cargadas negativamente ( $O^-$ ), mientras que los aniones se adsorben a pH menores al PIE, donde la superficie presenta grupos protonados positivos ( $OH_2^+$ ). Esta estrategia aprovecha la capacidad de protonación o desprotonación de óxidos e hidróxidos, dependiendo del pH del medio, y permite una distribución más selectiva de las especies metálicas. Ambos métodos permiten modificar la superficie de los materiales para aplicaciones como catálisis, adsorción selectiva o funcionalización controlada. (Coral & Jenny A Mera, 2017; Zanella, 2012)

## 2.7 Cinética de adsorción

El proceso de adsorción implica la transferencia de moléculas desde la fase líquida hacia los sitios activos dentro de las partículas porosas del adsorbente. La eficiencia y velocidad del proceso dependen de factores estructurales del adsorbente y de condiciones externas como pH, temperatura y concentración. El análisis cinético permite identificar qué etapas controlan la velocidad global de adsorción, lo que es esencial para el diseño y optimización de sistemas de tratamiento, como columnas de lecho fijo. Por otra parte, la interacción entre el disolvente y soluto se da mediante tres mecanismos de remoción: intercambio iónico, fisorción y quimisorción:

**Intercambio iónico:** Involucra fuerzas electrostáticas entre iones de carga opuesta. En donde el ion con mayor carga eléctrica tiene mayor probabilidad de ser adsorbido.

**Fisisorción:** Está basada en fuerzas de dispersión o interacciones débiles como las fuerzas de fuerzas de Van der Waals o fisisorción. No modifica la estructura química del adsorbato y se ve favorecida por temperaturas bajas.

**Quimisorción:** También conocida como sorción química, este tipo de sorción involucra enlaces químicos específicos entre adsorbato y centros activos del adsorbente, lo que provoca una transformación química del adsorbato mediante la formación de complejos químicos entre las especies del soluto y el adsorbente se ve favorecida por temperaturas altas (Cortés-Martínez, 2007; Vázquez-Guerrero et al., 2021; Manzo-Valencia et al., 2024).

Existen cuatro etapas secuenciales en el proceso de adsorción (figura 5)

- I. Transporte en la fase líquida; típicamente rápido, facilitado por agitación o flujo.
- II. Difusión a través de la película o capa límite externa; puede ser lenta y dependiente de la hidrodinámica del sistema.
- III. Difusión intraparticular; incluye dos mecanismos como: difusión de poro: desplazamiento del soluto a través de los vacíos del adsorbente y difusión superficial: migración por la superficie interna del poro.
- IV. Adsorción final en sitios activos; generalmente rápida, gobernada por interacciones moleculares específicas como interacciones iónicas, complejación química o precipitación.(Cortés-Martínez, 2007)

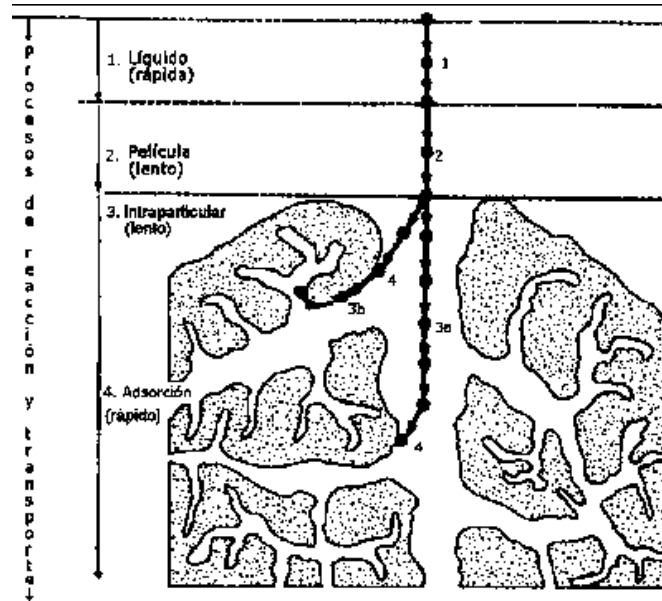


Figura 5. Etapas del proceso de adsorción en materiales porosos  
Cortés-Martínez, 2007

Estas etapas interactúan y definen la resistencia total al proceso. La cinética global puede estar limitada por la distribución de la película (externa) o de poro (interna), dependiendo del tipo de sistema (batch vs. flujo continuo). Es decir que, las etapas de cinética de remoción pueden ser explicadas mediante dos coeficientes;  $K_f$  que se refiere al transporte de masa en la película, y representa la velocidad con la que un soluto se transfiere desde la fase acuosa hacia la superficie exterior del sorbente. Es un parámetro clave en procesos de sorción e intercambio iónico y se considera el mecanismo más lento de sorción; y el coeficiente de difusión intraparticular ( $D_s$ ), asociado a la dinámica de penetración del soluto en la estructura del adsorbente. (Bilici Baskan & Pala, 2011)

### 2.7.1 Modelos matemáticos de cinética

Por medio de modelos empíricos, que hacen uso de criterios como la concentración de la disolución, es posible explicar los parámetros y coeficientes cinéticos. Estos se utilizan para calcular la constante de velocidad de adsorción y el nivel del ion absorbido. Algunos de los modelos más utilizados son: pseudo 1er orden, pseudo 2do orden y Elovich.

**Modelo cinético de Pseudo primer orden:** también conocido como modelo de Lagergren y se basa en la hipótesis de que el mecanismo está controlado por la transferencia de masa externa, es decir, por la difusión del soluto desde la solución hacia la superficie del adsorbente. Este modelo es útil para sistemas donde la adsorción física (fuerzas de Van der Waals) domina, aunque también puede aplicarse a ciertos casos de intercambio iónico. (Cortés-Martínez, 2007; Lagergren, 1898):

Está representada por la siguiente ecuación:

$$q_t = q_e(1 - e^{(-K_L t)})$$

donde,

$q_t$  = concentración del ion adsorbido a un tiempo dado,  $t$  (mg/g).

$q_e$  = concentración del ion adsorbido en el equilibrio (mg/g).

$K_L$  = constante de velocidad de adsorción de Lagergren (h<sup>-1</sup>).

**Modelo cinético de pseudo segundo orden:** Supone que la quimisorción regula o controla a la velocidad del proceso que describe la adsorción, es decir, por la formación de enlaces químicos entre el adsorbato y los sitios activos del adsorbente como intercambio de electrones o formación de enlaces covalentes y supone que la capacidad de sorción se relaciona directamente con la cantidad de espacios activos ocupados en el adsorbente (Ho et al, 2001):

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 q_e^2} + \frac{t}{q_e}$$

donde,

$q_e$  = concentración del ion adsorbido en el equilibrio (mg/g).

$q_t$  = concentración del ion adsorbido a un tiempo dado,  $t$  (mg/g).

$K_2$  = constante de velocidad de adsorción de segundo orden (g/mg.h).

**Modelo cinético de Elovich:** Este modelo agrega una constante de tiempo  $t_0$  que contempla tiempo para humedecer el adsorbente antes de que comience la adsorción uniformemente a



través de la interfase sólido-líquido. Describe la adsorción en sistemas donde la superficie del adsorbente no es homogénea y el mecanismo está dominado por quimisorción. Hoy en día se aplica ampliamente en sistemas acuosos para contaminantes metálicos y orgánicos.

Se representa por la siguiente ecuación:

$$\frac{dq}{dt} = \alpha e^{-\beta q}$$

donde,

$q$  = concentración del ion adsorbido, (mg/g).

$\beta$  = constante de desorción (g/mg).

$\alpha$  = velocidad inicial de sorción (mg/g.h).

$t$  = tiempo (h).

## 2.8 Equilibrio de sorción

El mecanismo de sorción implica la remoción de un soluto de una solución y su concentración en la superficie de un sólido, alcanzando un equilibrio dinámico entre las fases sólida y líquida. Este equilibrio se describe mediante el coeficiente de distribución, que depende de factores como la concentración del soluto, la naturaleza de otros solutos presentes y las condiciones de la disolución (Díaz Nava, 2006, Foo et al.,2010).

Las isothermas de sorción representan la relación que existe entre la concentración de soluto remanente en el equilibrio ( $C_e$ ) a una temperatura determinada y la cantidad de soluto adsorbido por cada unidad de peso del adsorbente ( $q_e$ ), las cuales varían según si la adsorción forma una capa monomolecular o multimolecular en la superficie del sólido. Para establecer una relación entre los valores  $q_e$  y  $C_e$ , los modelos matemáticos empíricos se emplean con el objetivo de describir las condiciones de equilibrio de adsorción. (Meltem & Aysegul, 2011a). Dentro de los modelos más utilizados para explicar a las isothermas se encuentran:

**Modelo de Langmuir:** Se da una interacción entre las moléculas mediante adsorción por monocapa con sitios bien definidos y sin interacción entre moléculas adsorbidas en la superficie en donde  $Q_0$  representa la capacidad máxima de monocapa. (Asmaly et al, 2015).

$$q_e = \frac{Q_0 b C_e}{1 + b C_e}$$

Dónde,

$b$  = es la constante de Langmuir, la cual se refiere a la energía de adsorción (L/mg).

$q_e$  = concentración del ion adsorbido por unidad en peso de adsorbente (mg/g)

$C_e$  = concentración del ion en equilibrio (mg/L)

$Q_0$  = concentración del ion adsorbido por unidad en peso de adsorbente requerido para la capacidad de monocapa en la superficie (mg/g)

**Modelo de Freundlich:** Es un modelo empírico, adecuado para superficies heterogéneas y distribuciones exponenciales de sitios de adsorción o multicapa (Foo et al.,2010).

$$q_e = K_F C_e^{1/n_F}$$

Dónde:

$C_e$  = es la concentración del ion en equilibrio (mg/L)

$q_e$  = concentración del ion adsorbido por unidad en peso de adsorbente (mg/g)

$n_F$  = intensidad de adsorción del adsorbato por el adsorbente.

$K_F$  = constante de Freundlich (mg/g) · (L/mg)<sup>1/n</sup>

$K_F$  y  $1/n_F$ , son coeficientes obtenidos empíricamente y son constantes características del adsorbente y del adsorbato

**Modelo de Langmuir Freundlich:** También es conocido como modelo de Sips y se utiliza principalmente para describir superficies heterogéneas en donde se comporta como una isoterma de Freundlich en bajas concentraciones de soluto y predice una capacidad de sorción en monocapa típica de la isoterma de Langmuir cuando las concentraciones de soluto son elevadas.

$$q_e = \frac{K_{LF} C_e^{n_{LF}}}{1 + (a_{LF} C_e)^{n_{LF}}}$$

Dónde:

$C_e$  = concentración del ion en equilibrio (mg/L)

$q_e$  = cantidad de ion retenido en el adsorbente (mg/g)

$K_{LF}$ ,  $a_{LF}$  y  $n_{LF}$  = son constantes empíricas

## 2.9 Sistema de flujo continuo

Se refiere a la implementación de columnas empacadas con material adsorbente para la remoción de contaminantes del agua; el cual, resulta uno de los métodos más estudiados en procesos de adsorción debido a que su implementación puede escalar a nivel industrial. El funcionamiento y la eficiencia de la columna depende en gran medida de las condiciones de operación que se empleen: velocidad de flujo, profundidad de lecho, concentración del contaminante en el influente, pH de la solución, temperatura, presencia de sólidos suspendidos y se describen mediante el concepto de curva de ruptura, que resulta al graficar la concentración normalizada ( $C/C_0$ ) en función del tiempo o del volumen tratado (Dima et al., 2022; Ríos & Ortega, 2013; Vera-Cabezas et al., 2018). La figura 6 representa las etapas que describen al proceso teórico de adsorción en sistema de flujo continuo.

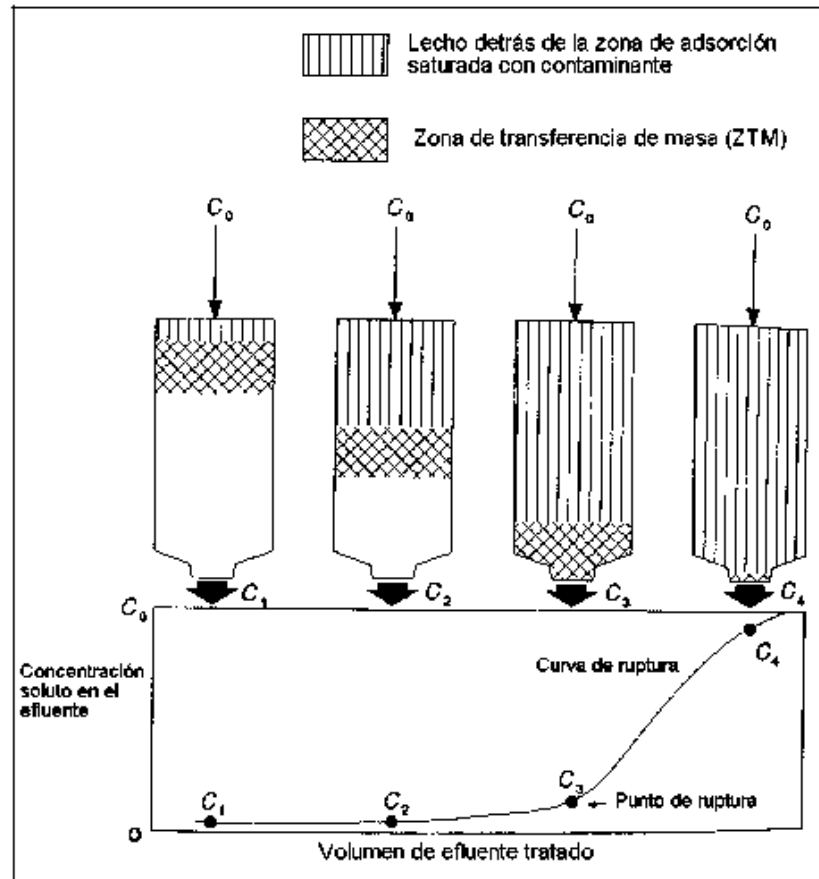


Figura 6. Esquema de una columna empacada que muestra el perfil de concentración, transferencia de masa (ZTM), zona de saturación y la curva de ruptura

Este esquema ejemplifica una columna empacada con un material sorbente en contacto con una solución que contiene un soluto (adsorbible) de concentración inicial  $C_0$ . El proceso de adsorción inicia en la parte superior cuando el soluto hace contacto con el adsorbente, dando paso a una adsorción dinámica, es decir, el contaminante se transporta desde la fase líquida a la superficie del sólido conocida como zona de transferencia (ZTM), que a lo largo del tiempo se desplaza hacia abajo conforme avanza el proceso. La superficie que va dejando atrás la ZTM es la parte superior del lecho que ha estado en contacto prolongado con el influente, y teóricamente esta ha alcanzado su máxima capacidad de adsorción y se le conoce como zona saturada. Este fenómeno es continuo hasta que se presenta el punto de ruptura, se refiere al momento en que la concentración del contaminante en el efluente llega a un nivel crítico ( $C_e$ ), definido por criterios técnicos o regulatorios como la NOM-127-SSA1-2021 (DOF, 2021) e indica que el sistema ya no cumple con los requisitos de remoción. Asimismo,

el tiempo de ruptura o “tiempo de servicio” se refiere al tiempo empleado para alcanzar esta concentración específica. Es a partir de este punto que el lecho comienza un proceso de saturación continuo y cuando la ZTM sale del lecho, este está completamente saturado por lo que la concentración a la salida es la misma de la entrada y pierde la capacidad de adsorción.

Todo este proceso es representado gráficamente por la curva de ruptura que muestra la relación  $C/C_0$  vs. tiempo (o volumen tratado); dicho de otra forma, se describe la concentración del contaminante en el influente y efluente conforme se va dando el desplazamiento de ZTM a lo largo de la columna (Cortés-Martínez, 2007; Dima et al., 2022)

### **2.9.1 Método BDST (*Bed Depth Service Time*)**

El modelo BDST se considera como una herramienta empírica más utilizada para diseñar y evaluar columnas de adsorción en sistemas de flujo continuo, especialmente por su simplicidad y confiabilidad. Además de que se considera como una alternativa confiable a métodos más rigurosos (Cortés-Martínez, 2007). Este método se basa proponer que la cinética de adsorción está controlada por la reacción superficial entre el soluto en la disolución y el adsorbente que no ha sido usado en donde otros factores como la difusión intraparticular y la resistencia de masa externa son insignificantes (Ríos & Ortega, 2013).

La evaluación de la columna mediante el método BDST inicia a partir de graficar diferentes profundidades de lecho a diferentes tiempos de ruptura, los cuales se obtienen por medio de los resultados de las pruebas a escala experimental. Mediante la siguiente fórmula:

$$t = \frac{N_0}{c_0 u} \left[ Z - \frac{u}{k N_0} \ln \left( \frac{c_0}{c_b} - 1 \right) \right]$$

Dónde,

$t$  = tiempo de servicio (min)

$u$  = Velocidad lineal del influente, (cm/min)

$k$  = constante de velocidad de adsorción (L/mg.min)

$N_0$  = capacidad total de la columna (mg/L)

$C_0$  = concentración del influente (mg/L)

$C_b$  = concentración del efluente en la ruptura

$Z$  = profundidad del lecho (cm)

Se obtiene la capacidad dinámica del lecho  $N_0$ , que se puede evaluar a partir de la pendiente (m) ubicada en la gráfica (a) y la constante de velocidad de adsorción ( $k$ ) se puede calcular a partir de la ordenada al origen (b). Estos dos parámetros son fundamentales para entender y diseñar el comportamiento dinámico del sistema, por lo tanto, pueden ayudar al escalamiento a nivel industrial.  $N_0$  es la cantidad máxima de contaminante que puede ser adsorbida por unidad de volumen del lecho antes de la ruptura. Un valor alto indica un adsorbente eficiente. Mientras que,  $k$  refleja la velocidad con la que ocurre la adsorción. Un valor alto de  $k$  indica que el adsorbente captura el contaminante rápidamente (Cortés-Martínez, 2007; Dima et al., 2022; Ríos & Ortega, 2013).

### 3 Antecedentes

La contaminación del suelo, aire y agua siempre han sido un tema de suma prioridad ya que pueden provocar un gran daño a la salud de los ecosistemas y por ende al humano.

La contaminación del agua causada por elementos traza es uno de los desafíos más grandes que enfrentamos hoy en día. Las actividades humanas son las principales causas de esta contaminación y de acuerdo a Reyes et al. (2016) la tasa de contaminación del agua puede ser estimada en 2000 millones de  $m^3$  diarios. Es por ello, que se han realizado varios estudios

para disminuir la concentración de metales pesados en el agua; con materiales más eficientes y económicos. En los que podemos encontrar a los materiales de origen orgánico o biológico (carbón, celulosa, semillas de guayaba, quitosano, variedad de cascara o cortezas etc.) y materiales inertes o inorgánicos (arena, arcillas, resinas, cenizas, zeolitas) sometidos a tratamientos físicos o químicos con la finalidad de incrementar su capacidad de adsorción (Tejada-Tovar et al., 2015). En este sentido, Nizam et al. (2021), ofrece una revisión exhaustiva sobre el uso de zeolitas naturales y modificadas en el tratamiento de aguas residuales. En él se destaca que, si bien las zeolitas naturales poseen propiedades atractivas como alta capacidad de intercambio catiónico (CEC), estabilidad térmica y estructura microporosa, su eficiencia de adsorción puede ser limitada frente a ciertos contaminantes. Por ello, se han desarrollado diversas estrategias de modificación, entre ellas el tratamiento con ácidos, incorporación de nanopartículas y, especialmente, la modificación con surfactantes catiónicos como HDTMA. De esta forma, es que diversas investigaciones se han centrado en mejorar la eficiencia de materiales económicos y abundantes; un ejemplo de esto, es el trabajo de Wen et al. (2021) en donde demuestra que la modificación de zeolitas con surfactantes catiónicos como HDTMA-Br no solo amplía su capacidad de adsorción hacia aniones, sino que también permite abordar de manera integral la remediación de suelos contaminados con múltiples metales de naturaleza química distinta como los cationes. Además, menciona que refuerza el potencial de las zeolitas modificadas como enmiendas sostenibles y efectivas para la estabilización de contaminantes en suelos agrícolas afectados por actividades mineras. Por otra parte, en la investigación De Gennaro et al. (2020) se trabajó con soluciones acuosas en donde realizó la misma modificación a la zeolita, con surfactantes HDTMA-Br y HDTMA-Cl, con el objetivo de transformar la superficie de las zeolitas de negativa a positiva y así favorecer el intercambio aniónico, específicamente As. Los resultados mostraron que las muestras modificadas con HDTMA-Br formaron estructuras micelares más compactas y completas, lo que se tradujo en una mayor capacidad de adsorción de As (V) (hasta 7.86 mg/g en CLI-Br). Olegario et al. (2019) confirma la eficiencia de la zeolita modificada con surfactante para la remoción de As, el cual, encontró que este alcanzó hasta un 50% de su eliminación en 6 horas de contacto y menciona que es una estrategia efectiva para mejorar la afinidad de las zeolitas naturales hacia especies aniónicas. En este mismo sentido, Li et al. (2007) observaron una relación estequiométrica

entre la cantidad de bromuro desorbido (proporcionado por el surfactante) y el Arsénico adsorbido, lo que confirmó un mecanismo de intercambio aniónico para el arsenato. Por otro lado, Wang y Peng (2010) destacan que la eficiencia de adsorción depende de diferentes factores como: el tipo de surfactante, su concentración relativa a la capacidad de intercambio catiónico externa (ECEC) de la zeolita, y las condiciones del medio (pH, fuerza iónica, presencia de co-iones).

En la literatura existen diversas investigaciones acerca del proceso de remoción de contaminantes presentes en el agua mediante zeolitas. Sin embargo, las que predominan en comparación con las de surfactantes catiónicos son: modificaciones con soluciones férricas o la impregnación de nanopartículas formadas a partir de óxidos; como el trabajo de Manzo-Valencia et al, 2024, en el que se encontró que la incorporación de nanopartículas de hierro en la matriz de quitosano (biosorbente) aumentó significativamente la eficiencia de remoción de As(V), alcanzando una capacidad máxima de adsorción de 29.94 mg/g a 25 °C, superior a la obtenida con quitosano sin modificar. Además, también encontró una interacción directa entre el As y los grupos funcionales  $-\text{Fe}-\text{O}$  y  $-\text{OH}$ . En este mismo contexto, en el trabajo de Abdellaoui et al. (2021), también se encuentra este mismo mecanismo de adsorción los cuales revelaron la formación de puentes entre  $\text{Fe}-\text{O}-\text{As}$  y  $\text{Zr}-\text{O}-\text{As}$  y confirmaron una alta afinidad de las nanopartículas por el arseniato. Por otra parte, en el trabajo de Velázquez-Peña et al. (2019) también se trabajó con Zr ( $\text{ZrOCl}_2$ ), Fe ( $\text{FeCl}_3$ ) y variantes bimetalicas ( $\text{FeZr}$ ) en zeolitas. Se observó que la eficiencia de adsorción está directamente influenciada por la estructura cristalina de la zeolita, sus canales internos y los sitios de intercambio catiónico disponibles.

Las investigaciones de los siguientes autores se basan en la remoción de As en agua subterránea contaminada o en agua potable, de tal manera que, Medina-Ramírez et al. (2019) determinó que el material zeolítico impregnado con Fe tenía una alta estabilidad entre pH 3–8 alcanzando una capacidad máxima de adsorción de 0.315 mg/g a 25 °C. La adsorción se mantuvo efectiva en presencia de iones competidores comunes, como  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$  y  $\text{NO}_3^-$ ; sin embargo, fue afectada por la materia orgánica natural (M.O). Además, incluyó pruebas de envejecimiento acelerado y evaluación ambiental mediante métricas de química verde (Eco-



Scale, E-factor y costo), evidenciando que el proceso es económicamente viable, sustentable y escalable.

Bilici Baskan y Pala (2011) trabajaron con clinoptilolita natural modificada químicamente con soluciones de NaCl y FeCl<sub>3</sub> en el cual se confirmó que la modificación no alteró significativamente la morfología de los cristales, pero sí incrementó la superficie específica hasta 79.28 m<sup>2</sup>/g en las muestras tratadas con mayor concentración de hierro y en donde la remoción aumentó de 1.5 µg/g en zeolita sin modificar a 9.2 µg/g en zeolita modificada con FeCl<sub>3</sub> y sugieren un mecanismo químico de intercambio por ligando en sitios específicos (Fe–OH) mediante complejos de esfera interna. Finalmente, Li et al. (2011) demostraron que la modificación de la zeolita se realizó mediante intercambio iónico con Fe (III) y se obtuvo una capacidad máxima de adsorción (50 mg/kg) para As(V) en donde la remoción también se vio afectada negativamente por la presencia M.O, lo cual resalta la influencia de las condiciones geoquímicas en la efectividad del adsorbente, además de la concentración del As.

## 4 Hipótesis

El material zeolítico será eficiente para la remoción de Arsénico en soluciones acuosas bajo los tres tratamientos de impregnación; ya que se considera como un material natural con una alta capacidad de adsorción de contaminantes; sin embargo; la modificación de este material con nanopartículas de hierro y surfactante HDTMA-Br (Nps) mejorará su capacidad de remoción de Arsénico, ya que proporcionará a la zeolita propiedades específicas para la remoción de contaminantes de naturaleza aniónica (As-) y catiónica (Cd<sup>+</sup> y Pb<sup>+</sup>). Por el contrario, es posible que su comportamiento en agua potable sea diferente, debido a la presencia de otros iones que compiten por los sitios de adsorción.

## 5 Justificación

En la actualidad parece inevitable pensar en la contaminación ambiental, y uno de los mayores problemas a nivel mundial es la contaminación del recurso hídrico, en específico por elementos traza, debido a que estos van acumulando sus niveles de concentración provocando gran toxicidad y preocupación sanitaria ya sea de fuentes superficiales o subterráneas, ambas son un grave problema para todo ser vivo.

Generalmente, las fuentes de exposición a metales pesados y metaloides pueden ser por causas naturales como la erosión de suelos ricos en estos elementos y su transporte a los cuerpos de agua o causas antrópicas como la generación eléctrica, los residuos sólidos de procesos industriales, baterías no recicladas, materiales de la industria de la fundición y la aplicación de fertilizantes y plaguicidas en agricultura (Mendoza-Cano et al., 2017).

En la comunidad de San Pedro Jácuaro perteneciente al municipio de Hidalgo Michoacán, México. Se realizaron diversos análisis de calidad agua en distintos manantiales y tanques de abastecimiento de agua potable de esta comunidad. De acuerdo con Pardo Higareda, 2024 estos análisis arrojaron altas concentraciones de Arsénico por encima de los valores permitidos por la norma NOM-127-SSAI-2021, por lo que es de vital importancia brindar una solución para la remoción de este elemento, ya que la población podría presentar graves problemas de salud. Con la finalidad de atender a esta problemática, en este trabajo se evaluará la capacidad de remoción y los mecanismos de sorción para el Arsénico en un material zeolítico de tipo Clinoptilolita, en el cual se emplearán diferentes modificaciones para promover y mejorar su adsorción aniónica y, con esto, proponer una posible alternativa de remoción de Arsénico en las aguas del sitio en cuestión.

## 6 Objetivos

### *Objetivo general*

- Evaluar la capacidad de remoción de Arsénico utilizando zeolitas con diferentes tratamientos de impregnación (cloruro de sodio, nanopartículas de hierro, y HDTMA-Br con nanopartículas) mediante procesos tipo lote y columna.

### *Objetivos particulares*

- Analizar la eficiencia de modificación del material y remoción de Arsénico de las zeolitas modificadas, mediante las diferentes técnicas de caracterización de materiales (XRF, FTIR y MEB)
- Determinar los parámetros de cinética y de equilibrio de remoción de Arsénico utilizando los tres tipos de zeolitas modificadas mediante procesos tipo lote en soluciones acuosas.
- Evaluar el comportamiento de la remoción de Arsénico en agua potable utilizando los tres tipos de zeolitas modificadas mediante columnas de adsorción a escala experimental.

## 7 Metodología

En este estudio se trabajó con un material zeolítico de tipo Clinoptilolita natural, el cual pertenece a un yacimiento ubicado en Zimapán, Hidalgo, (figura 7). De acuerdo al proveedor la zeolita  $(\text{Na, Ca})_2 \text{Al}_6\text{Si}_{15}\text{O}_{36} \cdot 12(\text{H}_2\text{O})$  presenta las siguientes características: Capacidad de Intercambio Catiónico 90.6 meq/100gr, diámetro promedio de poros 8.95nm, Densidad aparente  $0.953 \text{ gr/cm}^3$ , insoluble, dureza 4Moh's, área superficial  $22.4\text{m}^2/\text{gr}$ , fracción de tamaño de 2 a 3mm.



*Figura 7. Muestra de zeolita natural de Zimapán Hidalgo, Estado de México*

La experimentación consistió en evaluar la remoción de Arsénico (As) con el material zeolítico. A este material se le hicieron diferentes modificaciones, a los cuales se les consideró como los diferentes tratamientos a evaluar y se realizaron con la finalidad de aumentar la capacidad de sorción para iones metálicos. El primer tratamiento fue la impregnación de la zeolita mediante una solución de cloruro de sodio (Z-Na); el segundo tratamiento fue la impregnación de zeolita con nanopartículas sintetizadas mediante una solución de sulfato férrico ( $\text{FeSO}_4$ ) siguiendo el método de síntesis por microondas (Z-Nps) y en el último tratamiento se impregnó al material con un surfactante hexadeciltrimetilamonio-Br y nanopartículas (Z-Sn).

## 7.1 Preparación del material

Se pesaron 500 g de zeolita natural y se lavó tres veces con agua desionizada, con la finalidad de remover el exceso de iones e impurezas del material; posteriormente, se colocó en charolas de aluminio y se llevó a secar en un horno a 60°C durante 24 h. Una vez seco, se colocó en un desecador para evitar la humedad en el material, para después ser utilizado en las diferentes impregnaciones y tratamientos del material, los cuales son explicados a continuación.

### *7.1.1 Síntesis de nanopartículas (Nps) y acondicionamiento del material zeolítico*

Para el tratamiento 1 (Z-Na) se pesaron 80g de la zeolita natural, previamente lavada y secada, y se puso en contacto con 300 mL de una solución de NaCl 1M en agitación constante durante 18h a una temperatura de 30°C. Transcurrido el tiempo de contacto, se decantó la solución y se lavó tres veces con agua desionizada para la eliminación de iones de cloruro en el material. Se llevó a secar en un horno a una temperatura de 60°C durante 24h.

Para el tratamiento 2 (Z-Nps), primero se realizó la síntesis de nanopartículas (Nps), para esto, se preparó una solución de 1g  $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  en 100 mL de agua desionizada, se agregó NaOH 1M hasta ajustar a un pH de 10 a 12 y se aforó a 200 mL con agua desionizada. Posteriormente, se colocó en un vaso de precipitado de 800 mL y se introdujo en un horno de microondas convencional (600 w, 2450 MHz) durante 10 minutos. El producto resultante fue un material de aspecto pastoso a seco el cual fue recuperado con la utilización de agua desionizada y puesto en un recipiente, dando como resultado una suspensión con Nps.

Una vez sintetizadas las Nps de hierro se dio paso al acondicionamiento o magnetización de la zeolita previamente impregnada con sodio. Para esto, primero se pesaron 10 g de zeolita con sodio y se puso en contacto en 50 mL de la solución con Nps (1 parte de zeolita y 5 partes de suspensión), se mezcló y se mantuvo en agitación constante durante 24h. Una vez

transcurrido el tiempo de contacto, se decantó y se lavó el exceso de la solución y después se llevó a secar a una temperatura de 60°C durante 2h.

Par el tercer y último tratamiento, se utilizó el surfactante catiónico Bromuro de Hexadeciltrimetilamonio (HDTMA-Br) a una concentración de 2 mmol/L. El surfactante se puso en contacto con 50 g de zeolita previamente lavada hasta cubrir por completo el material rocoso, en agitación constante durante 36 h. Una vez transcurrido este tiempo, se decantó y se lavó la zeolita con agua desionizada. Posteriormente, se llevó a secar a una temperatura de 60°C durante 24h. Una vez seco el material zeolítico se realizó una segunda impregnación con suspensión de nanopartículas de hierro, siguiendo el mismo procedimiento del tratamiento dos. Por lo tanto, en el tratamiento 3 al material zeolítico se le realizaron dos impregnaciones; la primera con un surfactante y la segunda, añadiendo nanopartículas de hierro.

## 7.2 Caracterización del material zeolítico

La caracterización del material consiste en una serie de técnicas que nos permitirá conocer la morfología externa e interna de la zeolita, así como su porosidad, grupos funcionales, área superficial, entre otros parámetros, los cuales son importantes para determinar si el material zeolítico presenta características adecuadas para la remoción de Arsénico en el agua. Las técnicas que se realizaron para este trabajo se describen a continuación.

**Microscopía electrónica de barrido:** La técnica SEM nos permite obtener información superficial, como el tamaño y forma de las partículas del material mediante imágenes tridimensionales con un buen rango de ampliación y profundidad de campo. También, nos permite conocer el tamaño de poros y microporos que funcionan como sitios de unión o intercambio en el material adsorbente (Faraldos & Goberna, 2021; Vázquez-Guerrero et al., 2021b). Se utilizó el equipo HITACHI HT 7700.

**Espectroscopía de infrarrojo (FTIR):** Esta técnica es de una alta sensibilidad analítica y será empleada para determinar los grupos funcionales en el material zeolítico ya que a

través de este método se pueden identificar especies químicas mediante la determinación de la frecuencia (número de ondas) a la que distintos grupos funcionales presentan bandas de absorción en el espectro IR. Esta técnica se realizará antes y después de la técnica de adsorción por intercambio catiónico con la finalidad de identificar que grupos funcionales están involucrados en el proceso de remoción. Se utilizó el equipo Bruker® Modelo Tensor 27.

**Fluorescencia de rayos X (XRF):** Se empleó para proporcionar información acerca de la etapa de los Nps metálicos. Los rayos X atraviesan los nanomateriales y se contrasta el patrón de difracción conseguido con los estándares a fin de obtener información sobre la estructura.

### **7.3 Remoción de As<sup>-</sup> en procesos tipo batch**

Para este método se realizaron experimentos tipo batch (por lotes) con la finalidad de determinar y conocer los iones que han sido intercambiados de una solución acuosa por otros iones que se encuentran fijos sobre la superficie de un sólido (Armijo C., 2002). De tal forma que la zeolita acondicionada se puso en contacto con soluciones de Arsénico y a distintos tiempos, pH, concentraciones y temperatura con la finalidad de establecer los parámetros de equilibrio del proceso. Todos estos experimentos se realizaron con un espectrofotómetro de absorción atómica Analyst 200 PerkinElmer, utilizando el método de generación de hidruros. Este método consiste en medir cuánta energía es absorbida por los átomos, lo cual tiene una relación directamente proporcional con la concentración de los elementos a analizar (As).

#### 7.4 Cinética de remoción iónica

En este experimento se evaluó el tiempo óptimo para la remoción de Arsénico mediante procesos tipo lote. Se evaluaron diferentes tiempos de contacto que fueron de 0.5, 1, 2, 4, 6, 12, 18, 24, 36 h. Para esto se hicieron tres repeticiones por tiempo para cada tipo de tratamiento de impregnación. Se pusieron en contacto 200 mg de muestra de Z-Na, Z-Nps y Z-Sn en frascos de plástico con 10 mL de solución de Arsenato de sodio ( $\text{Na}_2\text{HAsO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ ) a una concentración de  $50\mu\text{g/L}$  en agitación constante y una temperatura de  $25^\circ\text{C}$ . Una vez concluido el tiempo determinado, la solución fue decantada y analizada mediante espectroscopia de absorción atómica.

La adsorción de iones ( $q_t$ ) se expresa como la remoción de contaminante por unidad de masa de material absorbente (mg de adsorbato / g de adsorbente), la cual fue calculada mediante la siguiente expresión:

$$q_t = V(C_0 - C_f)/m$$

Donde,

$C_f$  = Concentración final (mg/L).

$m$  = es la masa del material adsorbente (g).

$V$  = Volumen del soluto en la solución (L).

$C_0$  = Concentración inicial del soluto (mg/L).

#### 7.5 Remoción iónica a diferentes valores de pH

El pH es un parámetro relevante para la remoción de los iones, por lo que fue necesario determinar el pH óptimo para la remoción de Arsénico en nuestros materiales adsorbentes. Por lo tanto, para conocer esta variable se realizaron experimentos tipo lote con tres repeticiones para cada valor de pH por cada tipo de tratamiento de impregnación. Los valores de pH analizados fueron los siguientes: 3, 4, 5, 6, 7, 8 y 9. Primero se determinó el valor de pH de la solución de Arsenato de sodio ( $\text{Na}_2\text{HAsO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ ) a  $50\mu\text{g/L}$  con un potenciómetro, el cual fue de 5.56, para posteriormente pasar a ser modificado al valor de pH necesario. Se



utilizó ácido clorhídrico (HCl) al 0.01 M e hidróxido de sodio (NaOH) al 0.01 M para llegar a los valores de pH previamente mencionados. Posteriormente, se colocaron 200 mg de Z-Na, Z-Nps y Z-Sn en frascos de plástico con 10 mL de solución de Arsenato de Sodio, en los diferentes valores de pH, en agitación constante a una temperatura de 25°C durante 12h (la cual fue determinada en el experimento de cinética de remoción iónica). Se realizaron tres repeticiones por tratamiento. Una vez concluido el tiempo de contacto, se decantó y la solución fue analizada mediante espectroscopia de absorción atómica por generación de hidruros.

## **7.6 Isotermas de adsorción de $\text{As}^-$**

En esta técnica se midió la concentración adecuada para evaluar el equilibrio del proceso de adsorción. Para esto, se prepararon soluciones de Arsenato de Sodio ( $\text{Na}_2\text{HAsO}_4 \cdot 7 \text{H}_2\text{O}$ ) a distintas concentraciones (20 µg/L, 60 µg/L, 140 µg/L, 200 µg/L, 300 µg/L, 400 µg/L, 500 µg/L y 600 mg/L). Se colocaron 10 mL de las diferentes soluciones con 200 mg de zeolita Z-Na, Z-Nps y Z-Sn en frascos de plástico. Para cada tratamiento se hicieron tres repeticiones por cada concentración. Las condiciones experimentales fueron las siguientes: agitación constante durante 12h a un pH de 5 y una temperatura de 25°C. Posteriormente, las soluciones se decantaron y fueron analizadas mediante espectroscopia de absorción atómica.

## **7.7 Método de experimentación de flujo continuo**

Esta técnica consistió en hacer pasar un flujo continuo de agua contaminada con Arsénico (y otros elementos químicos) a una velocidad constante mediante una bomba peristáltica a través de columnas empacadas con materiales de Z-Nps y Z-Sn. Para ello, se utilizaron columnas de acrílico de 15 cm de altura y 1.9 cm de diámetro interno. Las columnas se empacaron cuidadosamente tratando de eliminar espacios para que el material quedará más compacto. Dos diferentes columnas fueron empacadas con los tratamientos de Z-Nps y Z-Sn. Una vez empacadas se alimentaron con el agua contaminada a dos diferentes caudales (1.9 ml/min y 3.5 ml/min) mediante una bomba peristáltica de manera ascendente para evitar

variaciones por la gravedad y mejorar la distribución uniforme del fluido a través de la columna.

A la columna también se le colocaron tres puertos de muestreo a 5, 10 y 15 cm de altura del lecho, con la finalidad de tomar muestras de agua a intervalos de tiempo regulares hasta completar 2 h 45 min de operación, con la finalidad de determinar las concentraciones en la solución en cada puerto de muestreo a diferentes tiempos de operación de la columna. Estas muestras fueron analizadas mediante espectroscopía de absorción atómica.

## **8 Resultados y Discusión**

### **8.1 Caracterización del material y composición química**

El objetivo de este apartado fue conocer a mayor detalle la estructura morfológica superficial, composición estructural y química del material rocoso antes de iniciar los experimentos y posterior a estos, para obtener mayor información que nos ayudó a comprender la presencia de los procesos de remoción. Cumpliendo así con lo descrito en el primer objetivo planteado en este trabajo. Los estudios que se realizaron para conocer las características de la zeolita fueron: microscopía de barrido (SEM), se utilizó para conocer su morfología superficial, visibilidad y tamaño de poros; además, con esta técnica también se pudo realizar un análisis de espectroscopía de energía dispersa (EDS) que marca el porcentaje de la presencia de ciertos elementos sobre la superficie del material; Difracción de rayos X, se utilizó para conocer las fases cristalinas y composición estructural de la zeolita; la fluorescencia de rayos X (XRF), se utilizó para conocer la naturaleza química de las nanopartículas; Microscopía de infrarrojo (FTIR), se utilizó para conocer qué tipo grupos funcionales químicos se encontraron adheridos sobre la superficie del material. Sin embargo, cabe aclarar que la técnica empleada para cada análisis consiste en hacer pasar un haz de luz a través del material; lo cual, hace que los resultados sean puntuales o de un área específica.

### 8.1.1 Caracterización morfológica de la zeolita natural

En la figura 8 se muestra una serie de imágenes tomadas a una partícula de zeolita natural mediante micrografía SEM a diferentes aumentos 150x (2a), 500x (2b) y 5,000x (2c) y 10,000x (2d). Estas imágenes muestran la morfología superficial de la zeolita, en donde se aprecia una superficie amorfa y heterogénea que atiende a una textura rugosa y porosa, lo cual es típico de este material; además, también se pueden notar cavidades o canales que al igual que los poros presentan una gran importancia y funcionalidad en el proceso de adsorción y de difusión intraparticular. La figura 8c y 8d muestran un aumento puntual de 1  $\mu\text{m}$  con un voltaje de aceleración de 15.0 kV la cual deja ver a mayor magnitud una textura laminada y porosa con estructuras irregulares y bordes definidos, los cuales pueden corresponder a cristales de clinoptilolita interconectados. Por otra parte, la figura 8d permite observar poros más pronunciados y fracturas internas, lo que beneficia específicamente al proceso de difusión intraparticular.

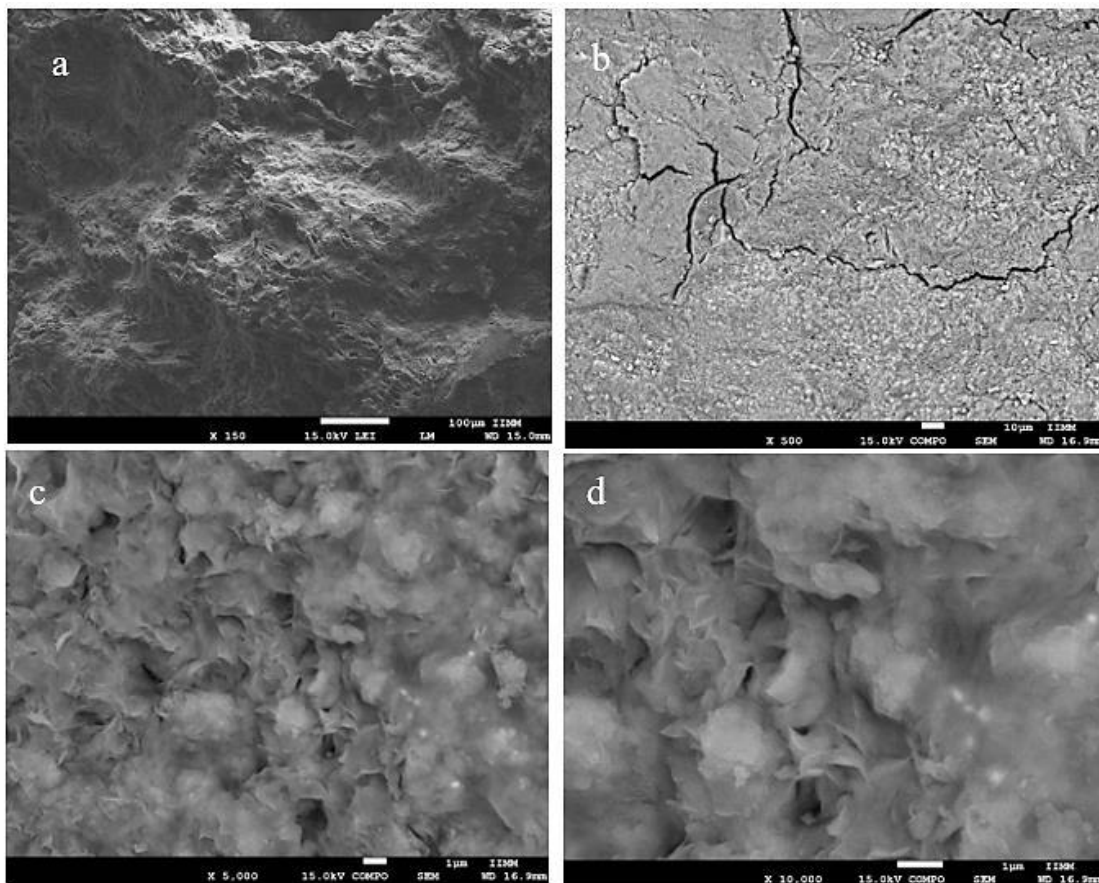


Figura 8. Micrografía de SEM de zeolita natural a diferentes aumentos; 150x (a), 500x (b) y 5,000x (c) y 10,000x (d).

### 8.1.2 Caracterización del sistema cristalino de la zeolita natural

De acuerdo a la literatura, la zeolita se clasifica como un aluminosilicato de estructura cristalina monocíclica; esto quiere decir que presenta una red tridimensional de tetraedros formados por la interconexión de átomos de  $(\text{Si},\text{Al})\text{O}_4$  y gracias a esta red se pueden formar canales definidos por anillos de 10 miembros (Loya R, 2022; Flanigen E, 2019; Cortafreda M, 2014; Adilson C, 2006; Diaz N, 2006; ). En este mismo sentido y en relación con el análisis superficial morfológico, en la figura 9 se puede observar la estructura y disposición del sistema cristalino sobre la superficie de la zeolita. Se muestra una estructura estratificada con múltiples cristales y pliegues dentro de la matriz; con una morfología heterogénea inmersa en poros, fracturas y rugosidades más pronunciadas, lo que puede sugerir diferente accesibilidad a los sitios activos y distribución de las cargas.

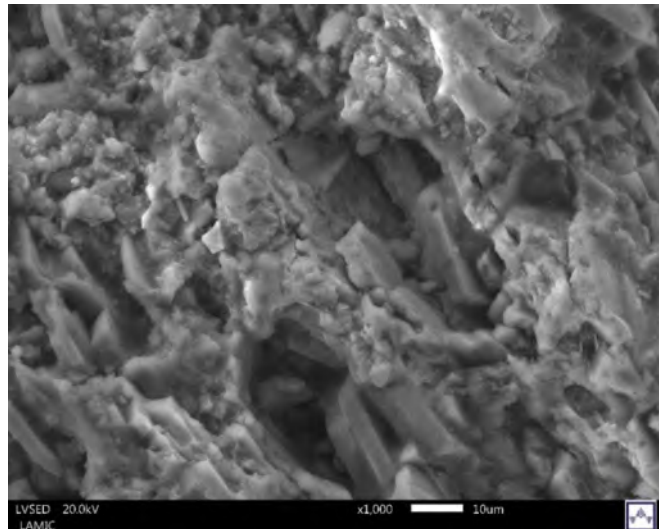


Figura 9. Micrografía de zeolita natural realizada con microscopía electrónica de barrido (SEM) a 1000x. Sistema cristalino monocíclico

Por otra parte, en las imágenes 10a y 10b se hacen más visibles los cristales que conforman la estructura cristalina de la zeolita. La figura 4a se observó a 2,500x aumentos, mientras que la figura 10b se observó a 5,000x aumentos. En ambas figuras se pueden apreciar cristales monocíclicos e interconectados que obedecen a una geometría de estructuras elongadas en capas superpuestas con cierto grado de inclinación, lo que indica el predominio de un sistema cristalino monoclinico, típico de las zeolitas como las clinoptilolitas.

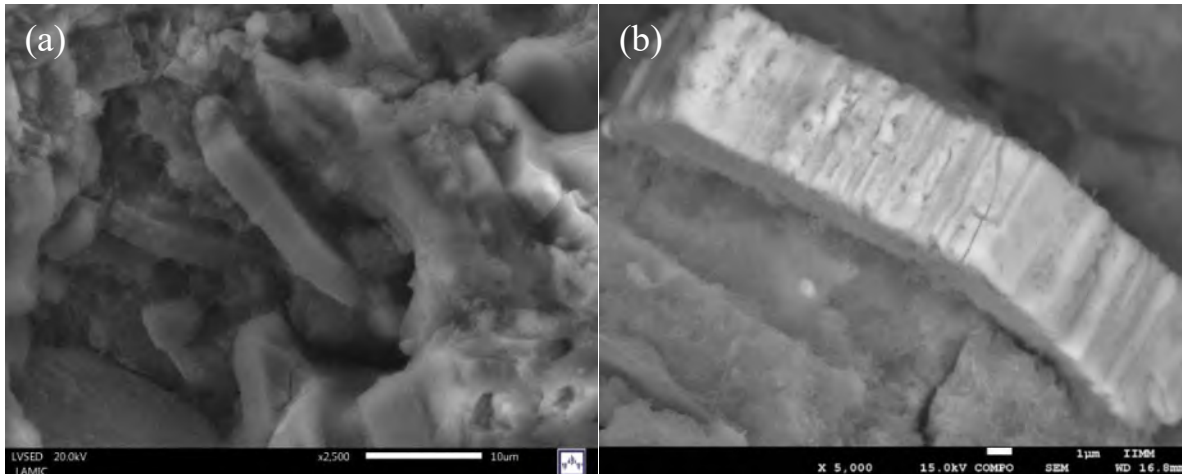


Figura 10. Sistema cristalino de la zeolita natural. a) Cristales monocíclicos a 2,500x, b) Cristales monocíclicos a 5,000x.

Otra forma con la que se dedujo que se trataba de estructuras cristalinas fue: con un microanálisis elemental, el cual se obtuvo mediante EDS. En la figura 11 se puede observar que en estas estructuras predominan elementos como el Si, Al, y O, los cuales conforman la matriz estructural cristalina de la clinoptilolita. Además, también el Ca fue uno de los elementos con mayor abundancia, lo cual atiende a una zeolita de tipo clinoptilolita cálcica.

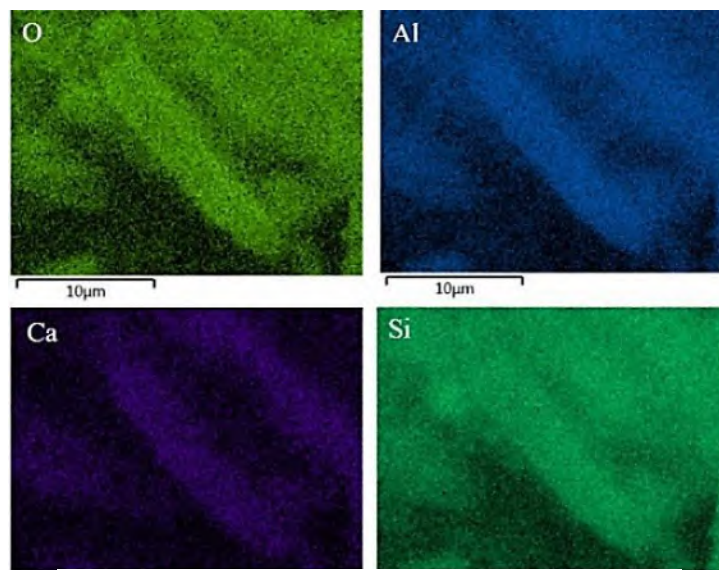


Figura 11. Mapeo elemental por EDS del sistema cristalino de la zeolita natural, composición (O, Al, Ca, Si)

### 8.1.3 Caracterización de las propiedades físicas y químicas

En la tabla 1 se muestran los elementos químicos integrados a la zeolita; en la columna a) se observan aquellos elementos que fueron proporcionados por el proveedor de la zeolita (Zeolitec) del yacimiento de Zimapán Hidalgo. Mientras que en la columna b) se muestran los elementos encontrados mediante el estudio por EDS realizado en este trabajo.

*Tabla 1. Composición química de la zeolita natural. A) Datos proporcionados por Zeolitec (empresa proveedora del material), b) Datos obtenidos en este trabajo*

<i>Elemento</i>	<i>A Zeolitec, Composición Q. (%)</i>	<i>B Este Estudio, Composición Q. (%)</i>
Silicio	64.83	24.5
Aluminio	13.12	9.0
Oxígeno	-----	45.8
Potasio	4.28	3.7
Sodio	1.13	2.3
Calcio	2.16	3.0
Magnesio	1.98	0.6
Hierro	2.9	2.2
Titanio	----	0.2
Carbono	----	8.7
Zinc	0.01	----
Manganeso	0.05	----

La importancia de la presencia y contenido elemental radica en la capacidad de intercambio catiónico (CIC) que se relaciona específicamente con el contenido de Si/Al y la presencia de cationes de compensación, extraestructurales o intercambiables como Na, K, Ca, Mg, etc. (Montes-Luna et al., 2015); estos cationes pueden ser reemplazados por otros elementos como el Cd y Pb o formar complejos químicos como Fe-O-As. En este sentido, es evidente que en ambos análisis existe la presencia de estos cationes intercambiables y se encontró que el K y Ca fueron los cationes mayoritarios; también es importante hacer notar la presencia de metales como el Fe y el Ti. El titanio también ha sido reportado por Loya R, 2022 y Ostrooumov M, 2011 que lo han encontrado como parte de sus componentes naturales y estructurales en las zeolitas, sin embargo; en ninguno de los casos se brinda alguna explicación a su presencia.

En cuanto a la relación Si/Al para la tabla A) se presenta una relación de 4.94, mientras que para la tabla B) es de 2.72. De acuerdo a Valueva 1994 existe una clasificación ante esta relación, si la relación Si/Al  $> 4$  corresponde a una estructura de tipo clinoptilolita con presencia de feldespatos, cuarzo, esmectita y vidrio sin alterar y si la relación es  $< 4$  corresponde al tipo heulandita, lo que indica y promueve una mayor presencia de aluminio, favoreciendo la carga negativa sobre la superficie del material (Montes-Luna et al., 2015). De tal forma que en el estudio A) se ve mayormente direccionado a la clinoptilolita y el estudio B) a la heulandita. Por lo que se puede seguir considerando como una zeolita con estructuras cristalinas que obedecen a la clasificación clinoptilolita-heulandita.

Por otra parte, los datos de las propiedades físicas del material también fueron proporcionados por la empresa (tabla 2). Y de acuerdo con estos, se puede decir que la zeolita presentó una capacidad media de intercambio iónico, ya que, de acuerdo con la literatura, la CIC de la clinoptilolita varía de 1.6 a 2.2 meq/g. En cuanto al área superficial presenta valores similares a otros estudios previos como en una zeolita de chihuahua, estudiada Loya J, 2022 (23.047 m<sup>2</sup>/g); de Michoacán Ostrooumov et al., 2012 (20.3 m<sup>2</sup>/g); zeolita sódica Cortés-Martínez, 2007 (20.03 m<sup>2</sup>/g). Esto significa que cuanto mayor sea el área superficial, mayor capacidad tendrá la zeolita para acceder a sitios activos y lo que influye en su capacidad de adsorción. Su densidad aparente se considera baja ya que es material poroso. En cuanto al tamaño del poro, Koshy y Singh, 2016, han reportado que pueden presentar canales y cavidades con diámetros entre 0.3 y 1.5 nm.

*Tabla 2. Propiedades físicas y químicas de la zeolita natural. Datos proporcionados por la empresa proveedora (Zeolitec)*

Propiedades	Valores
Capacidad de intercambio catiónico (CIC)	0.91 meq/g
Área superficial específica	22.4 m <sup>2</sup> /g
Densidad aparente	0.953 g/cm <sup>3</sup>
Diámetro del tamaño del poro	8.95 nm
pH	7.65

## 8.2 Caracterización morfológica y microelemental de Z-Nps

En este apartado se analizó la diferencia morfológica y microelemental del material zeolítico al que se le realizó la impregnación de nanopartículas de hierro en comparación con el material de esta misma impregnación que se utilizó en la experimentación de lecho fijo con agua natural contaminada con  $\text{As}^-$  con la finalidad de entender la eficiencia del proceso de adsorción.

En el apartado anterior se pudo verificar que en este material existe la presencia natural de Fe; sin embargo, su contenido es bajo, por lo que con la impregnación de nanopartículas de hierro logró incrementar las concentraciones de Fe en el mineral zeolítico y, por ende, la detección y observación de nanopartículas de hierro en la superficie del material. En la figura 12 se muestra un espectro por EDS en el que se confirma el incremento de 9.8-15.7 en porcentaje en peso (Wt%) los cuales coinciden con lo reportado por (Garay Rodríguez et al., 2017) del contenido de hierro en Z-Nps en comparación con los valores de la zeolita natural (2.9-2.2 Wt%). Cabe mencionar que estos valores de Fe en Z-Nps fueron los valores más altos que se pudieron identificar. Además, estos incrementos de Fe en la superficie de zeolita fueron puntuales o localizados, debido a una distribución heterogénea de nanopartículas de Fe. En este mismo sentido, en la figura 7 se presenta el mapeo por EDS en donde se observan pequeñas estructuras que varían en forma, tamaño y acomodo. De acuerdo con el FRX (ANEXO 1), se puede decir que estas estructuras corresponden a nanopartículas formadas a partir de hematita ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ).

En la figura 13a se observan algunas estructuras resaltadas en color rojo en un campo de observación de  $5\mu\text{m}$ , por lo que estas estructuras se pueden identificar como nanopartículas de hierro y se pueden clasificar como primarias y conglomerados. Las primeras son Nps individuales que se encuentran dispersas en la superficie y presentan una morfología irregular y poco visible. Por otra parte, en el centro de la figura se muestra un conglomerado de nanopartículas con una morfología irregular, mayormente representada por bordes redondeados y caras planas. Cabe mencionar que estas morfologías coinciden con las reportadas por Gunawardhana et al., 2020 y Slabov et al., 2023 y en donde también clasifica a nanopartículas de hematita de  $-20\mu\text{m}$  como ultrafinas.



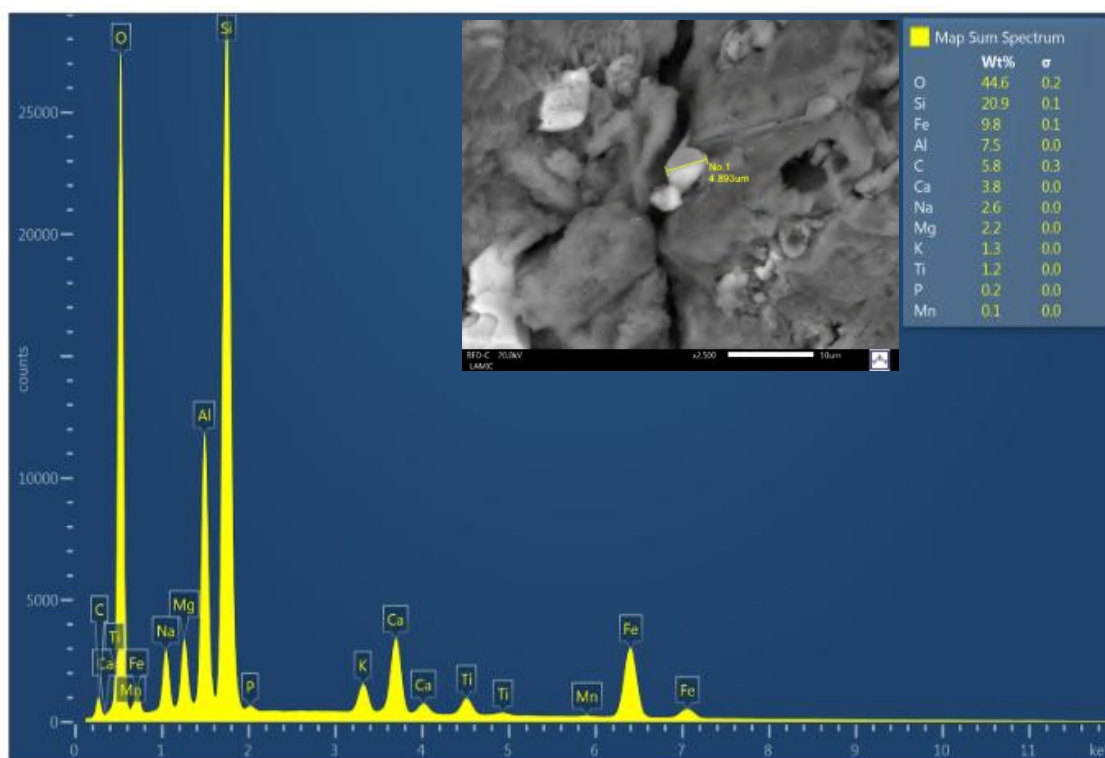


Figura 12. Espectro EDS de la zeolita modificada con Nps de hierro. Se aprecia la composición química y la presencia de hierro en una proporción mayor a la natural, también se observa una imagen de SEM que indican la forma y tamaño de una partícula de  $Fe^+$

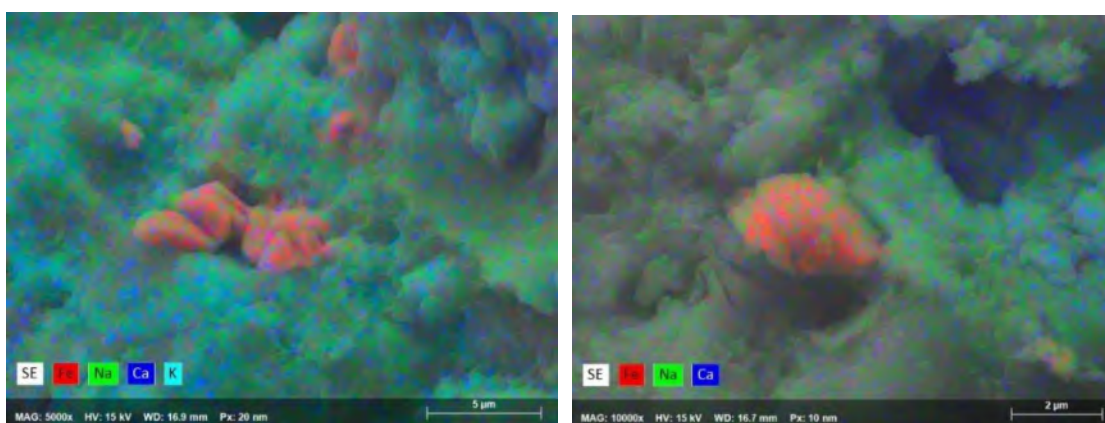


Figura 13. Nanopartículas férricas (color rojo) sobre la superficie de la zeolita. a) campo de observación de 5 μm, b) campo de observación 2 μm de 10,000x

Otra cuestión importante a tomar en cuenta, es que con el método de síntesis por microondas como el que se utilizó en este trabajo es complicado mantener un control preciso de la morfología, tal como lo menciona (Zanella, 2012). En cuanto a la figura 13b se puede apreciar una partícula férrica en un campo mayormente visible de 2  $\mu\text{m}$  de 10,000x aumentos, por lo que deja ver una morfología que aparenta ser un agregado. Esta forma se compone de partículas primarias que han fusionado parcialmente o completamente sus superficies, formando una unidad más sólida y compacta. En la figura 14 se puede apreciar con mayor detalle la formación de agregados en un campo de visibilidad más amplio: 10  $\mu\text{m}$ .

En este mismo sentido, en la figura 14a se resalta la morfología y textura superficial en donde se observa la gran heterogeneidad del material y cavidades en las que algunas Nps férricas están incrustadas. Mientras que en la figura 14b se permite distinguir estructuras más brillantes, lo que indica variaciones en la composición química superficial de la zeolita y confirma la presencia de nanopartículas de hierro y su tendencia a la formación de agregados.

Por otra parte, también se encontró una estrecha relación entre la presencia de hierro y titanio en la superficie de Z-Nps. En la figura 15 se muestra el mapeo por EDS que demuestra lo anterior. Cabe mencionar que este comportamiento fue recurrente en varios puntos analizados, lo que nos indica que la adhesión de las nanopartículas de hierro en sitios específicos no solo pueden estar ligadas a procesos de interacción entre los cristales de la clinoptilolita/heulandita o la incrustación de Nps entre los poros, sino que también puede estar ligada a procesos de atracción electrostática, formación de puentes hidroxilo y compatibilidad estructural entre el Fe y el Ti. (Carreño Monrroy et al., 2020). Sin embargo, esto no está ampliamente reportado en la literatura.

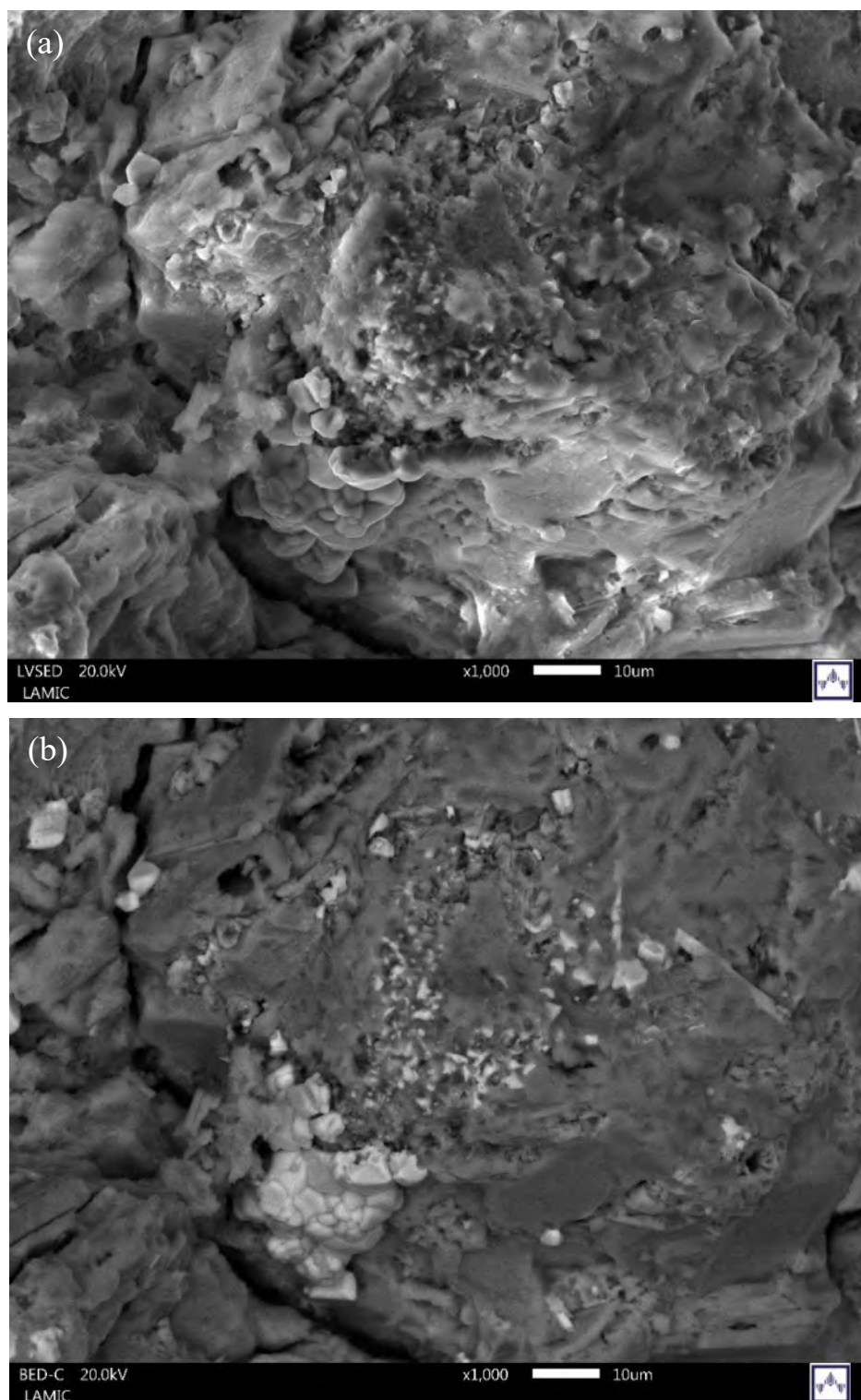


Figura 14. Morfología y textura superficial de Z-Nps a 10  $\mu\text{m}$

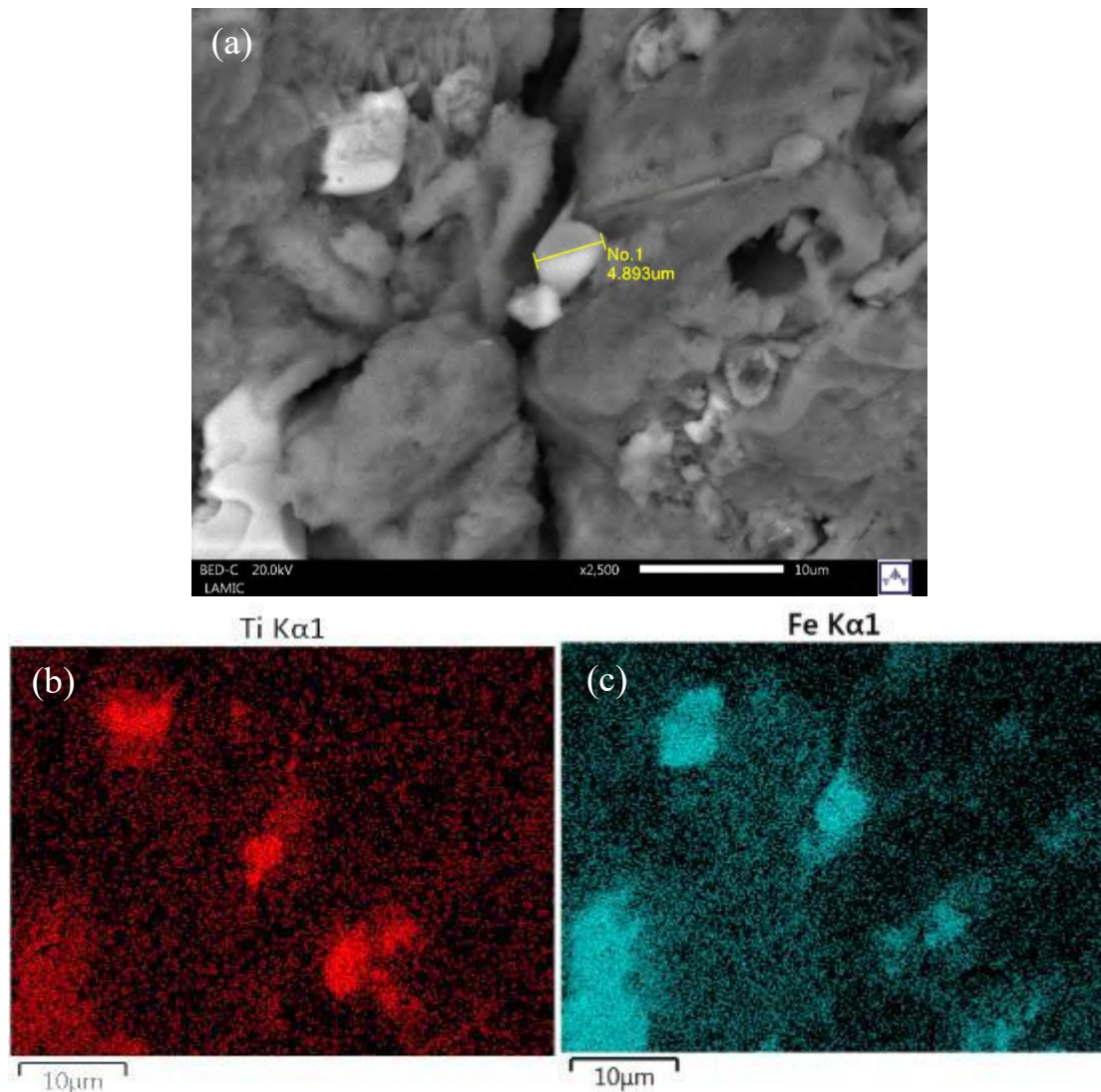


Figura 15. Mapeo por EDS de Z-Nps. Formación de nanopartículas de hierro en donde se muestra la relación entre Ti (b) y Fe(c)

### 8.3 Caracterización microelemental de Z-Nps después del contacto con As

En la figura 16 se muestra el espectro EDS de Z-Nps después de la experimentación por columna con agua contaminada. La descripción del agua que se utilizó se muestra en la tabla 3 y de acuerdo a esta, existe una predominancia por los elementos  $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{HCO}_3^-$ , además del  $\text{As}^-$  y el  $\text{B}^-$ . Realizar una experimentación con agua natural contaminada representa un reto para la eficiencia de remoción en los materiales, debido a que existe una gran competencia entre los elementos por los sitios activos disponibles. En esta cuestión, las formas aniónicas compiten con la adsorción del As que también es un anión. En el espectro,



así como en la figura 17, no se aprecia la presencia de As sobre el campo de análisis en Z-Np; sin embargo, puede deberse a la concentración de As en el agua que fue de 100 µg/L, factor que se consideró como condicionante para su observación en el campo visible microelemental por EDS. Sin embargo; se puede notar la presencia de Cl<sup>-</sup> y el aumento de C y cationes como el Na<sup>+</sup>, K<sup>+</sup>.

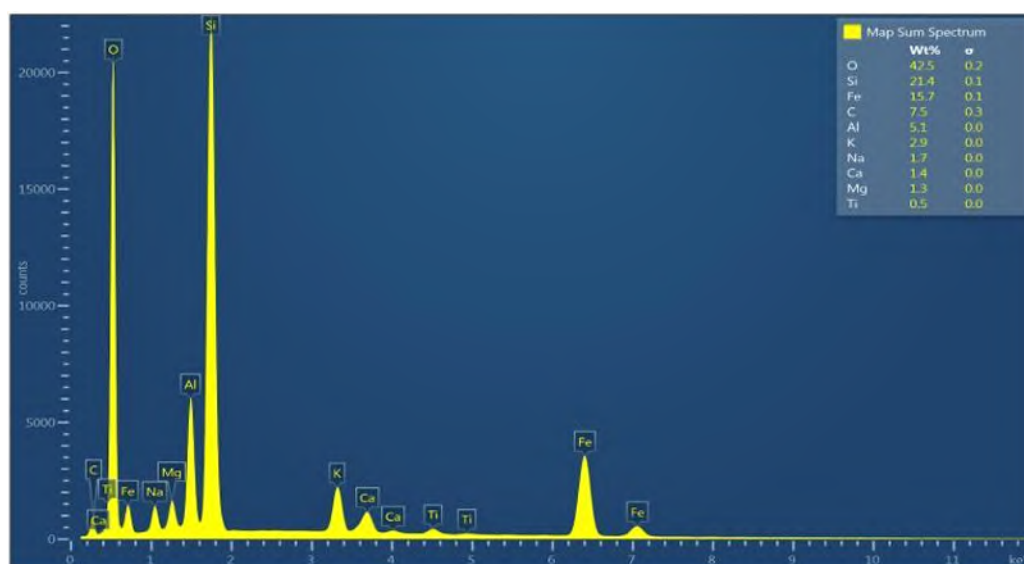


Figura 16. Espectro EDS de Z-Nps después de la experimentación por columna con agua contaminada

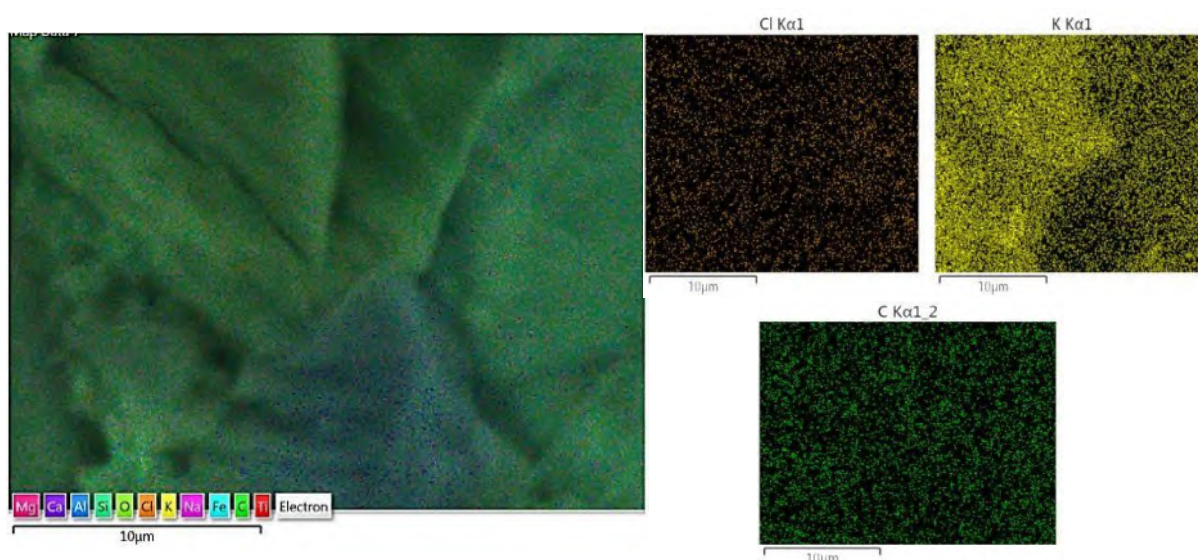


Figura 17. presencia de Cl<sup>-</sup> y el aumento de C y cationes como el Na<sup>+</sup>, K<sup>+</sup>.

De acuerdo a los estudios microelementales y de morfología se puede confirmar el aumento de Fe en la zeolita, con la presencia de nanopartículas de hierro, las cuales se encuentran distribuidas de manera heterogénea sobre la superficie del material y corresponden a diferentes morfologías, desde nanopartículas primarias, conglomerados y agregados, en donde pueden influir procesos de atracción electrostática entre las nanopartículas. (Carreño M et al., 2020); esto es importante porque la formación de agregados puede afectar la funcionalidad del material, como su capacidad de adsorción o su reactividad química. Lo que nos indica que el ambiente de impregnación de las Nps sobre el material debe de tener una serie de métodos más estrictos que garanticen la homogeneidad y no agregación de las nanopartículas sobre soportes (Zanella, 2012). Por otra parte, también se evidenció la relación entre el Ti y el Fe. De tal forma que el titanio presente naturalmente en el material zeolítico pudo influir en cierto grado en la impregnación y preferencia por sitios específicos.

#### **8.4 Caracterización microelemental de Z-Sn**

En cuestiones morfológicas y estructurales no se observaron cambios significativos. Por otra parte, es importante mencionar que el HDTMA-Br está compuesto por un ion de amonio tetrasustituido con nitrógeno pentavalente que le confiere su carácter catiónico, una larga cadena alquílica (C16) con propiedades hidrófobas y un ion bromuro que actúa como contraión estabilizador (Cortés-Martínez, 2007); de este modo, se intuye que en la superficie de zeolita se debería de encontrar estos componentes a su posterior impregnación. En la figura 18 se muestra un esquema en el que se ejemplifica la impregnación teórica del HDTMA-Br y las Nps sobre la superficie de la clinoptilolita.

En relación a esto, en la figura 19 se muestra el mapeo de microelementos de Z-Sn. En este se puede observar un ligero incremento en C el que puede indicar estructuras de la cadena alquílica, presencia de hierro con valores más elevadas que la zeolita natural, aportado por las nanopartículas y una disminución de Na y K que se puede atribuir al lavado de impurezas superficiales, durante el tratamiento con HDTMA-Br tal como lo menciona Wen et al., 2021. O el intercambio superficial de alguno de estos iones por el surfactante tal como lo menciona Gonzáles R., 2003. En tanto este mismo autor menciona que la modificación con este

surfactante reduce el área superficial y el volumen de poros, por el contrario, es capaz de incrementar el tamaño de poro.

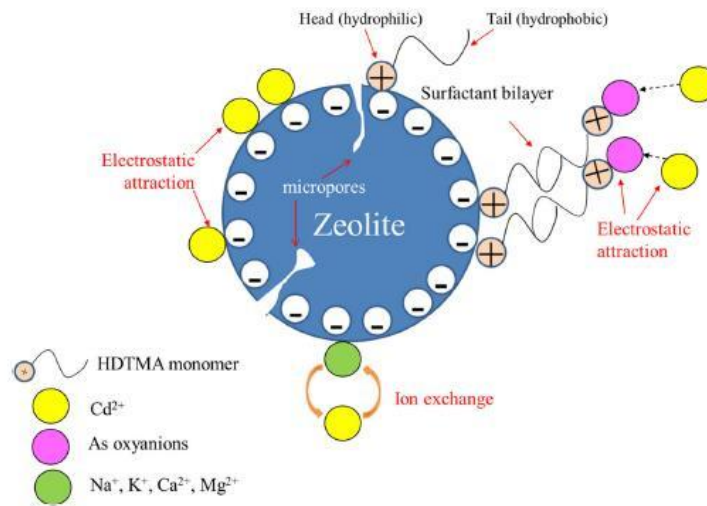


Figura 18. impregnación teórica del HDTMA-Br y las Nps sobre la superficie de la clinoptilolita. NOTA: los puntos amarillos ejemplifican la adherencia de las Nps a la superficie de la zeolita; Fuente:

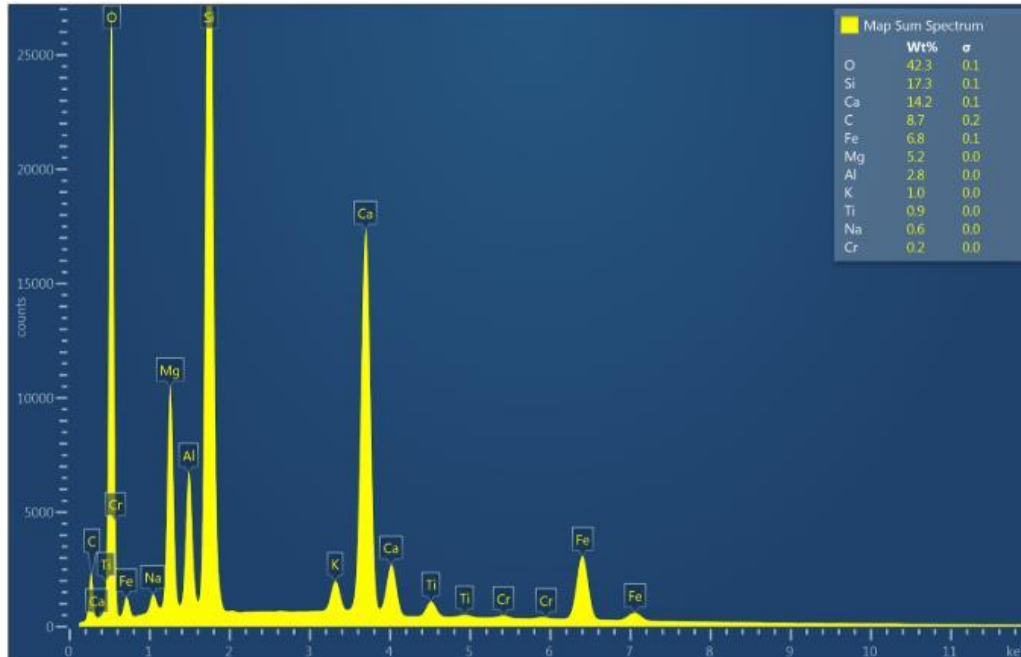


Figura 19. Mapeo de microelementos de Z-Sn antes del contacto con el agua contaminada con Arsénico

### 8.5 Caracterización microelemental de Z-Sn después del contacto con As

La figura 20 muestra un espectro elemental de Z-Sn después de la experimentación por columna, realizada con agua contaminada. De los cuales sus componentes ya fueron mencionados anteriormente y de acuerdo a la siguiente figura se puede observar la presencia de C y Fe que confirman la presencia de HDTMA-Br y Fe-O de las Nps que se adicionaron al material. Por el contrario, no se puede observar la presencia de As sobre la superficie de nuestro material, posiblemente debido a la concentración inicial de As en el agua natural. Sin embargo, Z-Sn tuvo la capacidad de adsorber otro metaloide como el B, que también está presente en el agua. Por otro lado, también es importante mencionar que tanto el  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{HCO}_3^-$ ,  $(\text{B}(\text{OH})_4^-)$  y  $\text{AsO}_4^{3-}$  son compuestos químicos que, por su carga negativa, compiten activamente por los sitios disponibles en la superficie de Z-Sn.

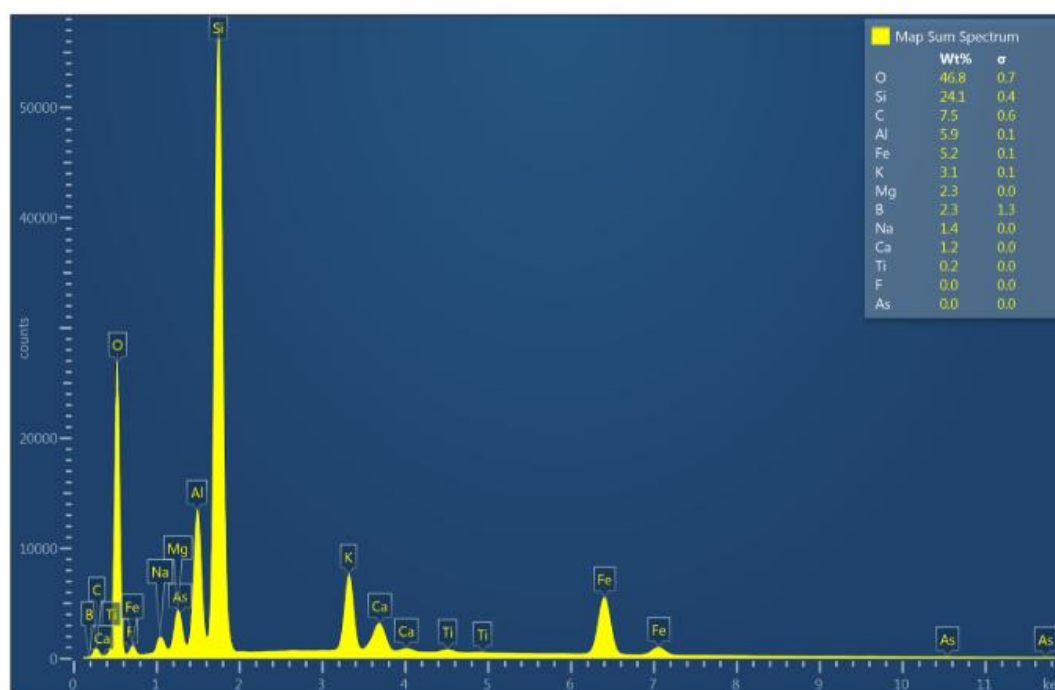


Figura 20. Mapeo de microelementos de Z-Sn después del contacto con el agua contaminada con Arsénico

La adsorción del boro sobre la superficie de Z-Sn puede ser explicada por tres mecanismos: interacciones electrostáticas y formación de complejos.



El surfactante catiónico se adsorbe sobre la superficie de la zeolita con carga positiva, lo que mejora la retención de aniones como  $\text{B(OH)}_4^-$  debido a la relación entre la carga negativa con el grupo amonio cuaternario ( $\text{N}^+$ ) del HDTRMA-Br que se atraen electrostáticamente. Por otra parte, el HDTMA puede formar interacciones hidrofóbicas con el ácido bórico, favoreciendo su adsorción en medios con baja polaridad.

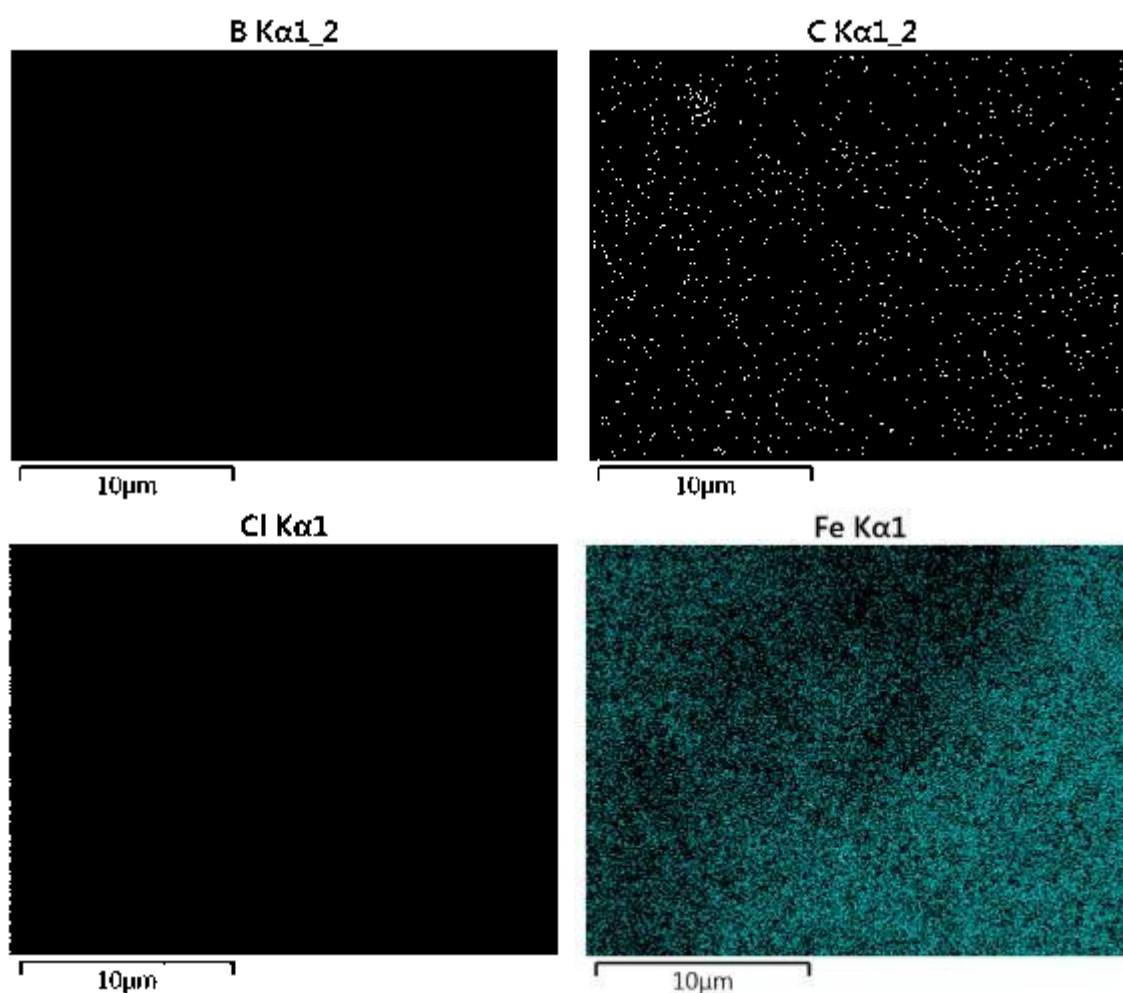


Figura 14. Mapeo de microelementos de Z-Sn después de la experimentación por columna.

## 8.6 Fluorescencia de rayos X (XRF)

El estudio de fluorescencia de rayos X se utilizó para determinar la naturaleza química de las Nps impregnadas en el material. El espectro se puede observar en el anexo 1, en el cual se muestra una serie de picos característicos que corresponden a los elementos presentes en la zeolita modificada con nanopartículas de hierro. Mientras que; la concentración de los elementos que representan estos picos se encuentra en la tabla 3.

*Tabla 3. Composición química de Z-Nps obtenida mediante estudios de fluorescencia de rayos X*

<i>Formula</i>	<i>Concentración %</i>
<i>SiO<sub>2</sub></i>	30.4
<i>CaO</i>	4.05
<i>TiO<sub>2</sub></i>	1.62
<i>MnO</i>	0.16
<i>Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub></i>	9.27
<i>Rb<sub>2</sub>O</i>	0.06
<i>SrO</i>	0.22
<i>MgO</i>	57.73

De acuerdo a la tabla anterior se puede notar que existe una alta dominancia del óxido de silicio y el óxido de magnesio. El pico dominante de Si (Z=14): es el pico más intenso corresponde al silicio (SiO<sub>2</sub> con 30.45%), componente fundamental de la estructura zeolítica. Las zeolitas son aluminosilicatos cristalinos, por lo que la presencia dominante de silicio era esperada; picos de Fe (Z=26): que aparece como Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> con un 9.72%, lo que confirma la impregnación de nanopartículas de hierro en la matriz zeolítica y corresponde a la formación de hematita. Sin embargo, también se encontró un pico mayor en Z=12 que es referente al óxido de magnesio (MgO), además; aparece como el componente mayoritario (53.73%). Esto sugiere que estamos ante una zeolita modificada o posiblemente una mezcla con minerales ricos en magnesio, como la clinoptilolita-Mg. Esto se contrapone con los resultados de los análisis previos en donde no se muestra al Mg como componente mayoritario o principal.

También se observaron picos menores que corresponden a elementos que se presentaron en menor proporción: CaO (4.05%): común en zeolitas naturales como impureza; TiO<sub>2</sub> (1.62%): posible impureza o componente estructural; MnO (0.16%): traza característica; Rb<sub>2</sub>O (0.06%) y SrO (0.22%): elementos alcalinotérreos que pueden estar asociados al origen geológico de la zeolita. Este estudio nos confirma la presencia de nanopartículas de hierro principalmente por la hematita (Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>); también se encontraron elementos como los TiO<sub>2</sub>, que, como se mencionó en el análisis de espectroscopía de energía dispersada (EDS), están altamente asociados al hierro. Por otra parte; también se dejó ver la presencia en altas concentraciones de MgO, cuestión que no se había registrado en otros análisis para este trabajo. Lo que sugiere que, su presencia puede estar asociada a composición natural por origen geológico, como depósitos marinos este catión puede dominar, ya que el Mg puede sustituir al Al<sup>3+</sup> en posiciones estructurales tetraédricas (Mozgawa, W. et al. 2011; Li, Z. et al. 2011; Wang, S., & Peng, Y. (2010); Cundy, C. S., & Cox, P. A. 2003)

### 8.7 Caracterización por FTIR

Las zeolitas naturales tienen una forma tetraédrica con carga negativa (Reeve & Fallowfield, 2018). Esta estructura cargada negativamente facilita la unión de nanopartículas de hierro cargadas positivamente mediante procesos de intercambio iónico, mientras que su gran área superficial y porosidad evitan la aglomeración y mejoran su reactividad («Nano Adsorbents in Wastewater Treatment», 2022).

La figura 21a muestra los espectros FTIR de Z-Nps antes y después de la remoción de Arsénico. Las bandas en el espectro de Z-Nps (línea negra) cerca de 1033 cm<sup>-1</sup> se atribuyen a vibraciones de estiramiento asimétrico de Si-O-Si y Si-O-Al, características de la estructura de aluminosilicatos como la zeolita. Debido a sus interacciones con los grupos Fe-O, las nanopartículas causaron pequeños desplazamientos en estas bandas, como se observa en el espectro Z-Nps-As (línea roja en la figura 21).

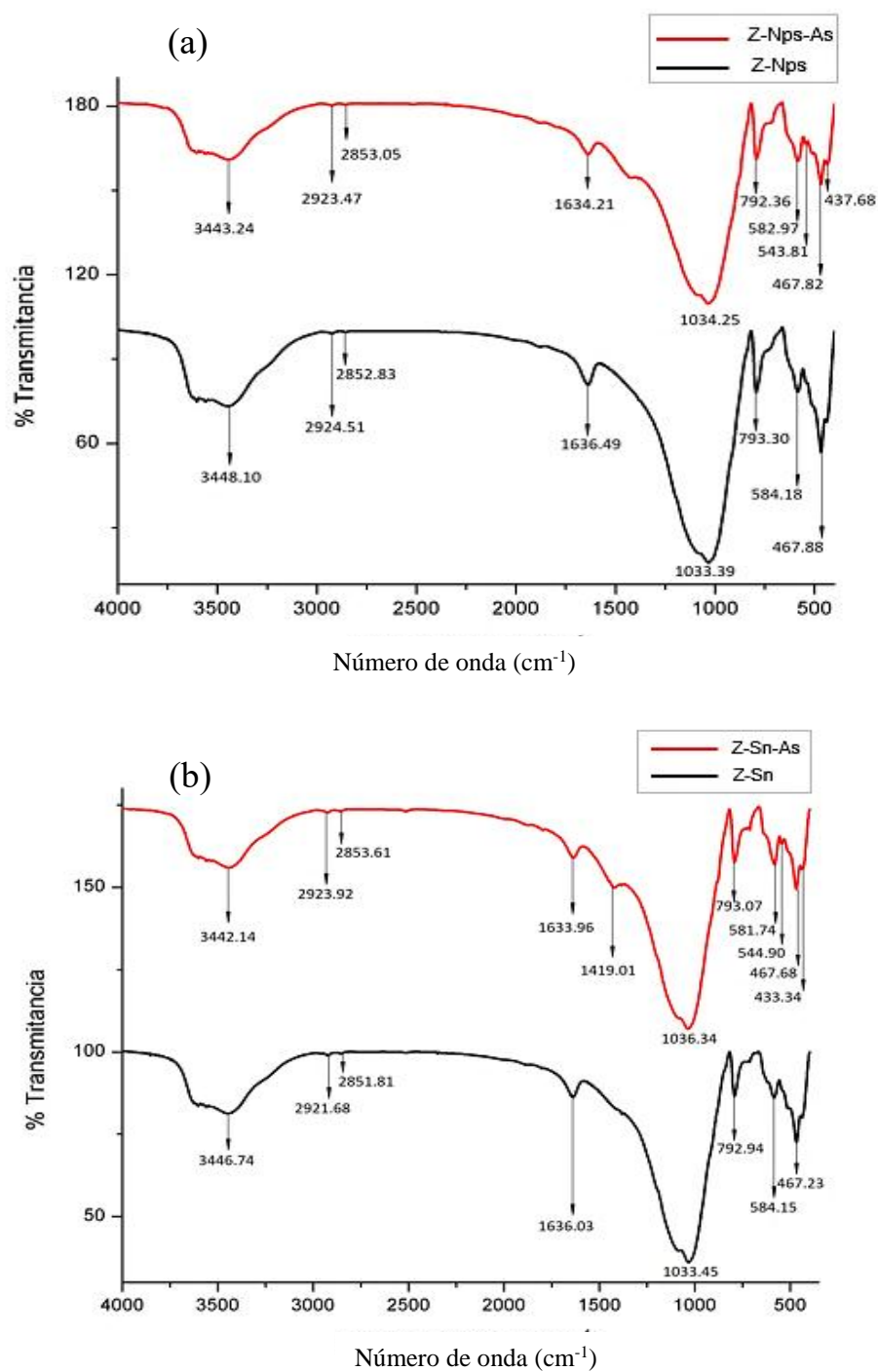


Figura 21. La Figura 14 espectros FTIR de Z-Nps(a) antes (línea negra) y después (línea roja) de la remoción de arsénico, b) FTIR de Z-Sn(a) antes (línea negra) y después (línea roja) de la remoción de arsénico

Además, la banda en  $793\text{ cm}^{-1}$  corresponde a vibraciones simétricas de Si-O-Al en los tetraedros de la estructura zeolítica, y las bandas entre  $450\text{--}500\text{ cm}^{-1}$  están relacionadas con vibraciones de flexión O-Si-O en la red cristalina (Ruíz-Baltazar et al., 2015).

Una banda corta en  $1416\text{ cm}^{-1}$  es atribuible a los modos de flexión de los grupos Fe-O-H (en  $\gamma\text{-FeOOH}$ ) (Safi et al., 2019), lo que sugiere la presencia de óxidos/hidróxidos de hierro en Z-Nps. Una banda ancha alrededor de  $3400\text{ cm}^{-1}$  puede asociarse con vibraciones de estiramiento O-H en agua adsorbida o grupos hidroxilo superficiales de FeOOH (Kong et al., 2014; Safi et al., 2019). Los cambios tras la adsorción de As se observan en el espectro Z-Nps-As (figura 21a), donde una disminución alrededor de  $3400\text{ cm}^{-1}$  indica el consumo de grupos -OH superficiales durante la formación de complejos Fe-O-As (Kong et al., 2014), mientras que una reducción en  $1416\text{ cm}^{-1}$  indica la participación directa de FeOOH en la adsorción. Las bandas de Si-O-Si, Fe-O y nuevas bandas entre  $830\text{--}850\text{ cm}^{-1}$  mostraron desplazamientos, indicativos de vibraciones de estiramiento As-O en complejos monodentados o bidentados con  $\text{Fe}^{3+}$  (Zubair et al., 2020).

Además, la banda en  $1636\text{ cm}^{-1}$  en Z-Nps se debe principalmente a la deformación del agua adsorbida y a interacciones con grupos hidroxilo estructurales ligados a cationes metálicos. Las diferencias posteriores a la adsorción muestran una reducción en la intensidad de los grupos -OH y del agua coordinada a  $\text{Fe}^{3+}$  durante la formación del enlace Fe-O-As.

Los arsenatos reemplazan a los ligandos  $\text{OH}^-$  o  $\text{H}_2\text{O}$  y desplazan moléculas de agua y grupos hidroxilo, formando complejos Fe-O-As monodentados/bidentados. Según la información anterior, el intercambio iónico en las zeolitas, la complejación superficial con FeOOH y la coprecipitación pueden considerarse como mecanismos de adsorción para la remoción de As(V) usando Z-Nps. En resumen, las alteraciones en los espectros FTIR muestran que la quimisorción de As(V) sobre los sitios activos de hierro (FeOOH) es el mecanismo predominante, mientras que el intercambio iónico en la matriz zeolítica solo contribuye ligeramente.

Los espectros FTIR de la muestra Z-Sn, que es zeolita natural modificada con nanopartículas de hierro y HDTMA-Br; muestran cambios significativos en su estructura y propiedades superficiales antes y después del proceso de adsorción de Arsénico (figura 14b). Las bandas relacionadas con el surfactante HDTMA-Br corresponden a vibraciones de estiramiento

simétrico y asimétrico de los grupos metileno en las cadenas alquílicas ( $2921.68\text{ cm}^{-1}$  y  $2851.81\text{ cm}^{-1}$ ) (Hussein et al., 2014). Los desplazamientos en las bandas relacionadas con el surfactante ( $2921.68 \rightarrow 2923.92\text{ cm}^{-1}$  y  $2851.81 \rightarrow 2853.61\text{ cm}^{-1}$ ) indican una interacción entre las cadenas alquílicas del surfactante y los iones arsenato, posiblemente debido a su participación en la adsorción (Fungaro et al., 2013).

Una banda en  $1419.01\text{ cm}^{-1}$  en el espectro Z-Sn-As podría atribuirse a la interacción entre los grupos amonio cuaternario del HDTMA-Br y los oxianiones de Arsénico, lo que sugiere un mecanismo de adsorción por intercambio aniónico o atracción electrostática (Fungaro et al., 2013). Los cambios en la estructura zeolítica y la superficie modificada incluyen un desplazamiento de la banda Si-O ( $1033.45 \rightarrow 1036.34\text{ cm}^{-1}$ ), nuevas bandas en  $544.90\text{ cm}^{-1}$  y  $433.34\text{ cm}^{-1}$ , y desplazamientos mínimos alrededor de  $3440\text{ cm}^{-1}$ . Estos sugieren que los grupos hidroxilo superficiales mantienen su estructura, pero podrían estar involucrados indirectamente en la adsorción."

## 8.8 Caracterización fisicoquímica del agua natural

La caracterización del agua utilizada para la experimentación de flujo continuo o columna se basó en los parámetros fisicoquímicos encontrados por Pardo-Higareda, 2024. Esta caracterización es de suma importancia ya que brinda las pautas para entender la eficiencia del proceso de remoción. El agua en cuestión se obtuvo de una zona geotérmica, conocida como "Los Azufres", la cual se encuentra ubicada en el estado de Michoacán, México; entre los municipios de Hidalgo y Zinapécuaro. Debido a la zona y a la temperatura máxima promedio, el agua natural utilizada en este trabajo es considerada como agua hidrotermal y, de acuerdo con Pardo-Higareda, 2024, su principal uso es recreativo y le secunda de consumo humano. Por lo que para este apartado se estará refiriendo y comparando los parámetros fisicoquímicos encontrados en el agua con la NOM-127-SSA1-2021 "Agua para uso y consumo humano. Límites permisibles de la calidad del agua" (DOF, 2021).

De acuerdo con los parámetros físicos que se muestran en la tabla 4, el agua presentó una turbiedad muy baja que entra dentro del límite de 4 unidades de turbiedad nefelométrica

(UTN) de acuerdo con la NOM; es decir, que contiene pocas partículas suspendidas que interfieren con el paso de la luz. Por otra parte, de acuerdo con la escala de platino-cobalto o Hazen, se sugiere un color visiblemente claro, lo cual está por debajo del límite máximo permisible de acuerdo a la NOM. En cuanto a su dureza, que se clasifica por el contenido de sales divalentes, y acorde a la clasificación de Todd y Mays (2005) se clasifica como un agua blanda.

*Tabla 4. Parámetros físicos del agua natural utilizada para la experimentación por columna. Pardo Higareda, 2024*

<b>Turbiedad</b> (UTN)	<b>Color</b> (Pt-Co)	<b>Dureza Total</b> (Mg/L de $\text{CaCO}_3$ )	<b>Alcalinidad Total</b> (Mg/L de $\text{CaCO}_3$ )
0.9	6	16.4	116

En la tabla 5 se muestra el contenido de los iones disueltos presentes en el agua; los mayoritarios los podemos clasificar de naturaleza catiónica y aniónica, los primeros presentan una tendencia  $\text{Na}^+ > \text{K}^+ > \text{Ca}^{2+} > \text{Mg}^{2+}$  y otorgan una clasificación de aguas sódicas. Lo cual White, 1957 menciona que existe un predominio de del  $\text{NaCl}$ , seguido por  $\text{NaHCO}_3$  en aguas termales asociadas a vulcanismo y con temperaturas particularmente altas.

*Tabla 5. Iones disueltos presentes en el agua natural.  
Muestreo de enero, muestreo en mayo. <LD: Por debajo del  
límite de detección. ----sin datos de muestreo. Pardo  
Higareda, 2024*

Iones	M. Enero mg/L	M. Mayo mg/L
$\text{Na}^+$	95.93	91.50
$\text{K}^+$	24.96	26.06
$\text{Ca}^{2+}$	16.00	5.84
$\text{Mg}^{2+}$	3.89	0.44
$\text{Cl}^-$	25.67	19.76
$\text{SO}_4^{2-}$	144.34	162.57
$\text{HCO}_3^-$	122.00	116
$\text{N-NO}_3$	0.15	0.36
$\text{N-NH}_3$	>LD	>LD
$\text{P}_{\text{total}}$	< 0.30	< 0.30
$\text{F}^-$	3.48	----
Al	0.029	0.037
Fe	0.070	0.079

En cuanto a las concentraciones de los aniones mayoritarios, el agua se clasificó como sulfatada ya que presentó una tendencia decreciente de aniones de  $\text{SO}_4^{2-} > \text{HCO}_3^- > \text{Cl}^-$ . Por otra parte, los iones minoritarios están conformados por fósforo (P), nitratos ( $\text{NO}_3^-$ ), nitrógeno amoniacal ( $\text{N-NH}_3$ ), hierro (Fe) y aluminio (Al), los cuales se encuentran por debajo del límite permisible por la NOM a excepción del fluoruro ( $\text{F}^-$ ); sin embargo, este elemento no fue analizado en el segundo muestreo.

Los elementos traza también fueron analizados, estos se muestran en la tabla 6. De todos los elementos que se estudiaron, el único que sobre pasa los límites permisibles por la NOM es el As ( $10 \mu\text{g/L}$ ), que mostró valores de entre 165 y  $230 \mu\text{g/L}$ . Es importante mencionar que en este trabajo no se incluyó al boro (B) dentro de los análisis realizados, sin embargo; anteriormente se hicieron reportes de la presencia de este elemento en esta área geotérmica, en donde se indican valores de  $31.22 \mu\text{g/L}$  hasta  $9,430.81 \mu\text{g/L}$ ; y de acuerdo a la organización mundial para la salud (OMS) el límite permisible de este elemento en agua para consumo humano es de  $0.5 \text{ mg/L}$  ya que en la normativa mexicana no aparece en el lista. Por lo que, la presencia de este elemento en el agua que se utilizó en la experimentación fue notoria.

Tabla 6. Elementos traza presentes en el agua utilizada para la experimentación por columna. Pardo Higareda, 2024

Iones	M. Enero $\mu\text{g/L}$	M. Mayo $\mu\text{g/L}$
Mn	52.02	54.81
Cr	0.28	0.25
Co	0.07	0.08
Ni	0.27	1.30
Cu	3.39	6.90
Sb	1.21	00.63
Zn	22.12	26.94
Cd	0.09	0.13
Ba	1.89	3.84
Pb	0.25	0.20
V	2.59	2.52
As	165	230

En cuanto a los índices de calidad de agua para consumo humano (ICA) y el índice de calidad del agua para uso recreativo (ICAR), Pardo-Higareda, 2024 clasificó respectivamente al agua como no potable y de calidad alta y segura para su uso recreativo (balnearios).



### 8.9 Cinética de remoción iónica de As

El principal objetivo de esta técnica fue determinar el tiempo de equilibrio de la remoción de Arsénico. De acuerdo a los resultados obtenidos en las pruebas experimentales de cinética en el que se incluye el proceso de remoción en % representado en la figura 22 y la  $q_t$  representada en la figura 22. La  $q_t$  es una medida crucial para entender la eficiencia y capacidad del material zeolítico en la remoción de Arsénico a lo largo del tiempo. Tanto en el porcentaje de remoción como en la  $q_t$  mostraron que en general en los tres tratamientos se presentó una etapa inicial inestable y de alta adsorción, para dar paso a un proceso de ralentización hasta llegar a una etapa de equilibrio.

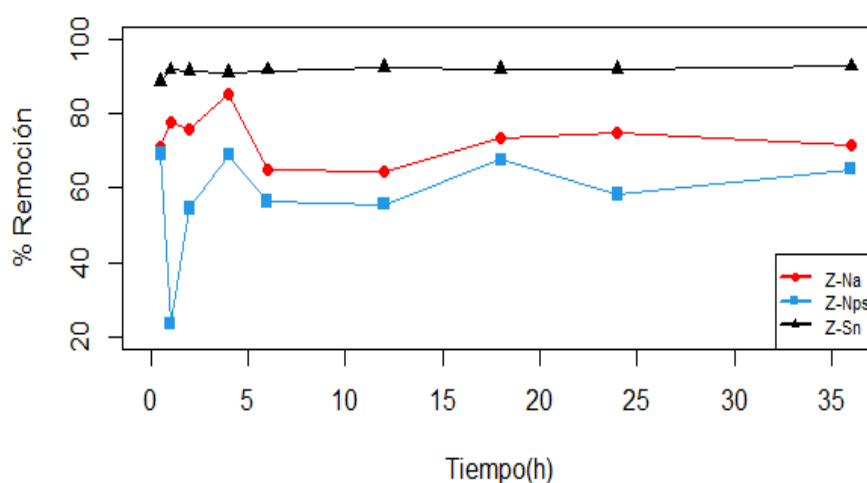


Figura 22. Cinética de remoción para Z-Na, línea roja, Z-Nps línea azul y Z-Sn línea negra durante un periodo de 36 h

La etapa inestable de los tratamientos de Z-Na y Z-Nps se presentó durante las primeras 6 horas de contacto, en donde Z-Na obtuvo una  $q_t$  de 4.12 mg As/g zeolita y removi6 un 85.26% de As presente en la soluci6n, mientras que el tratamiento de Z-Nps present6 3.34 mg As/g zeolita y removi6 un 64.94%. Posteriormente se muestra una estabilizaci6n, indicando el tiempo de equilibrio, siendo el mismo para los tres tratamientos (12 h). Este representa el momento en el que el Ars6nico se adhiere a la zeolita y ya no cambia significativamente con el tiempo. Por lo tanto, la concentraci6n de As en el solvente ser6 menor con el tiempo y aumentar6 el adsorbente, llegando a un punto de saturaci6n, lo cual en este experimento no fue alcanzado por el material zeol6tico en ninguno de los tratamientos al transcurrir las 36

horas del experimento. Por otra parte, el último tratamiento Z-Sn fue diferente a los anteriores, ya que en su etapa inicial fue más estable, presentó una  $q_t$  de 8.11 mg As/ g Zeolita y alcanzó a remover hasta un 92.76% de Arsénico.

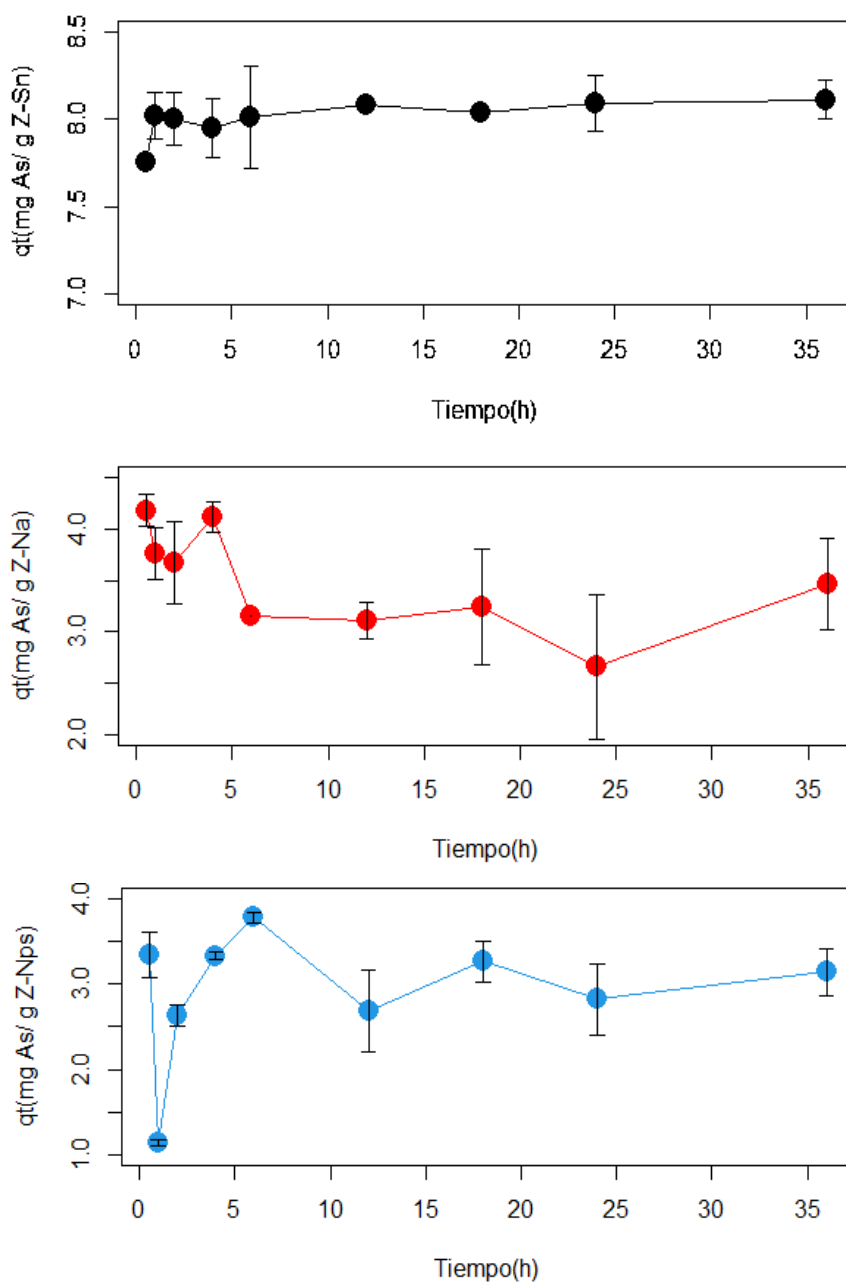
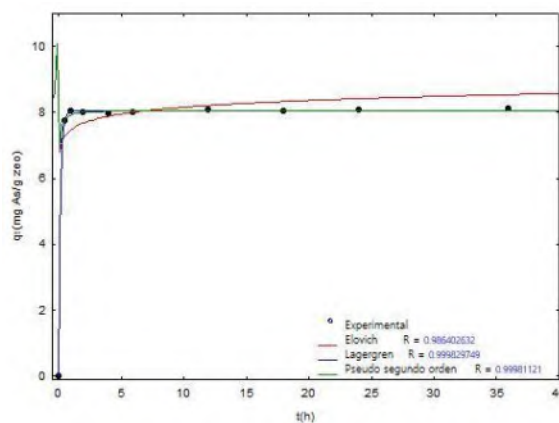


Figura 23. Capacidad de intercambio iónico de  $As^-$  ( $q_t$ ) en función del tiempo para los tres tratamientos Z-Nps, Z-Na y Z-Sn.

En general, el proceso de remoción está determinado por diferentes variables en los que se incluyen factores hidrodinámicos, de operación y las propiedades intrínsecas del material adsorbente; todas estas deben ser favorables para promover una atracción o repulsión entre el soluto y el sólido, por lo que la remoción se convierte en un proceso dinámico. El fenómeno de remoción en este experimento inició con una etapa de inestabilidad, favoreciendo a procesos de adsorción y desorción, los cuales podrían estar ligados a fuerzas débiles de atracción superficiales del material que contribuyen a la movilidad del Arsénico a la solución (Cortés-Martínez, 2007). Mientras que la etapa estable, podría estar mayormente asociada al intercambio iónico del campo eléctrico del adsorbente. Sin embargo, esto podrá ser corroborado con los modelos teóricos de cinética presentados en la tabla 7.

### 8.9.1 Modelos teóricos de cinética

Para poder explicar de una mejor manera el mecanismo que rige al proceso de cinética de adsorción para Arsénico en Z-Na, Z-Nps y Z-sn fue necesario utilizar diferentes modelos teóricos ya que son una herramienta ampliamente utilizada para este propósito y se evalúan diferentes parámetros como la velocidad de adsorción y la concentración del ion adsorbido. Los modelos evaluados fueron: modelo cinético de pseudo-primer orden, pseudo segundo-orden y Elovich. El ajuste de los datos se llevó a cabo mediante regresiones no lineales utilizando el programa STATISTICA 7.0 (Windows). Los resultados que se obtuvieron de estos ajustes se muestran en la tabla 7 y la figura 24. y de acuerdo a estos, se puede observar que el modelo que mejor representa al proceso de cinética para Z-Na, Z-Sn y Z-Nps es el



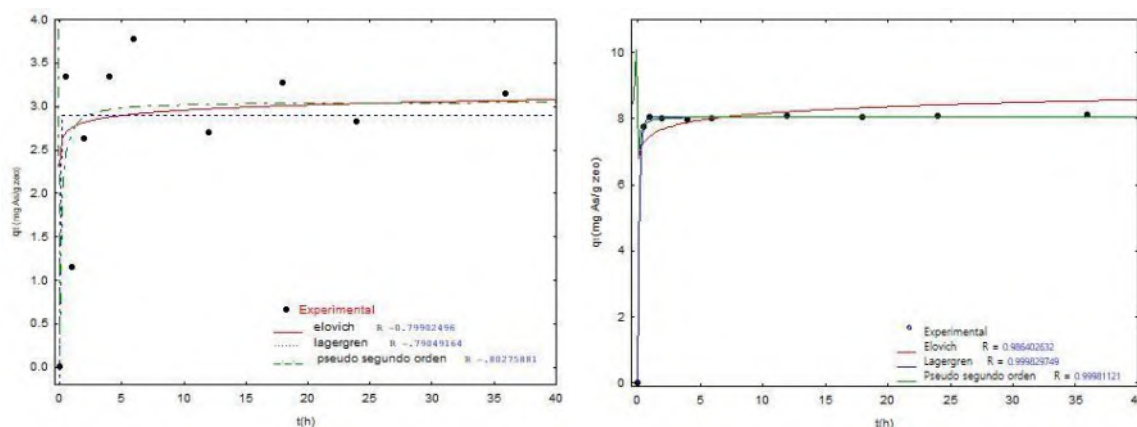


Figura 24. Modelos cinéticos teóricos de adsorción de  $As^+$ . Que representa la capacidad de adsorción ( $q_e$ ) en función del tiempo ( $t(h)$ )

Tabla 7. Parámetros de los modelos cinéticos teóricos. En donde se muestran los parámetros como la velocidad de adsorción ( $K_L$ ,  $K_2$  y  $\alpha$ ), la capacidad de adsorción ( $q_e$  y  $\beta$ ) y el valor de coeficiente de correlación ( $R$ ).

	Parámetros	Tratamiento		
		Z-Na	Z-Nps	Z-Sn
Pseudo primer orden	$K_L$ g(mg.min)	72.8474	64.3580	6.6276
	$q_e$ (mg/g)	3.4830	2.9049	8.0388
	R	0.9196	0.7904	0.9998
Pseudo segundo orden	$K_2$ g(mg.min)	77639.1	2.5801	6.6553
	$q_e$ (mg/g)	3.5	3.0565	8.0724
	R	0.9196	0.8027	0.9998
Elovich	$\alpha$ g(mg.min)	$2.3914^{E36}$	$5.0863^{E14}$	$2.2092^{E12}$
	$\beta$ (mg/g)	$2.4208^{E12}$	$1.1498^{E3}$	3.3500
	R	0.8999	0.7990	0.9864

Pseudo-segundo orden ya que presentó los valores más significativos de correlación,  $R=0.9196$ ,  $R=0.9998$  y  $R=0.8027$  respectivamente, además, este mismo modelo también presentó valores de capacidad de adsorción de equilibrio calculada ( $q_{e\text{ cal}}$ ) considerablemente similares a la capacidad de adsorción de equilibrio experimentales ( $q_{\text{exp}}$ ). Para Z-Na la  $q_{\text{exp}}=3.48$  mg/g, Z-Nps  $q_{\text{exp}}=2.90$  mg/g, Z-Ns  $q_{\text{exp}}=8.00$  mg/g. De acuerdo a Ho et al, (2001) se sugiere que este es el modelo más adecuado para representar la cinética de metales pesados en un adsorbente. Sin embargo, el modelo de pseudo-primer orden también presenta una correlación significativa para los tratamientos de Z-Na y Z-Sn y los valores de la capacidad de adsorción de equilibrio calculada ( $q_{e\text{ cal}}$ ) son iguales a los valores de  $q_{\text{exp}}$ . Por otra parte, el tratamiento de Z-Nps presentó un valor de correlación con menor significancia para los tres modelos evaluados, siendo el de pseudo-segundo orden la correlación más alta  $R=0.8027$ .

Estos resultados sugieren que el sistema de comportamiento para Z-Na y Z-Sn podrían explicarse mediante dos tipos de mecanismo; el primero corresponde a una reacción superficial basada en procesos de fisisorción, indicado por el modelo de pseudo-primer orden y el mecanismo de quimisorción indicado por el modelo de pseudo-segundo orden. En donde se incluye un  $t_0$ , el cual describe el tiempo de resistencia a la adsorción de iones metálicos, debido a los límites hidrodinámicos entre el adsorbato-adsorbente. Mientras que para Z-Nps podría ser explicado por mecanismos de quimisorción, sin embargo, no en su totalidad debido a la baja significancia de correlación que presentó con los modelos.

Lo mencionado con anterioridad puede indicar que, la cinética de remoción de Arsénico para Z-Na y Z-Sn podría estar gobernada por el proceso de difusión intraparticular, que incluye una dinámica de fisisorción y quimisorción entre el adsorbato y el adsorbente. La difusión intraparticular está regida por una etapa inicial de alta capacidad de adsorción, la cual se ve reflejada en este trabajo por los picos altos y en donde se incluye procesos de adsorción y desorción, por ende, podría indicar que en la superficie del material se presentan sitios disponibles para la fijación de iones de Arsénico, los cuales no son lo suficientemente fuertes para retenerlo causando su movilización al medio acuoso. Posterior a esto, sigue una etapa estable que podría estar asociada a la formación de enlaces entre los iones de Arsénico y los componentes superficiales heterogéneos en la zeolita, causada por las diferencias de cargas. Este mismo comportamiento fue encontrado por B. Baska y A. Pala, 2011, en zeolitas

impregnadas con FeCl<sub>3</sub>; sin embargo, ellos se inclinaron por el modelo de pseudo-segundo orden, ya que este presentó una mejor correlación y cercanía a los valores teóricos con los experimentales.

En la tabla 8 se puede observar que, en la literatura revisada, las diferentes experimentaciones de cinética llevadas a cabo con zeolitas a diferentes impregnaciones como sódicas, férricas y con surfactantes el modelo que mejor se adecua a sus resultados es el de pseudo-segundo orden, dicho de otra manera, el comportamiento de la remoción de Arsénico en su mayoría es explicado por procesos de quimisorción. En este mismo sentido, para este trabajo se encontró que los tratamientos pueden tener afinidad con dos modelos. También se puede observar que el tiempo de equilibrio es variable, ya que esto puede estar sujeto a propiedades intrínsecas de cada zeolita; sin embargo, oscila entre un rango de 6 a 18 h y las zeolitas de este trabajo tienen un  $T_{eq}$  de 12 h, lo que sugiere que son aptas para remover mayor cantidad de Arsénico. Por otra parte, y para finalizar; el presente estudio mostró una velocidad de reacción mayor para la Z-Sn en comparación con los otros trabajos revisados.

Tabla 8. Revisión bibliográfica y comparación con el presente trabajo. En donde se tomaron en cuenta parámetros como el tiempo de equilibrio ( $T_{eq}$ ), tipo de modelo teórico y la velocidad de la adsorción

<i>Tratamiento</i>	<i>Teq</i>	<i>Modelo</i>	<i>Velocidad g/(mg·min)</i>	<i>Referencia</i>
<i>Zeolita-Na</i>	6 h	Pseudo-s. orden	No especificado	Olegario et al., 2019
<b><i>Zeolita-Na</i></b>	<b>12h</b>	<b>Pseudo-s. orden</b>	<b><math>K_2 = 77639.1</math></b>	<b>Presente</b>
<i>Zeolita-Fe</i>	18 h	Pseudo-s. orden	$K_2 = 4.8476$	Medina-Ramírez et al., 2019
<b><i>Zeolita-Nps</i></b>	<b>12 h</b>	<b>Pseudo-s. orden</b>	<b><math>K_2 = 2.5801</math></b>	<b>Presente</b>
<i>Clinoptilolita-HDTMA</i>	0.83 h	Pseudo-s. orden	$K_2 = 0.025$	Gennaro et al., 2020
<i>Clinoptilolita-HDTMA</i>	0.66 h	Pseudo-s. orden	$K_2 = 0.027$	Mohd Khairul Nizam et al., 2021
<b><i>Zeolita-Sn</i></b>	<b>12h</b>	<b>Pseudo-s. orden</b>	<b><math>K_2 = 0.1109</math></b>	<b>Presente</b>

### 8.10 Influencia del pH en la remoción iónica de As

El pH puede determinar la eficiencia en los procesos de adsorción ya que es de suma importancia para entender las interacciones químicas entre el Arsénico y los grupos funcionales presentes en el material adsorbente de acuerdo a cada modificación. Esta variable también es importante para determinar la fase del Arsénico en la solución acuosa, debido a que existen fases que pueden precipitar o ser más difíciles de remover (Abin-Bazaine et al., 2020). De acuerdo a Zhu et al, 2009 el As es un metaloide sensible a la movilización por el pH, en este sentido, en la figura 25 y 26 se muestra esta movilización y cambio de especiación ya que el estado de oxidación del Arsénico (arsenito o arsenato), están controlados fundamentalmente por las condiciones redox y el pH.

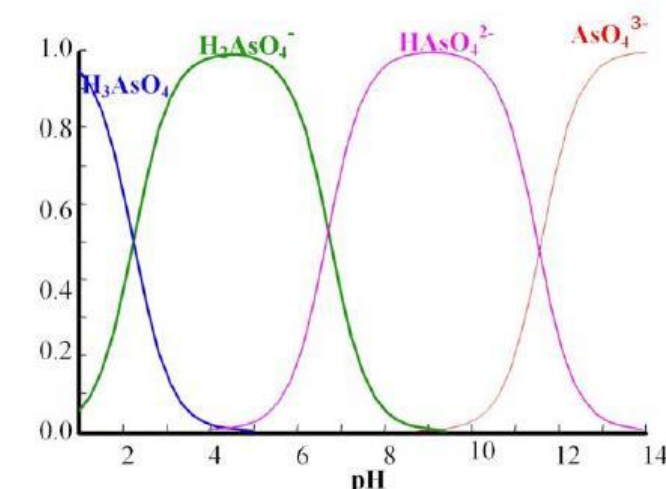


Figura 25. Diagrama fracción de especies del As(V) en función del pH

As	pH	0-4	0-8	4-14	9-14
	As (V)	H <sub>3</sub> AsO <sub>4</sub>	H <sub>2</sub> AsO <sub>4</sub> <sup>-</sup>	HAsO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	AsO <sub>4</sub> <sup>3-</sup>
	pH	6-12	6-14	10-14	11-14
	As (III)	H <sub>3</sub> AsO <sub>3</sub>	H <sub>2</sub> AsO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	HAsO <sub>3</sub> <sup>2-</sup>	AsO <sub>3</sub> <sup>3-</sup>

Figura 26. predominio de especies del As(V) y As(III) en función del pH en solución acuosa.  
Fuente:(Vázquez-Guerrero et al., 2021a)

En los resultados de la remoción de Arsénico a diferentes valores de pH mostrados en la figura 27, se observa de manera general que tanto a pH básicos como pH ácidos se presenta una buena eficiencia en la remoción de Arsénico. Lo que indica que las modificaciones al material permiten una mayor flexibilidad en las condiciones de adsorción.

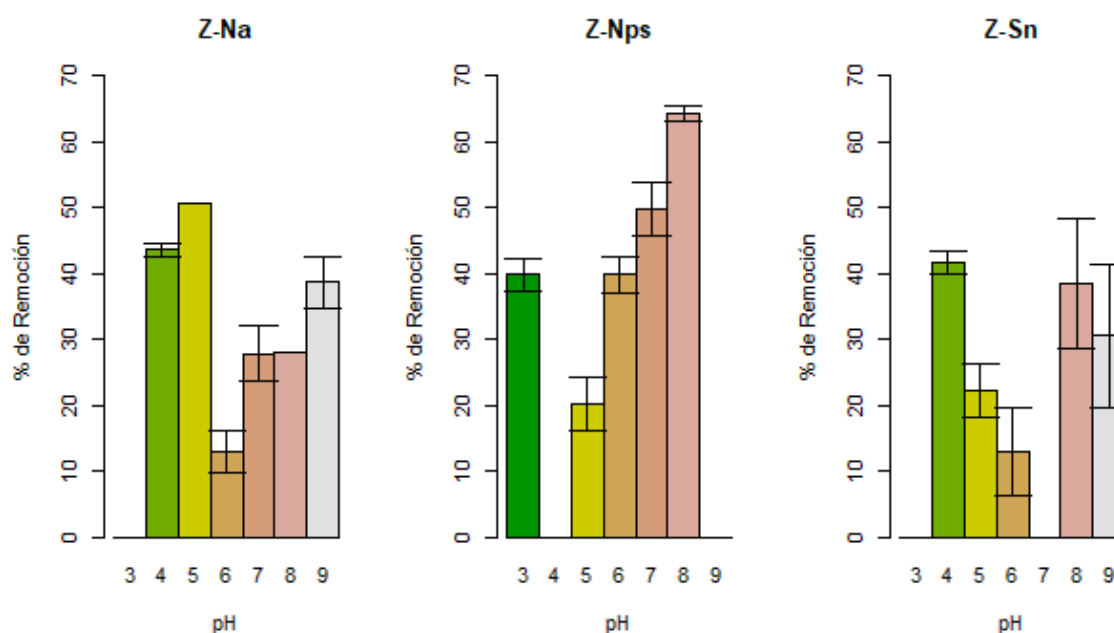


Figura 27. Remoción iónica a diferentes valores de pH

En los tres tratamientos de Z-Na, Z-Nps y Z-Sn presentaron una buena capacidad de remoción a pH ácidos de entre 3 y 4 con un promedio de 43.69%, 39.86% y 41.71% respectivamente (algunos valores no se muestran porque presentaron inconsistencias con respecto al porcentaje de remoción). Lo cual, puede deberse a la interacción de iones hidronio  $H^+$  (que caracterizan a las sustancias ácidas) con la sustancia de naturaleza aniónica del  $As^-$ , esto genera una diferencia de cargas electrostáticas y fuerzas de atracción en los diferentes sitios de la superficie del material que favorece a la adsorción de iones de Arsénico. Es decir, el comportamiento de los diferentes tratamientos en estas condiciones se involucran procesos de fisisorción, principalmente.



Por otra parte, Z-Nps también presentó el mayor porcentaje de remoción a pH básicos, en donde su mayor eficiencia de remoción fue entre valores de 7-8 con 64.31% en adsorción de Arsénico. Este mismo efecto también fue reportado por Irigoyen, 2018; Meltem & Aysegul, 2011 y puede estar influenciado por procesos de intercambio iónico y mecanismos de quimisorción debido a la formación de enlaces químicos (Fe-O-As) o a la formación de complejos que se generan por la interacción de las nanopartículas con óxidos de hierro y los iones Arsénico, tal como se muestra en estudios previos (Abdellaoui et al., 2021; Manzo-Valencia et al., 2024; Vázquez-Guerrero et al., 2021a; Velazquez-Peña et al., 2019). De la misma manera, Z-Sn también presentó valores significativos de remoción en pH básicos, específicamente a un pH de 8 con un 38.42% de remoción. El mecanismo de remoción recae en la estructura del HDTMA que se une a la superficie de la zeolita mediante grupos de amonio cuaternario  $-N^+(CH_3)_3$ , lo que produce un cambio de carga y favorece a la atracción del Arsénico. En ambientes alcalinos, es claro que existe una competencia entre los iones  $OH^-$  y los iones  $As^-$ , sin embargo, se pueden formar complejos estables con el Arsénico o precipitados de este, debido a la presencia de hierro como sales de hierro-arseniato ( $FeAsO_4$ ) (Łach et al., 2022; Li et al., 2007; Olegario et al., 2020)

En conclusión, para este trabajo se encontró un amplio rango de pH para la adsorción de Arsénico desde 3 hasta 9 con ciertas diferencias para cada tratamiento. Este mismo efecto también fue encontrado por Abdellaoui et al., 2021. Dicho de otra manera, las zeolitas cargadas superficialmente tienen la capacidad de protonarse o desprotonarse dependiendo del pH en la solución, lo que les permite generar atracción electrostática, mediante procesos de fisisorción, o la formación de complejos químicos mediante enlaces o intercambio iónico entre los grupos funcionales superficiales del mineral y el Arsénico.

### 8.11 Equilibrio de sorción en la remoción iónica de As

El equilibrio de sorción se realiza mediante la evaluación de isothermas en donde se expresa la relación entre la cantidad de soluto adsorbido por unidad de peso del adsorbente ( $q_e$ ) y la concentración del soluto ( $C_e$ ), bajo una temperatura constante. Los datos experimentales son reflejados mediante una línea, la cual se ajusta a modelos de regresión lineal y no lineal para identificar el proceso de equilibrio. De acuerdo a Cortés-Martínez, 2007 los modelos de regresión no lineal se consideran como los más adecuados para el ajuste de los datos experimentales. Estos datos son mostrados en la figura 28.

Los datos de Z-Na se omitieron debido a que su comportamiento fue inconsistente y bajos valores de remoción; esto puede deberse a que presenta una capacidad limitada para retener aniones arsenato a altas concentraciones, ya que se considera como un adsorbente catiónico natural con baja afinidad por los aniones (Olegario et al., 2020). La causa principal de la baja eficiencia de remoción es la carga superficial negativa de la estructura natural de los aluminosilicatos, que genera repulsión electrostática con las especies de Arsénico. Sin embargo, en el caso de la adsorción de As(V) sobre Z-Nps (figura 28b), la isoterma muestra un comportamiento complejo caracterizado por varias etapas distintas. En la región de baja concentración, se observa una adsorción inicial moderada, alcanzando aproximadamente 1,0  $\mu\text{g As/g}$  de zeolita. Posteriormente, la curva presenta una pequeña meseta donde la capacidad de adsorción permanece prácticamente constante. A partir de aquí, se observa un ligero aumento seguido de una fluctuación, con una capacidad cercana a 1.5  $\mu\text{g As/g}$ . Finalmente, la adsorción aumenta significativamente a altas concentraciones de manera casi lineal, llegando aproximadamente a 4.2  $\mu\text{g As/g}$  en el rango de concentración probado. Las barras de error indican una buena reproducibilidad experimental para ambos adsorbentes.

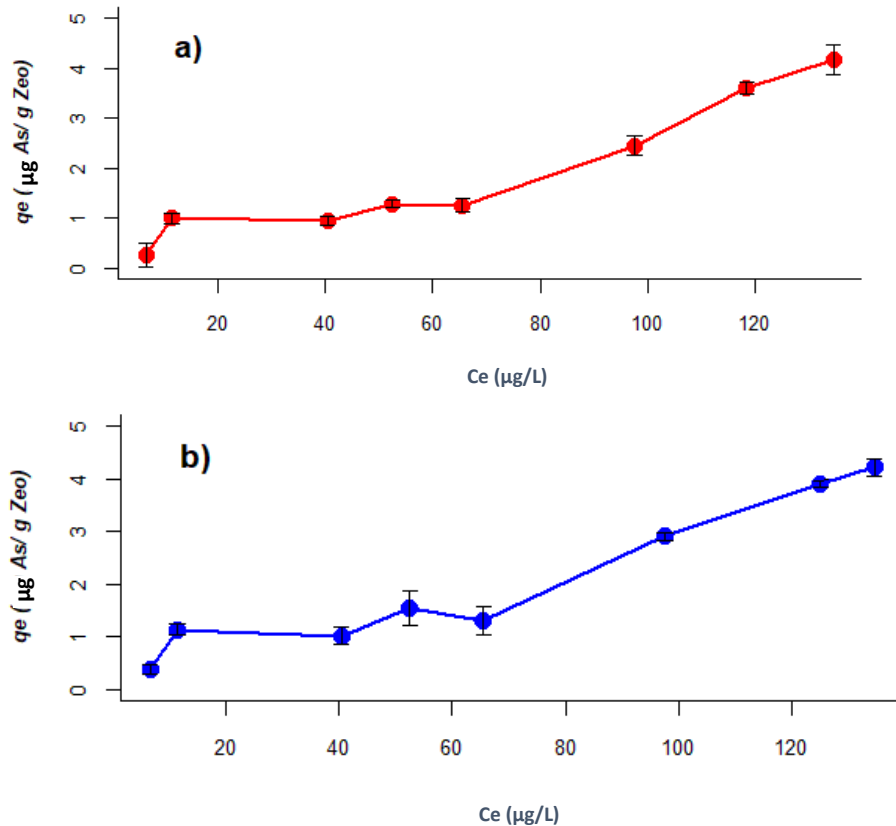


Figura 28. Isotermas de adsorción iónica para As-. Bajo las siguientes condiciones: condiciones experimentales: Temperatura 25 C°, pH 5, tiempo de contacto 12 h en agitación constante

Por otro lado, la isoterma de Z-Sn (figura 28a) muestra un patrón parcialmente similar e igual de complejo que Z-Nps. Sin embargo, existen algunas diferencias en su comportamiento. Por ejemplo, Z-Sn obtuvo un valor máximo de remoción de 4.16 µg As/g con la que demuestra una adsorción inicial más alta a bajas concentraciones, probablemente debido a la disponibilidad de sitios de intercambio aniónico del surfactante. Además, Z-Sn presenta una meseta más consistente y estable en el rango de concentración intermedio de 10-60 µg/L, mientras que Z-Nps exhiben mayores fluctuaciones en comparación con Z-Sn. En altas concentraciones, Z-Sn comienza su fase de aumento lineal a diferencia de concentraciones más bajas, lo que sugiere que la modificación con surfactantes puede facilitar la adsorción de Arsénico una vez que los sitios primarios están ocupados. Además, cabe resaltar que en los últimos puntos se comienza a observar un asentamiento en la curva, lo que puede indicar que el material está por llegar a sus niveles máximos de adsorción. A diferencia de Z-Nps que no muestra el asentamiento de su curva y, por ende, esto puede indicar que este último material

es capaz de retener mayor cantidad de arsenatos (V) en su superficie. El hecho de que Z-Nps presente esta ligera ventaja puede deberse a una posible y mejor dispersión de las nanopartículas de hierro sin la presencia del HDTMA-Br que pueda bloquear parcialmente la accesibilidad a los sitios activos en donde se podrían formar complejos superficiales con los grupos hidroxilo del óxido de hierro de las nanopartículas. Por otra parte, también podemos encontrar nuevas similitudes y diferencias en base a la clasificación de Giles et al. 1974 en la que las isothermas se agrupan de acuerdo a la forma de su curva (S, L, H y C) y son importantes para entender los mecanismos de adsorción.

De acuerdo a su forma y mecanismo de adsorción Z-Sn y Z-Nps se pueden diferenciar en dos partes. La primera forma corresponde a concentraciones medias a bajas y la segunda parte corresponde a concentraciones altas. De acuerdo a esto, ambos tratamientos presentan una forma de tipo L (con su grado de diferencia figura 29). En esta forma se exhibe una curvatura cóncava inicial, seguida de una meseta y un segundo aumento.

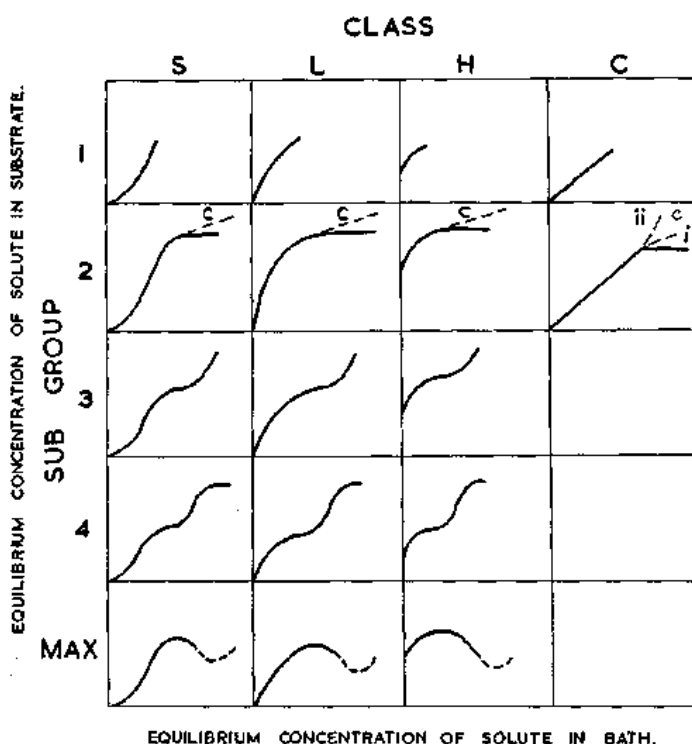


Figura 29. Clasificación de isothermas de acuerdo a Giles et al. 1974

Este tipo de isoterma puede indicar que las moléculas del Arsénico tienen mayor facilidad de acceso a sitios activos en la superficie del material y son adsorbidas en forma homogénea, creando una monocapa en estos sitios definidos. Posteriormente, cuando incrementa la concentración de Arsénico existe una mayor competencia por estos sitios activos, por lo que se tiende a adsorber en la superficie de manera heterogénea o en multicapa. Sin embargo, Z-Sn muestra mayor semejanza por la isoterma de tipo L-3 que indica mayor afinidad inicial por el soluto y un comportamiento más homogéneo, mientras que Z-Nps se apega más a la forma de tipo L-4 en donde se exhibe un comportamiento de heterogeneidad en sus sitios activos con puntos menos estables. Estas diferencias reflejan cómo las modificaciones superficiales de Z-Sn y Z-Nps transforman la adsorción en la que logran capacidades comparables a altas concentraciones.

Por otra parte, y en este mismo contexto se encuentra la modelación de los datos experimentales que se correlacionaron con las ecuaciones de Freundlich, Langmuir e isothermas de Sips mediante regresiones no-lineales, mostrados en la figura 30. En esta figura se puede observar que para la isoterma de Z-Sn (figura 30a) se dio un mejor ajuste con el modelo de Sips ( $R = 0.9684$ ), el cual fue ligeramente mayor que el modelo de Freundlich. En el modelo de Sips se menciona que los datos que se ajustan a este pueden mostrar una adsorción heterogénea, ya que es un modelo híbrido entre las isothermas de Langmuir y Freundlich, lo que quiere decir que se involucran comportamientos de adsorción tanto homogéneos como heterogéneos. Esto corrobora la explicación brindada con anterioridad en donde se evidencia a la adsorción homogénea en monocapa a bajas concentraciones, explicada por Langmuir y el acomodo heterogéneo en altas concentraciones explicada por Freundlich y también se corrobora con los parámetros del modelo que se encuentran en la tabla 9. De acuerdo a estos, se obtuvo un valor de  $n$  de 1.20, lo que indica que el proceso de adsorción es favorable y que la superficie del adsorbente tiene una alta afinidad por el adsorbato. Esto también indica que la adsorción es más eficiente a bajas concentraciones del adsorbato y que la capacidad de adsorción aumenta de manera menos proporcional a medida que se incrementa la concentración del adsorbato, lo cual coincide con Baskan & Pala, 2011

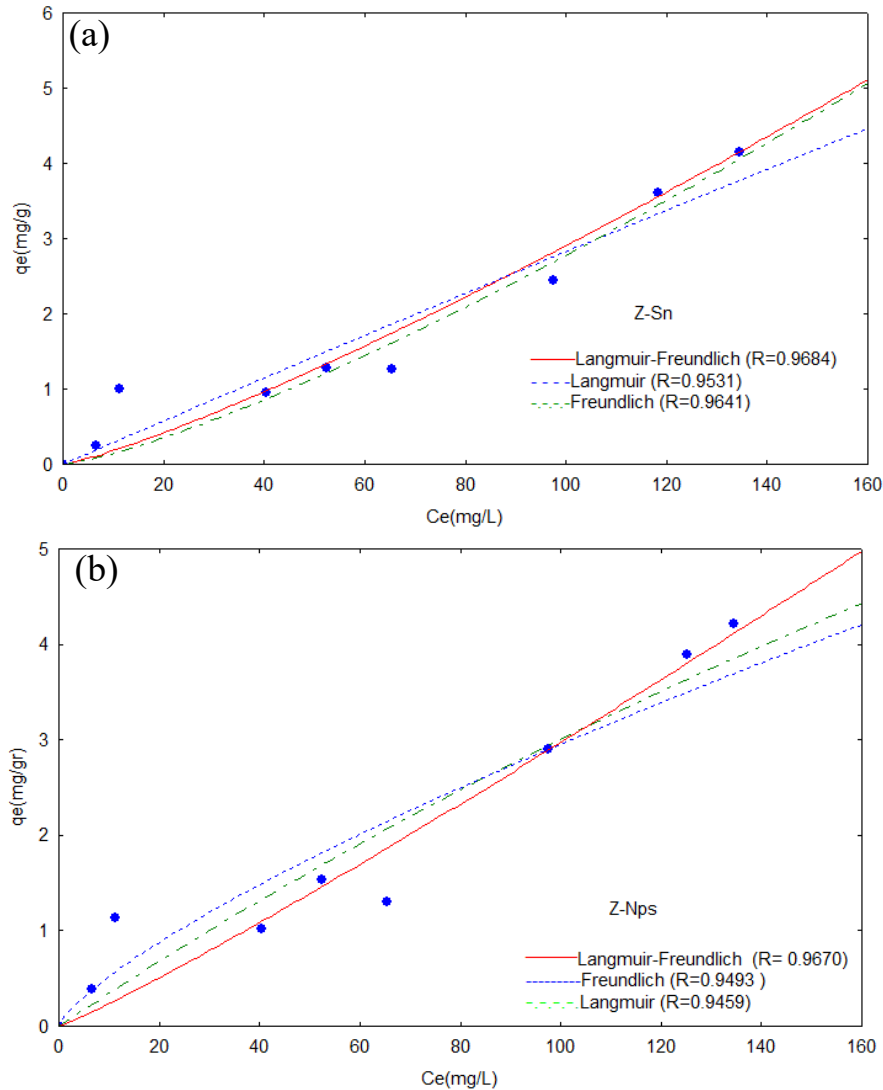


Figura 30. Modelos teóricos de isothermas para la adsorción de As-. Que representa la cantidad de soluto adsorbido por unidad de peso del adsorbente ( $q_e$ ) en función de la concentración del soluto ( $C_e$ ).

Z-Nps también mostró un mejor ajuste con la isoterma de Sips y una  $R = 0.9670$ . Esto significa que también presenta el mismo comportamiento de adsorción homogénea a bajas concentraciones y heterogénea en altas concentraciones; sin embargo, a diferencia de Z-Sn, el modelo de Freundlich presentó un valor de  $n$  ligeramente mayor que el modelo de Sips, pero contrasta con un valor de una  $R$  menor. Por otra parte, y de acuerdo con la figura 30b, se puede observar que el modelo de Sips se ajusta adecuadamente a los datos experimentales. Es por esto que para el tratamiento de Z-Nps el modelo más adecuado para explicar el comportamiento de adsorción de manera homogénea y heterogénea es el modelo de Sips.

Tabla 9. Parámetros de isothermas, calculadas a partir de los modelos teóricos para isothermas

Modelo	Parámetros	Tratamiento	
		Z-Sn	Z-Nps
Langmuir-Freundlich	K ( $\mu\text{g/L}$ )	11.448	18.819
	n	1.2022	1.0996
	a ( $\mu\text{g/L}$ )		0.036
	R	0.9684	0.9670
Freundlich	K ( $\mu\text{g/L}$ )	7.7	92.1
	n	0.7822	1.3281
	R	0.9641	0.9493
Langmuir	$q_0$ ( $\mu\text{g/g}$ )	118.27	21.0734
	b	0.00024	0.001663
	R	0.9531	0.9459

A diferencia de este trabajo, De Gennaro et al (2020) encontró que el modelo más adecuado para el ajuste de una clinoptilolita con HDTMA-Br en donde se encontró una  $q_e$  máxima de 5.2 mg/g -1 y se asumió al modelo de Langmuir como el más adecuado para explicar una adsorción en un número definido de sitios con la misma afinidad para el adsorbato, formando una monocapa. Sin embargo, el modelo de Sips presenta un valor de R más elevado que Langmuir. Este resultado también se le atribuye al acomodo y densidad del HDTA-Br.

En cuanto a la zeolita con Nps de hierro, Addellaoui et al. (2022) encontró que el modelo más eficiente para explicar la isoterma de adsorción en una zeolita con nanopartículas de hierro y circonio fue el modelo de Redlich-Peterson en donde al igual que en Sips también existe un análisis combinado entre Langmuir y Freundlich la diferencia reside en el parámetro g y n. En donde g se expone como  $g=1$ , se reduce al modelo Langmuir y cuando g se aleja de 1, se comporta de forma similar a Freundlich; mientras que en el modelo de Sips n representa la heterogeneidad del sistema (Ehiomogue et al., 2021; Musah et al., 2022). En otro trabajo se realizaron las mismas modificadas con los mismos metales, muestran mayor

ajuste al modelo de Freundlich. Sin embargo, también hubo correlación con el modelo de Langmuir. Específicamente con una zeolita de tipo clinoptilolita modificada con Fe, y se llega a inferir un patrón: a menor heterogeneidad en las zeolitas, mayor capacidad de sorción. En base a esto, se puede concluir que en las zeolitas existe una mayor afinidad por la adsorción heterogénea, pero también se puede llegar a presentar adsorción homogénea.

## 8.12 Remoción de Arsénico mediante un sistema continuo

En este capítulo se abordarán los resultados de la experimentación en columna para la remoción de Arsénico, en donde se trabajó con agua natural recolectada de uno de los sitios que han presentado contaminación por Arsénico y otros parámetros específicos descritos anteriormente, a una concentración inicial de  $C_0 = 100 \mu\text{L}$ . Uno de los criterios a tomar en cuenta fue el “tiempo de ruptura” el cual se adopta como el lapso de tiempo que transcurre cuando la concentración del adsorbato llega al 10% de la concentración inicial, también se le conoce como  $t_{10\%}$  y se basa a la NOM-127-SSA1-2021 (DOF, 2021) que estipula a  $10 \mu\text{g/L}$  como el nivel máximo permisible de As en agua potable con la finalidad de comparar su eficiencia para la remoción de este elemento tóxico para la salud y el equilibrio ecológico. Este tipo de experimentación es una de las aplicaciones más prácticas en el tratamiento de aguas y también es conocida como experimentación de lecho fijo o flujo continuo. En esta práctica se establecen procesos de transferencia de masa permanente, entre una fase móvil (contaminante o adsorbato) y la fase sólida (adsorbente).

### 8.12.1 Curvas de ruptura para Z-Nps y Z-Sn ( $Q_v = 3 \text{ mL/min}$ )

Las curvas de ruptura para la remoción de Arsénico mediante Z-Nps y Z-Sn en sistemas continuos se muestran en las figuras 31 y 32, a tasas de flujo volumétrico ( $Q_v$ ) de  $3 \text{ mL/min}$  y  $1.9 \text{ mL/min}$ , respectivamente.

En el caso de las curvas de ruptura del gráfico de la figura 31a, correspondientes a Z-Nps, se observa que la razón  $C/C_0$  en el puerto inferior (P1) comienza alrededor de 0.7 y presenta



oscilaciones moderadas durante todo el período experimental, sin alcanzar valores cercanos a la saturación completa ( $C/C_0 \approx 1$ ).

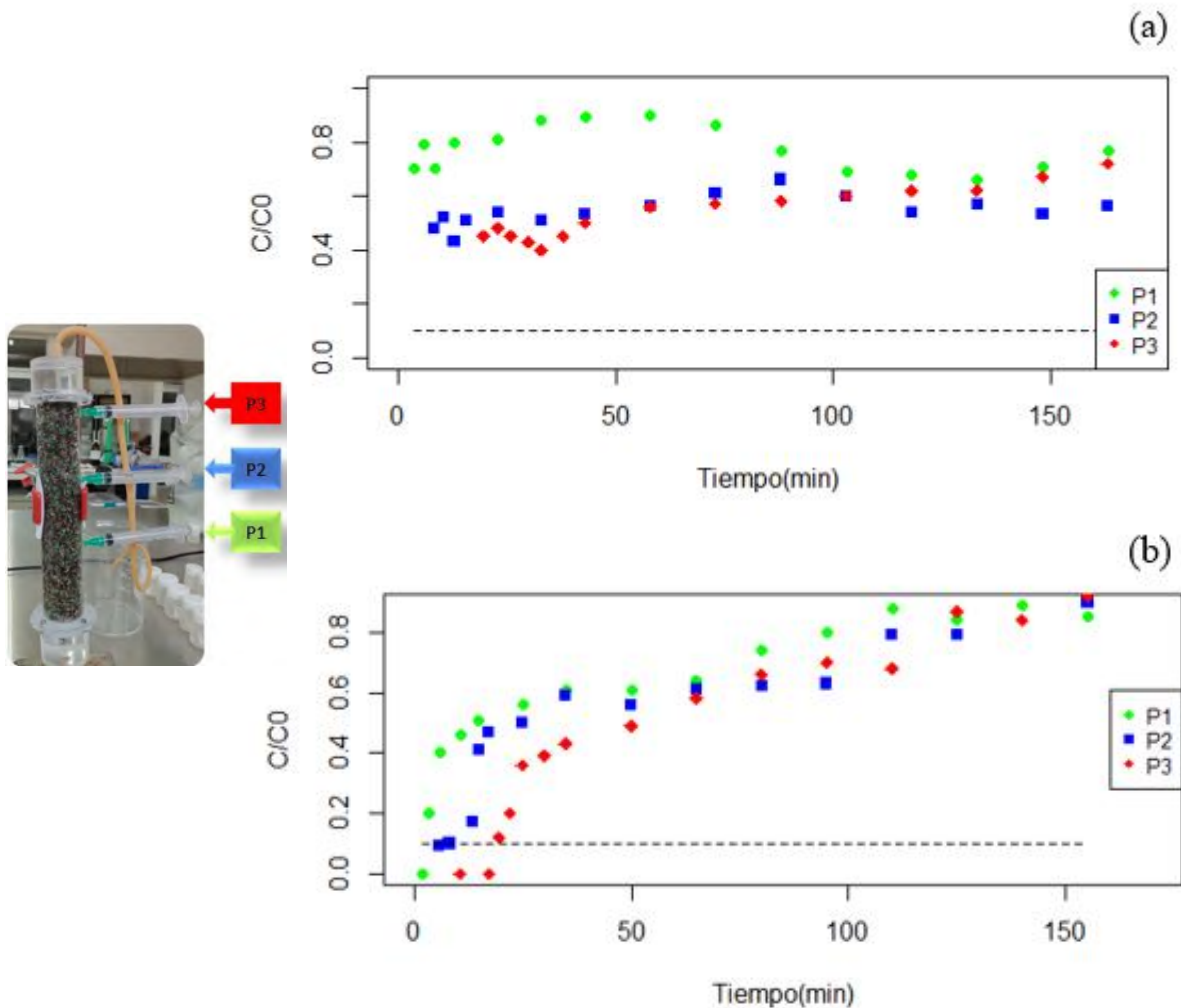


Figura 31. Curvas de ruptura para la remoción de arsénico mediante Z-Nps (a) y Z-Sn (b) en sistemas continuos a una tasa de flujo volumétrico ( $Q_v$ ) de 3 mL/min. Línea punteada negra:  $t_{10\%}$ , establecido así por la NOM-127

En P2 (10 cm), la curva inicia con valores intermedios (0.5), con fluctuaciones y una tendencia a estabilizarse por debajo de 0.7. En P3 (15 cm, salida de la columna), la curva parte de valores más bajos (0.4), con un comportamiento relativamente estable y sin alcanzar la fracción límite de ruptura (0.1) en ningún momento del período experimental. La forma de las curvas sugiere una zona amplia de transferencia de masa y un avance lento del frente de ruptura, lo que indica que la mayor parte del arsenato es retenida en la parte inferior del lecho y que el adsorbente no se satura rápidamente. Este comportamiento es típico de materiales

con sitios activos heterogéneos y buena afinidad superficial, como ocurre en las zeolitas modificadas con nanopartículas de hierro, donde la retención de arsenato ocurre principalmente por complejación superficial y formación de enlaces Fe–O–As (Li et al., 2018). Además, las ligeras oscilaciones podrían estar asociadas a fenómenos de redistribución interna o competencia iónica en el lecho con otras especies iónicas presentes en el agua de manantial (boratos y fluoruros).

Se observa un comportamiento marcadamente diferente en la figura 31b, correspondiente a Z-Sn. En P1, la razón  $C/C_0$  comienza cerca de cero y aumenta de forma progresiva y continua, alcanzando valores cercanos a 1 en menos de 100 minutos. En P2 y P3, la ruptura ocurre de manera secuencial y escalonada, con desplazamientos temporales evidentes entre puertos: P2 alcanza  $C/C_0 \approx 1$  alrededor de los 120 minutos y P3 cerca de los 150 minutos; esto indica la saturación total del lecho bajo estas condiciones operativas. La forma de las curvas es característica de un avance definido del frente de ruptura a lo largo del lecho, con una zona de transferencia de masa (ZTM) más estrecha y una saturación progresiva del adsorbente, lo cual es favorable. Este comportamiento es típico de materiales con alta afinidad inicial por el anión objetivo, como ocurre en las zeolitas modificadas con surfactantes catiónicos, donde la adsorción ocurre principalmente por intercambio aniónico entre el arsenato y los contraiones del surfactante (por ejemplo,  $\text{Br}^-$  en HDTMA-Br) (Bagheri et al., 2024; Mendoza-Barrón et al., 2011). La saturación rápida y el avance definido del frente indican que, una vez que los sitios superficiales se ocupan, la capacidad de retención disminuye abruptamente. Sin embargo, se obtuvieron mejores tiempos de operación en relación con el límite operativo máximo, representado por la línea punteada en ambos gráficos y establecido con base en el límite permisible máximo de Arsénico en agua potable ( $10 \mu\text{g/L}$ ). En contraste, Z-Nps no alcanzó un tiempo de ruptura a una fracción de 0.1 de la concentración inicial, lo que representa una desventaja en comparación con Z-Sn. Estos resultados son consistentes con lo reportado en la literatura, donde se ha señalado que los materiales modificados con nanopartículas de hierro exhiben mayor estabilidad y capacidad de adsorción bajo condiciones de flujo continuo, mientras que los materiales modificados con surfactantes muestran una alta eficiencia inicial (Bagheri et al., 2024; Mendoza-Barrón et al., 2011).

En relación a esto, en la tabla 10 se presenta el desempeño y la capacidad de adsorción para la columna de Z-Sn ( $q_b=0.0471 \mu\text{g/g}$ ), la cual fue menor que la capacidad máxima de adsorción ( $q_0= 4.16 \mu\text{g/g}$ ) obtenida en la experimentación por isoterma, lo que quiere decir que este material empacado en una columna a un flujo de  $Q_v = 3\text{ml/min}$  presentó una eficiencia por debajo de su capacidad máxima de adsorción. Sin embargo, al incrementar el tiempo y disminuir la velocidad del flujo de contacto de la columna, puede aumentar la capacidad de adsorción y su eficiencia. Por otra, no se muestra tabla de Z-Nps ya que los valores de remoción que presentó para este mismo flujo no removieron hasta los valores establecido por la NOM ( $10 \mu\text{g/l}$ ) como lo muestran las curvas de ruptura en la figura 31a.

Tabla 10. Capacidad de adsorción ( $q_b$ ) de iones As- en Z-Sn a diferentes alturas del lecho para un  $Q_v= 3\text{mL/min}$

Altura de lecho (cm)	Masa del adsorbente, mc (g)	Vol. Tratado, Vb (ml/min)	Tiempo de ruptura(min)	Cap. Adsorción, $q_b$ ( $\mu\text{g/g}$ )
<b>5</b>	35.3	5.85	1.95	0.0158
<b>10</b>	70.1	24.6	8.2	0.0335
<b>15</b>	105.4	52.05	17.35	0.0471

### 8.12.2 Curvas de ruptura para Z-Nps y Z-Sn ( $Q_v= 1.9\text{mL/min}$ )

La figura 32 muestra las curvas de ruptura a un caudal de  $Q_v = 1.9 \text{ mL/min}$  para Z-Nps y Z-Sn. En el caso de Z-Nps (figura 32a), en el puerto P1, la curva muestra un ascenso rápido, alcanzando  $C/C_0 = 0.1$  en aproximadamente 15 minutos.

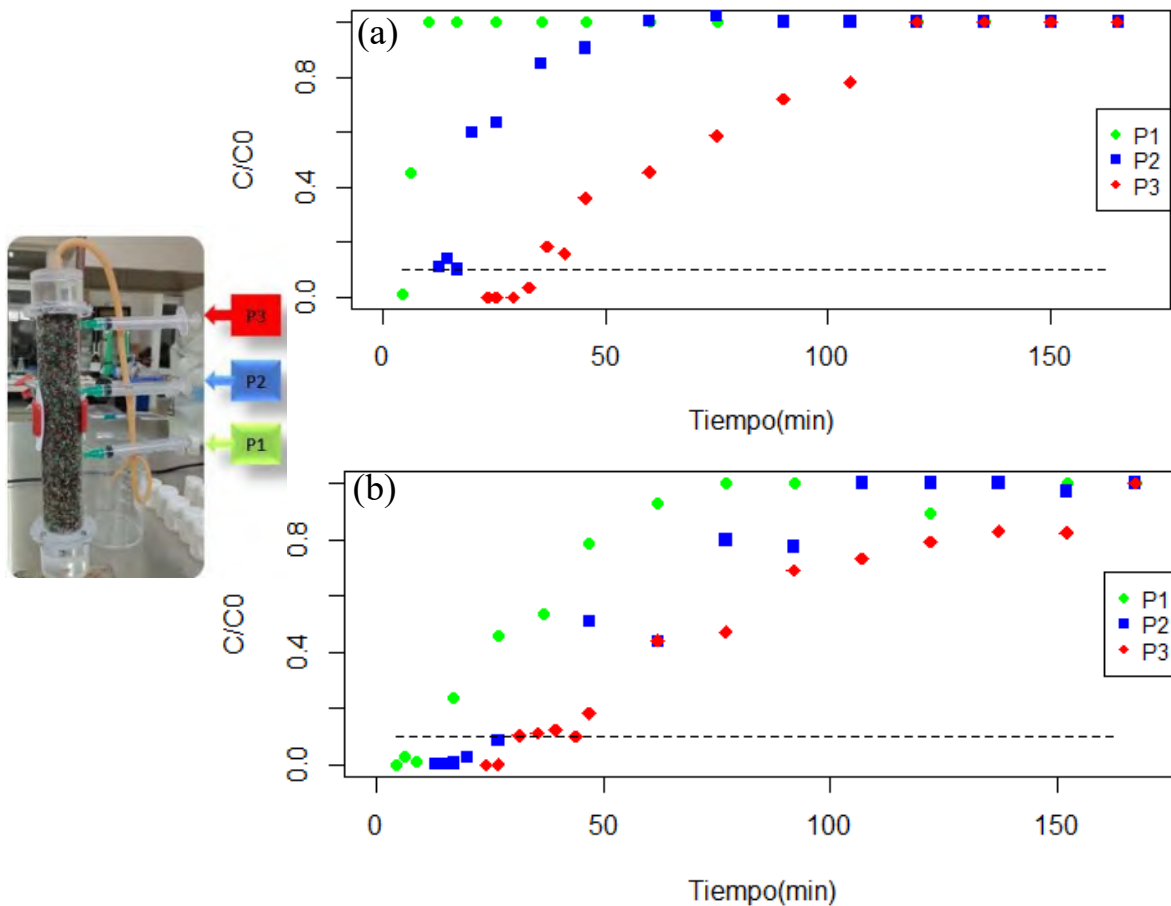


Figura 32. Curvas de ruptura para la remoción de arsénico mediante Z-Nps (a) y Z-Sn (b) en sistemas continuos a una tasa de flujo volumétrico ( $Q_v$ ) de 1.9 mL/min. Línea punteada negra:  $t_{10\%}$ , establecido así por la NOM-127

Este comportamiento indica una saturación temprana en la zona inferior de la columna, lo que sugiere una zona de transferencia de masa (ZTM) amplia, reflejando una saturación rápida de los sitios activos en la zona inferior de la columna. En el puerto P2, el tiempo de ruptura se retrasa a 15 minutos, lo que refleja una mayor capacidad de retención con el aumento de la altura del lecho. En el puerto P3, la ruptura ocurre a los 33 minutos, con una curva suave y alargada, típica de sistemas donde la cinética de adsorción está limitada por la difusión intraparticular.

La modificación con nanopartículas de hierro (Nps) favorece la formación de complejos superficiales con los arsenatos, mejorando la capacidad de adsorción, aunque la cinética puede verse afectada por la resistencia a la difusión en los poros de la zeolita (Barros et al., 2004). Para Z-Sn (figura 32b), las curvas presentan tiempos de ruptura significativamente

mayores: (20 min en P1, 30 min en P2 y 48 min en P3). La pendiente de las curvas es menos pronunciada, lo que indica una adsorción más eficiente y una distribución más homogénea del adsorbato. La modificación con surfactante probablemente reduce la aglomeración de las Nps, lo que aumenta la accesibilidad de los sitios activos y prolonga la vida útil de la columna. La estabilidad de  $C/C_0$  cerca del límite de ruptura sugiere una menor resistencia a la transferencia de masa en comparación con Z-Nps.

Comparativamente, Z-Nps mostró una saturación rápida en P1, lo que indica una utilización parcial de la capacidad de la columna. Por otro lado, Z-Sn presentó mayor resistencia a la saturación, con tiempos de ruptura más altos en P1 y P3, lo que indica una mejor capacidad de retención gracias al surfactante y las Nps. La morfología de la curva de Z-Nps es más inclinada que la de Z-Sn, lo que sugiere limitaciones cinéticas o una distribución heterogénea de los sitios activos. La tasa de flujo ascendente y la altura de los puertos influyeron en la distribución espacial dentro de la columna. P3 mostró la mayor capacidad de adsorción, aprovechando toda la longitud del lecho (15 cm). Sin embargo, Z-Sn mostró diferencias menores entre P1 y P3, lo que sugiere un mejor aprovechamiento del volumen de la columna. Z-Sn presentó ventajas como mayor tiempo de ruptura, pendiente más suave de las curvas y cumplimiento normativo.

Por otra parte, en la tabla 11 se muestra el rendimiento y capacidad de adsorción de Z-Nps en donde refleja que los valores de capacidad de adsorción de Z-Nps ( $q_b=0.0568 \mu\text{g/g}$ ) están por debajo de los resultados de isothermas del material  $q_0=4.20 \mu\text{g/g}$ . En este aspecto, fue evidente que un flujo menor tuvo mayor influencia sobre el proceso de adsorción del arsenato ya que se mostraron valores por debajo de lo establecido por la NOM.

Tabla 11. Capacidad de adsorción ( $q_b$ ) de iones  $As^-$  en Z-Nps a diferentes alturas del lecho para un  $Q_v = 1.9$  mL/min

Altura de lecho (cm)	Masa del adsorbente, mc (g)	Vol. Tratado, $V_b$ (ml/min)	Tiempo de ruptura(min)	Cap. Adsorción, $q_b$ ( $\mu\text{g/g}$ )
<b>5</b>	35.3	8.70	4.58	0.0235
<b>10</b>	70.1	24.05	12.66	0.0327
<b>15</b>	105.4	62.7	33	0.0568

Por otra parte, en la tabla 12 se muestra la capacidad de adsorción por altura para Z-Sn, estos resultados son similares y comparables con los obtenidos a un  $Q_v$  de 1.9 mL/min. Sin embargo, presentó una mayor capacidad de adsorción 0.0758 ( $\mu\text{g/g}$ ), lo que sugiere que a una  $Q_v$  menor, se presenta una menor resistencia a la transferencia de masa en el adsorbente, por lo tanto, una mayor capacidad de adsorción.

Tabla 12. Capacidad de adsorción ( $q_b$ ) de iones  $As^-$  en Z-Sn a diferentes alturas del lecho para un  $Q_v = 1.9$  mL/min.

Altura de lecho (cm)	Masa del adsorbente, mc (g)	Vol. Tratado, $V_b$ (ml/min)	Tiempo de ruptura(min)	Cap. Adsorción, $q_b$ ( $\mu\text{g/g}$ )
<b>5</b>	35.3	16.72	8.8	0.0452
<b>10</b>	70.1	51.3	27	0.0699
<b>15</b>	105.4	83.6	44	0.0758

En conclusión y a partir de las curvas de ruptura, se puede decir que la modificación de zeolitas con surfactante y Nps (Z-Sn) demostró superioridad frente a Z-Nps en términos de capacidad de adsorción y tiempos de ruptura, posiblemente debido a una mejor dispersión de las Nps y una cinética optimizada. Por otra parte, y de manera general se puede establecer que Z-Sn presentó un avance más lento, rupturas secuenciales y definidas a lo largo de la columna, alcanzando la saturación total en un tiempo mayor, además; todos los puertos

presentaron un tiempo de operación por debajo del límite de la NOM. Aunque la adsorción inicial fue eficiente, la capacidad global de retención a lo largo del lecho fue ligeramente inferior a la de Z-Nps específicamente para una  $Q_v$  de 3ml/min en donde no se alcanzó la saturación total del medio. Estos resultados son consistentes con lo reportado en la literatura, donde se ha señalado que los materiales modificados con nanopartículas de hierro exhiben mayor estabilidad y capacidad de adsorción bajo condiciones de flujo continuo, mientras que los materiales modificados con surfactantes muestran una alta eficiencia inicial (Bagheri et al., 2024; Mendoza-Barrón et al., 2011).

### 8.12.3 Aplicación del Método BDST

El método Bed Depth Service Time (BDST) por sus siglas en inglés, es una herramienta clave para el diseño de columnas a escala piloto ya que estima la capacidad de adsorción dinámica del material por lo tanto el rendimiento del material adsorbente en condiciones de flujo continuo. Para obtener la capacidad total de la columna y la velocidad de absorción se utilizaron los datos de sorción al 10% como el objetivo del tratamiento, en columnas empacadas con Z-Nps y Z-Sn. Estos datos se graficaron en función del tiempo y la altura del lecho, los cuales se muestran en la figura 33 y en 34 para Z-Nps (1.9 ml/min) y Z-sn (3 ml/min y 1.9 ml/min) respectivamente. Mediante una regresión lineal se muestra el ajuste de los datos experimentales en donde se ve reflejado un coeficiente de determinación alto  $R^2$ . Lo que sugiere un buen ajuste al modelo BDST y que este es capaz de describir las curvas de ruptura para la sorción de Arsénico en columnas con Z-Nps y Z-Sn.

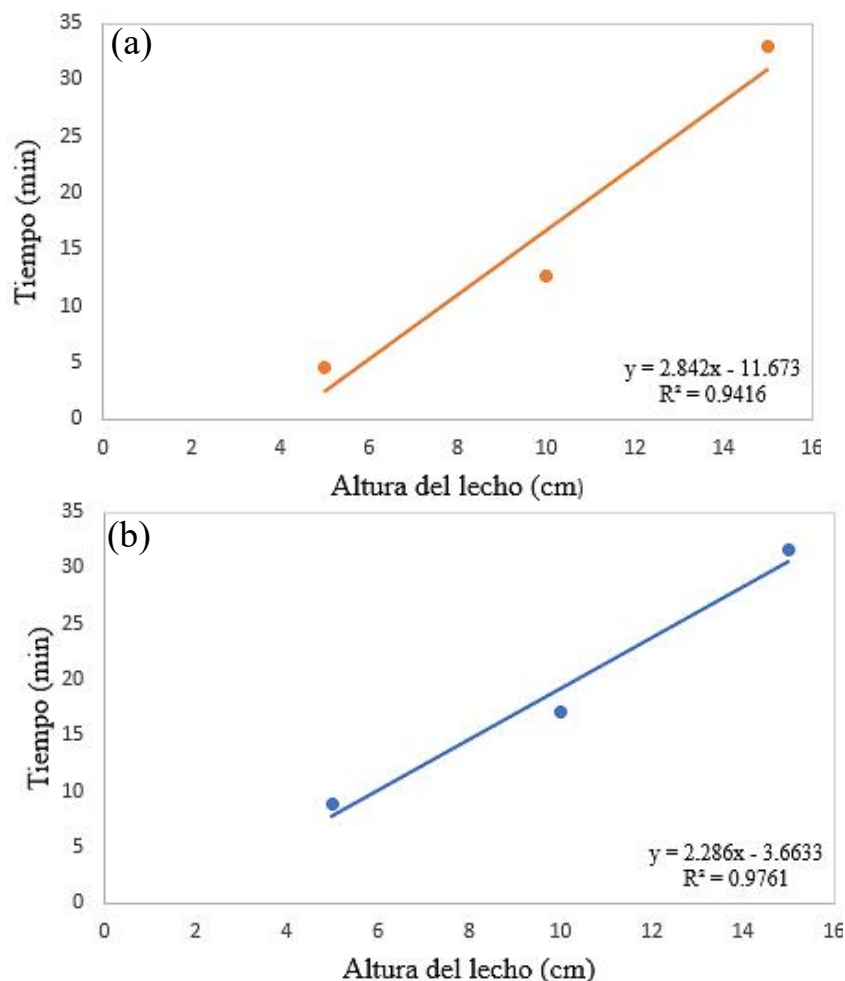


Figura 33. Regresión lineal al método BDST de Z-Nps(a) y Z-Sn (b) a un caudal de 1.9ml/min



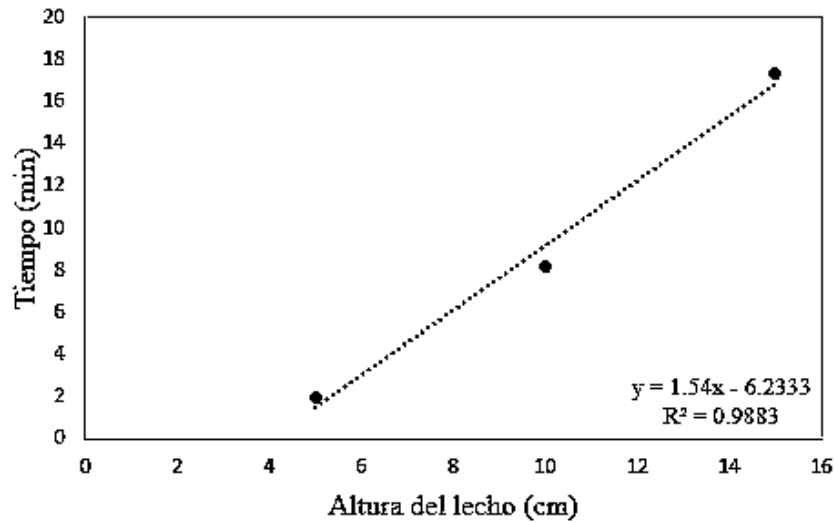


Figura 34. Regresión lineal al método BDST de Z-Sn a un caudal de 3 ml/min

Una vez que se obtuvieron las regresiones lineales, se utilizó los valores de pendiente en la siguiente ecuación la cual determina los parámetros del método BDST que se muestran en la tabla 13.

$$t = \frac{N_0}{c_0 u} \left[ Z - \frac{u}{k N_0} \ln \left( \frac{c_0}{c_b} - 1 \right) \right]$$

Donde,

t = tiempo de servicio (min)

u = Velocidad lineal del influente, (cm/min)

Z = profundidad del lecho (cm)

k = constante de velocidad de adsorción (L/mg.min)

N<sub>0</sub> = capacidad total de la columna (mg/L)

C<sub>0</sub> = concentración del influente (mg/L)

C<sub>b</sub> = concentración del efluente en la ruptura

En base a los resultados obtenidos de acuerdo al método BDST se observa que Z-Nps mostró un tiempo de servicio moderado (33 min) y una capacidad de adsorción total ( $N_0$ ) baja en comparación con Z-Sn, que presentó un tiempo de servicio más prolongado (44 min) y una capacidad de adsorción significativamente mayor ( $N_0 = 136.2 \text{ mg/L}$ ), junto con una constante cinética  $K$  mucho más alta; incluso este material también mantiene un buen desempeño en un caudal mayor, dado que Z-Nps no alcanzó el  $t_{10\%}$  para el caudal de  $3 \text{ mL/min}$ . Por lo que se puede decir que, la modificación de la zeolita con surfactante y nanopartículas (Z-Sn) mejora notablemente tanto la capacidad de adsorción como la velocidad del proceso. Esto sugiere que existe una cinética de adsorción más rápida, eficiente y; por lo tanto, una mayor afinidad por el Arsénico y una mejor accesibilidad de los sitios activos, incluso bajo condiciones de mayor caudal. Esto puede deberse a un mecanismo de intercambio de iones ya que de acuerdo con Li et al, 2007 la superficie de una zeolita modificada con surfactante HDTMA-Br se invierte la carga superficial a positiva, lo que incrementa significativamente la adsorción de As.

Tabla 13. Parámetros del método BDST para la adsorción de As para Z-Nps y Z-Sn bajo un flujo de  $Q_v = 1.9$  y  $3 \text{ mL/min}$

<b>Caudal (mL/min)</b>	<b>Adsorbente</b>	<b>Tiempo de servicio(min)</b>	<b><math>N_0</math> (mg/L)</b>	<b><math>K</math> (L/mg.min)</b>
1.9	Z-Nps	33	13.6	0.0892
	Z-Sn	44	136.2	2.555
3	Z-Nps	np	np	np
	Z-Sn	17.35	94.1	3.525

Otro resultado importante fue la notoria influencia del caudal en la adsorción de Arsénico en columnas, ya que se observó que: a un menor flujo, se muestran los valores más altos en capacidad de adsorción dinámica para ambos tratamientos. Lo cual sugiere que en flujos más lentos se da un mayor tiempo de contacto entre el agua contaminada y el adsorbente, lo que incrementa la eficiencia de remoción ya que se reduce la resistencia a la transferencia de

masa tal como lo describen otros autores (Paiz & Meléndez, 2021; Bernal & Agirre, 2022, Vera-Cabezas et al, 2018).

Como se mencionó anteriormente Z-Nps no presentó valores por debajo o cercanos a  $c/c_0$  en el caudal de 3ml/min, por lo cual no se reflejó en la tabla de resultados para el método BDST. Sin embargo, es importante mencionar que alcanzó a remover hasta un 50% de la concentración inicial de Arsénico presente en el agua natural. También es importante mencionar que en el proceso de remoción con agua natural contaminada intervienen muchos factores como la accesibilidad a sitios activos y la competencia por estos. De acuerdo a esto, se pudo comprobar que la presencia de  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{F}^-$  y  $\text{B}^-$  en la superficie de Z-Sn lo que confirma la competencia entre elementos de la misma naturaleza: aniónica como el  $\text{As}^-$ , y de acuerdo con Baska & Pala, 2011 mencionan que la presencia de estos elementos puede disminuir la disponibilidad de sitios de adsorción específicos para el arsenato, debido a la competencia por los sitios activos, lo cual puede reducir la eficiencia total del proceso de eliminación de Arsénico en la columna. Y de acuerdo con Lin et al, 2012 los  $\text{PO}_4^{3-}$  también pueden inferir en gran medida en la adsorción de  $\text{As}^-$ . Aunado a esto y en base a los resultados de BDST es recomendable optimizar el diseño de la columna para obtener una mayor capacidad dinámica de remoción, como: aumentar la altura del lecho para mejorar el tiempo de contacto y la capacidad de adsorción, incrementar el diámetro y trabajar con flujos por debajo de 1.9 ml/min ya que se demostró que este factor es importante para el proceso de remoción en flujo continuo.

## 9 Conclusiones

Dentro de la perspectiva hidrosocial, la contaminación del recurso hídrico presenta grandes retos para la sociedad y la salud pública. En donde se tienen que emplear diferentes recursos tanto económicos, científicos y sociales, para la mejora de la calidad del agua y seguridad para su consumo. De tal manera, que la visibilización y los recursos se centraron mayormente en el saneamiento del agua contaminada por los desechos industriales y, hasta finales del siglo XX comienza la investigación por la contaminación de las aguas hidrotermales que proviene de fuentes geoquímicas. El elemento encontrado con mayor frecuencia en estas aguas es el Arsénico y dado por sus características químicas, su presencia y toxicidad también es conocida como la “muerte silenciosa”. Esta contaminación tiene gran impacto en la salud de los ecosistemas y por ende en la salud humana. Debido a esto, en este trabajo se evaluó la capacidad de remoción de Arsénico utilizando zeolitas con diferentes tratamientos de impregnación (cloruro de sodio, nanopartículas de hierro, y HDTMA-Br con nanopartículas) mediante procesos tipo lote y columna. Con la finalidad de promover y mejorar la adsorción aniónica de las zeolitas; y con esto, proponer una posible alternativa de bajo costo y eficiente para la remoción de Arsénico en el agua hidrotermal proveniente de la zona de los Azufres, Michoacán.

De acuerdo a los objetivos y resultados de este trabajo se puede concluir que el material zeolítico evaluado y de acuerdo a las técnicas de caracterización de materiales empleadas se pudo corroborar que:

1. La zeolita con la que se trabajó, corresponde a un material rocoso inorgánico compuesto por diferentes minerales que incluyen a un sistema cristalino de tipo clinoptilolita-heulandita, compuesta por una matriz estructural que predominan elementos como el Si, Al, y O.
2. Presentó una superficie heterogénea rugosa, con poros y fracturas internas que benefician a los procesos de adsorción, en específico a la difusión intraparticular.
3. Se observó que en la forma natural de la zeolita existe la presencia de cationes de compensación o intercambiables como Na, K, Ca, Mg con un predominio por  $K^+$  y  $Ca^+$ . También se encontraron metales como el Fe y Ti. Estos elementos forman un

papel muy importante ya que pueden ser reemplazados por otros elementos como el  $\text{Cd}^+$  y  $\text{Pb}^+$  o formar complejos químicos como  $\text{Fe-O-As}$ .

4. En cuanto a la zeolita impregnada con nanopartículas de hierro se notó un incremento de este elemento sobre la superficie, que alcanzó niveles de 9.8-15.7% en comparación con la zeolita natural que fue de 2.9-2.2%. Los estudios de FRX arrojaron que las nanopartículas están formadas a partir de hematita ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ). Y cabe mencionar que se encontró una relación entre la presencia hierro y titanio en la superficie de Z-Nps lo que nos indica que la adhesión de las nanopartículas de hierro en sitios específico también puede estar ligada a procesos de atracción electrostática, formación de puentes hidroxilo y compatibilidad estructural entre el Fe y el Ti.
5. Por otra parte, en la zeolita impregnada con HDTMA-Br no se observaron cambios significativos, sin embargo; en el mapeo microelemental se encontró un ligero incremento de C, disminución del Na y K como respuesta a la efectiva impregnación con el surfactante, además, la importante presencia del hierro aportada por la Nps de  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,
6. Los parámetros de equilibrio se obtuvieron mediante la experimentación tipo bach. La cinética mostró un tiempo de equilibrio de remoción de As de 12 h para los tres tratamientos (Z-Na, Z-Nps y Z-Sn) fue de 12 h. El modelo teórico que mejor representa el proceso de cinética fue el de pseudo-segundo orden.
7. También se encontró un amplio rango de pH para la adsorción de Arsénico desde 3 hasta 9 con ciertas diferencias. Y la remoción más eficiente ocurrió entre un rango de pH de 4-5 y 8 para Z-Sn, Z-Na y Z-Nps respectivamente.
8. En cuanto al equilibrio de sorción se obtuvo una capacidad de adsorción máxima de  $4.16 \mu\text{g As/g}$  para Z-Sn y  $4.20 \mu\text{g As/g}$  para Z-Nps. El modelo que mejor se ajustó a los datos experimentales fue para ambos tratamientos fue el modelo de la isoterma de Sips.
9. Los resultados por columna demostraron que el material más eficiente para la remoción de As en agua contaminada fue Z-Sn, esto debido a que se cambian las propiedades superficiales de la zeolita. Con un tiempo de ruptura de 44 min y una  $q_b$  de  $0.0758 \mu\text{g/g}$ . De acuerdo a las técnicas por EDS y FTIR se comprobó que también tiene la capacidad de remover  $\text{B}^-$ ,  $\text{Cl}^-$  y  $\text{As}^-$ .

Por lo anterior se puede asumir una aceptación de la hipótesis planteada, ya que, de acuerdo a los resultados reportados en este trabajo, el material que presentó mayor capacidad para la remoción de Arsénico en agua contaminada de los Azufres, Michoacán fue el de Z-Sn. Y de acuerdo al método BDST, la capacidad de adsorción puede ser elevada mediante el empleo de un flujo menor a 1.9 mL/min, una longitud mayor a 15 cm de la columna. Por lo tanto, Z-Sn puede fungir como una opción económica, de fácil acceso y manipulación para la remoción de  $\text{As}^-$ , bajo las condiciones de operación previamente descritas.

## 10 Recomendaciones

En este trabajo se demostró que la zeolita de tipo clinoptilolita, tiene una amplia capacidad para remover contaminantes de naturaleza aniónica, catiónica y orgánica. Sin embargo, estas capacidades se maximizan con la modificación superficial mediante, surfactantes, óxidos de hierro como las nanopartículas, entre otros. En este trabajo se tomaron en cuenta condiciones de operación simples (naturales), es decir, que no se cambiaron las condiciones naturales del agua con la que se trabajó con la finalidad de evaluar la capacidad de adsorción de Arsénico las zeolitas modificadas bajo esos parámetros. Sin embargo, para que la adsorción sea eficiente es de suma importancia tomar en cuenta los factores de operación, por ejemplo;

1. La operación en temperatura altas de entre 25 a 60 C° favorece los procesos de difusión y transferencia de masa;
2. Altas concentraciones iniciales de contaminantes desfavorecen al proceso de adsorción
3. El tamaño de partícula también influye, ya que a menor tamaño mayor área superficial y por ende mayor remoción, sin embargo; esto también puede ser contraproducente ya que se complica la manipulación bajo sistema de flujo continuo.
4. El pH influye en la especiación del As y el movimiento de  $\text{H}^+$  y  $\text{OH}^-$ .
5. La dureza del material también se debe considerar como un factor determinante, ya que esta puede variar de acuerdo al yacimiento de donde se obtiene el material, por

lo que, al momento de hacer las modificaciones superficiales, existe la posibilidad de perder material, lo que desfavorece al proceso de adsorción. Por lo que se sugiere para trabajos futuros en la zona de los Azufres, contemplar la temperatura natural de agua, concentración inicial y pH; así como implementar una experimentación a nivel prototipo e industrial.

## 11 Bibliografía

- Asmaly, H.A., Abujdayeh, A., Saleh, T.A., & Al-Muhtaseb, A.H. (2015). Efficient adsorption of lead and cadmium ions from aqueous solution using chemically modified carbon nanotubes. *Environmental Science and Pollution Research*, 22(21), 16721–16731.
- Albert, L.A. (1999). *Curso Básico de Toxicología Ambiental*. 2ª ed., Organización Panamericana de la Salud. Organización Mundial de la Salud. Noriega Editores. México.
- Abin-Bazaine, A. A., Aquino-De los Ríos, G. S., Rodriguez-Vazquez, L. M., Santellano-Estrada, E., Rodríguez-Piñeros, S., Villareal-Guerrero, F., Cortes-Palacios L., & Campos-Trujillo, A. (2020). Effect of Acid Treatment on the Physicochemical Characteristics and Sorption Capacity of a Natural Zeolite. *Journal of Environment and Earth Science*, 10(9), 2224–3216. <https://doi.org/10.7176/JEES/10-9-05>
- Abdellaoui, Y., El Ibrahim, B., Abou Oualid, H., Kassab, Z., Quintal-Franco, C., Giacomani-Vallejos, G., & Gamero-Melo, P. (2021). Iron-zirconium microwave-assisted modification of small-pore zeolite W and its alginate composites for enhanced aqueous removal of As(V) ions: Experimental and theoretical studies. *Chemical Engineering Journal*, 421. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2021.129909>
- Barros, M. A. S. D., Silva, E. A., Arroyo, P. A., Tavares, C. R. G., Schneider, R. M., Suszek, M., & Sousa-Aguiar, E. F. (2004). Removal of Cr (III) in the fixed bed column and batch reactors using as adsorbent zeolite NaX. *Chemical Engineering Science*, 59(24), 5959–5966. <https://doi.org/10.1016/j.ces.2004.07.040>
- Bagheri, A., Khabbaz, S. H., & Rafati, A. A. (2024). Comparison of the natural and surfactant-modified zeolites in the adsorption efficiency of sunset yellow food dye from aqueous solutions. *Scientific Reports*, 14(1), 22511. <https://doi.org/10.1038/s41598-024-72859-1>
- Bernal Morales, D. M., & Aguirre Domelin, N. A. (2022). Escalamiento columna de adsorción para la remoción de cromo en las aguas residuales de la industria de curtiembre por medio de la cáscara de banano. *Fundación Universidad de América*
- Bilici Baskan, M., & Pala, A. (2011). Removal of arsenic from drinking water using modified natural zeolite. *Desalination*, 281(1), 396–403. <https://doi.org/10.1016/j.desal.2011.08.015>
- Calva B., L. G., & Torres A., M. del R. (2004). Metales pesados y sus efectos en organismos. *Laboratorio de Ecosistemas Costeros, Depto. Hidrobiología. D.C.B.S. UAM-I.*, 51,33-42, 10.
- Carreño Monroy, M., Carreño Monroy, P., & Carreño Monroy, R. (2020). *BANCO DE INFORMACIÓN PARA FÍSICA II*. Universidad Nacional autónoma de México.
- Caviedes Rubio, D. I., Muñoz Calderón, R. A., Perdomo Gualtero, A., Rodríguez Acosta, D., & Sandoval Rojas, I. J. (2015). *Tratamientos para la Remoción de Metales Pesados*



- Comúnmente Presentes en Aguas Residuales Industriales. Una Revisión. *Ingeniería y Región*, 13(1), 73. <https://doi.org/10.25054/22161325.710>
- CONAGUA. (2011). Agua en el mundo. *Estadísticas Del Agua En México, Edición 2011*, 1–126.
- CONAGUA. (2025.) <https://www.gob.mx/conagua/articulos/diagnosticos-de-calidad-del-agua?idiom=es>
- Coral, D. F., & Jenny A Mera, J. A. M. (2017). Una Guía para el estudio de nanopartículas magnéticas de óxidos de hierro con aplicaciones biomédicas. Parte II. *Ingeniería y Ciencia*, 13(26), 207–232. <https://doi.org/10.17230/ingciencia.13.26.8>
- Cortés-Martínez, R. (2007). *Efecto de la modificación de una zeolita natural mexicana en la sorción de cadmio y 4-Clorofenol*. Universidad del estado de México.
- Costafreda Mustelier, J. L. (2014). Tectosilicatos con Características Especiales: Las Zeolitas naturales. In *ROCAS Y MINERALES INDUSTRIALES* (Fundación Gómez-P). <http://www.fundaciongomezpardo.es/>
- Covarrubias, S. A., & Peña-Cabriales, J. J. (2017). Contaminación ambiental por metales pesados en México: Problemática y estrategias de fitorremediación. *Revista Internacional de Contaminacion Ambiental*, 33, 7–21. <https://doi.org/10.20937/RICA.2017.33.esp01.01>
- Curi, A., Granda, W. J. V, Lima, H. M., & Sousa, W. T. (2006). Las Zeolitas y su Aplicación en la Descontaminación de Efluentes Mineros Zeolites and their Application in the Decontamination of Mine Wastewater. *Información Tecnológica*, 17, 111–118.
- DOF. (2021). NORMA Oficial Mexicana NOM-127-SSA1-2021, Agua para uso y consumo humano. Límites permisibles de la calidad del agua. [15-10-2023]
- de Gennaro, B., Aprea, P., Liguori, B., Galzerano, B., Peluso, A., & Caputo, D. (2020). Zeolite-rich composite materials for environmental remediation: Arsenic removal from water. *Applied Sciences (Switzerland)*, 10(19), 1–20. <https://doi.org/10.3390/app10196939>
- Díaz Nava, M. del C. (2006). *organo-minerales mexicanos (zeolíticos y arcillosos como absorbentes de fenol, contaminante del agua)*. Centro de investigaciones en materiales avanzados, s.c. posgrado.
- Dima, J. B., Mandelman, I., Zaritzky, N., & Ferrari, M. A. (2022). *Estudio de las curvas de adsorción en una columna de lecho fijo. 3*. <https://revistas.uncu.edu.ar/ojs3/index.php/revicap>
- Ehiomogue, P., Ahuchaogu, I. I., & Ahaneku, I. E. (2021). REVIEW OF ADSORPTION ISOTHERMS MODELS. *ACTA TECHNICA CORVINIENSIS*.
- Fungaro, D. A., Borrelly, S. I., & Carvalho, T. E. M. (2013). Surfactant Modified Zeolite from Cyclone Ash as Adsorbent for Removal of Reactive Orange 16 from Aqueous Solution.

- American Journal of Environmental Protection, 1(1), Article 1.  
<https://doi.org/10.12691/env-1-1-1>
- Faraldos, M., & Goberna, C. (2021). *Técnicas de análisis y caracterización de materiales* (Tercera ed). Consejo Superior de Investigaciones Científicas.
- Fernández, A. (2012). Water, an essential resource. *Química Viva*, 11, 147–170.
- Foo, K.Y., & Hameed, B.H. (2010). Insights into the modeling of adsorption isotherm systems. *Chemical Engineering Journal*, 156(1), 2–10.  
<https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S1385894709006147?via%3Dihub>
- Flanigen, E. M. (1974). *CRYSTAL STRUCTURE AND CHEMISTRY OF NATURAL ZEOLITES*.
- Garay Rodríguez, M. E., Palma Aramburu, F., Gutiérrez Arsaluz, M., Múgica Álvarez, V., & Rodríguez Torres, M. (2017). Estudio de adsorción de arsénico con zeolita natural mexicana. *Revista Tendencias En Docencia e Investigación En Química*.
- Giles, C. H.; Smith, D.; Huitson, A. (1974). A General Treatment and Classification of the Solute Adsorption Isotherm I. Theoretical. *Journal of Colloid and Interface Science*, 47 (3), 755–765. [https://doi.org/10.1016/0021-9797\(74\)90252-5](https://doi.org/10.1016/0021-9797(74)90252-5)
- Gómez Garzón, M. (2018). Nanomateriales, nanopartículas y síntesis verde. *Reportorio de Medicina y Cirugía*, 27(2), 75–80. <https://doi.org/10.31260/RepertMedCir.v27>
- González Ramírez, V. (2003). *Acondicionamiento de zeolita X (Faujasita) con Surfactante Bromuro de Hexadeciltrimetilamonio(EDTMA) para Adsorción de Compuestos Orgánicos*. Universidad Autónoma del Estado de México.
- Gunawardhana, B. P. N., Gunathilake, C. A., Dayananda, K. E. D. Y. T., Dissanayake, D. M. S. N., Mantilaka, M. M. M. G. P. G., Kalpage, C. S., Rathnayake, R. M. L. D., Rajapakse, R. M. G., Manchanda, A. S., Etampawala, T. N. B., Weerasekara, B. G. N. D., Fernando, P. N. K., & Dassanayake, R. S. (2020). Synthesis of hematite nanodiscs from natural laterites and investigating their adsorption capability of removing Ni<sup>2+</sup> and Cd<sup>2+</sup> ions from aqueous solutions. *Journal of Composites Science*, 4(2). <https://doi.org/10.3390/jcs4020057>
- Hussein, M. M., Khader, K. M., & Musleh, S. M. (2014). Characterization of raw zeolite and surfactant-modified zeolite and their use in removal of selected organic pollutants from water
- Ho, Y.S., & McKay, G. (2001). Pseudo-second order model for sorption processes. *Process Biochemistry*, 36(5), 451–465.
- Irigoyen, R. cintia E. (2018). Evaluación de aluminosilicatos para el desarrollo de nanomateriales con aplicación en remoción de arsénico en el agua. in *gender and development* (vol. 120, issue 1). Centro Interdisciplinario De Investigación Para El Desarrollo Integral Regional Unidad Durango Evaluación.

- Kong, S., Wang, Y., Zhan, H., Yuan, S., Yu, M., & Liu, M. (2014). Adsorption/Oxidation of Arsenic in Groundwater by Nanoscale Fe-Mn Binary Oxides Loaded on Zeolite. *Water Environment Research*, 86(2), 147-155.  
<https://doi.org/10.2175/106143013X13807328849170>
- Łach, M., Grela, A., Pławecka, K., Guigou, M. D., Mikuła, J., Komar, N., Bajda, T., & Korniejenko, K. (2022). Surface Modification of Synthetic Zeolites with Ca and HDTMA Compounds with Determination of Their Phytoavailability and Comparison of CEC and AEC Parameters. *Materials*, 15(12). <https://doi.org/10.3390/ma15124083>
- Lagergren, S. (1898). Zur Theorie der sogenannten Adsorption gelöster Stoffe. *Kungliga Svenska Vetenskapsakademiens Handlingar*, 24(4), 1–39
- Lam-Vivanco, A., José Torres-Espinoza, J., Centeno-Sandoval, M., & Santos-Luna, J. (2020). Citotoxicidad del arsénico en trabajadores mineros expuestos, análisis constitucional-marco medio ambiente. *Polo Del Conocimiento*, 5, 279–294.  
<https://doi.org/10.23857/pc.v5i12.2047>
- Litter, M. (2018). Arsénico en agua. In *Agua + Humedales* (1ra., pp. 210–224). UNSAM Edit. <http://bit.ly/2gDqQLp>
- Li, Z., Beachner, R., McManama, Z., & Hanlie, H. (2007). Sorption of arsenic by surfactant-modified zeolite and kaolinite. *Microporous and Mesoporous Materials*, 105(3), 291–297.  
<https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2007.03.038>
- Li, Z., Jean, J. S., Jiang, W. T., Chang, P. H., Chen, C. J., & Liao, L. (2011). Removal of arsenic from water using Fe-exchanged natural zeolite. *Journal of Hazardous Materials*, 187(1–3), 318–323. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2011.01.030>
- Li, Y., Zhu, Y., Zhu, Z., Zhang, X., Wang, D., & Xie, L. (2018). Fixed-bed column adsorption of arsenic(V) by porous composite of magnetite/hematite/carbon with eucalyptus wood microstructure. *Journal of Environmental Engineering and Landscape Management*, 26(1), Article 1. <https://doi.org/10.3846/16486897.2017.1346513>
- Lin, S., Lu, D., & Liu, Z. (2012). Removal of arsenic contaminants with magnetic  $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> nanoparticles. *Chemical Engineering Journal*, 211–212, 46–52.  
<https://doi.org/10.1016/j.cej.2012.09.018>
- Londoño-Franco, L. F., Londoño-Muñoz, P. T., & Muñoz- Garcia, F. G. (2016). Los riesgos de los metales pesados en la salud humana y animal. *Biotecnología En El Sector Agropecuario y Agroindustrial*, 14(2), 145. [https://doi.org/10.18684/bsaa\(14\)145-153](https://doi.org/10.18684/bsaa(14)145-153)
- Loredo-portales, R., Eduardo Del Rio Salas, R., Moreno-rodríguez, V., Martha Cruz Avalos, A., Ramos Pérez, D., Portales, L., Rio Salas, D., Rodríguez, M., & Ávalos, C. (2024). La huella del arsénico: usos antiguos y contemporáneos de un elemento peligroso. *Universidad de Sonora EPISTEMUS*, 18. <https://doi.org/10.36790/epistemus.v18i36.339>

- Loya, J. (2022). Remocion de arsénico y cadmio en agua usando zeolitas como material adsorbente. In *Como requisito para obtener el grado de Maestría en Ciencia y Tecnología Ambiental* (Vol. 1).
- Manzo-Valencia, S., Alfaro-Cuevas-Villanueva, R., Zárate-Medina, J., Manzo-Valencia, M. K., Huirache-Acuña, R., & Cortés-Martínez, R. (2024). Arsenate Adsorption from Aqueous Solutions Using Chitosan/Fe-Nanoparticles Composite Microspheres. *ChemistrySelect*, 9(14). <https://doi.org/10.1002/slct.202304662>
- Martínez Cortés, R. (2007). 4 - C L O R O F E N O L R esumen. *Journal of Hazardous Materials*, 83(2), 342–352.
- Meltem, B. B., & Aysegul, P. (2011a). Removal of arsenic from drinking water using modified natural zeolite. *Desalination*, 281(1), 396–403. <https://doi.org/10.1016/j.desal.2011.08.015>
- Meltem, B. B., & Aysegul, P. (2011b). Removal of arsenic from drinking water using modified natural zeolite. *Desalination*, 281(1), 396–403. <https://doi.org/10.1016/j.desal.2011.08.015>
- Mendoza-Cano, O., Sánchez-Piña, R. A., Barrón-Quintana, J., Cuevas-Arellano, H. B., Escalante-Minakata, P., & Solano-Barajas, R. (2017). Potential health risks from consumption of water with arsenic in Colima, Mexico. *Salud Publica de Mexico*, 59(1), 34–40. <https://doi.org/10.21149/8413>
- Montes-Luna, A. de J., Fuentes-López, N. C., Perera-Mercado Y.A, Pérez-Camacho, O., Castruita-de León, G., García-Rodríguez, S. P., & García-Zamora, M. (2015, March). Caracterización de clinoptilolita natural y modificada con Ca 2+ por distintos métodos físico-químicos para su posible aplicación en procesos de separación de gases. *Superficies y Vacío*, 28(1).
- Musah, M., Azeh, Y., Mathew, J., Umar, M., Abdulhamid, Z., & Muhammad, A. (2022). Adsorption Kinetics and Isotherm Models: A Review. *Caliphate Journal of Science and Technology*, 4(1), 20–26. <https://doi.org/10.4314/cajost.v4i1.3>
- Mustelier c, J. L. (2011). Tectosilicatos con características especiales: Las zeolitas naturales. *Discrete and Continuous Dynamical Systems- Series A*, 38(7), 3459–3477. <https://doi.org/10.3934/dcds.2018148>
- Nizam, M. K. (2021). Modified Zeolite as Purification Material in Wastewater Treatment: A Review. *Scientific Research Journal*, 18(2), 177–213. <https://doi.org/10.24191/srj.v18i2.12092>
- Nano Adsorbents in Wastewater Treatment. (2022). A New Paradigm in Wastewater Management. *Letters in Applied NanoBioScience*, 12(4), 125. <https://doi.org/10.33263/LIANBS124.125>
- (OMS, 2023). <https://www.who.int/es/news-room/fact-sheets/detail/drinking-water>
- (OMS, 2022). <https://www.who.int/es/news-room/fact-sheets/detail/arsenic>

- Olegario, E., Nadurata, S. A., Dela Merced, S. A., & Dela Paz, E. (2020). Surface functionalized Philippine natural zeolite for arsenic adsorption in an aqueous solution. *Japanese Journal of Applied Physics*, 59(SA). <https://doi.org/10.7567/1347-4065/ab45fc>
- Ortega-Guerrero, M. A. (2009). Presencia, distribución, hidrogeoquímica y origen de arsénico, fluoruro y otros elementos traza disueltos en agua subterránea, a escala de cuenca hidrológica tributaria de Lerma-Chapala, México. *Revista Mexicana de Ciencias Geológicas*, 26, 143–161.
- Ostrooumov, M., Cappelletti, P., & de'Gennaro, R. (2012). Mineralogical study of zeolite from New Mexican deposits (Cuitzeo area, Michoacán, México). *Applied Clay Science*, 55, 27–35. <https://doi.org/10.1016/j.clay.2011.09.011>
- Pardo Higareda, A. (2024). *Estudio hidrogeoquímico y calidad del agua en manantiales de Los Azufres, Michoacán*. UMSNH.
- Paiz, F. R., & Meléndez Hernández, M. H. (2021). Diseño de un sistema de columnas de adsorción con carbón activado para el tratamiento de aguas naturales contaminadas con arsénico. UNAN
- Ruíz-Baltazar, A., Esparza, R., Gonzalez, M., Rosas, G., & Pérez, R. (2015). Preparation and Characterization of Natural Zeolite Modified with Iron Nanoparticles. *Journal of Nanomaterials*, 2015(1), 364763. <https://doi.org/10.1155/2015/364763>
- Ríos, V., & Ortega, C. (2013). Prediction of breakthrough curves for the removal of lead (II) in aqueous solution onto activated carbon in a packed column. In *Rev. Fac. Ing. Univ. Antioquia N.º* (Vol. 66). Marzo.
- Safi, S. R., Senmoto, K., Gotoh, T., Iizawa, T., & Nakai, S. (2019). The effect of  $\gamma$ -FeOOH on enhancing arsenic adsorption from groundwater with DMAPAAQ + FeOOH gel composite. *Scientific Reports*, 9(1), 11909. <https://doi.org/10.1038/s41598-019-48233-x>
- Silva Yumi, J. E., & Medina S, C. A. (2022). *Materiales y nanomateriales: principios, aplicaciones y técnicas de caracterización* (Vol. 17). Dirección de publicaciones.
- Slabov, V., Jain, G., Larsen, E., Kota, H. R., & Chernyshova, I. (2023). Eco-Friendly Collectors for Flotation of Fine Hematite and Malachite Particles. *Mining, Metallurgy and Exploration*, 40(2), 475–492. <https://doi.org/10.1007/s42461-023-00743-z>
- Tejada-Tovar, C., Villabona-Ortiz, Á., & Garcés-Jaraba, L. (2015). Adsorción de metales pesados en aguas residuales usando materiales de origen biológico. *TecnoLógicas*, 18(34), 109. <https://doi.org/10.22430/22565337.209>
- Vázquez-Guerrero, A., Cortés-Martínez, R., Alfaro-Cuevas-villanueva, R., Rivera-Muñoz, E. M., & Huirache-Acuña, R. (2021a). CD(II) and PB(II) adsorption using a composite obtained from moringa oleifera lam. cellulose nanofibrils impregnated with iron nanoparticles. *Water (Switzerland)*, 13(1). <https://doi.org/10.3390/w13010089>

- Vázquez-Guerrero, A., Cortés-Martínez, R., Alfaro-Cuevas-villanueva, R., Rivera-Muñoz, E. M., & Huirache-Acuña, R. (2021b). CD(II) and PB(II) adsorption using a composite obtained from moringa oleifera lam. cellulose nanofibrils impregnated with iron nanoparticles. *Water (Switzerland)*, 13(1). <https://doi.org/10.3390/w13010089>
- Vázquez. (2004). Riesgos a la salud por presencia del aluminio en el agua potable. *Conciencia Tecnológica*, 025, 3.
- Velázquez-Peña, G. C., Solache-Ríos, M., Olguin, M. T., & Fall, C. (2019). As(V) sorption by different natural zeolite frameworks modified with Fe, Zr and FeZr. *Microporous and Mesoporous Materials*, 273, 133–141. <https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2018.07.003>
- Vera-Cabezas, L. M., Bermejo-Campos, D., Uguña-Rosas, M. F., García-Alvear, N., Flores-Zamora, M., & Brazales, D. (2018). Modeling in fixed bed column for the biosorption of Cd<sup>2+</sup> y Pb<sup>2+</sup> by cocoa shell. *Revista Internacional de Contaminacion Ambiental*, 34(4), 611–620. <https://doi.org/10.20937/RICA.2018.34.04.05>
- Washid Khan, M. (2018). *Smart Materials of Medicinal and Industrial Relevance* (J. M. Mir, Ed.; AvidScience, pp. 67–81). <https://www.researchgate.net/publication/350235749>
- Wen, J., Yan, C., Xing, L., Wang, Q., Yuan, L., & Hu, X. (2021). Simultaneous immobilization of As and Cd in a mining site soil using HDTMA-modified zeolite. *Enviromental Science and Pollution Research*, 28, 9935–9945. <https://doi.org/10.1007/s11356-020-11477-6>/Published
- Zambrano Cárdenas, R. M., González Torres, L., Aranguré Zúñiga, F. J., Espinosa Rodríguez, M. Á., & Paredes Limas, J. C. (2011, January). Artículos de Divulgación ¿Arsénico en Nayarit? *Revista Fuente Año* 3, 6.
- Zanella, R. (2012). Metodologías para la síntesis de nanopartículas: controlando forma y tamaño. / *Artículos / Mundo Nano*, 5(1). [www.mundonano.unam.mx](http://www.mundonano.unam.mx)
- Zubair, Y. O., Fuchida, S., & Tokoro, C. (2020). Insight into the Mechanism of Arsenic(III/V) Uptake on Mesoporous Zerovalent Iron–Magnetite Nanocomposites: Adsorption and Microscopic Studies. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 12(44), 49755-49767. <https://doi.org/10.1021/acsami.0c14088>
- Zhu, H., Jia, Y., Wua, X. y Wanga, H., (2009). Removal of arsenic from water by supported nano zero-valent iron on activated carbon. *J. Hazard. Mater.* 172, 1591-1596.





# Formato de Declaración de Originalidad y Uso de Inteligencia Artificial

Coordinación General de Estudios de Posgrado  
Universidad Michoacana de San Nicolás de Hidalgo



A quien corresponda,

Por este medio, quien abajo firma, bajo protesta de decir verdad, declara lo siguiente:

- Que presenta para revisión de originalidad el manuscrito cuyos detalles se especifican abajo.
- Que todas las fuentes consultadas para la elaboración del manuscrito están debidamente identificadas dentro del cuerpo del texto, e incluidas en la lista de referencias.
- Que, en caso de haber usado un sistema de inteligencia artificial, en cualquier etapa del desarrollo de su trabajo, lo ha especificado en la tabla que se encuentra en este documento.
- Que conoce la normativa de la Universidad Michoacana de San Nicolás de Hidalgo, en particular los Incisos IX y XII del artículo 85, y los artículos 88 y 101 del Estatuto Universitario de la UMSNH, además del transitorio tercero del Reglamento General para los Estudios de Posgrado de la UMSNH.

Datos del manuscrito que se presenta a revisión		
<b>Programa educativo</b>	Maestría en Geociencias y Planificación del Territorio	
<b>Título del trabajo</b>	Remoción de arsénico en agua de abastecimiento potable mediante zeolitas modificadas	
	<b>Nombre</b>	<b>Correo electrónico</b>
<b>Autor/es</b>	Karina Alvarado Huitron	<a href="mailto:0936234g@umich.mx">0936234g@umich.mx</a>
<b>Director</b>	Raúl Cortes Martínez	<a href="mailto:raul.cortes@umich.mx">raul.cortes@umich.mx</a>
<b>Codirector</b>	Adriana Vázquez Guerrero	<a href="mailto:mcia.adrianavg@gmail.com">mcia.adrianavg@gmail.com</a>
<b>Coordinador del programa</b>	Boris Chako Tchamabe	<a href="mailto:boris.chako@umich.mx">boris.chako@umich.mx</a>

Uso de Inteligencia Artificial		
<b>Rubro</b>	<b>Uso (sí/no)</b>	<b>Descripción</b>
Asistencia en la redacción	No	



# Formato de Declaración de Originalidad y Uso de Inteligencia Artificial

Coordinación General de Estudios de Posgrado  
Universidad Michoacana de San Nicolás de Hidalgo



Uso de Inteligencia Artificial		
Rubro	Uso (sí/no)	Descripción
Traducción al español	No	
Traducción a otra lengua	No	
Revisión y corrección de estilo	No	
Análisis de datos	No	
Búsqueda y organización de información	No	
Formateo de las referencias bibliográficas	No	
Generación de contenido multimedia	No	
Otro		

Datos del solicitante	
Nombre y firma	Karina Alvarado Huitron
Lugar y fecha	2 de noviembre del 2025, Morelia, Michoacán.




# 15% Similitud general

El total combinado de todas las coincidencias, incluidas las fuentes superpuestas, para co...

## Filtrado desde el informe


- Texto citado
- Texto mencionado
- Coincidencias menores (menos de 10 palabras)

## Fuentes principales

- 14%  Fuentes de Internet
- 7%  Publicaciones
- 0%  Trabajos entregados (trabajos del estudiante)

## Marcas de integridad

### N.º de alertas de integridad para revisión

-  **Caracteres reemplazados**  
70 caracteres sospechosos en N.º de páginas  
Las letras son intercambiadas por caracteres similares de otro alfabeto.
-  **Texto oculto**  
27 caracteres sospechosos en N.º de páginas  
El texto es alterado para mezclarse con el fondo blanco del documento.

Los algoritmos de nuestro sistema analizan un documento en profundidad para buscar inconsistencias que permitirían distinguirlo de una entrega normal. Si advertimos algo extraño, lo marcamos como una alerta para que pueda revisarlo.

Una marca de alerta no es necesariamente un indicador de problemas. Sin embargo, recomendamos que preste atención y la revise.