

**UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE BAJA CALIFORNIA**  
**INSTITUTO DE INGENIERÍA**  
**MAESTRÍA Y DOCTORADO EN CIENCIAS E INGENIERÍA**



**ADSORCIÓN DE ARSÉNICO EN UNA COLUMNA EMPACADA CON  
ZEOLITA PRE-TRATADA**

**TESIS**

**PARA OBTENER EL GRADO DE  
DOCTOR EN CIENCIAS**

**PRESENTA**

**FLÉRIDA ADRIANA MEJÍA ZAMUDIO**

**DIRECTOR**

**DR. JESÚS LEOBARDO VALENZUELA GARCÍA**

**Mexicali, B. C.**

**Mayo, 2013**

## DEDICATORIAS

### A Dios

Por darme la oportunidad de conocer en el camino a tantas personas, las cuales han contribuido en el desarrollo de este trabajo y en mi vida.

### A mi esposo Manuel Benítez y a mi hijo Emmanuel

Por su paciencia en las horas de ausencia, por su constante apoyo y su incondicional amor.

### A mis Padres Jorge y Rosa

Por llenar mi vida de bendiciones, gracias por su apoyo en cada etapa de mi vida y ser mi ayuda idónea en todo momento, los amo.

### A mis Hermanos

Martha Elena, Alma Nayélee y Jorge Manuel, por su ejemplo, sus consejos sé que cuento con ustedes siempre, gracias.

### A toda mi familia

A mis sobrinos Vicente, Alan, Ángela, Gael, André, Fernanda, Itzel, Josué y a toda mi familia política, por estar conmigo siempre y darme la posibilidad de tener esta gran familia, los quiero.

### A mis Amigos

Gracias por estar a mi lado en cada etapa de mi vida e impulsarme a seguir adelante.

*¡ Gracias a todos !*

## AGRADECIMIENTOS

A la **Universidad de Sonora** y a la **Universidad Autónoma de Baja California**, a través de la División de Ingeniería y el Departamento de Ingeniería Química y Metalurgia, así como al Instituto de Ingeniería, por el apoyo brindado para la realización del presente trabajo.

Al **Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología**, por su apoyo brindado en el otorgamiento de una beca (CONACYT) para realizar los estudios de Doctorado.

Al **M.C. Gudelia Figueroa** por su apoyo con el programa estadístico JMP IN.

Al **Dr. Dr. Leobardo Valenzuela**, director de tesis por su disposición permanente y su apoyo incondicional durante todo el proceso de la Investigación.

Al **Agustín Gómez**, por su disposición permanente, apoyo y el tiempo dedicado a este trabajo de tesis.

Al **Dr. Diana Meza Figueroa**, por su colaboración, apoyo, y sus observaciones críticas en la redacción del trabajo.

Al **Dr. Salvador Aguayo** por sus valiosas aportaciones, apoyo en este trabajo de tesis.

Al **Dr. Benjamín Valdez Salas** y **Dr. Jaime Reyes**, por su valiosa colaboración, y apoyo en la redacción del trabajo.

A la **Universidad de Arizona**, a través del Departamento de Ingeniería Química y Ambiental en especial al **Dr. Wendell P. Ela** por el apoyo y contribución en la parte experimental del trabajo.

A **Agua de Hermosillo**, a través del **Ing. Rafael García Flores**, por su colaboración y disposición en todo momento para el muestreo de los pozos.

A todas aquellas personas que de alguna manera colaboraron a participar en la realización del presente trabajo.

# CONTENIDO

	Página
DEDICATORIAS.....	ii
AGRADECIMIENTOS.....	iii
CONTENIDO.....	iv
LISTA DE TABLAS.....	vi
LISTA DE FIGURAS.....	vii
RESUMEN.....	1
I. INTRODUCCIÓN.....	2
1.1 Planteamiento del Problema.....	2
1.2 Justificación.....	3
1.3 Hipótesis.....	4
II. FUNDAMENTO TEORICO.....	5
2.1 Arsénico en Agua.....	5
2.2 Tecnologías para Remoción de Arsénico.....	6
2.4 Las Zeolitas Naturales.....	7
III. OBJETIVOS.....	9
3.1 Objetivos Generales.....	9
3.2. Objetivos Específicos.....	9
IV. PRESENTACIÓN DEL ESTUDIO.....	10
4.1 Metodología.....	10
4.1.1 Muestreo de la Zeolita Natural Chabazita (ZSP).....	11
4.1.2 Pre-tratamiento de la Zeolita Natural Chabazita (ZP).....	11
4.1.3 Caracterización de la Zeolita Natural (ZSP) y Pre-tratada (ZP).....	11
4.1.4 Pruebas de Adsorción.....	12
4.1.5 Diseño de Experimentos.....	12
4.1.6 Isotermas de Adsorción.....	13
4.1.7 Muestreo de Agua.....	13
4.1.8 Sistema por Lotes con Solución Real.....	15
4.1.9 Sistema Continuo con Solución Real.....	15
4.1.10 Regeneración del medio adsorbente.....	15

4.2 Resultados y Discusión.....	16
4.2.1 Sistema por Lotes.....	18
4.2.2 Sistema Continuo.....	19
4.3 Conclusiones.....	21
V. REFERENCIAS.....	22
ANEXO A.....	26
Revista Internacional de Contaminación Ambiental.....	28
Adsorción de Arsénico en Zeolita Natural Pretatada con Óxidos de Magnesio	
ANEXO B.....	39
Libro de la Editorial Académica Española.....	41
Adsorción de Arsénico en Zeolita Natural (Chabazita) Pretratada	
ANEXO C.....	97
Chemical Speciation and Bioavailability .....	99
Adsorption of Arsenic on Pre-treated Zeolite at Different pH	
ANEXO D.....	108
XXXII Encuentro Nacional y II Congreso Internacional de la AMIDIQ.....	110
Capacidad de la Zeolita Natural (Chabazita) Pre-tratada para la	
Remoción de Arsénico en pozos de Abastecimiento de Agua	
ANEXO E.....	115
XXII Congreso Internacional en Metalurgia Extractiva “Avances en	
Metalurgia, Materiales y Medio Ambiente” .....	116
Capacidad de la Zeolita Natural (Chabazita) Pretratada para la	
Remoción de Arsénico en un Sistema por Lotes y Continuo	

## LISTA DE TABLAS

	Página
ANEXO A .....	26
Cuadro 1 Niveles máximos permisibles de concentración de arsénico .....	29
Cuadro 2 Composición química de las zeolitas Natural (ZSP) y Pretratada (ZP) .....	30
Cuadro 3 Factores cuantitativos del diseño de experimentos .....	31
Cuadro 4 Análisis semicuantitativo en la zeolita natural y zeolita pretratada .....	33
Cuadro 5 Parámetros del diseño de experimentos .....	34
ANEXO B .....	39
Lista de Tablas Libro de la Editorial Académica Española. ....	47
Adsorción de Arsénico en Zeolita Natural (Chabazita) Pretratada	
ANEXO C .....	97
Tabla 1 Parámetros de las Isotermas de Freundlich a diferentes pH y sus correspondientes coeficientes de correlación .....	105
ANEXO D .....	108
Tabla 1 Parámetros de campo analizados en los pozos de abastecimiento de agua .....	111
Tabla 2 Concentraciones de arsénico y flúor en los pozos de abastecimiento de agua antes y después del tratamiento con Zeolita Pre-tratada .....	113
ANEXO E .....	115
Tabla 1 Parámetros de campo analizados durante la colecta de muestras de agua.....	119
Tabla 2 Parámetros obtenidos en el agua de los pozos de las Estaciones de Muestreo E1(Victoria 13), E2 (Tronconal) E3 (Bloquera) y E4 (Cruz).....	122

## LISTA DE FIGURAS

	Página
ANEXO A .....	26
Figura 1 Diagrama Eh-pH del sistema As-H <sub>2</sub> O .....	29
Figura 2 Esquema de preparación de la zeolita pre-tratada .....	31
Figura 3 Resultado de los patrones de difracción de rayos-X, a) en la zeolita natural y b) zeolita pretratada .....	32
Figura 4 a) Micrografía de MEB de zeolita natural, b) Espectro EDX analizado en varios puntos .....	32
Figura 5 a) Micrografía de MEB de zeolita pretraza, b) Espectro EDX analizado en el recuadro .....	32
Figura 6 Efecto del tiempo de contacto con el porcentaje de arsénico adsorbido en la zeolita natural (▲ZSP) y zeolita pretratada (▲ZP). Condiciones: 0.5 mg/L; zeolita 1g, pH= 7 y temperatura: 25 °C .....	33
Figura 7 Análisis de los parámetros del diseño de experimentos.....	35
Figura 8 Efecto del pH en la adsorción de arsénico en la zeolita pretratada; tiempo de contacto 60 minutos y 1 g de zeolita natural .....	35
Figura 9 Efecto de la relación sólido/líquido (S/L) en la adsorción de arsénico en la zeolita pretratada .....	35
Figura 10 a) Perfil de contorno del diseño de experimentos, b) Representación geométrica del diseño de superficie de respuesta .....	35
Figura 11 Isotherma de adsorción de Freundlich en la zeolita pretratada, a pH= 7 y T= ± 25 °C .....	36
ANEXO B .....	39
Lista de Figuras Libro de la Editorial Académica Española.....	45
Adsorción de Arsénico en Zeolita Natural (chabazita) Pre-tratada	
ANEXO C .....	97
Figura 1 Diagrama Eh-pH en un sistema As-H <sub>2</sub> O.....	105
Figura 2 Procedimiento para el pretratamiento de la zeolita natural a diferentes pH.....	106
Figura 3 Micrografía de MEB de zeolita pre-tratada a) pH = 6 (ZP-6), b) pH = 7 (ZP-7), c) pH = 9 (ZP-9) y d) pH = 11 (ZP-11) .....	106

Figura 4	Efecto de pH de la zeolita pre-tratada (ZP-6, ZP-7, ZP-9 y ZP-11), en la adsorción de arsénico ajustado a pH = 9 .....	107
Figura 5	Isotermas de adsorción de Freundlich, a una semana de tiempo de contacto para zeolita pre-tratada, ajustando a pH = 9 en adsorción T = ± 25 °C .....	107
ANEXO D	.....	108
Figura 1	Estaciones de muestreo en los pozos de abastecimiento de agua .....	111
Figura 2	Micrografía de MEB de Zeolita Pre-tratada a pH =9 (ZP-9) .....	112
Figura 3	Remoción de Arsénico y Flúor con respecto al tiempo en las cuatro estaciones de muestreo .....	113
ANEXO E	.....	115
Figura 1	Localización de pozos de abastecimiento de agua en la parte norte de la ciudad de Hermosillo, Sonora, México.....	119
Figura 2	Columna de lecho fijo, empacada con zeolita pre-tratada.....	120
Figura 3	Isoterma de adsorción de Freundlich, a una semana de tiempo de contacto para zeolita pre-tratada a pH =9 y a T = ± 25 °C.....	121
Figura 4	Remoción de Arsénico con respecto al tiempo en las cuatro estaciones de muestreo.....	122
Figura 5	Concentración de arsénico en un sistema en continuo con respecto al tiempo en las cuatro estaciones de muestreo.....	123

## RESUMEN

Las condiciones áridas que prevalecen en la región noroccidental de nuestro país, específicamente en el estado de Sonora, establecen una gran importancia y limitaciones en los recursos hídricos disponibles, sobre todo en lo que se refiere a las fuentes de abastecimiento para la irrigación de cultivos y agua potable. Existen diversas fuentes que han impactado negativamente la calidad del agua subterránea en los últimos años, que han sido afectadas tanto por la contaminación difusa (fuentes antropogénicas), descargas de desperdicios industriales, fertilizantes entre otros. La contaminación de agua con arsénico, es un problema de salud pública que está presente en diversos países del mundo, se han buscado alternativas para minimizar el impacto de algunos contaminantes como la remoción de metales en diversas fuentes de abastecimiento de agua, así como en efluentes minero metalúrgicos y en el tratamiento de soluciones ácidas de mina utilizando diversos materiales con propiedades adsorbente. Por ejemplo se han encontrado a las zeolitas, en yacimientos situados en el estado de Sonora, las cuales tienen características muy favorables y actúan como adsorbentes de metales permitiendo grandes ventajas de aplicación en sistema por lotes o continuo para la remoción de arsénico. El pre-tratamiento de la zeolita natural (Chabazita), consistió en la incorporación de los óxidos de magnesio en la estructura morfológica de la zeolita natural en donde se llevó a cabo la caracterización de forma natural y pre-tratada a diferentes pH del pre-tratamiento, considerando la relación solido-líquido y las diferentes concentraciones a diferentes tiempos de contacto utilizando una solución sintética y posteriormente solución real obtenida del muestreo de pozos de abastecimiento de agua con el fin de tener una mejor calidad de agua y remover al arsénico a través de un proceso de adsorción por lotes y continuo en donde se obtuvieron resultados muy significativos. El objetivo del presente estudio es analizar el proceso de adsorción para la remoción de arsénico en zeolita natural (Chabazita) pre-tratada en un sistema por lotes y en continuo, en las fuentes de abastecimiento de agua potable en el estado de Sonora.

## I. INTRODUCCIÓN

### 1.1. Planteamiento del problema

La presencia de arsénico en el agua subterránea de grandes extensiones territoriales constituye un problema de salud pública debido a su toxicidad. Se han encontrado altos niveles de arsénico en el agua de diversos países del mundo como Argentina [1], Bangladesh, India, [2]; Mongolia, China [3,4]; Finlandia, Grecia, Alemania, Ghana, Hungría, Italia, Japón, México, Chile, Nepal, Perú, Filipinas, Rumania, España, Taiwán, Tailandia, EE.UU. y Vietnam [5]. En México también se han afectado un sin número de comunidades como es el caso de Tlaquiltenango ubicada en la región sur del estado de Morelos [6], Baja California Sur, Chihuahua (Delicias, Meoqui, Julimes), Coahuila (Torreón, Santa Ana), Nuevo León (Monterrey), Durango (Gomez Palacio), Zacatecas, Guanajuato (Acámbaro), Sonora (Hermosillo, Guaymas, Cd. Obregón), y San Luis Potosi [7,8]. Las investigaciones en México se han dirigido principalmente a lugares donde se detectan los mayores problemas de intoxicación y/o epidemias. Uno de los casos más relevantes es el de Zimapán, Hidalgo [9], en donde, se alertó de una epidemia de cólera, además, se realizó un estudio que determinó altos índices de arsénico en el agua [10].

La contaminación de arsénico en el agua se cree que es geológica, y quizás resulte de la disolución del óxido de hierro y oxidación de arsenopirita. También se puede originar a través de minas abandonadas, descargas de desperdicios industriales, fertilizantes, pesticidas/insecticidas, fusión de metales y la quema de combustibles fósiles [11,12]. Un ejemplo de lo anterior se encuentra en el Estado de Sonora, donde la contaminación por arsénico en el agua rebasa los límites permisibles que son de  $0.025 \text{ mgL}^{-1}$  de acuerdo a NOM-127-SSA1-1994 [13]. Los valores de arsénico en la parte norte de Hermosillo son de aproximadamente  $0.117$ ,  $0.305$ , y  $0.137 \text{ mgL}^{-1}$ , en Caborca con valor de  $0.126 \text{ mgL}^{-1}$  y en Magdalena de  $0.117 \text{ mgL}^{-1}$ , en un estudio realizado por Wyatt *et al.* [14].

Las principales rutas de exposición del arsénico pueden ser por ingesta o inhalación, ocasionando afectaciones como alteraciones en la pigmentación de la piel, con efectos secundarios en el sistema nervioso, irritación de los órganos del aparato respiratorio, gastro-intestinal, enfermedad de pie negro, debilidad muscular y en casos extremos

cáncer en diferentes órganos internos como hígado, riñones y pulmón; aún en muy bajas concentraciones por su propiedad acumulativa [15].

La aplicación de zeolitas naturales en agua y en tratamiento de aguas residuales se ha realizado y sigue siendo una técnica muy prometedora para los procesos de remediación del medio ambiente. En las últimas décadas, se han caracterizado más de 40 estructuras de zeolitas naturales utilizadas para la eliminación de metales pesados debido a la naturaleza de intercambio de iones [16].

Es de suma importancia atender las necesidades del estado de Sonora, para reducir los contaminantes, presentes en el agua de consumo humano principalmente, el arsénico. Esto con el fin de aprovechar los recursos naturales del estado y el flujo total de los pozos localizados en Hermosillo, utilizando una tecnología en un sistema por lotes y/o continuo, mediante columnas empacadas con zeolita natural (Chabazita) pre-tratada con óxidos de magnesio [17].

## **1.2. Justificación**

La contaminación de agua con arsénico, ha afectado a muchas comunidades, con problemas de salud, es por ello la importancia de remover este contaminante del agua. Se han probado diversas tecnologías que utilizan diferentes materiales que son buenos adsorbentes como las zeolitas [18], En el estado de Sonora existen yacimientos muy ricos de estos materiales, lo que hace que los costos de operación disminuyan.

Diversos investigadores, han descrito diferentes formas de preparación para zeolitas naturales, con disoluciones de sales o hidróxidos. También han utilizado compuestos metálicos como adsorbentes selectivos para cationes y aniones, como el arsénico, de soluciones acuosas. Por ejemplo, el hierro, zirconio, hidróxido de magnesio [15].

Un número significativo de estudios indican que el acondicionamiento del mineral zeolítico puede mejorar sus propiedades como intercambiador iónico [19]. Las zeolitas normalmente proveen diferentes ambientes intracristalinos para los cationes en su red cristalina. Estos cationes tienen entonces diferentes propiedades de intercambio para cada ambiente y por ello es que se recomienda un pre-tratamiento para alcanzar un

estado homoiónico de la zeolita para mejorar su eficiencia en aplicaciones de intercambio iónico. Se ha implementado una metodología para el pre-tratamiento de la zeolita natural (Chabazita) con óxidos de magnesio, la cual resulta tener una alta capacidad de adsorción de arsénico en agua y muestra resultados muy significativos [17].

### **1.3. Hipótesis**

Una zeolita natural pre-tratada en un sistema por lotes y continuo por sus propiedades de adsorción puede remover el arsénico en las principales fuentes de abastecimiento de agua.

## II. FUNDAMENTO TEORICO

### 2.1. Arsénico en Agua

El agua es un recurso natural muy limitado. Muchos contaminantes en el agua son tóxicos y nocivos para la salud humana los cuales son movilizados al medio ambiente [20]. El arsénico (As) es un carcinógeno genotóxico probado [21, 22], existe una gran variedad de procesos que provienen de fuentes naturales y antropogénicos [23]. La contaminación de arsénico en el agua, ha llegado a ser uno de los problemas más fuertes que enfrenta el desarrollo sustentable en varios países del mundo; ya que está afectando los mantos acuíferos directamente, siendo Bangladesh como el país más afectado con aproximadamente 50 millones de personas [24].

El arsénico puede ocurrir en aguas naturales, tanto en forma orgánica e inorgánicas, los estados de oxidación más comunes de arsénico inorgánico en el agua son el arsenito, [As(III)] y arseniato, [As(V)] [25]. Arsenito es la forma químicamente dominante en entornos reductores aparece como  $\text{H}_3\text{AsO}_3$  y sus correspondientes productos de disociación son  $\text{H}_4\text{AsO}_3^+$ ,  $\text{H}_2\text{AsO}_3^-$ ,  $\text{HAsO}_3^{2-}$  y  $\text{AsO}_3^{3-}$  en cambio el arseniato es la forma dominante en condiciones oxidantes se presenta como  $\text{H}_3\text{AsO}_4$  y sus correspondientes productos de disociación son  $\text{H}_2\text{AsO}_4^-$ ,  $\text{HAsO}_4^{2-}$  y  $\text{AsO}_4^{3-}$  [7,26].

Dentro del intervalo de pH natural de la mayor parte de suelos y aguas naturales, la especie predominante del As (V) es  $\text{H}_2\text{AsO}_4^-$  y  $\text{HAsO}_4^{2-}$  [27]. El As (V) permanece en la forma de  $\text{H}_2\text{AsO}_4^-$  en rangos de pH entre 3 y 6; mientras que  $\text{HAsO}_4^{2-}$ , predomina en valores de pH entre 8 y 10 [28]. En la región intermedia, en el rango de pH entre 6 y 8, ambas especies co-existen [29].

Las formas físicas y químicas de los metales en las aguas naturales son controladas por las variables del medio ambiente, como pueden ser: potencial de Hidrógeno (pH), potencial redox (Eh), fuerza iónica, salinidad, presencia de materia orgánica particulada, actividad biológica y las actividades propias del metal. Los cambios en estas variables resultan en la transformación química y contribuyen a la disponibilidad, acumulación y toxicidad de los metales a los organismos acuáticos [30].

Las principales rutas de exposición del arsénico pueden ser por ingesta o inhalación, ocasionando afectaciones como alteraciones en la pigmentación de la piel, con efectos secundarios en el sistema nervioso, irritación de los órganos del aparato respiratorio, gastro-intestinal y en casos extremos cáncer en diferentes órganos internos como hígado y riñones en los seres humanos [31].

Existen valores máximos de concentración permitidos, establecidos, por organizaciones especializadas como la EPA [32] y la Organización Mundial de la Salud (OMS) [33], después de algunos estudios de toxicidad del arsénico y costos de implementación de sistemas de remoción de metales en las plantas potabilizadoras. En México actualmente la norma que establece un límite permisible para el uso del agua de consumo humano es la NOM-127-SSA1-1994 [13].

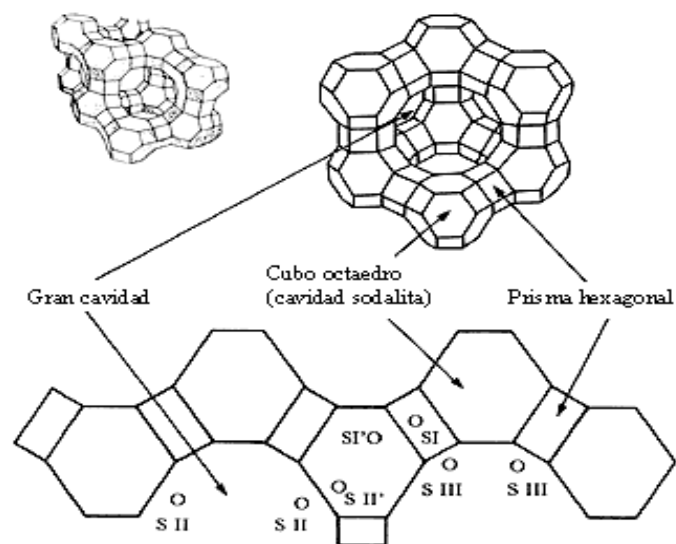
## **2.2. Tecnologías para Remoción de Arsénico**

Las tecnologías para la remoción de arsénico se pueden clasificar en tres grupos principales: Las tecnologías convencionales, mejoradas y nuevas. Los métodos convencionales incluyen la electrocoagulación [34], coagulación-precipitación, floculación, adsorción [35,36], intercambio iónico [37] y filtración con membrana [38]. Las tecnologías convencionales tienen dos limitaciones principales relacionados con los costos y la generación de residuos, especialmente para pequeños sistemas de tratamiento [39]. La primera limitación se debe al requisito de los productos químicos para el ajuste de pH para una máxima eficiencia. El segundo se debe a la generación de grandes volúmenes de agua de lavado y lodos que deben eliminarse [39]. Las Tecnologías Mejoradas son métodos modificados de los procesos de eliminación ya existentes. En el caso de la adsorción, la modificación se produce mediante la producción de nuevo materiales como el hierro con sulfuro, hidróxido férrico granular, óxido de titanio, zirconio, también se encuentran arenas cubiertas con óxido de hierro o de manganeso, nitrato de Fe(III) y otros como son bauxita, hematita, zeolitas, feldespato, laterita [40], minerales arcillosos (bentonita, caolinita, etc.), carbón de hueso y material celulósico [41,42,43]; Algunos investigadores, han descrito diferentes formas de preparación para zeolitas naturales, con disoluciones de sales o hidróxidos [15,17,18]. y Las Nuevas Tecnologías se centran principalmente en la fitorremediación y bio-filtración [44]. La fitorremediación es el uso de

plantas para extraer, destoxificar contaminantes [45]. Una comparación de las mejores tecnologías disponibles para fitofiltración para la eliminación de As del agua potable y estudios recientes sobre biolixiviación de los suelos, y la remoción de As de aguas por biosorción fue presentados por Elless et al. [39], Wang y Zhao [46].

### 2.3. Las Zeolitas Naturales

Las zeolitas son aluminosilicatos hidratados altamente cristalinos que al deshidratarse desarrollan, en el cristal ideal, una estructura porosa con diámetros de poro mínimos, de entre 3 y 10 Å y con valiosas propiedades fisicoquímicas por ejemplo, alta cristalinidad y capacidad de intercambio iónico [47]. Se basan en un esqueleto rígido tridimensional formada por tetraedros de  $[\text{SiO}]^{4-}$  y  $[\text{AlO}_4]^{5-}$ , unidos a través de vértices formando puentes de oxígeno no lineales (ver Figura 1), con un gran número de cavidades ocupado por los iones de balanceo de carga y las moléculas de  $\text{H}_2\text{O}$  [48]. Esta carga es neutralizada por cationes de compensación intercambiables, siendo los más comunes el  $\text{Na}^+$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Mg}^{2+}$  y  $\text{NH}_4^+$ . Estos cationes pueden intercambiarse a su vez con cationes en solución, tales como plomo, cadmio, cinc y manganeso, entre otros [49]. Principalmente en el área ambiental las zeolitas naturales se usan como adsorbentes de metales, como tamices químicos y, como ablandadores de agua, es muy amplia la aplicación dependiendo de sus propiedades y a despertado un interés en muchos países de todo el mundo.



**Figura 1.** Representación general de las zeolitas naturales.

Se han descrito formas de pre-tratamiento en diferentes tipos de zeolitas las más comunes son clinoptilolita, chabazita, heroinita, ferrierita, mordenita entre otras, con diversos tipos de recubrimientos como óxido de hierro, óxidos de cobre entre otros [50]. Algunos óxidos como MgO, CaO y ZnO, pueden dispersarse en las cavidades de las zeolitas y actuar como centros básicos los cuales constan de átomos de oxígeno de la superficie de los tetraedros  $[\text{AlO}_4]^{5-}$ , que están cargados negativamente debido a la sustitución isomórfica de  $\text{Si}^{4+}$  por  $\text{Al}^{3+}$ . Por ejemplo Moore et al. [15], proponen adsorber arsénico en hidróxido de magnesio, cementos y/o materiales dopados con zirconio. Los resultados indican que este tipo de materiales son fuertes adsorbentes de arsénico (III) y (V). En el caso de Cortés [49], llevó a cabo una modificación de la clinoptilolita en cloruro de sodio, con el propósito de reemplazar los cationes que contiene el mineral natural en su estructura por iones sodio, provenientes de la sal sódica.

### III. OBJETIVOS

#### 3.1. Objetivo General:

Analizar el proceso de adsorción para la remoción de arsénico en zeolita natural (Chabazita) pretratada en un sistema por lotes y en continuo, en las fuentes de abastecimiento de agua potable en el estado de Sonora.

#### 3.2. Objetivos Específicos:

- Determinar el comportamiento de los parámetros de adsorción de arsénico, pH, relación sólido/líquido, tiempo de contacto.
- Evaluar la caracterización de la zeolita pre-tratada a diferentes pH para la remoción de arsénico.
- Evaluar un sistema por lotes con zeolita pre-tratada, con una solución ideal de arsénico para obtener las condiciones de equilibrio.
- Evaluar el comportamiento de la zeolita natural (chabazita) pre-tratada en un sistema por lotes y continuo para la remoción de arsénico de pozos de abastecimiento de agua en el estado de Sonora.
- Determinar los parámetros óptimos de operación en la columna empacada como su tiempo de contacto, curva de ruptura y los porcentajes de remoción de arsénico.

## IV. PRESENTACION DEL ESTUDIO

Los métodos, resultados y conclusiones de este estudio son presentados en los artículos contenidos en los anexos (A, B, C, D, y E). A continuación se resumen las contribuciones más relevantes de la presente investigación:

### 4.1 Metodología

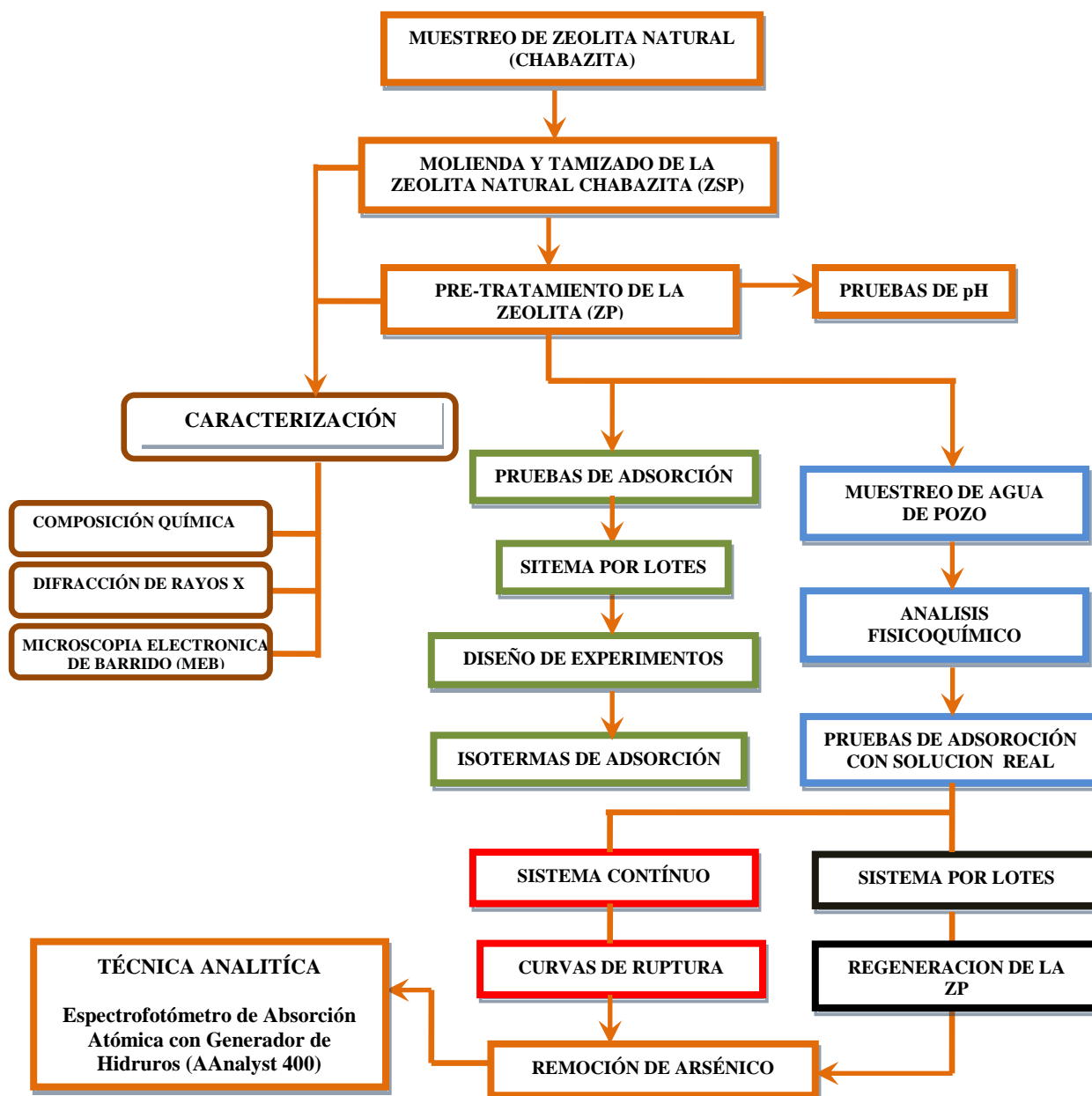


Figura 1. Diagrama de bloques del plan experimental

#### **4.1.1 Muestreo de la Zeolita Natural Chabazita (ZSP)**

Se utilizó zeolita natural chabazita proveniente del depósito La Palma, ubicado en el Municipio de Divisaderos, Sonora, México. Se llevó a cabo un muestreo aleatorio seleccionando a la zeolita con menos impurezas. Se redujo el tamaño hasta 0.24 mm, en una cribadora rotatoria portátil Rx-24.

#### **4.1.2 Pre-tratamiento de la Zeolita Natural Chabazita (ZP)**

Se preparó una solución de HCl 2M sobresaturada con MgO al 98%. Enseguida se separó la solución del exceso de MgO y se utilizó la solución para la preparación de la zeolita pre-tratada. Por otra parte, en otro matraz erlenmeyer de 250 ml se colocaron 10 g de zeolita natural chabazita, y se mezclaron con 100 ml de la solución sobresaturada con MgO anteriormente preparada. Se dejó agitando por un tiempo de 20 horas, con agitación magnética. Finalmente, se filtró la mezcla, y se secó en un horno a una temperatura de 110°C hasta perder la humedad (Ver Figura 2, Anexo A).

#### **4.1.3 Caracterización de la Zeolita Natural (ZSP) y Pre-tratada (ZP)**

La caracterización de las zeolitas se llevó a cabo con la finalidad de identificar las principales fases de ésta; así como para determinar su morfología y área superficial. Para esto, se realizaron diferentes análisis que a continuación se describen.

##### **a. Composición Química**

Se llevó a cabo un análisis químico convencional para la determinación del porcentaje (%) de Al, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> y SiO<sub>2</sub>, y la capacidad de intercambio catiónico a través del método AS-12 de la NOM-021-SEMARNAT-2000 [51]. El área superficial se determinó por el método de adsorción de nitrógeno (Método BET), con un equipo Micrometrics Gemini 2360.

##### **b. Difracción de Rayos X**

El análisis de Rayos-X se realizó con un Difractómetro de Rayos-X, (D8-ADVANCE).

#### c. Microscopia Electrónica de Barrido

Las muestras se examinaron con un Microscopio Electrónico de Barrido, JEOL 5300 (MEB), para observar la morfología y realizar análisis puntuales de elementos en áreas previamente seleccionadas.

#### 4.1.4 Pruebas de Adsorción

En esta primer etapa de las pruebas de adsorción se utilizó una solución ideal preparada con arsenato de sodio ( $\text{Na}_2\text{HAsO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ , 98%). Se utilizaron tubos de plástico de 50 ml poniendo en contacto la zeolita natural pre-tratada con un peso de 1, 5.5 y 10 g, con 25 ml de solución de arsenato de sodio a diversas concentraciones (0.05, 0.275 y 0.5 mg/L) agitándose por tiempos de 5, 32.5 y 60 min a pH de 5, 7 y 9, el cual se ajustó utilizando soluciones de  $\text{HNO}_3$  1M y NaOH 1M. Las muestras se filtraron con papel filtro whatman No. 41. En la solución filtrada se analizó arsénico en un equipo Perkim Elmer, modelo AAnalyst 400, por absorción atómica con generador de hidruros. Se llevó a cabo un diseño de experimentos descrito a continuación, estas pruebas se realizaron con el fin de seguir una estrategia experimental y de modelación que permitirá encontrar condiciones óptimas en el proceso.

#### 4.1.5 Diseño de Experimentos

Para el proceso de adsorción de arsénico, con soluciones ideales se realizó un diseño de experimentos, siguiendo una metodología de superficie de respuesta de segundo orden, con el objetivo de optimizar la respuesta mediante una experimentación secuencial y aproximarse a la región de interés [52].

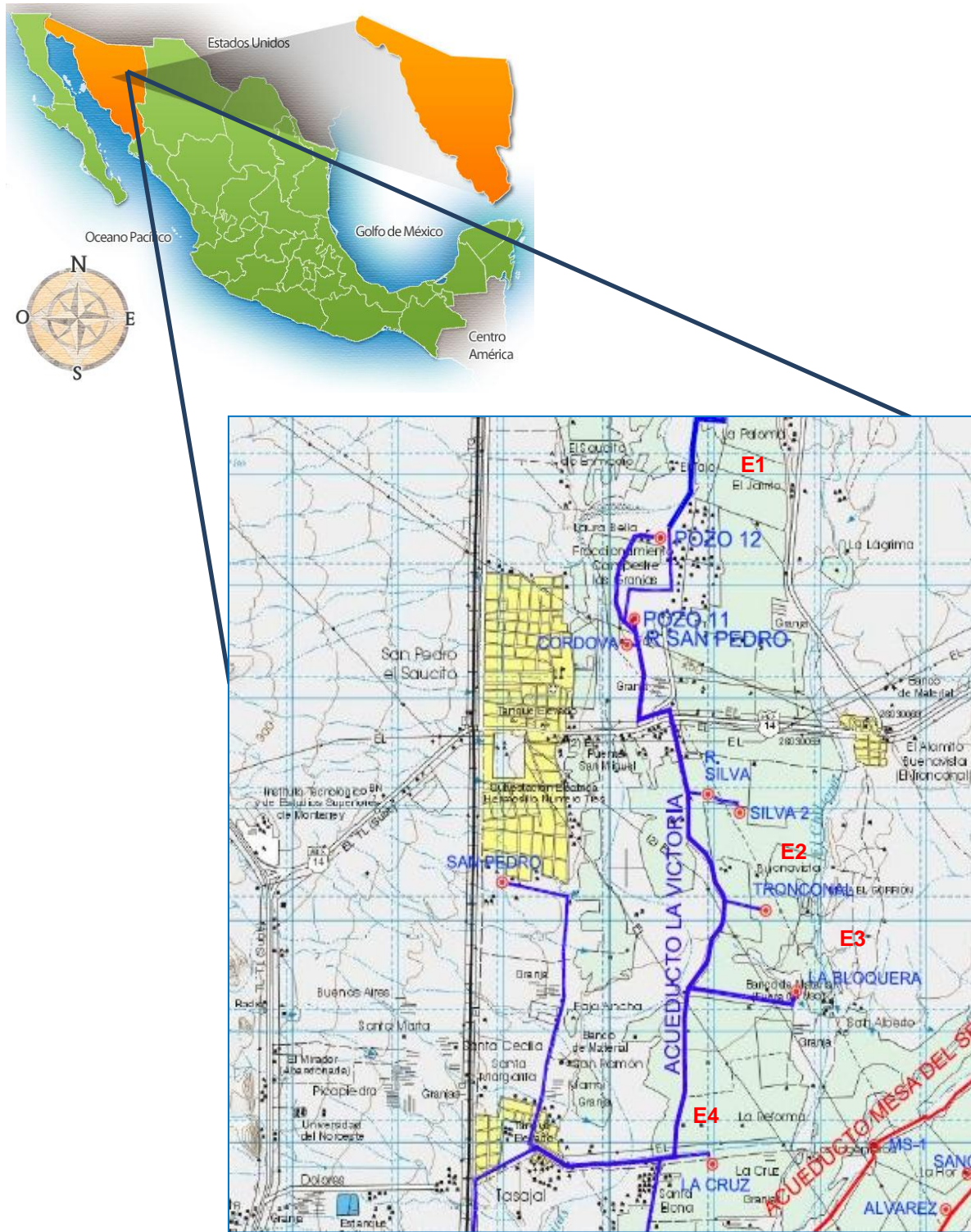
La representación matemática de los modelos de esta técnica empleada puede ser de diversas maneras, para ver más detalles favor de consultar la publicación en el Anexo B, (capítulos 2 y 3).

#### **4.1.6 Isotermas de Adsorción**

Las Isotermas de adsorción se realizaron a diferentes concentraciones de arseniato de sodio ( $\text{Na}_2\text{HAsO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ , 98%): 0.05, 0.1 0.5 y 1 mg/L, respectivamente. La masa del adsorbente, zeolita natural pre-tratada, se mantuvo constante en un 1 g, durante el experimento, con un volumen de 25 ml de solución de arseniato de sodio con un tiempo de contacto a una semanas y temperatura promedio de 25°C.

#### **4.1.7 Muestreo de Agua**

El muestreo de agua se llevó a cabo, en los pozos de los sistemas municipales de abastecimiento en el Estado de Sonora., en la Figura 2, se muestran localizados los puntos de muestreo conforme a la NMX-AA-051-SCFI 2001 [53]. Los pozos de abastecimiento se encuentran dentro de la región hidrológica 9 Sonora Sur [54]. Las estaciones son: acueducto la Victoria (E1 = Victoria 13: 29° 17' N y 110° 52' W, E2 = Tronconal: 29° 9.7' N y 110° 51' W, E3 = Bloquera: 29° 9.3' N y 110° 51' W y E4 = Cruz: 29° 08' N y 110° 52' W). Los muestreos se realizaron durante los meses de Julio de 2010 y Octubre 2011. La colecta de las muestras se realizó por duplicado con la bomba en operación y dejando fluir el agua, con la finalidad de tener muestras representativas de agua del pozo. En cada punto de muestreo se determinaron los parámetros de campo: temperatura, pH y conductividad eléctrica, utilizando un potenciómetro Digi-Sense modelo 5938-10 (Ver Anexo E).



**Figura 2.** Localización de pozos de abastecimiento de agua en la parte norte de la ciudad de Hermosillo, Sonora, México.

#### **4.1.8 Sistema por Lotes con Solución Real**

En el sistema por lotes, para los estudios de adsorción de arsénico con soluciones de agua de pozo correspondiente a las 4 estaciones de muestreo (E1, E2, E3 y E4), localizadas en el acueducto la Victoria, (pH= 8 en promedio) donde en un volumen de 50 y 100 ml se pusieron en contacto con 10 y 40 g de zeolita natural chabazita pre-tratada. Posteriormente, se agitaron magnéticamente a un tiempo de contacto de 5, 10, 15 y 30 min respectivamente; y finalmente se filtraron con papel filtro Whatman N° 41.

#### **4.1.9 Sistema Continuo con Solución Real**

Para un sistema en continuo con soluciones correspondientes a las estaciones de muestreo, se realizó en una columna de acrílico de 2 pulgadas de diámetro interno y una longitud de 1.5 m (Figura 2, Anexo E), empacada con zeolita natural chabazita pre-tratada (tamaño: -35 y +45 mallas). La cantidad de zeolita pre-tratada utilizada fue de 40 g distribuida en las 4 secciones de la columna, donde se encuentran las válvulas tipo bola, haciendo pasar el flujo de alimentación de 22 ml/min con una bomba peristáltica Cole-Parmer a una velocidad de 80 RPM.

Se tomaron muestras a diferentes horas de operación de la columna a una profundidad de 24, 105 y 160 cm del lecho, para observar la evolución de la concentración de arsénico en el agua tratada con respecto al tiempo. La operación del sistema se detuvo cuando la concentración de arsénico en la columna alcanzó la saturación del medio (concentración de entrada igual a la concentración de salida). Las muestras colectadas fueron analizadas para determinación de arsénico a través de la técnica de espectrofotometría de absorción atómica por generación de hidruros, utilizando un equipo Perkin Elmer, modelo AAnalyst 400, de acuerdo al procedimiento señalado en la NOM-117-SSA1-1994 [55].

#### **4.1.10 Regeneración del medio adsorbente**

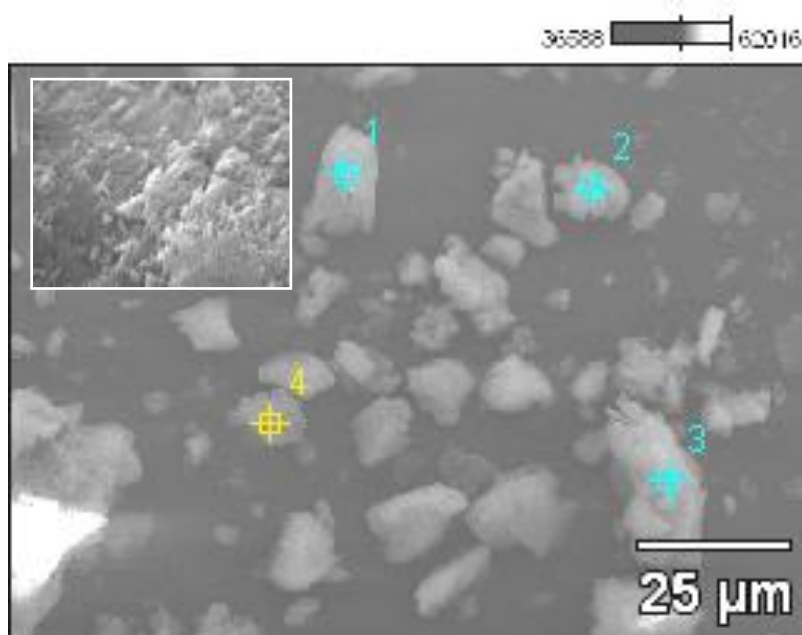
Para la regeneración y funcionamiento efectivo de la zeolita pre-tratada fue necesario determinar el proceso de regeneración adecuado. El proceso de adsorción puede revertirse incrementando la concentración de iones hidroxilo en el sistema. Así, se eligió

una solución de 0.1 N hidróxido de sodio (NaOH) como regenerante, con una relación de 10 g de zeolita pre-tratada en 25 ml NaOH a los 15 y 30 min de tiempo de contacto, donde el ion sodio  $\text{Na}^+$  no se adsorbe sobre los óxidos de magnesio.

## 4.2 Resultados y Discusión

Los resultados para el pre-tratamiento de la zeolita natural chabazita se describen de una manera detallada en el Anexo A, para el caso de la caracterización así como la remoción de arsénico con la solución ideal y sus correspondientes isothermas de adsorción se describen los resultados en el Anexo B. A continuación se describe un resumen donde se presentan los resultados más relevantes, al utilizar las soluciones reales en la investigación.

En la Figura 3, se muestra la micrografía de MEB de zeolita pre-tratada a  $\text{pH} = 9$  (ZP-9), en una escala de  $25 \mu\text{m}$ , y en la esquina superior de la figura se muestra una escala de  $10 \mu\text{m}$ , presentando una variación de tamaño de partículas con una forma estructural porosa y con diferentes cavidades en su estructura. Las cavidades fueron ocupadas probablemente por la incorporación de los óxidos de magnesio en la estructura morfológica de la zeolita (ZP-9), en proporción al pre tratamiento.



**Figura 3.** Micrografía de MEB de Zeolita Pre-tratada a  $\text{pH}=9$  (ZP-9).

En la Tabla II, se muestran los parámetros obtenidos en el laboratorio para determinar las concentraciones de arsénico iniciales en las cuatro estaciones de muestreo en los cuales el arsénico rebasa los límites permisibles de la NOM-127-SSA1-1994 [13], que es de 0.025 mg/L. También se encontró que el flúor se encuentra en altas concentraciones, rebasando los límites permisibles que es de 1.5 mg/L. Este tipo de contaminantes son particularmente encontrados en las regiones áridas y semi-áridas, donde la alta concentración de arsénico a menudo muestran una relación directa con las concentraciones altas de Fluor. La contaminación de As y F se atribuye a fuentes naturales con menores contribuciones de factores antropogénicos como la actividad minera, aguas residuales, fertilizantes, pesticidas [56].

**Tabla II.** Parámetros obtenidos en los pozos de abastecimiento de agua E1(Victoria 13), E2 (Tronconal) E3 (Bloquera) y E4 (Cruz) (\*).

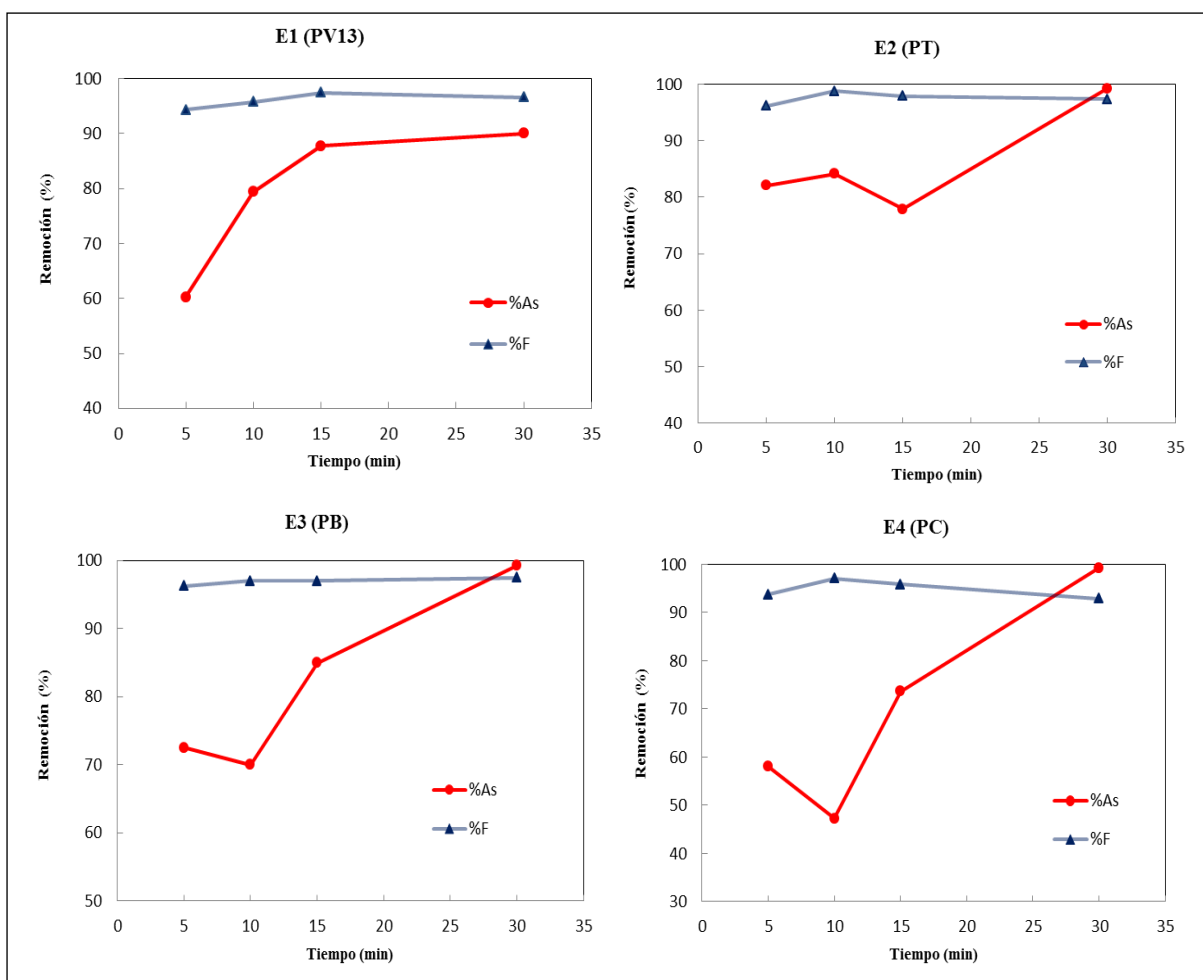
Parámetros	E1	E2	E3	E4
Temperatura (°C)	31	40	39	31.8
pH	8.28	8.7	8.71	7.7
S. D. T.	330	372	452	359
Cloruros	50	54	60	60
Ca	4.12	2.45	4.1	14.3
Mg	0.22	0.06	0.09	0.06
Fe	0.02	0.04	0.03	0.04
As	0.109	0.130	0.093	0.082
F	4.05	7.15	6.15	4.0
Mn	ND	ND	ND	ND
Cu	0.010	0.010	0.014	0.013
Cr	ND	0.019	0.016	ND
Zn	ND	ND	0.03	0.03

(\*) = La concentración se expresa en mg/L, a menos que se especifique otra unidad.

ND = No Detectable.

### 4.2.1 Sistema por Lotes

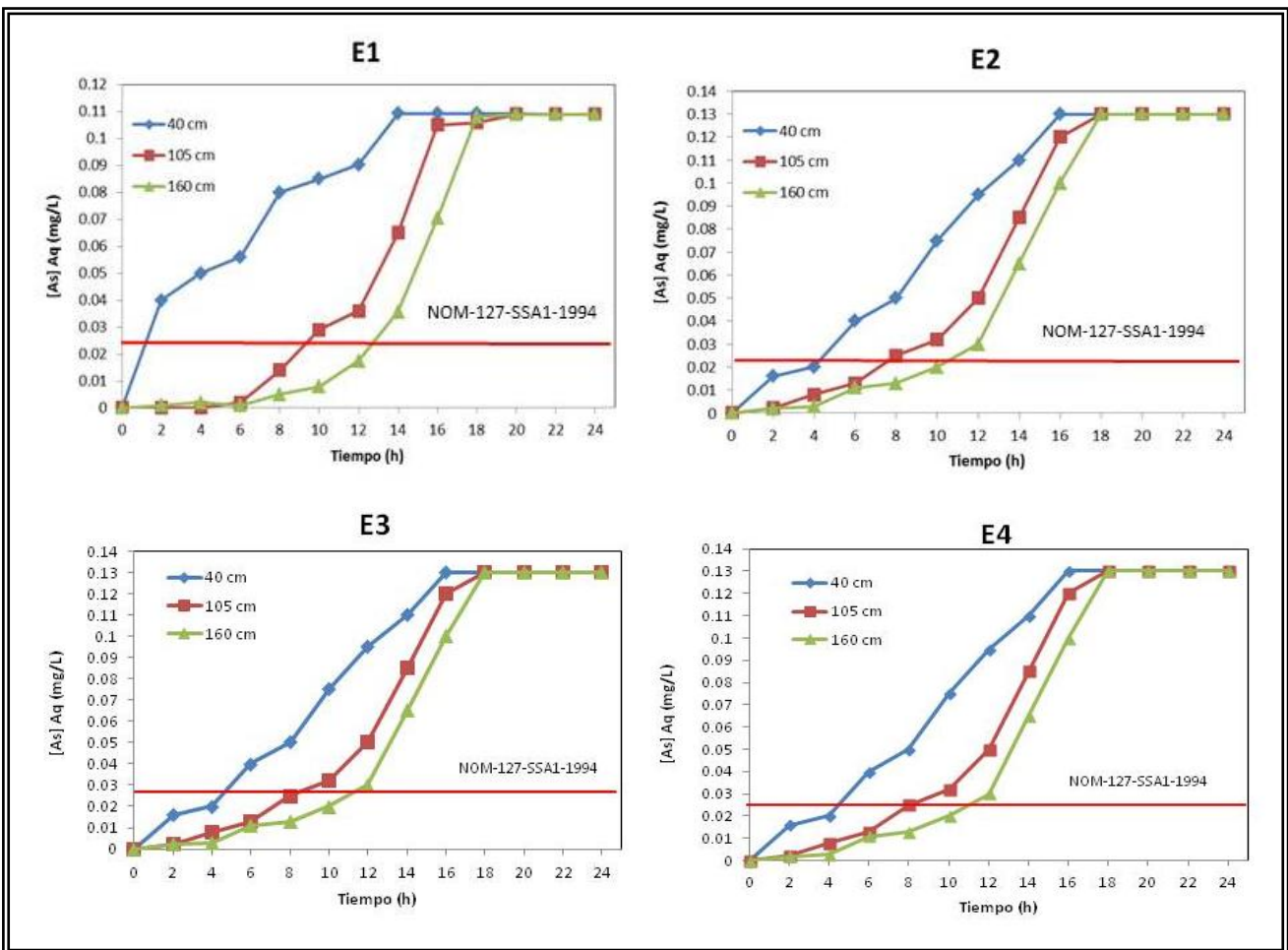
En la Figura 4, se muestra el comportamiento del sistema por lotes con agua de los pozos de muestreo con respecto al tiempo, y los porcentajes de remoción para arsénico y flúor. Se observa que la zeolita pre-tratada fue muy favorable para ambos contaminantes, para el caso de flúor se tuvo mayor selectividad y su remoción después de los 5 minutos alcanza arriba del 90% aproximadamente. El tiempo de contacto para el arsénico presenta resultados muy significativos a los 30 minutos, obteniendo arriba del 95% de remoción. En algunos casos se comportó inestable, por ejemplo en el pozo E4 (PC) a los 10 minutos, lo cual se puede atribuir a la competencia en la selectividad que hace la zeolita pre-tratada entre los dos contaminantes presentes.



**Figura 4.** Remoción de Arsénico y Flúor con respecto al tiempo en las cuatro estaciones de muestreo.

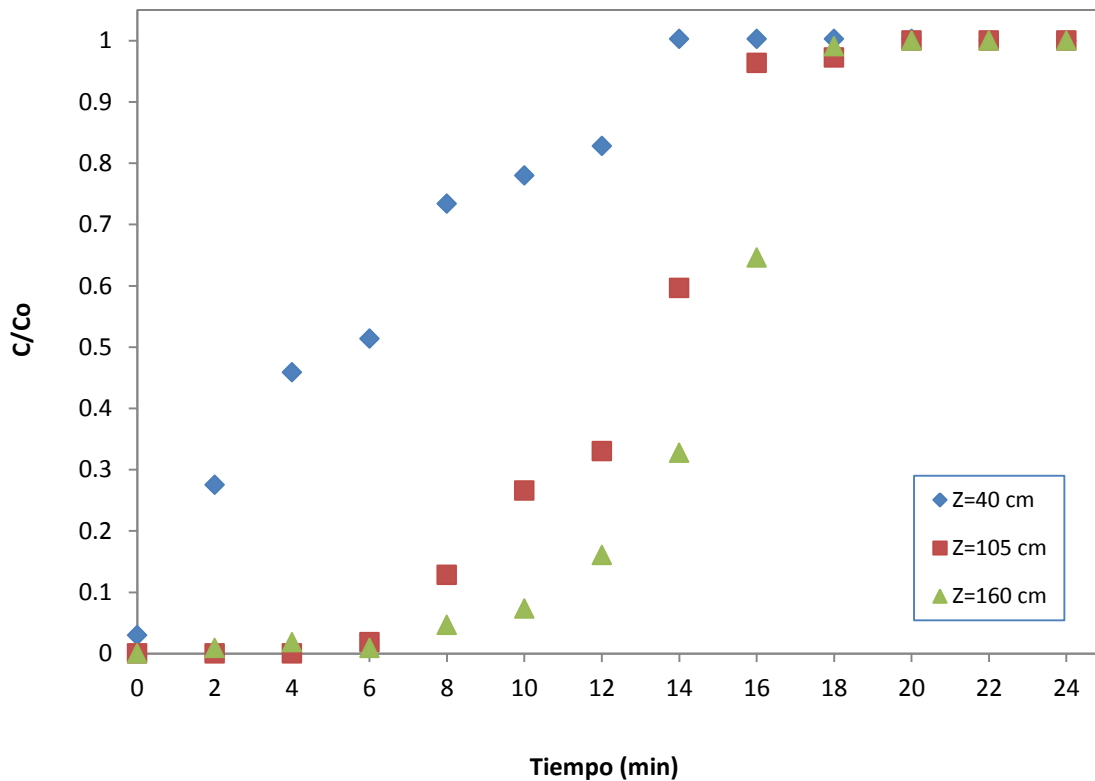
## 4.2.2 Sistema Continuo

La zeolita pre-tratada se utilizó en un lecho para realizar pruebas de remoción de arsénico en un sistema continuo. En la Figura 5, se muestra la concentración de arsénico monitoreada a 40 cm, 105 cm y 160 cm de profundidad del lecho contra el tiempo de operación de cada estación de muestreo (E1, E2, E3 y E4). Las curvas graficadas en esta figura se denominan curvas de saturación. Con base en estas curvas es posible estimar el tiempo de fuga o de ruptura, es decir cuando la concentración del contaminante en la salida alcanza el límite permisible de arsénico el cual es 0.025 mg/L, y el agua producida a partir de ese momento deja de cumplir la calidad requerida por la Norma Mexicana NOM-127-SSA1. A las 12 horas alcanzaron el tiempo de ruptura con un volumen tratado de 16 litros equivalentes a 6 volúmenes de lecho. En el caso de la saturación entre las 14 a 18 horas.



**Figura 5.** Concentración de arsénico en un sistema continuo con respecto al tiempo en las cuatro estaciones de muestreo.

La curva de ruptura para arsénico obtenida a partir del experimento en la estación de muestreo E1 (PV13) en la columna empacada con zeolita pre-tratada se puede observar en la Figura 6, donde se graficó la fracción de concentración de arsénico en la salida entre la concentración inicial,  $C/C_0$ , vs tiempo. Se puede notar un comportamiento similar en cada una de las curvas obtenidas y una tendencia marcada a seguir el perfil en forma de “S”, característico en sistemas ideales de adsorción, comportamiento que se asocia a adsorbatos de diámetro molecular pequeño y estructura simple [57]. En el caso de las otras estaciones de muestreo (E2, E3 y E4) el comportamiento es muy similar ya que la concentración no varía considerablemente y la operación de la columna fue la misma en todos los experimentos.



**Figura 6.** Curva de ruptura de arsénico en la estación de muestreo E1,  $C/C_0$  vs  $t$ , en columna empacada con Zeolita Pre-tratada a diferentes alturas de lecho. ( $Z$ = altura de lecho, flujo = 22 ml/min).

### 4.3 Conclusiones

Las siguientes conclusiones corresponden a las soluciones reales, ya que en los Anexos A, B, C, D y E se presentan sus correspondientes conclusiones para cada etapa de la investigación.

- ❖ La zeolita natural Chabazita pre-tratada a un pH = 9, resultó ser un adsorbente adecuado en las soluciones reales con arsénico.
- ❖ Los resultados en el sistema por lotes fueron significativos para las estaciones de muestreo, donde se encontraron dos contaminantes que rebasan los límites permisibles (flúor y arsénico); sin embargo, la zeolita pre-tratada fué capaz de remover los dos contaminantes con excelentes resultados, para flúor en donde a los 5 minutos alcanzó más de 95% y para arsénico a los 30 min alcanzó arriba del 90% de remoción, cumpliendo con la calidad requerida por la Norma Mexicana NOM-127-SSA1.
- ❖ En el sistema continuo, también se obtuvieron resultados muy favorables alcanzando un tiempo de ruptura a las 12 horas, con un volumen tratado de 16 litros equivalentes a 6 volúmenes de lecho. A medida que se incrementa la profundidad del lecho se alcanzan porcentajes de remoción de arsénico arriba del 98%.
- ❖ Las curvas de ruptura presentan una tendencia a seguir un perfil en forma de “S”, característico en sistemas ideales de adsorción, éste comportamiento se asocia a adsorbatos de diámetro molecular pequeño y estructura simple.
- ❖ La presente investigación contribuyó a obtener una mejor calidad del agua en las principales fuentes de abastecimiento de agua del estado de Sonora, reduciendo los contaminantes que rebasan los límites permisibles como fue el arsénico y el flúor, lo cual permite dar una propuesta de solución a una problemática existente.
- ❖ La zeolita natural pre-tratada tiene la capacidad de regenerarse y recuperar sus propiedades de adsorción.

## V. REFERENCIAS

- [1] Navoni J.A., De Pietri, D., Garcia, S., Villaamil, L.E.C. Riesgo sanitario de la población vulnerable expuesta al arsénico en la provincia de Buenos Aires, Argentina. *Rev Panam Salud Publica.* 31(1), 1–8, 2012.
- [2] Brinkel, J., Khan, M.H., Kraemer, A. A systematic review of arsenic exposure and its social and mental health effects with special reference to Bangladesh. *Int. J. Environ. Res. Public Health* 6, 1609–1619, 2009.
- [3] Xia, Y., Wade, T.J., Wu, K., Li, Y., Ning, Z., Le, X.C., He, X., Chen, B., Feng, Y., Mumford, J.L. Well water arsenic exposure, arsenic induced skin-lesions and self-reported morbidity in Inner Mongolia. *Int. J. Environ. Res. Public Health* 6, 1010–1025, 2009.
- [4] Guo, X., Fujino, Y., Ye, X., Liu, J., Takesumi, y. Japan Inner Mongolia Arsenic Pollution Study Group. Association between multi-level inorganic arsenic exposure from drinking water and skin lesion in China. *Int. J. Environ. Res. Public Health* 3 (3), 262–267, 2006.
- [5] Jain, C.K., Singh, R.D. Technological options for the removal of arsenic with special reference to South East Asia. *Journal of Environmental Management.* 107, 1-18, 2012.
- [6] Aviles, F.M., Garrido, H.S., Nájera, F.M., De la Paz J.S. Remoción de Arsénico del Agua de consumo humano con filtros de clavos de hierro, fibra comercial, grava y arena. *Revista AIDIS de Ingeniería y Ciencias Ambientales: Investigación, desarrollo y Práctica.* 4(1), 27-35, 2011.
- [7] Camacho, L.M., Gutiérrez, M., Alarcón-Herrera, M.T., Villalba, M.L., Deng, S. Occurrence and treatment of arsenic in groundwater and soil in northern Mexico and southwestern USA. *Chemosphere* 83, 211-225, 2011.
- [8] Del Razo, L.M., García-Vargas, G.G., Valenzuela, O.L., Hernández, C.E., Sánchez-Peña, L.C., Currier, J.M., Drobná, Z., Loomis, D. Stýblo, M. Exposure to arsenic in drinking water is associated with increased prevalence of diabetes: a cross-sectional study in the Zimapán and Lagunera regions in Mexico. *Environmental Health*, 10 (73), 2011.
- [9] Flores, E., Armienta, A., Micete, S., Valladares, M., Tratamiento de Agua para Consumo Humano con Alto Contenido de Arsénico: Estudio de un Caso en Zimapán Hidalgo-México, *Información Tecnológica*, 20:4, 85, 2009.
- [10] Labastida, I., Armienta, M.A., Cenicerros, N., Cruz, O., Aguayo, A. Pruebas en columnas para la remoción de as y Metales pesados de efluentes ácidos mineros: Caso Zimapán, México. XXI Congreso Internacional de Metalurgia Extractiva, México D.F, pp. 89-100, 2012.
- [11] Nguyen, T.V., Vigneswaran, S.H., Ngo, H., Pokhrel, D., Viraraghavan, T. Specific Treatment Technologies for Removing Arsenic from Water. *Eng. Life Sci.* 6, 86-90, 2006.

- [12] Sepúlveda, S.R. El arsénico en la contaminación de aguas subterráneas. *Ciencia UANL*. ISSN: 1405-9177, Vol. XII, Núm. 3, julio-septiembre, pp. 239-244, 2009.
- [13] NOM-127-SSA1-1994. Salud ambiental, agua para uso y consumo humano. Límites permisibles, calidad y tratamiento a que debe someterse el agua para su potabilización. *Diario Oficial de la Federación*. México, Agosto, 108-112, 1994.
- [14] Wyatt, J.C., Fimbres, C., Romo, L., Mendez, R.O., Grijalva, M. Incidence of Heavy Metal Contamination in Water Supplies in Northern Mexico. *Environmental Research*. Section A, 76,114-119, 1998.
- [15] Moore R.C., Holt K., Zhao H., Salas F., Hasan A., Lucero D., Sorption of arsenic from drinking water to  $Mg(OH)_2$ , Sorrel's cements, and zirconium doped materials, Sand Report, Sandia National Laboratories., New Mexico. pp. 7-11, 2002.
- [16] Wang S., Peng Y. Natural zeolites as effective adsorbents in water and wastewater treatment. *Chemical Engineering Journal*.156, 11–24, 2010.
- [17] Mejia Z.F., Valenzuela G.L., Aguayo S.S., Meza F.D. Adsorción de arsénico en zeolita natural pretratada con óxidos de magnesio. *Rev. Int. Contam. Ambient.*,25, (4) 217-227, 2009.
- [18] Camacho, L.M. Parra, R.R. Deng, S. Arsenic removal from groundwater by  $MnO_2$ -modified natural clinoptilolite zeolite: effects of pH and initial feed concentration, *J. Hazard. Mater.* 189, 286–293, 2011.
- [19] Jiménez-Cedillo, M.J. Olguín, M.T., Fall, Ch., Colín, A. Adsorption capacity of iron- or iron–manganese-modified zeolite-rich tuffs for As(III) and As(V) water pollutants. *Applied Clay Science* 54, 206–216, 2011.
- [20] Vaclavikova M., Gallios G.P., Hredzak S., Jakabsky S. Removal of arsenic from water streams: an overview of available techniques. *Clean Technologies and Environmental Policy* 10, 89–95, 2008.
- [21] Kesari V.P., Kumar A., Khan P.K. Genotoxic potential of arsenic at its reference dose. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 80,126–131, 2012.
- [22] ATSDR. Toxicological Profile for Arsenic. Agency for Toxic Substances and Disease Registry. US Department for Health and Human Services, Atlanta, Georgia. 2007.
- [23] Henke K.R., Hutchinson A. Arsenic chemistry. In: Henke, K. (Ed.), *Arsenic: Environmental Chemistry. Health Threats and Waste Treatment*. John Wiley & Sons, Ltd., Chichester, UK, 2009.
- [24] Brinkel J., Khan M.H., Kraemer A. A systematic review of arsenic exposure and its social and mental health effects with special reference to Bangladesh. *Int. J. Environ. Res. Public Health* 6, 1609–1619, 2009.
- [25] Dion E.G., Mamata M., Touma B. I., Shashi A., Pritam S. Iron and aluminium based adsorption strategies for removing arsenic from water. *Journal of Environmental Management* 92, 3011-3022, 2011.
- [26] Mlilo, T.B., Brunson L.R., Sabatini D.A. Arsenic and Fluoride Removal Using Simple. *Materials Journal of Environmental Engineering*, 136, 4, 2010.
- [27] Wasay S.A., Tokunaga S., Park S.W. Removal of hazardous anions from aqueous solutions by La(III) and Y(III)-impregnated alumina. *Sep. Sci. Technol.*, 31,1501, 1996.

- [28] Xu Y.H., Nakajima T., Ohki A. Adsorption and removal of arsenic (V) from drinking water by aluminum-loaded Shirasu-zeolite. *J. Hazard. Mater.* 92, 275-287, 2002.
- [29] Parga J.R., Cocke D. L., Valenzuela J. L., Kesmez M., Gomes J.A.G., Moreno H. A., Valverde V. Arsenic removal by electrocoagulation technology in the Comarca Lagunera Mexico. *The Minerals, Metals & Materials Society.* 227-239, 2005.
- [30] Gómez Á.A. Estudio de Caracterización y Biodisponibilidad de Metales Pesados (Agua y Sedimento) del Río San Pedro, Localizado en una Región Semi-Árida del Noroeste de México. Tesis de Doctorado, Universidad Autónoma de Baja California, Mexicali, B.C., México, p. 6-10, 2008.
- [31] Rivera, M.L. y M. Piña, Tratamiento de agua para remoción de arsénico mediante adsorción sobre zeolita natural acondicionada, Instituto Mexicano de Tecnología del Agua., Morelos, 2005, pp. 1-3.
- [32] USEPA. 2001b. <http://www.epa.gov/safewater/ars/trtmt.html>
- [33] WHO, Guidelines for drinking water quality, World Health Organisation., Geneva, 2004, pp. 515.
- [34] Kobya, M. Ulu, F. Gebologlu, U. Demirbas, E. Oncel, M.S. Treatment of potable water containing low concentration of arsenic with electrocoagulation: Different connection modes and Fe-Al electrodes, *Separ. Purif. Technol.* 77, 283–293, 2011.
- [35] Maji, S.K., Kao, Y.-H., Liu C.-W. Arsenic removal from real arsenic-bearing groundwater by adsorption on iron-oxide-coated natural rock (IOCNR), *Desalination* 1-8, 2011.
- [36] Giles, D.E. Mohapatra, M. Issa, T.B. Anand, S. Singh, P. Iron and aluminium based adsorption strategies for removing arsenic from water, *J. Environ. Manage.* 92 3011–3022, 2011.
- [37] Zhang, Q.L., Gao, N., Lin, Y.C., Xu, B., Le, L. Removal of arsenic(V) from aqueous solution using iron-oxide-coated modified activated carbon. *Water Environ. Res.* 79 (8), 931–936, 2007.
- [38] Shih, M., An overview of arsenic removal by pressure-driven membrane processes. *Desalination* 172, 85–97, 2005.
- [39] Elless, M.P., Poynton, C.Y., Willms, C.A., Doyle, M.P., Lopez, A.C., Sokkary, D.A., Ferguson, B.W., Blaylock, M.J. Pilot-scale demonstration of phytofiltration for treatment of arsenic in New Mexico drinking water. *Water Res.* 39, 3863–3872, 2005.
- [40] Maiti, A., Thakur, B.K., Basu, J.K., De S. Comparison of treated laterite as arsenic adsorbent from different locations and performance of best filter under field conditions, *J. Hazard. Mater.* 1-11, 2012.
- [41] Jain, C.K., Singh R.D. Technological options for the removal of arsenic with special reference to South East Asia. *Journal of Environmental Management* 107, 1-18, 2012.
- [42] Yadanaparthi, S.K.R. Graybill, D. Wandruszka, R. Adsorbents for the removal of arsenic, cadmium, and lead from contaminated waters, *J. Hazard. Mater.* 1-15, 2009.
- [43] Mohan, D. Pittman Jr., C.U. Arsenic removal from water/wastewater using adsorbents – a critical review, *J. Hazard. Mater.* 142, 1–53, 2007.

- [44] Mondal, P., Majumder, C.B., Mohanty, B. Laboratory based approaches for arsenic remediation from contaminated water: recent developments. *J. Hazard. Mater* B137, 464–479, 2006.
- [45] Peng, J., Song, Y., Yuan, P., Cui, X., Qiu, G. The remediation of heavy metals contaminated sediment. *J. Hazard. Mater.* 161, 633–640, 2009.
- [46] Wang, S., Zhao, X. On the potential of biological treatment for arsenic contaminated soils and groundwater. *J. Environ. Man.* 90, 2367–2376, 2009.
- [47] Leyva, R.R., Monsivais, R.J., Aragon, P. A., Berber, M.M., Guerrero, C.R., Alonso D.P., Mendoza-B.J. Removal of ammonium from aqueous solution by ion exchange on natural and modified chabazite. *Journal of Environmental Management* 91, 2662-2668, 2010.
- [48] Kragović, M., Dakovica, A., Sekulica, Z., Trgob, M., Ugrinab, M., Pericb, J., Gattac, G.D. Removal of lead from aqueous solutions by using the natural and Fe(III)-modified zeolite. *Applied Surface Science* 258, 3667– 3673, 2012.
- [49] Cortés, M.R. Efecto de la modificación de una zeolita natural Mexicana en la sorción de cadmio y 4-clorofenol. Tesis de Doctorado, Universidad Autónoma del Estado de México, Facultad de Ingeniería Centro interamericano de recursos del agua, 2007.
- [50] Li, J.S., Jean, W.T., Jiang, P.H., Chang, C.J., Chen, L.L. Removal of arsenic from water using Fe-exchanged natural zeolite, *J. Hazard. Mater.* 187, 318–323, 2011.
- [51] NOM-021-SEMARNAT-2000. Norma Oficial Mexicana, que establece las especificaciones fertilidad, sanidad y clasificación de suelos, estudio, muestreo y análisis. AS-12: Capacidad de intercambio catiónico y cationes intercambiables en suelos neutros; México, pp. 31-35, 2002.
- [52] Montgomery, D.C. Diseño y análisis de experimentos, Segunda ed., Limusa, pp.10-13 y 472 -512, 2002.
- [53] NMX-AA-051-SCFI, Análisis de agua-determinación de metales por Absorción atómica en aguas naturales, potables, Residuales y residuales tratadas, 2001.
- [54] INEGI. Gobierno del Estado de Sonora. Estudio Hidrológico del estado de Sonora. Instituto Nacional de Estadística e Informática, 1992.
- [55] NOM-117-SSA1-1994, Norma Oficial Mexicana, Bienes y servicios. Método de prueba para la determinación de cadmio, arsénico, plomo, estaño, cobre, fierro, zinc y mercurio en alimentos, agua potable y agua purificada por espectrometría de absorción atómica. Agosto 16, Secretaría del Medio Ambiente y Recursos Naturales, México, 1994.
- [56] Alarcón-Herrera, M.T., Bundschuh, J., Nathc, B., Nicollid, H.B., Gutierrez, M., Reyes-Gomez, V.M., Núñez, D., Martín-Dominguez, I. R., Sracek, O. Co-occurrence of arsenic and fluoride in groundwater of semi-arid regions in Latin America: Genesis, mobility and remediation, *J. Hazard. Mater.* 1-10, 2012.
- [57] Markovska, L., Meshko, V., Noveski, V. Adsorption of basic dyes in a fixed bed column. *Korean Journal of Chemical Engineering*, 18(2), 190-195, 2001.

**ANEXO A**

ARTICULO PUBLICADO EN:

**REVISTA INTERNACIONAL  
DE CONTAMINACIÓN AMBIENTAL**

**ADSORCIÓN DE ARSÉNICO EN ZEOLITA NATURAL  
PRETATADA CON ÓXIDOS DE MAGNESIO**



REV. INT. CONTAM. AMBIENT.

ISSN - 0188-4999

VOLUMEN 25

**REVista INTernacional**  
de  
***CONTAMinación***  
***AMBIENTal***

NÚMERO 4

NOVIEMBRE

2009



Programa  
Universitario de  
Medio  
Ambiente



## ADSORCIÓN DE ARSÉNICO EN ZEOLITA NATURAL PRETRATADA CON ÓXIDOS DE MAGNESIO

Flérida MEJÍA-ZAMUDIO<sup>1,3</sup>, Jesús L. VALENZUELA-GARCÍA<sup>1</sup>,  
Salvador AGUAYO-SALINAS<sup>1</sup> y Diana MEZA-FIGUEROA<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Departamento de Ingeniería Química y Metalurgia, <sup>2</sup>Departamento de Geología, Universidad de Sonora, Blvd. Luis Encinas y Rosales s/n, Col. Centro, Hermosillo, Sonora, México. 83000. Correo electrónico: fleridam@iq.uson.mx

<sup>3</sup>Instituto de Ingeniería, Universidad Autónoma de Baja California, Blvd. Benito Juárez s/n, Mexicali, Baja California, México. 21900

*(Recibido noviembre 2008, aceptado abril 2009)*

Palabras clave: chabazita, adsorción, arsénico, zeolita natural

### RESUMEN

Se desarrolló una metodología para pretratar una zeolita natural (chabazita) con óxido de magnesio para remover arsénico ( $As^{+5}$ ) en agua de consumo humano. Se propone un tratamiento con óxido de magnesio por considerarse un adsorbente eficiente para remoción de metales en agua. El análisis de difracción de rayos X muestra cambios significativos en la chabazita debido a la presencia de óxidos e hidróxidos amorfos incorporados durante el pretratamiento. Los resultados del diseño experimental muestran una eficiencia superior a 90 % de  $As^{+5}$  adsorbido en un tiempo de cinco minutos. Los resultados indican que las variables más significativas que afectan la adsorción de  $As^{+5}$  son la concentración inicial de As y la relación sólido/líquido (S/L). Los datos experimentales se ajustan de mejor forma a la isoterma de Freundlich, con lo que se obtiene una capacidad de adsorción de 20.17 mg/g.

Key words: chabazite, adsorption, arsenic, natural zeolite

### ABSTRACT

A methodology was developed to modify a natural zeolite (chabazite) with magnesium oxide in order to remove arsenic ( $As^{+5}$ ) from water for human consumption. It is proposed a magnesium oxide while regarded as an efficient adsorbent for removing metals in water. X-ray diffraction analyses show significant changes in the chabazite due to the presence of oxides and amorphous hydroxides incorporated during the pretreatment. Experimental design results show an efficiency greater than 90 % of  $As^{+5}$  adsorbed in five minutes. The results indicate that the most significant variables affecting the adsorption of  $As^{+5}$  are the initial concentration of As and the solid/liquid (S/L) ratio. Experimental data fitted better to Freundlich isotherm with a 20.17 mg/g adsorption capability.

---

## INTRODUCCIÓN

El arsénico, tanto en su forma orgánica como inorgánica, es un elemento tóxico a la salud humana que persiste en el ambiente como resultado de contaminación natural y antrópica (Sörös *et al.* 2003). La exposición crónica a arsénico, aún en bajas concentraciones, puede ocasionar diversos problemas a la salud (Rivera y Piña 2005). Las fuentes antrópicas comunes incluyen incineradores de basura, combustión, refinerías y gasolinas (Ozaki *et al.* 2004). Las emisiones a la atmósfera pueden incorporarse a suelos y aguas superficiales a través de procesos de depósito por vía seca o húmeda (Carbonell *et al.* 1995). Las fuentes naturales incluyen la lixiviación de minerales que contienen arsénico, que afecta principalmente a las aguas subterráneas (Thirunavukkarasu *et al.* 2002).

La reducción de los niveles de arsénico en aguas de consumo humano representa uno de los retos ambientales prioritarios a nivel mundial (Thirunavukkarasu *et al.* 2002). En México se han reportado problemas de contaminación de arsénico en agua en las siguientes regiones: Comarca Lagunera (Rosas *et al.* 1999), Zimapán, Hidalgo (Romero *et al.* 2008), Guanajuato (Mahlknecht *et al.* 2004), Zacatecas, Zacatecas (Castro *et al.* 2003) y Cuautla, Morelos (García y Armienta 1996).

Se han desarrollado estudios de toxicidad y costos para la implementación de sistemas de remoción de metales en las plantas potabilizadoras por medio de la Organización Mundial de la Salud (OMS), la Unión Europea, la Agencia de Protección Ambiental de Estados Unidos (USEPA), entre otros organismos internacionales (Mohan y Pittman 2007). Gracias a lo anterior se han establecido los límites máximos permisibles de arsénico en agua para consumo humano (Cuadro I).

La química del arsénico en medio acuoso es compleja y depende de varios factores, incluyendo

CUADRO I. NIVELES MÁXIMOS PERMISIBLES DE CONCENTRACIÓN DE ARSÉNICO

País/Organización	[As] mg L <sup>-1</sup>
OMS	0.010 (WHO 2004)
EUA	0.010 (USEPA 2001)
Unión Europea	0.010 (European Union 1998)
Chile	0.050 (Diario Oficial de la República de Chile 1984)
India	0.010 (Mohan y Pittman 2007)
México	0.025* (SSA 1994)

\* Norma Oficial Mexicana, NOM-127-SSA1-1994

pH y potencial redox (Eh). De acuerdo al diagrama potencial-pH mostrado en la figura 1, el arsénico es un elemento más o menos noble; es decir, se requieren condiciones de oxidación o reducción moderadas o altas para solubilizarlo. La presencia del oxígeno atmosférico u otro oxidante promueve su disolución (Pourbaix 1966).

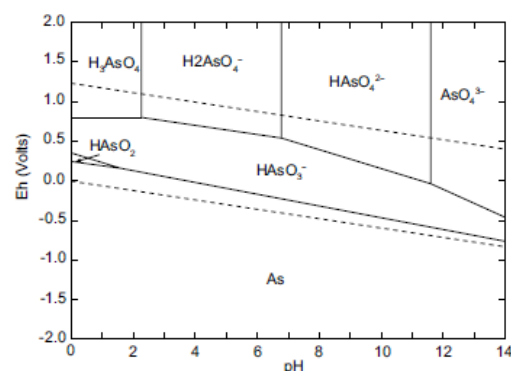


Fig. 1. Diagrama Eh-pH del sistema As-H<sub>2</sub>O.

Los estados de oxidación más comunes de arsénico inorgánico en el agua son el arsénico trivalente As<sup>+3</sup>, encontrado en aguas subterráneas, y el arsénico pentavalente As<sup>+5</sup> que prevalece en aguas superficiales. El As<sup>+5</sup> es presentado como H<sub>3</sub>AsO<sub>4</sub>; sus correspondientes productos de disociación son H<sub>2</sub>AsO<sub>4</sub><sup>-</sup>, HAsO<sub>4</sub><sup>2-</sup> y AsO<sub>4</sub><sup>3-</sup>. As<sup>+3</sup> aparece como H<sub>3</sub>AsO<sub>3</sub>; sus productos de disociación son H<sub>2</sub>AsO<sub>3</sub><sup>+</sup>, HAsO<sub>3</sub><sup>-</sup>, HAsO<sub>3</sub><sup>2-</sup> y AsO<sub>3</sub><sup>3-</sup>, considerado el más tóxico (Cullen y Reimer 1989).

Existen diversas tecnologías para remover arsénico del agua:

- i) Coagulación/precipitación: proceso de desestabilización de las partículas suspendidas, donde se reducen las fuerzas de separación entre ellas, formando una malla tridimensional y porosa de coágulos (Fiol y Villaescusa 2001).
- ii) Osmosis inversa: consiste en separar los iones metálicos del efluente al hacerlos pasar a través de una membrana semipermeable con alta presión, quedando retenidos en la membrana (Lankford y Eckenfelder 1990)
- iii) Electrodialisis: consiste en separar iones de un fluido mediante la utilización de membranas selectivas catiónicas y aniónicas. Estas membranas se colocan de forma alterna, constituyendo

celdas; al final del apilamiento de membranas se activan electrodos, estableciendo una diferencia de potencial eléctrico (Ochoa 1996).

iv) Adsorción: se utiliza un sólido como adsorbente para eliminar sustancias solubles del agua, las cuales se unen a la superficie mediante fuerzas electrostáticas o de van der Waals. Dentro de los materiales con capacidades más altas de adsorción están el carbón activado, alúmina activada, arenas, zeolitas naturales, entre otros (Goel *et al.* 2004).

Existen otras alternativas como los medios basados en adsorbentes modificados, como el hierro con sulfuro, hidróxido férrico granular, óxido de titanio, las arenas cubiertas con óxido de hierro o de manganeso, bauxita, hematita, feldespato, laterita, minerales arcillosos (bentonita, caolinita), carbón de hueso y material celulósico (D'Ambrosio 2005). Algunos investigadores han descrito diferentes formas de preparación en las zeolitas naturales con disoluciones de sales o hidróxidos (Chen y Degnan 1988, Gómez 2001). Se han utilizado compuestos metálicos como adsorbentes selectivos para cationes y aniones como el arsénico en soluciones acuosas, como es el caso de hierro, zirconio, hidróxido de magnesio, ferromanganeso y bauxita, entre otros (Petkova *et al.* 1997, SAND 2002). El objetivo del presente estudio es desarrollar una metodología para modificar una zeolita natural tipo chabazita con hidróxido de magnesio y determinar la capacidad para disminuir la concentración de arsénico en agua para consumo humano.

**MATERIALES Y MÉTODOS**

Se utilizó una zeolita natural, chabazita (Ca<sub>2</sub>[(AlO<sub>2</sub>)<sub>4</sub>(SiO<sub>2</sub>)<sub>8</sub>]·12H<sub>2</sub>O), proveniente del depósito La Palma, ubicado en el municipio de Divisaderos, Sonora, México. La zeolita se redujo de tamaño con una quebradora de quijada marca Leland Faraday de 170 X 135 mm, 5 HP y quebradora de cono de cabeza corta, marca General Electric, de 222 mm, de 1 HP. El producto se tamizó en una cribadora rotatoria portátil Rx-24; 80 % pasó por la malla #40 (0.424 mm) y 40 % quedó en la malla #60 (0.24 mm). La caracterización se llevó a cabo por medio de un análisis químico convencional, determinando %w (porcentaje en peso) de la relación Si/Al, %Al, %Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> y %SiO<sub>2</sub> con técnicas ya establecidas por la NOM-021-SEMARNAT-2000 (SEMARNAT 2000). En el cuadro II se presentan los resultados de dichos análisis.

**CUADRO II. COMPOSICIÓN QUÍMICA DE LAS ZEOLITAS, NATURAL (ZSP) Y PRETRATADA (ZP)**

Zeolitas	Relación %w Si/Al	%SiO <sub>2</sub>	%Al	%Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
ZSP	3.29	48.10	6.77	12.8
ZP	3.42	43.72	6.22	11.75

**Preparación de la zeolita pretratada**

Se preparó una solución de ácido clorhídrico (HCl) 2M, sobresaturada con óxido de magnesio (MgO) a 98 % en un matraz erlenmeyer de 250 mL. Se separó la solución del exceso de MgO y se utilizó la solución para la preparación de la zeolita pretratada (ZP). Por otra parte, en otro matraz erlenmeyer de 250 mL se colocaron 10 g de zeolita natural (ZSP) y se mezclaron con 100 mL de la solución sobresaturada con MgO. Se dejó en agitación magnética por 20 horas. Después se filtró la mezcla y se secó en un horno a 110 °C. El diagrama experimental se muestra en la figura 2. El pretratamiento es sencillo y económico comparado con otros que requieren un proceso más complejo, como es el caso del estudio realizado por Gu *et al.* (2005).

**Análisis de la zeolita natural y pretratada**

Las muestras se examinaron con un microscopio electrónico de barrido (MEB) JEOL 5300, para observar la morfología y realizar el análisis de los elementos en varios puntos previamente seleccionados. Se utilizaron 8 µm de distancia y voltaje de aceleración de 15 kV. El análisis de difracción de rayos-X se realizó con un difractómetro de rayos-X (D8-Advance), utilizando los siguientes parámetros: λ=1.52, 45 kV y 40 mA.

**Diseño de experimentos**

Se siguió una metodología de superficie de respuesta (MSR) de segundo orden y un diseño central compuesto 2<sup>4</sup> con ocho puntos axiales y una cara centrada (Box y Wilson 1951, Montgomery 2002).

La representación matemática expresada en la ecuación (1) es del modelo de MSR de segundo orden (Figueroa 2003):

$$y = \beta_0 + \sum_{i=1}^k \beta_i x_i + \sum_{j=2}^k \sum_{i=1}^{j-1} \beta_{ij} x_i x_j + \sum_{i=1}^k \beta_{ii} x_i^2 + e, \quad (1)$$

donde *e* representa el ruido o error observado en la respuesta *y*.

En el cuadro III se observan los límites de los factores cuantitativos del diseño de experimentos realizados en el programa estadístico JMP IN 5.1 (SAS Institute Inc. 2004).

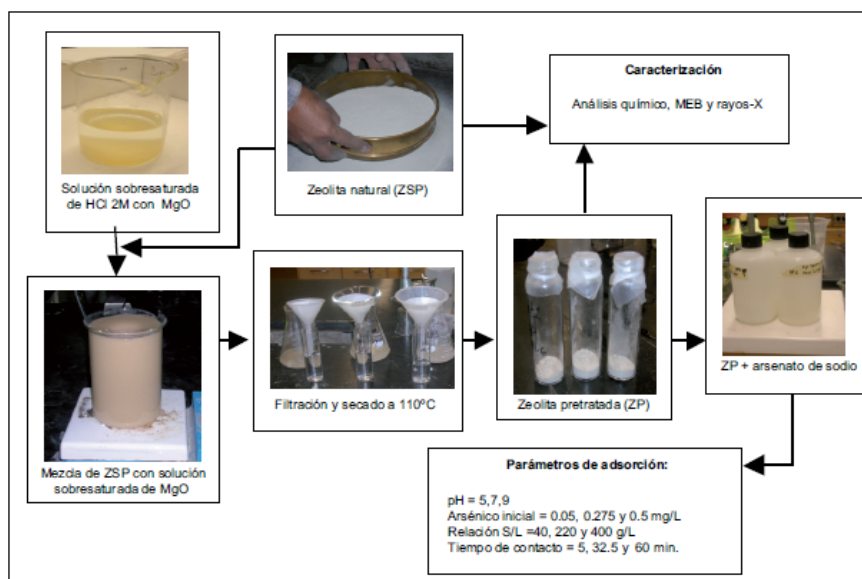


Fig. 2. Esquema de preparación de la zeolita pretratada (Mejía 2008)

### Pruebas de adsorción

Las soluciones de arsénico se prepararon con arsenato de sodio ( $\text{Na}_2\text{HAs}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ , 98 %) para obtener concentraciones iniciales de arsénico de 0.05, 0.275 y 0.5 mg/L. Se colocó la zeolita natural pretratada con un contenido en peso de 1, 5.5 y 10 g, respectivamente en tubos de plástico de 50 mL, con 25 mL de solución de arsenato de sodio a diversas concentraciones (0.05, 0.275 y 0.5 mg/L). La agitación de las muestras se mantuvo por 5, 32.5 y 60 minutos, a pH de 5, 7 y 9, el cual se ajustó con soluciones de  $\text{HNO}_3$  1M y  $\text{NaOH}$  1M, posteriormente, las muestras se filtraron con papel Whatman 41. El análisis de arsénico se realizó por espectrofotometría de absorción atómica, con generador de hidruros, en un Perkin Elmer 2380 a una longitud de onda de 193.7 nm, de acuerdo al procedimiento señalado por la NOM-117-SSA1-1994 (SSA 1994).

### Isotermas de adsorción

El estudio de las isotermas de adsorción se llevó a cabo a diferentes concentraciones iniciales de  $\text{As}^{+5}$ : 0.05, 0.1 0.5 y 1 mg/L. La masa del adsorbente en la zeolita natural pretratada se mantuvo constante en 1 g durante el experimento, con un volumen de 25 mL de solución de arsénico, tomando una alícuota de 5 mL a los siete y catorce días de contacto, a temperatura promedio de 25 °C.

## RESULTADOS Y DISCUSIÓN

### Análisis de la caracterización de la zeolita natural y pretratada

La composición química de la zeolita natural (ZSP) y zeolita pretratada (ZP) se muestra en el cuadro II; los porcentajes de Al,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  y  $\text{SiO}_2$  son

CUADRO III. FACTORES CUANTITATIVOS DEL DISEÑO DE EXPERIMENTOS

pH	Factores cuantitativos			Condiciones	
	Arsénico inicial [As] <sub>0</sub>	Relación sólido/líquido (S/L)	Tiempo de contacto t (min)	Variable de respuesta y	MSR 1 punto central
5	0.05	40	5	% [As] <sub>ads</sub>	1 réplica
9	0.5	400	60	Maximizar	Orden aleatorio

muy similares para ambas. Los sitios más activos de una zeolita son donde ocurre el intercambio de los átomos de aluminio que tienen la carga no balanceada (Leyva *et al.* 2001); es decir que al aumentar el contenido de aluminios, disminuye la relación Si/Al. En la **figura 3** se muestran los resultados de difracción de rayos-X en ZSP y ZP. Los picos de difracción en ZSP se observan en la **figura 3a**, los cuales coinciden con la carta JCPDS-34-0137 (Centro Internacional de Datos de Difracción). Esto indica que el componente principal es de zeolita natural de tipo chabazita ( $\text{Ca}_2\text{Al}_4\text{Si}_8\text{O}_{24}\cdot 12\text{H}_2\text{O}$ ) y en menor proporción se observan heulandita ( $\text{Ca}_2(\text{Al}_2\text{Si}_7\text{O}_{18})\cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ), cuarzo ( $\text{SiO}_2$ ) y erionita ( $\text{K}_{1.96}\text{Ca}_{3.56}(\text{Al}_{9.48}\text{Si}_{26.52}\text{O}_{72})(\text{H}_2\text{O})_{30.78}$ ). En la **figura 3b** se observan los resultados de difracción de rayos-X en ZP, donde hay presencia de ruido debido a los compuestos amorfos que se incorporan durante el pretratamiento, como óxidos e hidróxidos de la solución sobresaturada de MgO.

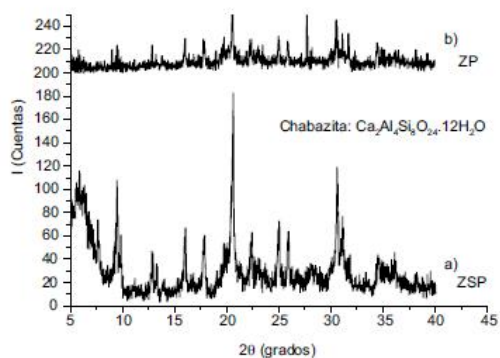


Fig. 3. Resultado de los patrones de difracción de rayos-X, a) en la zeolita natural y b) zeolita pretratada

**Análisis de microscopía electrónica de barrido (MEB)**

Una imagen en MEB de la zeolita proporciona información de la morfología de la superficie, forma, distribución de los tamaños del cristal y presencia de material amorfo (Hunter 1981). En la **figura 4a** se observa la chabazita natural a escala de 100 μm; presenta una variación de tamaño de partículas con forma estructural porosa y diferentes cavidades en su estructura cristalina. En la **figura 4b** se muestra un diagrama de espectroscopía de rayos X por dispersión de energía (EDX), que indica los elementos presentes en la zeolita natural. En la **figura 5a** se muestra el recuadro donde se llevó a cabo el análisis

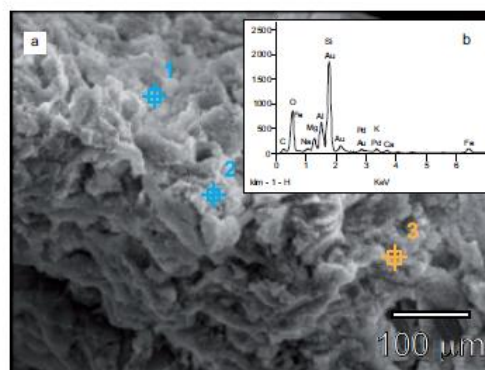


Fig. 4. a) Micrografía de MEB de zeolita natural, b) Espectro EDX analizado en varios puntos.

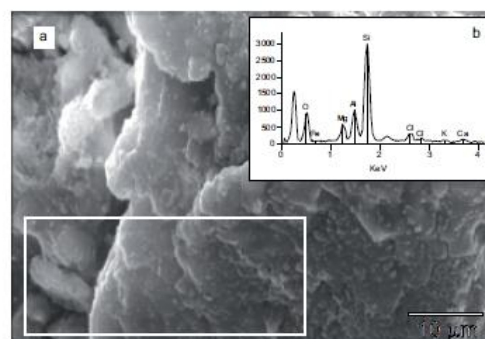


Fig. 5. a) Micrografía de MEB de zeolita pretratada, b) Espectro EDX analizado en el recuadro.

MEB de la zeolita pretratada; se aprecian partículas más pequeñas y finas comparadas con zeolita natural, tomando en cuenta que la escala se incrementó para poder observar mejor la morfología. El análisis semi-cuantitativo de los elementos en las zeolitas natural y pretratada se muestra en el **cuadro IV**, donde se observa que no hay cambios significativos en las zeolitas; sin embargo, se presentó un incremento de magnesio en la zeolita pretratada con respecto a la natural. En la **figura 5b** se observa el incremento de magnesio en el espectro EDX; esto indica la incorporación de óxido de magnesio durante el pretratamiento.

**Adsorción de arsénico**

En la **figura 6** se muestra que la zeolita pretratada tiene resultados muy favorables, superiores a 90 % de arsénico adsorbido. Se considera que la

CUADRO IV. ANÁLISIS SEMICUANTITATIVO EN LA ZEOLITA NATURAL Y ZEOLITA PRETRATADA

Elementos	Zeolita natural		Zeolita pretratada		
	Elementos % <sub>w</sub>	Error % <sub>w</sub>	Elementos	Elementos % <sub>w</sub>	Error % <sub>w</sub>
O	51.56	+/-1.09	O	47.59	+/-1.15
Mg	0.77	+/-0.09	Mg	5.21	+/-0.18
Al	7.99	+/-0.23	Al	8.85	+/-0.26
Si	27.76	+/-0.30	Si	30.31	+/-0.28
Na	1.98	+/-0.14	Cl	2.95	+/-0.08
K	0.65	+/-0.05	K	0.79	+/-0.10
Ca	3.64	+/-0.14	Ca	1.20	+/-0.06
Fe	0.88	+/-0.07	Fe	1.10	+/-0.18

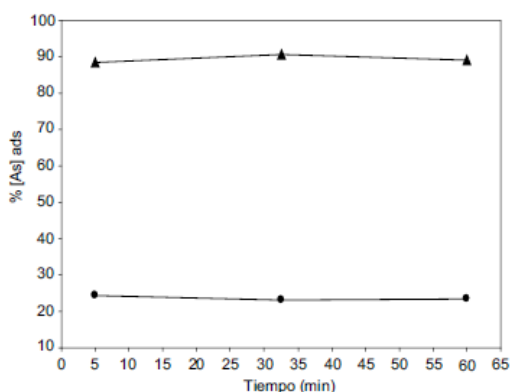


Fig. 6. Efecto del tiempo de contacto con el porcentaje de arsénico adsorbido en la zeolita natural (● ZSP) y zeolita pretratada (▲ ZP). Condiciones: 0.5 mg/L; zeolita 1g, pH= 7 y temperatura: 25 °C.

incorporación de óxido de magnesio sobre la zeolita contribuye a que se obtengan altos porcentajes de adsorción. También se observa que el tiempo no tiene un efecto significativo, dado que la cinética de adsorción es muy rápida. Se ha reportado que el óxido de magnesio es un adsorbente muy eficiente para remover arsénico del agua, el cual puede dispersarse en las cavidades de las zeolitas y actuar como centro básico con más fuerza que el propio de la zeolita; estos centros constan de átomos de oxígeno de la superficie de los tetraedros  $[AlO_4]^{5-}$  cargados negativamente debido a la sustitución isomórfica de  $Si^{4+}$  por  $Al^{3+}$ . Sin embargo, tienen el inconveniente de que se pueden carbonatar fácilmente con el dióxido de carbono ( $CO_2$ ) atmosférico, provocando la disminución de eficiencia en la adsorción de arsénico (Mirodatos *et al.* 1976, Gómez 2001, SAND 2002).

Payne y Abdel-Fattah (2005) comparan a la zeolita

natural clinoptilolita con chabazita, tratadas ambas con hierro; indican que el mejor adsorbente de  $As^{+5}$  fue la chabazita, que adsorbió aproximadamente 50 % con un tiempo de contacto de 48 h y 0.1 g del adsorbente. Se puede observar que los resultados del presente estudio son más favorables para la adsorción de arsénico utilizando chabazita pretratada con MgO. Debe tomarse en cuenta que algunos factores son diferentes, como el tipo de yacimiento de la zeolita, la forma en que se pretrató, el compuesto con el que se pretrató y las condiciones de adsorción.

#### Comportamiento de los parámetros de adsorción

En el cuadro V se muestran los parámetros del diseño de experimentos que se tomaron en cuenta para el estudio de adsorción para zeolita pretratada. Se observa que los porcentajes de arsénico adsorbido para los cincuenta experimentos van de 78.1 a 98.69 %  $[As]_{ads}$ . Los resultados se aprecian de mejor forma en el análisis de predicción.

La figura 7 muestra el análisis de los parámetros del diseño de experimentos realizado en JMP IN 5.1.2, donde los parámetros estudiados revelaron los siguientes resultados con respecto al porcentaje de arsénico adsorbido. Se observó que el tiempo de contacto y el pH no tienen efectos con respecto a la adsorción, ya que se considera que su cinética es muy rápida. Sin embargo, para los parámetros de la relación sólido/líquido (S/L) y las concentraciones iniciales ( $[As]_0$ ) sí presentaron cambios significativos.

La figura 8 muestra que no hay un efecto significativo de pH con la adsorción de arsénico para zeolita pretratada. Se ha reportado que  $As^{+5}$  permanece principalmente en forma de  $H_2AsO_4^-$  en rangos de pH entre 3 y 6; mientras que  $HAsO_4^{2-}$  predomina en valores de pH entre 8 y 10.5. En la región intermedia, en el rango de pH entre 6 y 8, ambas especies coexisten (Xu *et al.* 2002); se puede decir que se

CUADRO V. PARÁMETROS DEL DISEÑO DE EXPERIMENTOS

pH	Arsénico inicial (mg/L)	Relación S/L (g/L)	Tiempo (min)	%[As] <sub>ads</sub>
5	0.5	40	5	87.60
5	0.5	400	5	98.22
5	0.5	400	60	97.95
7	0.275	220	32.5	96.09
5	0.5	40	60	87.89
5	0.5	400	60	97.95
7	0.275	220	5	96.30
9	0.05	400	5	87.01
9	0.5	400	5	98.11
7	0.275	220	32.5	96.97
5	0.05	400	60	94.84
9	0.5	400	60	96.92
9	0.5	40	60	85.04
5	0.05	400	60	93.66
5	0.05	400	5	92.36
7	0.05	220	32.5	92.53
5	0.275	220	32.5	91.93
5	0.05	400	5	94.57
9	0.5	40	5	91.76
7	0.275	40	32.5	78.81
9	0.275	220	32.5	96.58
5	0.05	40	60	82.63
7	0.275	220	5	92.66
9	0.5	400	60	98.35
9	0.05	40	5	85.50
5	0.5	40	5	88.29
9	0.5	400	5	98.69
7	0.275	220	60	93.79
5	0.5	400	5	97.69
9	0.05	40	5	85.16
7	0.275	400	32.5	98.25
7	0.05	220	32.5	89.92
9	0.5	40	60	95.81
5	0.5	40	60	87.69
7	0.275	400	32.5	98.65
9	0.05	400	60	90.63
9	0.275	220	32.5	98.41
9	0.05	40	60	78.27
7	0.275	40	32.5	78.10
9	0.05	400	60	92.11
9	0.5	40	5	86.67
5	0.05	40	60	90.27
9	0.05	40	60	83.84
9	0.05	400	5	94.10
5	0.05	40	5	84.67
7	0.5	220	32.5	97.65
5	0.05	40	5	82.20
5	0.275	220	32.5	93.89
7	0.5	220	32.5	98.41
7	0.275	220	60	94.34

adsorben efectivamente por ZP a un pH óptimo entre 5 y 9, considerando este rango extenso para un funcionamiento práctico. Se han encontrado otros adsorbentes muy efectivos para el arsénico en rangos de pH muy similares, como la alúmina impregnada de La<sup>+3</sup> y Y<sup>+3</sup>, con pH óptimo entre 6-8 y grano de quitosan impregnado de molibdeno, con pH óptimo entre 2 y 4 (Wasay *et al.* 1996, Dambies *et al.* 2000).

En la figura 9 se muestra que al incrementar la relación S/L, la adsorción de arsénico es mayor en el rango de 220 g/L a 440 g/L. Se observó que el incremento de la concentración inicial de arsénico fue un factor favorable en su adsorción, alcanzando valores superiores a 95 %. En la figura 10a se muestra el perfil de contorno del diseño de experimentos. Se puede observar que los valores de respuesta aumentan conforme los círculos se cierran, llegando a una región óptima (RO) de mayor adsorción para los factores cuantitativos más significativos ( $x_2=[As]_0$  y  $x_3=relación\ S/L$ ). En la figura 10b se muestra la representación geométrica del diseño de superficie de respuesta en una placa con curvatura, alcanzando una máxima adsorción cuando se tienen altas concentraciones de  $[As]_0$  y de relación S/L. La ecuación (2) describe los parámetros más significativos del diseño de experimentos con respecto al porcentaje de adsorción de arsénico, determinado en el programa estadístico:

$$y = 94.39 + 2.67x_2 + 4.9x_3 - 5.59x_3^2 \quad (2)$$

**Isoterma de adsorción**

La ecuación (3), expresada por Letterman y la American Water Works Association (2002), corresponde a la forma logarítmica de las isotermas de Freundlich:

$$\log q_e = \log K + \frac{1}{n} \log C_e \quad (3)$$

donde  $q_e$  es unidad de masa del adsorbato entre la masa del adsorbente en el equilibrio (mg/g),  $K$  es la constante de Freundlich, relacionada con la capacidad de adsorción,  $1/n$  es la intensidad de adsorción y  $C_e$  es la concentración inicial en equilibrio (mg/L). Valores menores a 1 de  $1/n$  indican un mejor mecanismo de adsorción y de formación relativamente más fuerte entre adsorbato y adsorbente (Patil *et al.* 2006).

En la figura 11 se muestran los resultados de los parámetros obtenidos de las isotermas de adsorción, que se ajustaron de mejor forma al modelo de Freundlich, correspondiente a la ecuación (3), con lo

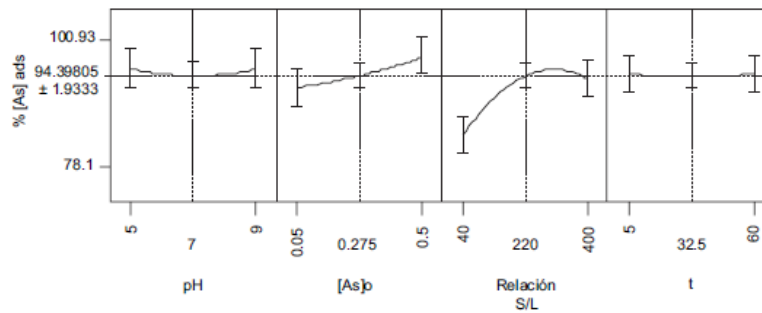


Fig. 7. Análisis de los parámetros del diseño de experimentos

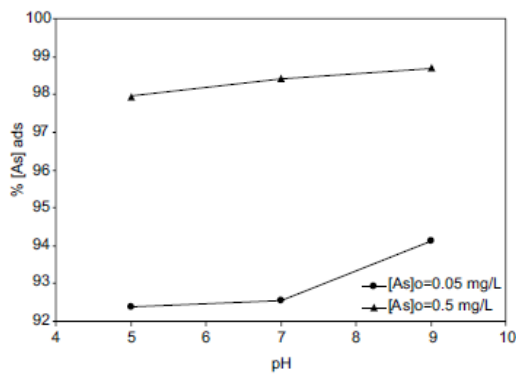


Fig. 8. Efecto del pH en la adsorción de arsénico en la zeolita pretratada; tiempo de contacto 60 minutos y 1 g de zeolita natural

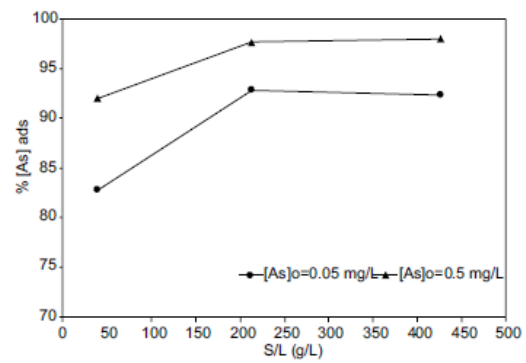


Fig. 9. Efecto de la relación sólido/líquido (S/L) en la adsorción de arsénico en la zeolita pretratada

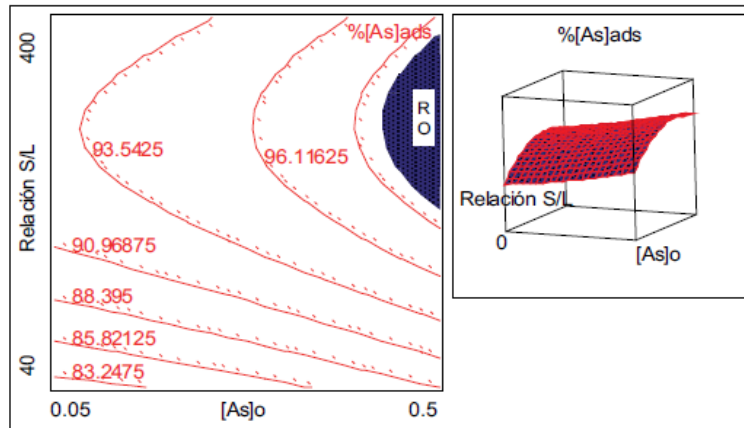


Fig. 10. a) Perfil de contorno del diseño de experimentos, b) Representación geométrica del diseño de superficie de respuesta

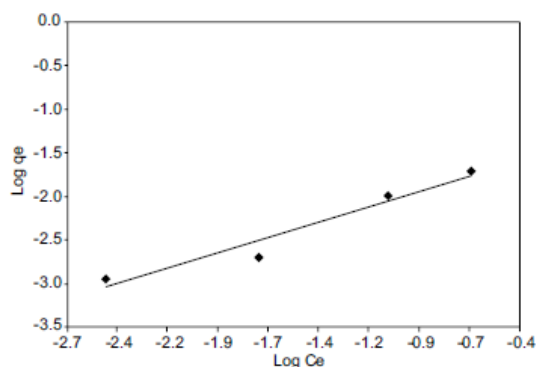


Fig. 11. Isoterma de adsorción de Freundlich en la zeolita pretratada, a pH= 7 y T= ± 25 °C

que se obtuvo una recta del  $\log q_e$  contra  $\log C_e$ . Con estos resultados se comprueba un mejor mecanismo de adsorción con  $1/n = 0.705$ , de acuerdo con los que mencionan Patil *et al.* (2006). El coeficiente de correlación del modelo de Freundlich es significativo, alcanzando una  $R^2 = 0.943$  y la capacidad de adsorción es  $K = 20.17$  mg/g.

### CONCLUSIONES

La zeolita pretratada es un buen adsorbente de arsénico, con más de 90 % de adsorción. Se puede decir que la incorporación de óxidos de magnesio sobre la zeolita es un factor muy significativo para obtener resultados favorables en la adsorción de arsénico.

Los resultados del diseño de experimentos determinaron que las concentraciones iniciales de arsénico y la relación sólido/líquido son los parámetros más significativos para la adsorción de arsénico. Se encontraron los siguientes efectos:

La relación sólido/líquido, en el rango de 50 a 225 g/L aproximadamente, presenta un incremento significativo con respecto a la adsorción de arsénico; después de 225 g/L permanece constante hasta 440 g/L, debido a que alcanza un máximo de adsorción.

Se observa que el tiempo de contacto no influye, dado que la cinética de adsorción es muy rápida.

El pH no tiene un efecto en la adsorción de arsénico por la zeolita pretratada. En cambio, al incrementar la concentración inicial de arsénico, hay un porcentaje de remoción muy favorable.

Los datos experimentales se representaron de mejor forma con el modelo de Freundlich.

### AGRADECIMIENTOS

Este estudio se realizó a través del apoyo otorgado por el Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (CONACyT, México), el Departamento de Ingeniería Química y Metalurgia de la Universidad de Sonora y el Posgrado en Ciencias e Ingeniería de la Universidad Autónoma de Baja California. En forma especial, se agradece al Dr. Wendell Ela de la Universidad de Arizona y al Dr. Felipe Castellón de la Universidad Nacional Autónoma de México, por el apoyo brindado en la investigación.

### REFERENCIAS

- Box G.E. y Wilson K.G. (1951). On the experimental attainment of optimum conditions. *J. Royal Statist. Soc. B13*, 1-45.
- Carbonell A.A., Burló F.M. y Matalx J.J. (1995). *Arsénico en el sistema suelo-planta: significado ambiental*. Espagrific, Alicante, España, 20 p.
- Castro A., Torres L.G. e Iturbe R. (2003). Risk of aquifers contamination in Zacatecas, Mexico, due to mine tailings. *Memorias. 10<sup>th</sup> International Conference on Tailings and Mine Waste*. Vail, CO. 12 al 15 octubre, 2003, pp 255-262.
- Chen N.Y. y Degnan T.E. (1988). Industrial catalytic applications of zeolites. *Chem. Eng. Prog.* 84, 32-41.
- Cullen W.R. y Reimer K.J. (1989). Arsenic speciation in the environment. *Chem. Rev.* 89, 713-764.
- Dambies L., Guibai E. y Roze A. (2000). Arsenic (V) sorption on molybdate-impregnated chitosan beads. *Colloid. Surface. A.* 170, 19-31.
- D'Ambrosio C. (2005). Evaluación y selección de tecnologías disponibles para remoción de arsénico. *Memorias. IV Congreso Hidrogeológico Argentino*. Río Cuarto, Argentina. 25 al 28 de octubre, 2005. pp 1-11.
- Diario Oficial de la República de Chile (1984). Norma Chilena Oficial N°409/1 Of. N°84. Agua potable. Parte I: Requisitos. Aprobada por el Ministerio de Salud mediante Decreto Supremo N°11, 3 de marzo de 1984.
- European Union (1998). Directive 98/83/CE relative to human drinking water quality. *Official Journal of European Communities L330*. España, 40 p.
- Figuerola G. (2003). Optimización de una superficie de respuesta utilizando JMP IN [en línea]. <http://semana.mat.uson.mx/MemoriasXVII/XIII/gudelia.pdf> 15/08/2008
- Fiol N. y Villaescusa I. (2001). Adsorción de Cu (II) y Pb (II) de disoluciones acuosas y residuos de pinyol de oliva. *Tesina de Licenciatura, Departamento de Ingeniería*

- Química Agraria y Tecnología Agroalimentaria. Universidad de Gerona, Gerona, España, 13 p.
- García E.A. y Armienta H.M. (1996). Distribución de arsénico en sedimentos fluviales a lo largo del río Tolimán, Zimapán. Actas INAGEQ. 6º Congreso Nacional de Geoquímica. San Luis Potosí, SLP. 23 al 27 de septiembre, 1996. pp. 327-329.
- Goel R., Kapoor S.K., Misra K. y Sharma R.K. (2004). Removal of arsenic from water by different adsorbents. Indian J. Chem. Tech. 11, 518-525.
- Gómez M.J. (2001). Síntesis, caracterización y aplicaciones catalíticas de zeolitas básicas. Tesis de Doctorado. Facultad de Ciencias Químicas. Universidad Complutense de Madrid. Madrid, España, 25 p.
- Gu Z., Fang J. y Deng B. (2005). Preparation and evaluation of GAC-based iron containing adsorbents for arsenic removal. Environ. Sci. Technol. 39, 3833-3843.
- Hunter R.J. (1981). *Zeta potential in colloid science: principles and applications*. Academic Press. London, Nueva York, 239 p.
- Lankford P.W. y Eckenfelder W.W. (1990). *Toxicity reduction in industrial effluents*. Van Nostrand Reinhold, Nueva York, 100 pp.
- Letterman R.D. y American Water Works Association. (2002). *Calidad y tratamiento del agua. Manual de suministro de agua comunitaria*. 5a ed. McGraw Hill Interamericana de España. Madrid, España, 834 p.
- Leyva R.R., Sánchez M.A., Hernández M.V. y Guerrero R.M. (2001). Remoción de metales pesados de solución acuosa por medio de clinoptilolitas naturales. Rev. Int. Contam. Amb. 17, 129-136.
- Mahlknecht J., Steinich B. y Navarro de Leon I. (2004). Groundwater chemistry and mass transfers in the Independence aquifer, central Mexico, by using multivariate statistics and mass-balance models. Environ. Geol. 45, 781-795.
- Mejía F.A. (2008). Adsorción de arsénico en zeolita natural (chabazita) pretratada. Tesis de Maestría. División de Ingeniería. Universidad de Sonora. Sonora, México, 21 p.
- Mirodatos C., Pichat P. y Barthomeuf D. (1976). Generation of catalytically active acidic OH groups upon CO<sub>2</sub> neutralization of basic sites in Mg- and Ca-Y zeolites. J. Phys. Chem. 80, 1335-1342.
- Mohan D. y Pittman J.C.U. (2007). Arsenic removal from water/wastewater using adsorbents – A critical review. J. Hazard. Mater. 142, 1-53.
- Montgomery D.C. (2002). *Diseño y análisis de experimentos*. 2a ed. Limusa Wiley. México, 482 p.
- Ochoa J.R. (1996). *Electrosíntesis y electrodiálisis. Fundamentos, aplicaciones tecnológicas y tendencias*. McGraw-Hill. Madrid, España, 410 p.
- Ozaki H., Watanabe I. y Kuno K. (2004). As, Sb and Hg distribution and pollution sources in the roadside soil and dust around Kamikochi. Chubu Sangaku National Park, Japan. Geochem. J. 38, 473-484.
- Patil S.J., Brole A.G. y Natarajan G.S. (2006). Scavenging of Ni(II) metal ions by adsorption on PAC and babhul bark. J. Environ. Sci. Eng. 48, 203-208.
- Payne K.B. y Abdel-Fattah T.M. (2005). Adsorption of arsenate and arsenite by iron treated activated carbon and zeolites: effects of pH, temperature, and ionic strength. J. Environ. Sci. Heal. A 40, 723-749.
- Petkova V., Rivera M.L., Piña M., Avilés M. y Pérez S. (1997). Evaluación de diversos minerales para la remoción de arsénico de agua para consumo humano. Memorias Técnicas. 11º Congreso Nacional de Ingeniería Sanitaria y Ciencias Ambientales. Zacatecas, México. 4 al 7 de noviembre, 1997. pp. 1-10.
- Pourbaix M. (1966). *Atlas of electrochemical equilibrium in aqueous solutions*. Pergamon Press, Oxford, Nueva York, 282 p.
- Rivera M.L. y Piña M. (2005). Tratamiento de agua para remoción de arsénico mediante adsorción sobre zeolita natural acondicionada. [en línea]. <http://www.zeocat.es/docs/aguaarsenico2.pdf> 30/09/2007
- Romero F. M., Armienta M. A., Gutiérrez M. E. y Villaseñor G. (2008). Factores geológicos y climáticos que determinan la peligrosidad y el impacto ambiental de jales mineros. Rev. Int. Contam. Ambient. 24, 43-54.
- Rosas I., Belmont R., Armienta A. y Baez A. (1999). Arsenic concentrations in water, soil, milk and forage in Comarca Lagunera, Mexico. Water Air Soil Poll. 112, 1-2.
- SAND (2002). SAND2002-3641. Sorption of arsenic from drinking water to Mg(OH)<sub>2</sub>, Sorrel's cements, and zirconium doped materials. Sandia National Laboratories, United States Department of Energy. Reporte técnico. Albuquerque, NM. 10 p.
- SAS Institute Inc. (2004). JMP design of experiments, version 5.1.2. Manual de usuario. Cary, NC, 90 pp.
- SEMARNAT (2000). Norma Oficial Mexicana NOM-021-SEMARNAT-2000. Establece las especificaciones de fertilidad, salinidad y clasificación de los suelos, estudio, muestreo y análisis. Secretaría del Medio Ambiente y Recursos Naturales. Diario Oficial de la Federación, México, 23 de abril de 2003.
- Sörös C., Bodó E.T., Fodor P. y Morabito R. (2003). The potential of arsenic speciation in mollusks for environmental monitoring. Anal. Bioanal. Chem. 377, 25-31.
- SSA (1994). Norma Oficial Mexicana NOM-117-SSA1-1994. Bienes y servicios. Método de prueba para la determinación de cadmio, arsénico, plomo, estaño, cobre, fierro, zinc y mercurio en alimentos, agua potable y agua purificada por espectrometría de absorción atómica. Secretaría de Salud. Diario Oficial de la Federación, México, 16 de agosto de 1995.

- SSA (1994). Modificación de Norma Oficial Mexicana NOM-127-SSA1-1994. Salud ambiental. Agua para uso y consumo humano. Límites permisibles de calidad y tratamientos a que debe someterse el agua para su potabilización. Secretaría de Salud. Diario Oficial de la Federación, México, 22 de noviembre de 2000.
- Thirunavukkarasu O.S., Viraraghavan T., Subramanian K.S. y Tanjore S. (2002). Organic arsenic removal from drinking water. *Urban Water*. 4, 415-421.
- USEPA (2001). EPA-816-K-02-18. Implementation guidance for the arsenic rule. Office of Ground Water and Drinking Water, United States Environmental Protection Agency. Manual. Washington, DC. 6978 p.
- Wasay S.A., Tokunaga S. y Park S.W. (1996). Removal of hazardous anions from aqueous solution by La(III)- and Y(III)-impregnated alumina. *Sep. Sci. Technol.* 31, 1501-1514.
- WHO (2004). Guidelines for drinking water quality. World Health Organization. Manual. Ginebra, Suiza. 515 p.
- Xu Y.H., Nakajima T. y Ohki A. (2002). Adsorption and removal of arsenic (V) from drinking water by aluminum-loaded Shirasu-zeolite. *J. Hazard. Mater. B92*, 275-287.

**ANEXO B**

LIBRO PUBLICADO EN:

**EDITORIAL ACADÉMICA ESPAÑOLA**

**ADSORCIÓN DE ARSÉNICO EN ZEOLITA NATURAL  
(CHABAZITA) PRE-TRATADA**

## Adsorción de Arsénico en Zeolita Natural (Chabazita) Pretratada

El arsénico es un elemento tóxico para el organismo humano. No sólo en concentraciones altas, causa efectos agudos que pueden llegar a ser letales, también la exposición durante un largo período a bajas concentraciones relativas de arsénico, tiene efectos negativos crónicos para la salud, como cáncer en la piel por la ingestión prolongada de aguas con arsénico. Las zeolitas naturales se emplean, sobre todo para minimizar el impacto de algunos contaminantes en el medio ambiente. Numerosos investigadores han estudiado durante décadas la síntesis de las zeolitas, así como sus estructuras y propiedades. Como resultado, se han obtenido un gran número de patentes sobre la preparación de diferentes tipos de zeolitas y sobre catalizadores basados en ellas, así como toda una serie de aplicaciones industriales de gran interés. El presente trabajo propone desarrollar una metodología para modificar una zeolita natural, tipo chabazita, con hidróxido de magnesio, y determinar la capacidad para disminuir las concentraciones de arsénico en agua para consumo humano.



**Flérida Adriana Mejía Zamudio**

Egresado como Ingeniero Químico de la Universidad de Sonora, posteriormente realizó estudios de posgrado en la misma institución, donde obtuvo el grado de Maestro en Ciencias con Mención Honorífica en 2008 y actualmente estudia el Doctorado en Ciencias de la Ingeniería en la Universidad Autónoma de Baja California.



978-3-659-00413-1

editorial académica española



Flérida Adriana Mejía Zamudio · Salvador Aguayo · Jesús Valenzuela

## Adsorción de Arsénico en Zeolita Natural (Chabazita) Pretratada

Metodología para modificar a la zeolita natural, y disminuir las concentraciones de arsénico en el agua

Flérida Adriana Mejía Zamudio  
Salvador Aguayo  
Jesús Valenzuela

## **Adsorción de Arsénico en Zeolita Natural (Chabazita) Pretratada**

Metrología para modificar a la zeolita natural, y  
disminuir las concentraciones de arsénico en  
el agua

Editorial Académica Española

**Impresión**

Información bibliográfica publicada por Deutsche Nationalbibliothek: La Deutsche Nationalbibliothek enumera esa publicación en Deutsche Nationalbibliografie; datos bibliográficos detallados están disponibles en internet en <http://dnb.d-nb.de>.

Los demás nombres de marcas y nombres de productos mencionados en este libro están sujetos a la marca registrada o la protección de patentes y son marcas comerciales o marcas comerciales registradas de sus respectivos propietarios. El uso de nombres de marcas, nombre de producto, nombres comunes, nombre comerciales, descripciones de productos, etc. incluso sin una marca particular en estas publicaciones, de ninguna manera debe interpretarse en el sentido de que estos nombres pueden ser considerados ilimitados en materias de marcas y legislación de protección de marcas y, por lo tanto, ser utilizadas por cualquier persona.

Imagen de portada: [www.ingimage.com](http://www.ingimage.com)

Editor: Editorial Académica Española es una marca de  
LAP LAMBERT Academic Publishing GmbH & Co. KG  
Heinrich-Böcking-Str. 6-8, 66121 Saarbrücken, Alemania  
Teléfono +49 681 3720-310, Fax +49 681 3720-3109  
Correo Electronico: [info@eae-publishing.com](mailto:info@eae-publishing.com)

Publicado en Alemania

Schaltungsdienst Lange o.H.G., Berlin, Books on Demand GmbH, Norderstedt,  
Reha GmbH, Saarbrücken, Amazon Distribution GmbH, Leipzig  
**ISBN: 978-3-659-00413-1**

**Imprint (only for USA, GB)**

Bibliographic information published by the Deutsche Nationalbibliothek: The Deutsche Nationalbibliothek lists this publication in the Deutsche Nationalbibliografie; detailed bibliographic data are available in the Internet at <http://dnb.d-nb.de>.

Any brand names and product names mentioned in this book are subject to trademark, brand or patent protection and are trademarks or registered trademarks of their respective holders. The use of brand names, product names, common names, trade names, product descriptions etc. even without a particular marking in this works is in no way to be construed to mean that such names may be regarded as unrestricted in respect of trademark and brand protection legislation and could thus be used by anyone.

Cover image: [www.ingimage.com](http://www.ingimage.com)

Publisher: Editorial Académica Española is an imprint of the publishing house  
LAP LAMBERT Academic Publishing GmbH & Co. KG  
Heinrich-Böcking-Str. 6-8, 66121 Saarbrücken, Germany  
Phone +49 681 3720-310, Fax +49 681 3720-3109  
Email: [info@eae-publishing.com](mailto:info@eae-publishing.com)

Printed in the U.S.A.

Printed in the U.K. by (see last page)

**ISBN: 978-3-659-00413-1**

Copyright © 2012 by the author and LAP LAMBERT Academic Publishing GmbH & Co. KG  
and licensors

All rights reserved. Saarbrücken 2012

## CONTENIDO

1. INTRODUCCIÓN Y OBJETIVOS.....	1
1.1. Introducción.....	1
1.2. Objetivos.....	2
1.2.1. Objetivo General.....	2
1.2.2. Objetivos Específicos.....	2
2. REVISION BIBLIOGRÁFICA.....	3
2.1. Arsénico en Agua.....	3
2.2. Tecnologías para Remoción de Arsénico.....	5
2.3. Conceptos de Adsorción.....	7
2.3.1. Modelo de Langmuir.....	7
2.3.2. Modelo de Freundlich.....	8
2.4. Zeolitas.....	8
2.5. Adsorción de Arsénico con Zeolitas.....	9
2.6. Diseño de Experimentos Utilizando el Método de Respuesta.....	11
3. METODOLOGÍA.....	13
3.1. Materiales y Equipos.....	13
3.1.1. Análisis de Arsénico.....	13
3.1.2. Caracterización de la Zeolita.....	13
3.2. Desarrollo de Experimentos de Adsorción.....	14
3.2.1. Preparación de la Zeolita Pre-tratada.....	14
3.2.2. Diseño de Experimentos Utilizando JMP IN.....	15
3.3. Pruebas de Adsorción.....	16
3.4. Isotermas de Adsorción.....	16
4. RESULTADOS Y DISCUSIÓN.....	17
4.1. Análisis de la Caracterización de la Zeolita Natural y Pre-tratada.....	17
4.1.1. Análisis de Composición Química.....	17
4.1.2. Análisis de Rayos-X.....	18
4.1.3. Análisis de Microscopía Electrónica de Barrido (MEB).....	19
4.1.4. Potencial Zeta.....	22

4.2. Adsorción de Arsénico.....	23
4.2.1. Comportamiento de los Parámetros de Adsorción.....	24
4.3. Análisis de las Isotermas de Adsorción.....	31
5. CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES.....	34
5.1. Conclusiones.....	34
5.2. Recomendaciones.....	35
APÉNDICES.....	36
A. Diseño de Experimentos del Programa JMP IN 5.1.....	36
B. Tablas de Resultados Experimentales.....	42
BIBLIOGRAFÍA.....	46

## LISTA DE FIGURAS

Figura	Página
1 Diagrama Eh-pH del sistema As-H <sub>2</sub> O [22].....	5
2 Estructura cristalina de la chabazita $Ca_2[(AlO_2)_4(SiO_2)_6] \cdot 18H_2O$ [28].....	8
3 Remoción de arsénico con diversos compuestos [40].....	11
4 Esquema de preparación de la zeolita pre-tratada.....	14
5 Representación del diseño para dos tratamientos factoriales y la respuesta.....	16
6 Difracción de rayos-X para zeolita natural chabazita (ZSP) y zeolita pre-tratada (ZP).....	18
7 (a) Micrografía de MEB de zeolita natural. (b) Espectro EDX.....	19
8 (a) Micrografía de MEB de zeolita pre-tratada. (b) Espectro EDX.....	21
9 Potencial Zeta de la zeolita natural (ZSP) y pre-tratada (ZP), en función del pH, a una temperatura de $\pm 26.6$ °C.....	22
10 Efecto del tiempo de contacto con el porcentaje de arsénico adsorbido para zeolita natural (ZSP) y zeolita pre-tratada (ZP). Condiciones: 0.5 mg/l; zeolita 1g, pH=7 y Temperatura: 25 °C .....	23
11 Análisis de predicción para los parámetros de adsorción en el programa estadístico JMP IN 5.1 (Apéndice A.9).....	26
12 Efecto del pH en la adsorción de arsénico para zeolita pre-tratada. Con un tiempo de contacto de 60 min. y 1g de zeolita natural.....	27

13	Efecto del tiempo de contacto en la adsorción de arsénico para zeolita pre-tratada.....	28
14	Efecto de las concentraciones iniciales en la adsorción de arsénico para zeolita pre-tratada.....	29
15	Efecto de la relación sólido/líquido en la adsorción de arsénico para zeolita pre-tratada.....	30
16	(a) Curva de nivel y (b) Representación geométrica del diseño de superficie de respuesta del programa JMP IN 5.1 (Apéndice A.10).....	31
17	Isoterma de adsorción de Langmuir a las dos semanas de tiempo de contacto para zeolita pre-tratada, a pH=7 y T= ± 25°C.....	32
18	Isoterma de adsorción de Freundlich a las dos semanas de tiempo de contacto para zeolita pre-tratada a pH=7 y T= ± 25°C.....	33

## LISTA DE TABLAS

Tabla		Página
1	Niveles máximos permisibles de concentración de arsénico.....	4
2	Composición química de las zeolitas sin (ZSP) y con pre-tratamiento (ZP).....	17
3	Análisis semi-cuantitativo para zeolita natural.....	20
4	Análisis semi-cuantitativo para zeolita pre-tratada.....	21
5	Parámetros para la adsorción.....	24
6	Parámetros de los modelos de Langmuir, Freundlich y sus correspondientes coeficientes de correlación.....	31

## 1. INTRODUCCIÓN Y OBJETIVOS

### 1.1. Introducción

El arsénico es un elemento tóxico para el organismo humano. No solo en concentraciones altas, causa efectos agudos que pueden llegar a ser letales, también la exposición durante un largo periodo a bajas concentraciones relativas de arsénico, tiene efectos negativos crónicos para la salud, como cáncer en la piel por la ingestión prolongada de aguas con arsénico [1]. Así también existen otras fuentes de ingestión como por ejemplo, suelo, plantas alimentos, sedimentos y aire [2].

El arsénico presente tanto en aguas superficiales como subterráneas, constituye una gran amenaza para la salud. La Organización Mundial de la Salud (OMS), la Unión Europea y la Agencia de Protección Ambiental estadounidense (USEPA) y otros organismos internacionales han establecido como límites máximos permisibles de arsénico en agua para consumo concentraciones en el rango de 50 a 10  $\mu\text{g/l}$ .

Existen diversas tecnologías para remover arsénico del agua, como coagulación/precipitación [3], osmosis inversa, electrodiálisis [4,5] y adsorción [6]. Así también, se utilizan adsorbentes como son bauxita, hematita, zeolitas, feldespato, laterita, minerales arcillosos y arena cubierta con óxido de hierro o manganeso [7].

Diversos investigadores, han descrito diferentes formas de preparación para zeolitas naturales, con disoluciones de sales o hidróxidos. También han utilizado, compuestos metálicos como adsorbentes selectivos para cationes y aniones como el arsénico de soluciones acuosas. Por ejemplo, el hierro, zirconio, hidróxido de magnesio [8].

El presente trabajo propone desarrollar una metodología para modificar una zeolita natural, tipo chabazita, con hidróxido de magnesio, y determinar la capacidad para disminuir las concentraciones de arsénico en agua para consumo humano. El trabajo estudia el efecto de los parámetros de pH, relación sólido/líquido, concentración inicial de arsénico y tiempo de contacto en el proceso de adsorción.

## 1.2. Objetivos

### 1.2.1. Objetivo General

Desarrollar una metodología para pre-tratar una zeolita natural, chabazita, con óxido de magnesio, y evaluar su capacidad para remover arsénico de agua para consumo humano.

### 1.2.2. Objetivos Específicos

1. Caracterizar la zeolita natural (chabazita) sin pre-tratar y pre-tratada con óxido de magnesio.
2. Obtención de la isoterma de adsorción de la zeolita natural pre-tratada.
3. Evaluar el efecto de parámetros tales como pH, relación sólido/líquido, concentración inicial de arsénico y tiempo de contacto, en la adsorción de arsénico de agua para consumo humano

## 2. REVISIÓN BIBLIOGRÁFICA

### 2.1. Arsénico en Agua

La contaminación del agua potable con arsénico puede considerarse en la actualidad como una problemática mundial, ya que afecta un sin número de comunidades como por ejemplo, México en la comarca lagunera comprendida en los estados de Coahuila y Durango; Zimapán, Hidalgo; Acámbaro, Guanajuato; Zacatecas, Zacatecas y Huautla, Morelos [9,10]. Así también en otros países de América Latina como Chile y Argentina, en otras regiones del mundo como la India, China, Taiwán y Estados Unidos donde el problema es aún mayor [11].

El arsénico (As) es un elemento muy común en la atmósfera, en rocas y suelos, en la hidrosfera y la biosfera. Es movilizado al medio ambiente a través de una combinación de procesos que incluyen tanto procesos naturales (meteorización, actividad biológica, emisiones volcánicas), así como actividades humanas (actividad minera, uso de combustibles fósiles, uso de pesticidas, herbicidas, desecantes, conservadores de la madera, entre otros) [12].

Las principales rutas de exposición del arsénico pueden ser por ingesta o inhalación, ocasionando afectaciones como alteraciones en la pigmentación de la piel, con efectos secundarios en el sistema nervioso, irritación de los órganos del aparato respiratorio, gastro-intestinal y en casos extremos cáncer en diferentes órganos internos como hígado y riñones. Se ha demostrado que el consumo de una cantidad mínima de arsénico es acumulable en huesos, músculos y piel ocasionando efectos serios en los seres humanos [1].

La Agencia de Protección Ambiental de los Estados Unidos de Norte América (EPA), clasifica al arsénico como cancerígeno en el grupo A, debido a la evidencia de sus efectos adversos sobre la salud. La eliminación natural del organismo humano es por vía urinaria, heces, sudor y epitelio de la piel (descamación), entre otros [13].

Existen valores máximos de concentración permitidos, establecidos, por organizaciones especializadas como la EPA y la Organización Mundial de la Salud (OMS), después de algunos estudios de toxicidad del arsénico y costos de implementación de sistemas de remoción de metales en las plantas potabilizadoras.

En la Tabla 1, se presentan diferentes valores guías para el arsénico establecidos por varios países y/o agencias reguladoras.

Tabla 1. Niveles máximos permisibles de concentración de arsénico.

Pais/Organización	[As] mg L <sup>-1</sup>
OMS	0.010 [14]
EUA	0.010 [15]
UE	0.010 [16]
Chile	0.050 [17]
India	0.010 [18]
México	0.025 [19]

La química del arsénico en medio acuoso es compleja y depende de un sin número de factores incluyendo pH y potencial redox (Eh). De acuerdo al diagrama de potencial-pH mostrado en la Figura 1, el arsénico es un elemento más o menos noble, es decir, se requieren condiciones de oxidación y/o reducción moderadas o altas para solubilizarlo. La presencia del oxígeno atmosférico u otro oxidante promueve su disolución [20].

Los estados de oxidación más comunes de arsénico inorgánico en el agua son: arsénico trivalente [As(III), arsenito], encontrado en aguas subterráneas anaerobias y arsénico pentavalente [As(V), arsenato], que prevalece en aguas superficiales. El As(V) se presenta como  $H_3AsO_4$  y sus correspondientes productos de disociación ( $H_2AsO_4^-$ ,  $HAsO_4^{2-}$  y  $AsO_4^{3-}$ ). El As(III) aparece como  $H_3AsO_3$  y sus correspondientes productos de disociación ( $H_4AsO_3^+$ ,  $H_2AsO_3^-$ ,  $HAsO_3^{2-}$  y  $AsO_3^{3-}$ ), y es considerado el más tóxico [21].

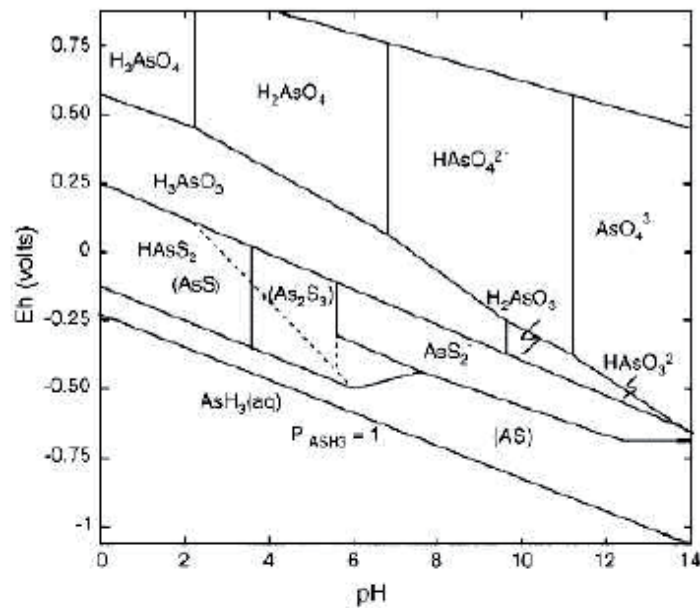


Figura 1. Diagrama Eh-pH del sistema As-H<sub>2</sub>O [22].

## 2.2. Tecnologías para Remoción de Arsénico

Existen algunas tecnologías, con eficiencias que van desde 70 % al 99 % y de los cuales sobresalen las siguientes:

(1) *Coagulación-Precipitación*. La coagulación se refiere al proceso de desestabilización de las partículas suspendidas de modo que se reduzcan las fuerzas de separación entre ellas. La floculación tiene relación con los fenómenos de transporte dentro del líquido para que las partículas hagan contacto. Esto implica la formación de puentes químicos entre partículas, de modo que se forme una malla de coágulos, la cual es tridimensional y porosa. Así se formaría, mediante el crecimiento de partículas coaguladas, un floculo suficientemente grande y pesado como para sedimentar. El término coagulación se refiere a las reacciones que suceden al agregar un reactivo químico (coagulante) en agua, originando productos insolubles.

La coagulación comienza al agregar el coagulante al agua y dura fracciones de segundo [3]. Se reconoce a este tratamiento como uno de los más eficientes para la remoción de arsénico, generalmente utiliza sales de aluminio y hierro; para ser económico se recomienda aplicarlo a grandes cantidades de agua.

## CAPITULO 2: REVISIÓN BIBLIOGRÁFICA

(2) *Osmosis inversa y Electrodialisis.* La ósmosis inversa consiste en separar los iones metálicos del efluente haciéndolos pasar a través de una membrana semipermeable a alta presión, de forma que los iones metálicos queden retenidos en la membrana. Este sistema se utiliza en algunos lugares para potabilizar agua, además de los iones metálicos, otros iones, como sales y nitratos, también son separados por la membrana. El costo de la ósmosis inversa es elevado, ya que además de necesitar una gran cantidad de energía, requiere una alta inversión inicial y un costoso mantenimiento debido a que las membranas se han de sustituir frecuentemente. Por eso, este tratamiento se utiliza fundamentalmente para tratar efluentes pequeños y con baja concentración de metal [4].

El método de electrodialisis consiste en separar iones de un fluido mediante la utilización de membranas selectivas como son las membranas catiónicas y membranas aniónicas. Estas membranas se colocan de forma alterna, constituyendo celdas; al final del apilamiento de membranas se colocan los electrodos (cátodo y ánodo). Al establecer una diferencia de potencial eléctrico, los cationes se mueven hacia el cátodo (electrodo negativo) pero son detenidos por las membranas aniónicas y los aniones migran hacia el ánodo (electrodo positivo) pero son retenidos por las membranas catiónicas. De esta forma, algunas celdas se empobrecen de iones y otras se enriquecen. Este método no es competitivo con respecto a osmosis inversa en cuanto a costos y eficiencia del proceso [5].

(3) *Adsorción.* Es un método donde un sólido se utiliza para eliminar una sustancia soluble del agua, uniéndose a la superficie del sólido mediante fuerzas físicas (fuerzas electrostáticas o de Van der Waals). Se han estudiado diferentes sólidos con alta capacidad de adsorción de arsénico como carbón activado, alúmina activada, arenas, zeolitas naturales, entre otras. La adsorción es un tratamiento muy atractivo por su facilidad de operación aunque puede presentar problemas en la etapa de regeneración y es importante el control de pH. Es una tecnología comercialmente disponible con porcentajes de remoción hasta del 95%, tanto para el tratamiento de aguas residuales con un alto contenido de metales pesados y agua para uso doméstico con contenidos de arsénico apreciables [6].

Existen además otras alternativas, como son medios basados en adsorbentes con hierro y otros óxidos como el hierro modificado con sulfuro, hidróxido férrico granular, óxido férrico, óxido de titanio; también se encuentran los filtros de arena verde (arena cubierta con óxido de hierro o de manganeso) y otros medios como son bauxita, hematita, zeolitas modificadas, feldespatos, laterita, minerales arcillosos (bentonita, caolinita, etc.), carbón de hueso, material celulósico, etc [7].

### 2.3. Conceptos de Adsorción

Los datos de adsorción usualmente se discuten y explican con las isothermas de adsorción. Los modelos más comunes son el de Langmuir y de Freundlich [23].

#### 2.3.1. Modelo de Langmuir

El modelo de Langmuir puede expresarse de la siguiente forma [24]:

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

$$q_e = \frac{V}{m} (C_0 - C_e) \text{ mg/g} \quad (2)$$

Donde  $q_e$  es unidad de masa del adsorbato entre la masa del adsorbente en el equilibrio (mg/g),  $q_{max}$  y  $b$  son constantes de Langmuir, relacionadas con la capacidad máxima de adsorción y energía de adsorción, respectivamente.  $C_0$  y  $C_e$  son la concentración inicial y en equilibrio respectivamente (mg/l),  $V$  es el volumen de la solución (L) y  $m$  es la masa del adsorbente usado (g).

La Ec. (1) en forma lineal tiene la siguiente forma [25]:

$$\frac{1}{q_e} = \frac{1}{q_{max}} + \frac{1}{b q_{max} C_e} \quad (3)$$

La Ec. (3) se utiliza para analizar datos en el equilibrio trazando  $1/q_e$  contra  $1/C_e$ , obtenido una lineal recta si los datos se ajustan a una Isotherma de Langmuir.

### 2.3.2. Modelo de Freundlich

La Ecuación para las Isotermas de Freundlich puede expresarse de la siguiente forma [26]:

$$q_e = KC_e^{\frac{1}{n}} \quad (4)$$

Donde  $K$  es la constante de Freundlich, relacionada con la capacidad de adsorción y  $1/n$  es la intensidad de adsorción.  $C_e$  y  $q_e$  son iguales a las descritas anteriormente. La forma lineal del modelo de Freundlich que corresponde a la Ec. (5), expresada en forma logarítmica es:

$$\log q_e = \log K + \frac{1}{n} \log C_e \quad (5)$$

Graficando  $\log q_e$  contra  $\log C_e$  se obtiene una línea recta cuando esta se ajusta a una Isoterma de Freundlich.

### 2.4. Zeolitas

Las zeolitas son aluminosilicatos hidratados de metales alcalinos y alcalinotérreos, tridimensionales, cristalinos, microporosos. Se basan en un esqueleto estructural rígido como el mostrado en la Figura 2, con un gran número de cavidades, de diferentes diámetros, interconectadas, dentro de las cuales pueden encontrarse cationes como  $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$  y  $\text{Ca}^+$ , además de moléculas intercambiables, como agua. La estructura tridimensional de la zeolita está formada por tetraedros de  $[\text{SiO}_4]^{4-}$  y  $[\text{AlO}_4]^{5-}$ , unidos a través de sus vértices, formando puentes de oxígeno no lineales [27].

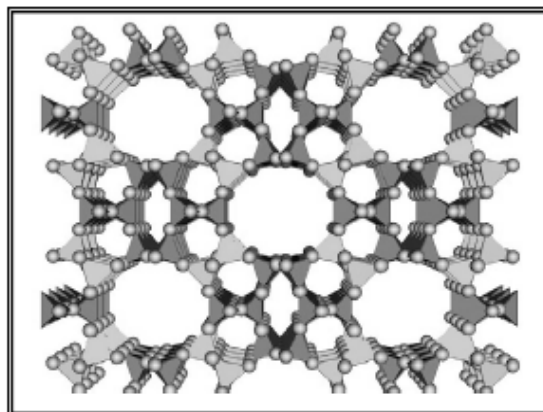


Figura 2. Estructura cristalina de la chabazita  $\text{Ca}_2[(\text{AlO}_2)_4(\text{SiO}_2)_6] \cdot 18\text{H}_2\text{O}$  [28].

Se han caracterizado alrededor de 40 estructuras de zeolitas naturales las cuales se encuentran principalmente en rocas sedimentarias, formadas por cenizas volcánicas. Las más comunes son analcima, chabazita, clinoptilolita, heroinita, ferrierita, mordenita. Asimismo, se han desarrollado más de 150 estructuras sintéticas, entre las más comunes se encuentran las zeolitas A, X, Y y ZMS-5 [29].

Tanto las zeolitas naturales como sintéticas se utilizan comercialmente en importantes aplicaciones industriales como la remoción de metales pesados en efluentes minero metalúrgicos, en el tratamiento ácido de mina [30], para la adsorción de vapores de mercurio, intercambio iónico y tamizaje molecular [31].

### 2.5. Adsorción de Arsénico con Zeolitas

Las zeolitas naturales se emplean ampliamente, sobre todo para minimizar el impacto de algunos contaminantes en el medio ambiente [32]. Numerosos investigadores han estudiado durante décadas la síntesis de las zeolitas, así como sus estructuras y propiedades. Como resultado, se han obtenido un gran número de patentes sobre la preparación de diferentes tipos de zeolitas y sobre catalizadores basados en ellas, así como toda una serie de aplicaciones industriales de gran interés [33].

Diversos investigadores han reconocido a las zeolitas y a los metales o compuestos metálicos como adsorbentes selectivos para cationes y aniones como el arsénico de soluciones acuosas. Por ejemplo, el hierro, zirconio, hidróxido de magnesio, exhiben selectividad para adsorber arsénico [8]. En la naturaleza se ha observado que los óxidos de hierro tienen una carga superficial positiva en la mayoría de los ambientes geológicos y adsorben preferentemente aniones, lo mismo sucede con el hidróxido de aluminio y las arcillas [34].

Algunos óxidos como MgO, CaO y ZnO, pueden dispersarse en las cavidades de las zeolitas y actuar como centros básicos los cuales constan de átomos de oxígeno de la superficie de los tetraedros  $[AlO_4]^-$ , que están cargados negativamente debido a la sustitución isomórfica de  $Si^{4+}$  por  $Al^{3+}$  [35].

Se han descrito diferentes formas de preparación para zeolitas con óxidos, como el someter a la zeolita a etapas de pre-tratamiento con disoluciones de sales o hidróxidos. Con estos materiales se consiguen centros básicos más fuertes que los propios de la zeolita pero tienen el inconveniente de que se pueden carbonatar fácilmente con el dióxido de carbono ( $CO_2$ ) atmosférico [36].

## CAPITULO 2: REVISIÓN BIBLIOGRÁFICA

Es importante considerar, que la capacidad de intercambio de una zeolita depende de su naturaleza, composición química, pH, características del catión que se intercambia, así como el tipo de yacimiento de zeolita [37,38].

Recientemente, Rivera y Piña [1] desarrollaron un procedimiento para preparar medios acondicionados artificialmente, con un recubrimiento de óxidos de hierro, en una zeolita natural tipo clinoptilolita, para la eliminación de arsénico de agua potable obteniendo resultados de eficiencia de 100%.

Moore et al. [8], proponen adsorber arsénico en hidróxido de magnesio, cementos y/o materiales dopados con zirconio. Los resultados indican que este tipo de materiales son fuertes adsorbentes de arsénico (III) y (V).

La zeolita chabazita modificada con hierro se estudió como adsorbente de arsénico y se considera una zeolita bastante prometedora debido a sus propiedades adsorbentes y bajo costo. Los resultados obtenidos, muestran eficiencias de adsorción de arsénico aproximadamente de un 50%, reportado por Payne et al. [39].

Petkova et al. [40], probaron diversos compuestos para remoción de As(V) entre ellos, zeolita, alúmina calcinada, bauxita, ferro-manganeso, briquetas de manganeso y carbón activado cubierto con óxidos de cobre. Así también con zeolita activada con  $\text{CuSO}_4$  o tratadas con soluciones de  $\text{FeSO}_4$ ,  $\text{KMnO}_4$ ,  $\text{NaOCl}$  y  $\text{MnSO}_4$ .

En la Figura 3, se observa que los compuestos con mayor capacidad de remoción de arsénico, son los de alto contenido de óxidos de hierro y manganeso como son: el ferro-manganeso, la hematita, el dióxido de manganeso y el carbón activado con sulfato de cobre.

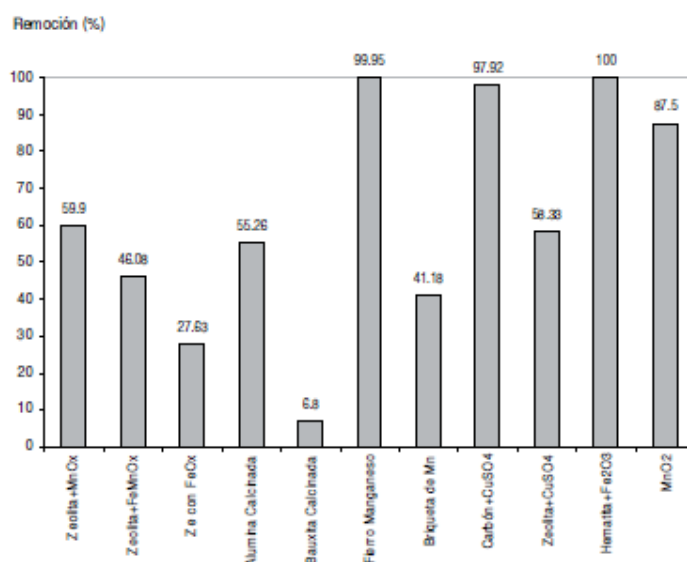


Figura 3. Remoción de arsénico con diversos compuestos [40].

## 2.6. Diseño de Experimentos Utilizando el Método de Superficie de Respuesta

El diseño de experimentos se puede decir, que es una estrategia experimental y de modelación que permite encontrar condiciones de operación óptimas de un proceso. También es fundamental en la investigación científica ya que nos permite ampliar el conocimiento de un sistema con técnicas estadísticas y de ingeniería [41].

La metodología de superficie de respuesta (MSR), desarrollada por Boy y Wilson es un conjunto de técnicas que permite al investigador inspeccionar una o más respuestas y factores o variables independientes. El objetivo principal de la MSR, es optimizar las respuestas mediante una experimentación secuencial, esto es la aproximación a la región de interés y depende de la información que se obtiene en cada etapa del diseño [42,43].

La representación matemática de los modelos de MSR puede ser de diversas maneras [43]:

A) Modelo de primer orden sin interacciones:

$$y = \beta_0 + \sum_{i=1}^k \beta_i x_i + e \quad (6)$$

B) Modelo de primer orden con interacciones:

$$y = \beta_0 + \sum_{i=1}^k \beta_i x_i + \sum_{j=2}^k \sum_{i=1}^{j-1} \beta_{ij} x_i x_j + e, \quad (7)$$

C) Modelo de segundo orden:

$$y = \beta_0 + \sum_{i=1}^k \beta_i x_i + \sum_{j=2}^k \sum_{i=1}^{j-1} \beta_{ij} x_i x_j + \sum_{i=1}^k \beta_{ii} x_i^2 + e, \quad (8)$$

donde  $e$  representa el ruido o error observado en la respuesta  $y$ . En la metodología de superficie de respuesta, se supone que la variable respuesta  $y$  está en función de los niveles de los factores cuantitativos representados por las variables  $x_1, x_2, \dots, x_k$  [41].

Existen varias clases de diseños desarrollados para la aproximación a una superficie de segundo orden, que no requieren tantas combinaciones de tratamiento como los diseños factoriales  $3^k$ , y donde cada uno de ellos tiene ciertas características y propiedades.

Entre estos están los diseños centrales compuestos (DCC) que, son diseños de tratamientos factoriales  $2^k$  con  $2k$  combinaciones adicionales llamadas puntos axiales y  $n_c$  puntos centrales. Las coordenadas de los puntos axiales de los ejes del factor codificado son  $(\pm \alpha, 0, 0, \dots, 0)$ ,  $(0, \pm \alpha, 0, 0, \dots, 0)$ ,  $\dots, (0, 0, 0, \dots, \pm \alpha)$  y los puntos centrales son de la forma  $(0, 0, 0, \dots, 0)$ . Dependiendo de la elección de  $\alpha$  en los puntos axiales, el diseño de experimentos puede tener diferentes propiedades como caras centradas ortogonalidad, rotabilidad, y uniformidad [41,43].

### 3. METODOLOGÍA

#### 3.1. Materiales y Equipo

Todos los productos químicos utilizados son grado reactivo y las soluciones se preparan con agua destilada. Las soluciones de arsénico iniciales, se prepararon con arsenato de sodio ( $\text{Na}_2\text{HAsO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ , 98%), para obtener concentraciones iniciales de arsénico de 0.05, 0.275 y 0.5 mg/L respectivamente.

##### 3.1.1. Análisis de Arsénico

Las muestras de arsénico se analizaron en un Espectrofotómetro de Absorción Atómica, Perkin Elmer 2380 con Generador de Hidruros MHS-10, con una longitud de onda de 193.7 nm y de acuerdo al procedimiento marcado por la NOM-117-SSA1-1994.

##### 3.1.2. Caracterización de la Zeolita

Se llevo acabo un análisis químico convencional, para la determinación de %Al, % $\text{Al}_2\text{O}_3$  y % $\text{SiO}_2$  con técnicas ya establecidas. También la capacidad de intercambio catiónico se determino con el método AS-12 de la NOM-021-SEMARNAT-2000 [44].

El área superficial se determinó por el método de adsorción de nitrógeno (Método BET), con un equipo Micrometrics Gemini 2360 V3.00, con flujo de argón y nitrógeno a 18 psi.

El análisis de Rayos-X se realizó con un Difractómetro de Rayos-X, (D8- ADVANCE), las condiciones de trabajo fueron: radiación de cobre,  $\lambda=1.52$ , 45 kV y 40 mA.

Las muestras se examinaron con un Microscopio Electrónico de Barrido, JEOL 5300 (MEB), para observar la morfología y realizar análisis puntuales de elementos en áreas previamente seleccionadas. La distancia de trabajo fue de 8 $\mu\text{m}$  y voltaje de aceleración de 15kV.

Se determinó el potencial Zeta con respecto al pH de las zeolitas en un equipo Zeta-meter Sistema 3.0 + utilizando  $\text{HNO}_3$ , 1M ó NaOH, 1M para el ajuste del pH inicial.

### 3.2. Desarrollo de Experimentos de Adsorción

#### 3.2.1. Preparación de la Zeolita Pre-tratada

Primeramente, se preparó una solución de HCl 2M, sobresaturada con óxido de magnesio al 98%, en un matraz erlenmeyer de 250 ml. Enseguida se separa la solución del exceso de MgO y se utiliza la solución para la preparación de la zeolita pre-tratada. Por otra parte en otro matraz erlenmeyer de 250 ml se colocaron 10 g de zeolita natural, chabazita, y se mezcló con 100 ml de la solución sobresaturada con MgO, anteriormente preparada. Se dejó agitando por un tiempo de 20 horas, con agitación magnética. Finalmente se filtra la mezcla, y se seca en un horno a una temperatura de 110°C. (Ver Figura 4).

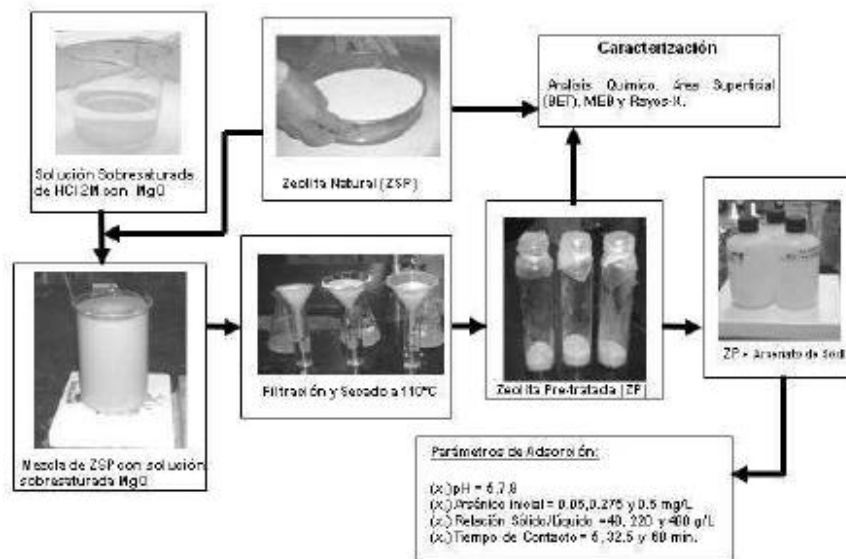


Figura 4. Esquema de preparación de la zeolita pre-tratada.

### 3.2.2. Diseño de Experimentos Utilizando JMP IN

Se llevó a cabo un diseño de experimentos para el proceso de adsorción de arsénico, con el paquete estadístico JMP IN 5.1, siguiendo una metodología de superficie de respuesta de segundo orden, que corresponde a la Ec.(8) de la sección 2.6 (Pág. 18) con un diseño central compuesto.

Los principales componentes que se tomaron en cuenta para poder ejecutar el programa JMP IN son:

#### 1. Metodología de superficie de respuesta

- Variable de respuesta: Porcentaje de arsénico adsorbido ( $y = \% [As]_{ads}$ )
  - Maximizar variable de respuesta
- Factores cuantitativos
  - $x_1$ : pH = 5 y 9
  - $x_2$ : Arsénico inicial:  $[As]_0 = 0.05$  y  $0.5$  mg/L
  - $x_3$ : Relación sólido/líquido: S/L = 40 y 400 g/L
  - $x_4$ : Tiempo de contacto:  $t = 5$  y 60 min

#### 2. Diseño central compuesto: $2^4$

- Puntos axiales: 8
  - Caras centradas:  $\alpha = 1.00$
- Opciones de salida del programa JMP IN 5.1
  - Puntos centrales: 1
  - Numero de replicas: 1
  - Orden de datos: Aleatorio

#### 3. Resultados del programa estadístico JMP IN 5.1

- 50 experimentos (Apéndice A.1)

En la Figura 5, se muestra una representación geométrica para un diseño central compuesto, para dos tratamientos factoriales y la respuesta. Para cada uno de los niveles del diseño de experimentos, se representa de la misma forma.

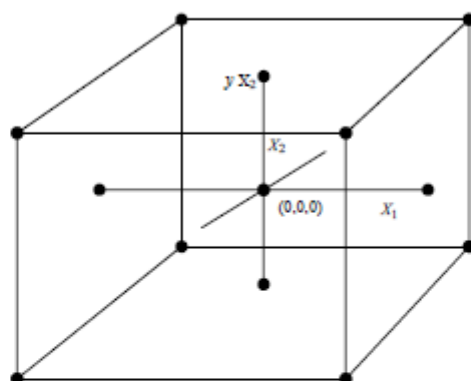


Figura 5. Representación del diseño para dos tratamientos factoriales y la respuesta.

### 3.3. Pruebas de Adsorción

Se utilizaron tubos de plástico de 50 ml poniendo en contacto la zeolita natural pre-tratada con un contenido en peso de 1, 5.5 y 10 g respectivamente, con 25 ml de solución de arsenato de sodio a diversas concentraciones (0.05, 0.275 y 0.5 mg/l) agitándose por tiempos de 5, 32.5 y 60 min con pH de 5, 7 y 9, el cual se ajustó utilizando soluciones de HNO<sub>3</sub> 1M y NaOH 1M. Las muestras se filtraron con papel filtro whatman No. 41. En la solución filtrada se analizó arsénico.

### 3.4. Isotermas de Adsorción

El estudio de las isotermas de adsorción se llevó a cabo a diferentes concentraciones iniciales de As(V) 0.05, 0.1 0.5 y 1 mg/l respectivamente. La masa del adsorbente, zeolita natural pre-tratada, se mantuvo constante en un 1 g, durante el experimento, con un volumen de 25 ml de solución de arsénico, tiempo de contacto de 2 semanas y temperatura promedio de 25 °C.

## 4. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

## 4.1. Análisis de la Caracterización de la Zeolita Natural y Pre-tratada

## 4.1.1. Análisis de Composición Química

La zeolita natural utilizada en este trabajo consiste principalmente de chabazita  $Ca_2[(AlO_2)_4(SiO_2)_8] \cdot 12H_2O$  proveniente del depósito "La Palma" ubicado en el Municipio de Divisaderos, Sonora, México. La zeolita natural se redujo de tamaño con una quebradora de quijada marca Leland Faraday de 170 X 135 mm, 5 HP y quebradora de cono de cabeza corta, marca General Electric de 222 mm, de 1 HP. El producto se tamizó para pasar por la malla #40 (0.424 mm) y retenerse en la malla #60 (0.24 mm) en una cribadora rotatoria portátil Rx-24.

La composición química de la zeolita natural (ZSP) y zeolita pre-tratada (ZP) se muestran en la Tabla 2. Se observa que los porcentajes de Al,  $Al_2O_3$  y  $SiO_2$  son muy similares para ZSP y ZP.

Tabla 2. Composición química de las zeolitas sin (ZSP) y con pre-tratamiento (ZP).

Zeolitas	Relación Si/Al % <sub>w</sub>	Área Superficial (m <sup>2</sup> /g)	CIC (Cmol (+)/Kg)	%SiO <sub>2</sub>	%Al	%Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
ZSP	3.29	202.94	92.9	48.10	6.77	12.80
ZP	3.42	61.25	82.5	43.72	6.22	11.75

También se muestra el área superficial la cual decrece considerablemente para ZP; asumiendo que hay una depositación en la zeolita de óxido de magnesio, ocupando ese espacio en la estructura y mejorando sus propiedades de adsorción [45].

Se muestra también en la Tabla 2, la capacidad de intercambio catiónico (CIC), observándose que la zeolitas tanto natural como pre-tratada, tiene un porcentaje muy favorable de lugares activos. Se considera un mineral con alto contenido de lugares activos aquel que presenta una capacidad de intercambio catiónico, mayor de 25 Cmol(+)/Kg [45].

Los sitios más activos de una zeolita es donde ocurre el intercambio de los átomos de aluminio que tienen la carga desbalanceada [27]. Es decir que al aumentar el contenido de aluminios disminuye la relación Si/Al y CIC se incrementa favorablemente. Por lo tanto la zeolitas pre-tratada y sin pre-tratar, se clasifican como de alta capacidad de intercambio catiónico.

#### 4.1.2. Análisis de Rayos-X

Los análisis de difracción de rayos-X, Figura 6 (ZSP) que muestra a la zeolita natural, indica la presencia de chabazita ( $\text{Ca}_2\text{Al}_4\text{Si}_8\text{O}_{24}\cdot 12\text{H}_2\text{O}$ ), como componente principal. En menor cantidad se encuentran heulandita ( $\text{Ca}_2(\text{Al}_2\text{Si}_7\text{O}_{18})\cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ) y otros componentes de cuarzo ( $\text{SiO}_2$ ) y eronita ( $\text{K}_{1.96}\text{Ca}_{3.56}(\text{Al}_{9.48}\text{Si}_{26.52}\text{O}_{72})(\text{H}_2\text{O})_{30.78}$ ). En cambio el análisis de difracción de rayos-X, Figura 6 (ZP) muestra a la zeolita pre-tratada, con apariencia no cristalina debido a la presencia de óxidos e hidróxidos amorfos que se incorporan durante el pre-tratamiento. El espectro muestra que hay cambio significativo en la forma cristalina, de la chabazita.

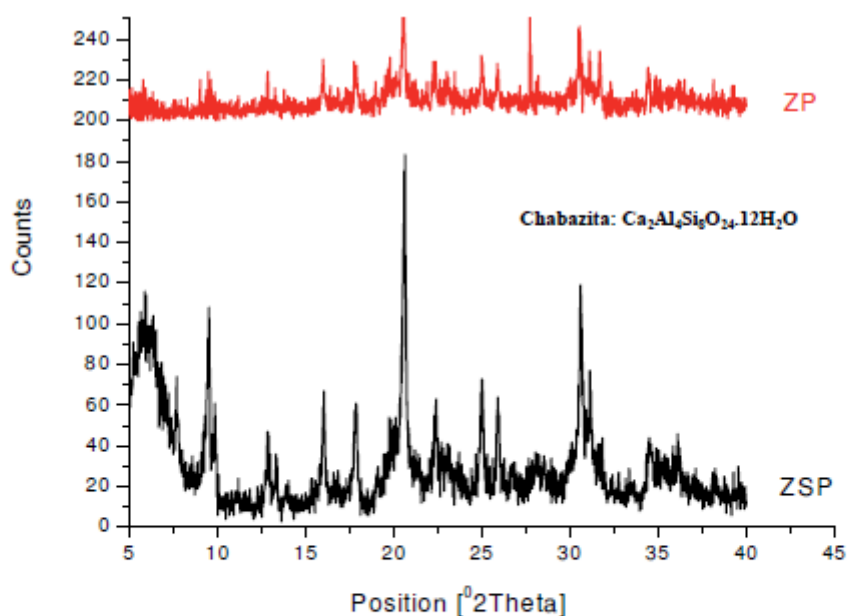


Figura 6. Difracción de rayos-X para zeolita natural chabazita (ZSP) y zeolita pre-tratada (ZP).

#### 4.1.3. Análisis de Microscopía Electrónica de Barrido (MEB)

Una imagen en MEB de la zeolita proporciona información sobre su estructura superficial, forma, distribución de los tamaños del cristal y también sobre la presencia de material amorfo [46].

En la Figura 7(a) se observa la chabazita natural en una escala de 100  $\mu\text{m}$ , presentando una variación de tamaño de partículas con una forma estructural porosa y con diferentes cavidades en su estructura cristalina. También se muestra en la Figura 7(b), un diagrama de espectroscopía de rayos X por dispersión de energía (EDX), observando los elementos presentes en la zeolita natural y en la Tabla 3, se muestra el análisis semi-cuantitativo de los elementos.

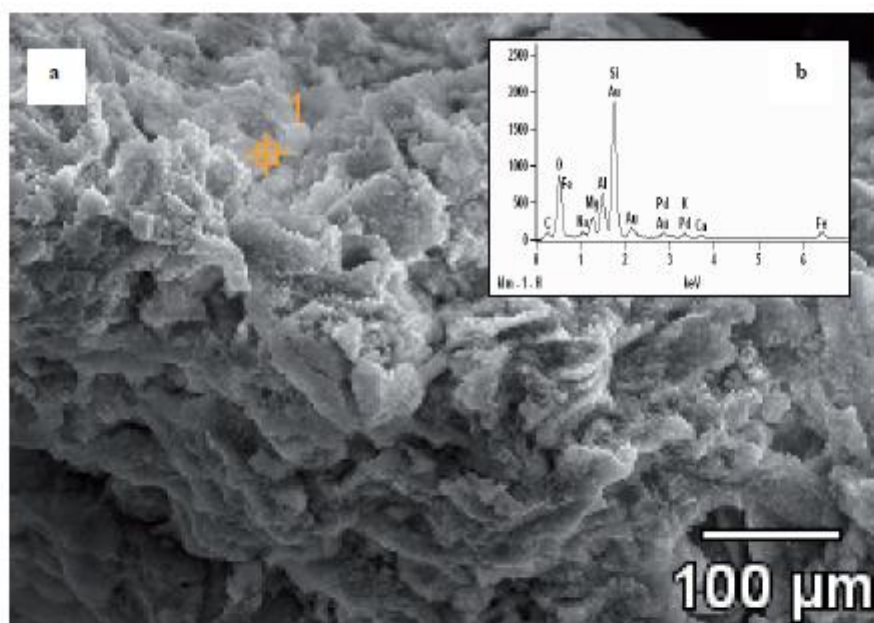


Figura 7. (a) Micrografía de MEB de zeolita natural. (b) Espectro EDX.

Tabla 3. Análisis semi-cuantitativo para zeolita natural

Elementos	Elementos	Error
Línea	% <sub>w</sub>	% <sub>w</sub>
C	9.46	+/-1.50
O	51.34	+/-0.82
Na	1.58	+/-0.19
Mg	0.54	+/-0.08
Al	7.61	+/-0.17
Si	25.11	+/-0.23
K	0.39	+/-0.04
Ca	2.64	+/-0.10
Fe	0.18	+/-0.05
Au	1.14	+/-0.27
<b>Total</b>	<b>100</b>	

En la Figura 8(a), se muestra el recuadro donde se llevo a cabo el análisis MEB de la zeolita pre-tratada. Se pueden apreciar partículas mas pequeñas y finas comparada con zeolita natural esto tomando en cuenta, que la escala se incremento para poder observar mejor la morfología.

Se muestra el análisis semi-cuantitativo de los elementos para zeolita pre-tratada en la Tabla 4, la cual no presenta grandes cambios en comparación con la zeolita natural. Sin embargo se observa un incremento de magnesio, tanto en el análisis semi-cuantitativo (Tabla 4), como en el espectro de EDX de la Figura 8(b). Este incremento de magnesio se asocia a la deposición de óxido de magnesio durante el pre-tratamiento.

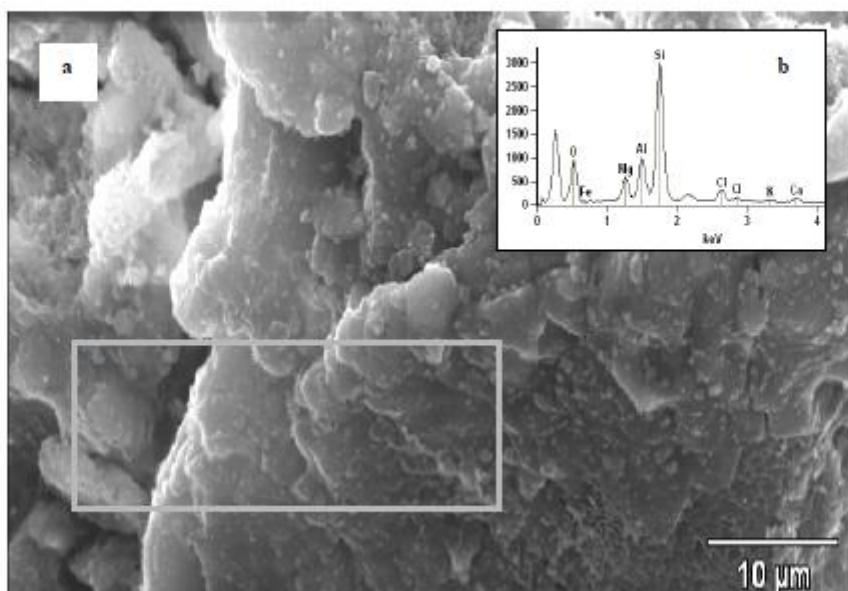


Figura 8. (a) Micrografía de MEB de zeolita pre-tratada. (b) Espectro EDX.

Tabla 4. Análisis semi-cuantitativo para zeolita pre-tratada

Elementos	Elementos	Error
Línea	% <sub>w</sub>	% <sub>w</sub>
O	47.59	+/-1.15
Mg	5.21	+/-0.18
Al	8.85	+/-0.26
Si	30.31	+/-0.28
Cl	2.95	+/-0.08
K	0.79	+/-0.10
Ca	1.20	+/-0.06
Fe	1.10	+/-0.18
<b>Total</b>	<b>100</b>	

## 4.1.4. Potencial Zeta

El potencial zeta determina la energía de interacción entre las partículas y su estabilidad. También es posible correlacionar al potencial zeta, con el comportamiento de sedimentación de sistemas coloidales y con la flotación de minerales. Cuanto mayor sea el potencial zeta, mayor estabilidad tendrá la solución [46,47].

En la Figura 9, se muestra un comportamiento muy similar para las dos zeolitas con respecto al potencial zeta en función del pH. Se puede decir que el tipo de cargas superficial de las partículas de las zeolitas presentan una densidad de carga negativa, por lo tanto aumentan la capacidad de carga. Conforme el pH disminuye se acerca al punto isoeléctrico que se encuentra en pH=2.5 para ZSP y pH=2 para ZP. También se observa que al incrementar el pH de las zeolitas, el potencial Zeta se hace más negativo hasta llegar a un mínimo en pH=5, donde permanece constante hasta pH=7 para el caso de ZSP y pH=6 para ZP. Posteriormente aumenta el potencial, hasta llegar a un potencial Zeta máximo, de -20mV para ZSP y -21mV para ZP aproximadamente. Con un comportamiento constante de potencial, en el rango de pH entre 9 y 11.

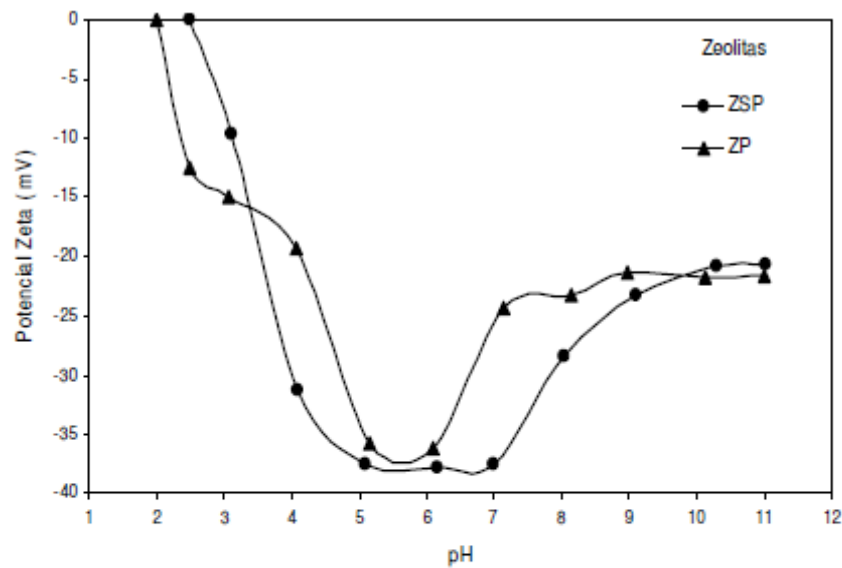


Figura 9. Potencial Zeta de la zeolita natural (ZSP) y pre-tratada (ZP), en función del pH, a una temperatura de  $\pm 26.6$  °C.

#### 4.2. Adsorción de Arsénico

En la Figura 10, se muestra que la zeolita pre-tratada (ZP), tiene resultados muy favorables superiores al 90% de arsénico adsorbido. Se considera que la depositación de óxido de magnesio sobre la zeolita, contribuye a que se obtengan estos porcentajes. Así también se aprecia que el tiempo no tiene un efecto significativo, dado que la cinética de adsorción es muy rápida. Varios investigadores han reportado que el óxido de magnesio es un adsorbente muy eficiente para remover arsénico del agua. Sin embargo, si no se tiene un material que estabilice la reacción con el carbonato la eficiencia de adsorción disminuye [8]. Payne et al [39], reportan un estudio donde comparan la zeolita natural clinoptilolita y chabazita tratadas con hierro, indicando que el mejor adsorbente de As(V), fue la chabazita tratada con hierro; adsorbiendo aproximadamente un 50% con un tiempo de contacto de 48 h y 0.1 g del adsorbente. Se puede observar, que los resultados del presente estudio son más favorables para la adsorción de arsénico en comparación con la investigación de Payne. Aunque se debe tomar en cuenta que varios factores son diferentes, como el tipo de yacimiento de la zeolita, la forma en que se pre-trató la zeolita, el compuesto con el que se pre-trató y las condiciones de adsorción.

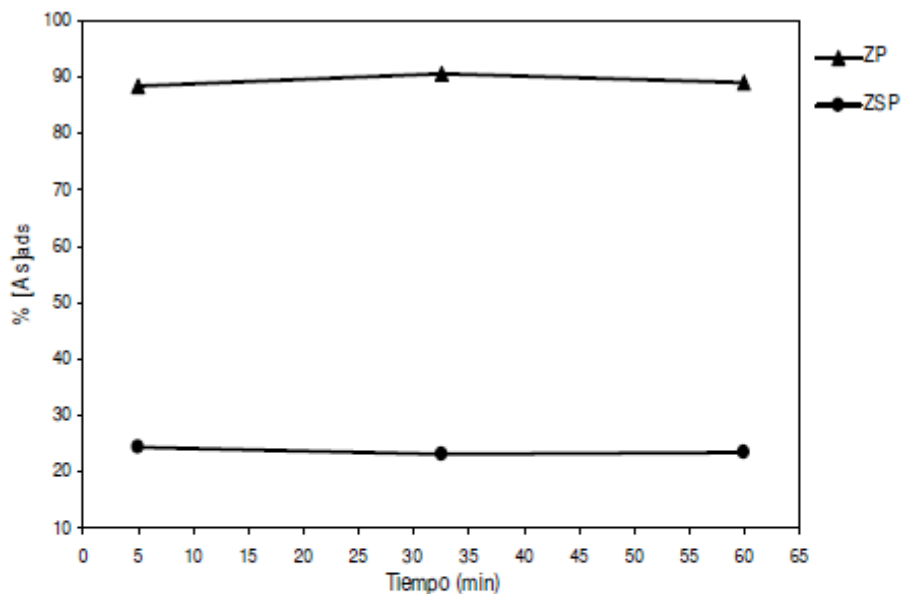


Figura 10. Efecto del tiempo de contacto con el porcentaje de arsénico adsorbido para zeolita natural (ZSP) y zeolita pre-tratada (ZP). Condiciones: 0.5 mg/l; zeolita 1g, pH= 7 y Temperatura: 25 °C.

**4.2.1. Comportamiento de los Parámetros de Adsorción**

En la Tabla 5, se muestran los parámetros, que se tomaron en cuenta para el estudio de adsorción para zeolita pre-tratada.

Tabla 5. Parámetros para la adsorción

pH	Arsénico Inicial (mg/l)	Relación S/L (g/l)	Tiempo (min)
5	0.05	40	5
7	0.275	220	32.5
9	0.5	400	60

En las Figuras 11, se muestra un análisis de predicción del programa estadístico JMP IN 5.1. Con la tendencia de los parámetros de adsorción: pH,  $[As]_0$ , Relación S/L y tiempo, con relación a la variable de respuesta ( $\% [As]_{ads}$ ).

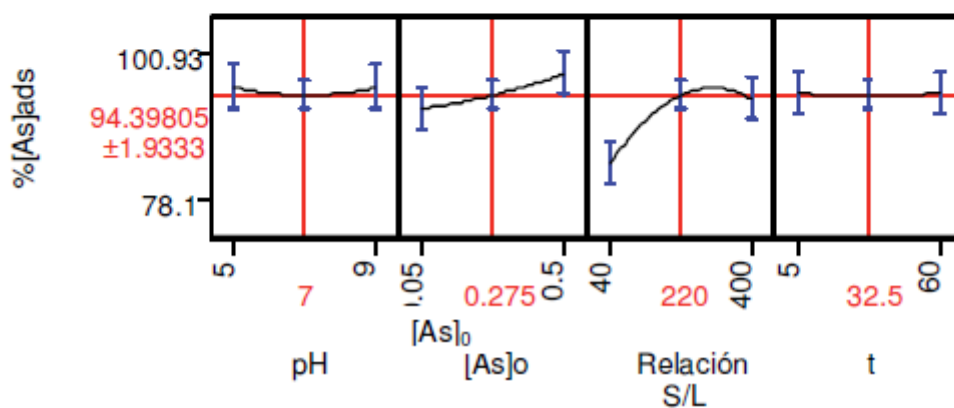


Figura 11. Análisis de predicción, para los parámetros de adsorción en el programa estadístico JMP IN 5.1 (Apéndice A.9).

La Figura 12, muestra que no hay un efecto significativo de pH con la adsorción de arsénico para zeolita pre-tratada. También se observa que a mayor concentración inicial de arsénico, la adsorción es mayor. En la bibliografía se reporta, que el As(V) permanece principalmente en la forma de  $\text{H}_2\text{AsO}_4^-$  en rangos de pH entre 3 y 6; mientras que  $\text{HAsO}_4^{2-}$ , predomina en valores de pH entre 8 y 10 [48]. En la región intermedia, en el rango de pH entre 6 y 8, ambas especie co-existe [49]. Se puede decir que ambas especie de  $\text{H}_2\text{AsO}_4^-$  y  $\text{HAsO}_4^{2-}$ , se adsorben efectivamente por la zeolita pre-tratada (ZP) en un rango de pH óptimo entre 5-9; considerando a este rango extenso para un funcionamiento práctico. Así también se han encontrado otros adsorbentes muy efectivos para el arsénico, en rangos de pH muy similares como la alúmina impregnada con La(III) y Y(III) con pH óptimo entre 6-8 y molibdato impregnado con pH óptimo entre 2-4 [48, 50].

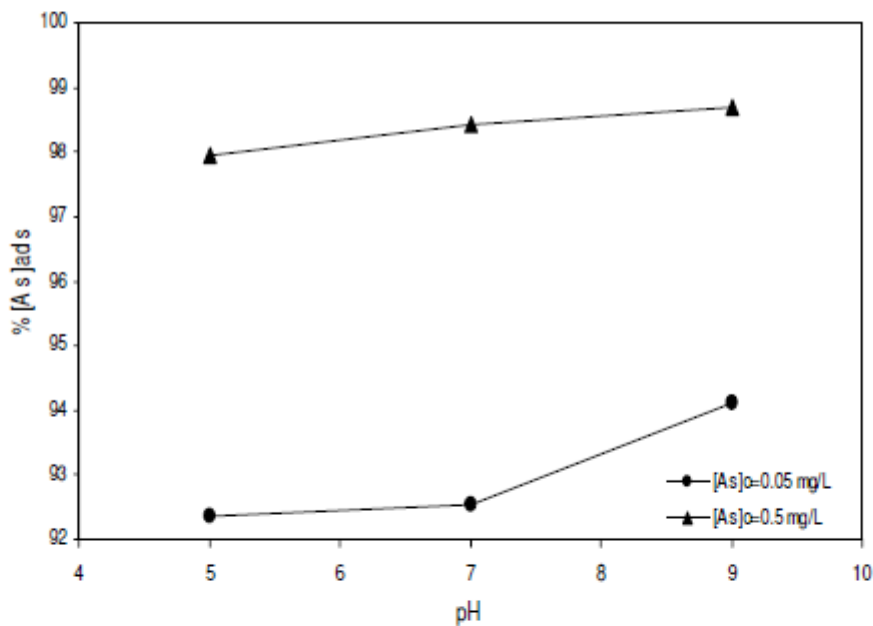


Figura 12. Efecto del pH, en la adsorción de arsénico para zeolita pre-tratada.  
Con un tiempo de contacto de 60 min. y 1g de zeolita natural.

La Figura 13, muestra que el tiempo de contacto no tiene efectos significativos en la adsorción; se considera que la cinética de adsorción es muy rápida. Al igual que en la Figura 12, se observa un incremento en la adsorción con la concentración inicial de arsénico.

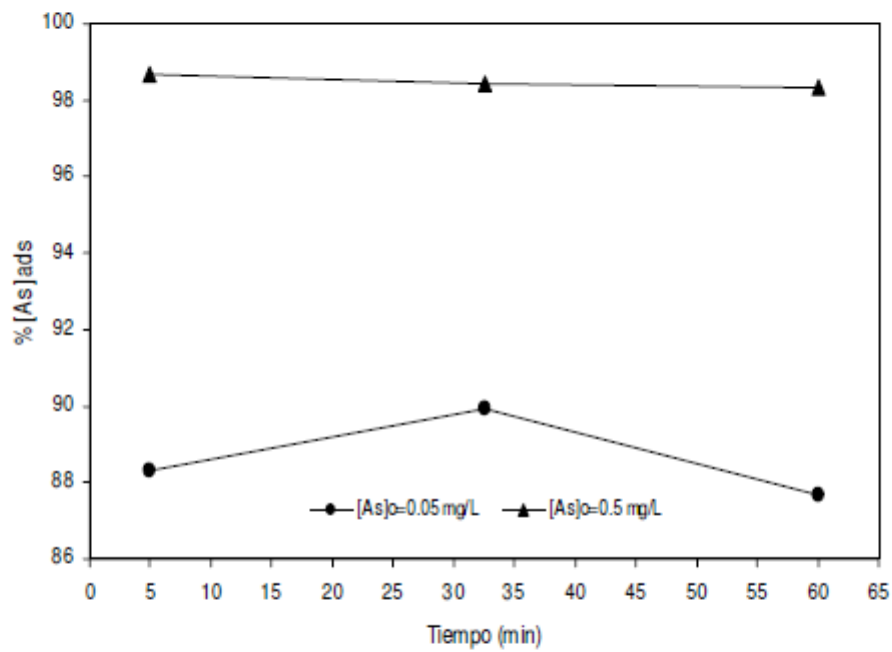


Figura 13. Efecto del tiempo de contacto en la adsorción de arsénico para zeolita pre-tratada.

La Figura 14, muestra que al incrementar las concentraciones iniciales de arsénico tiene un efecto muy significativo para la adsorción de arsénico en la zeolita pre-tratada. Observado también en la Figura 12 y 13 respectivamente.

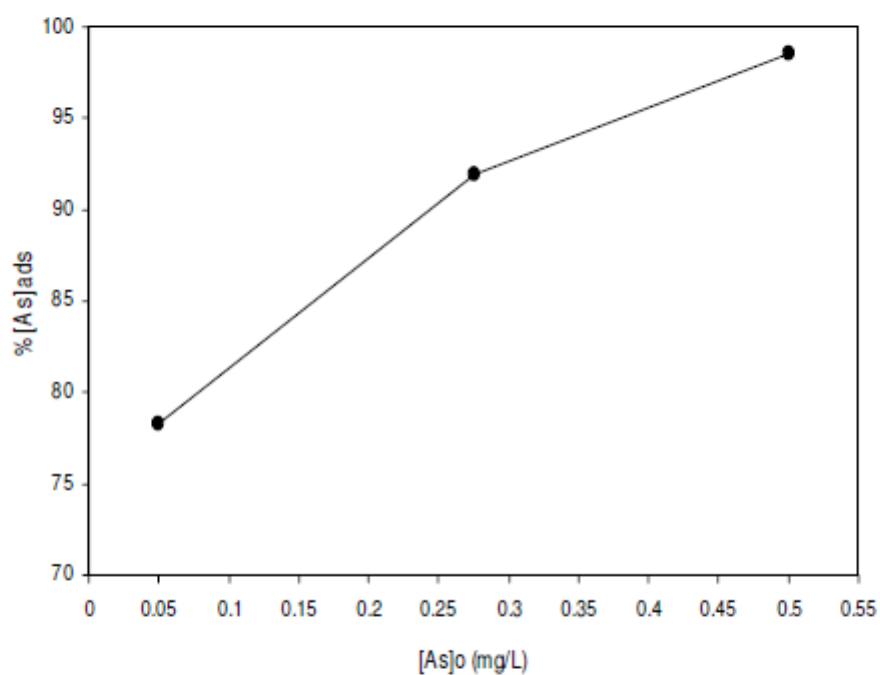


Figura 14. Efecto de las concentraciones iniciales en la adsorción de arsénico para zeolita pre-tratada.

En la Figura 15, se muestra que al incrementar la relación sólido/líquido, la adsorción de arsénico es mayor. Se observa que a valores mayores de 220 g/L de relación sólido/líquido, se llega a un máximo de adsorción, y permanece constante. También se indica, que al incrementar la concentración inicial de arsénico se alcanzan mayores eficiencias adsorción de arsénico.

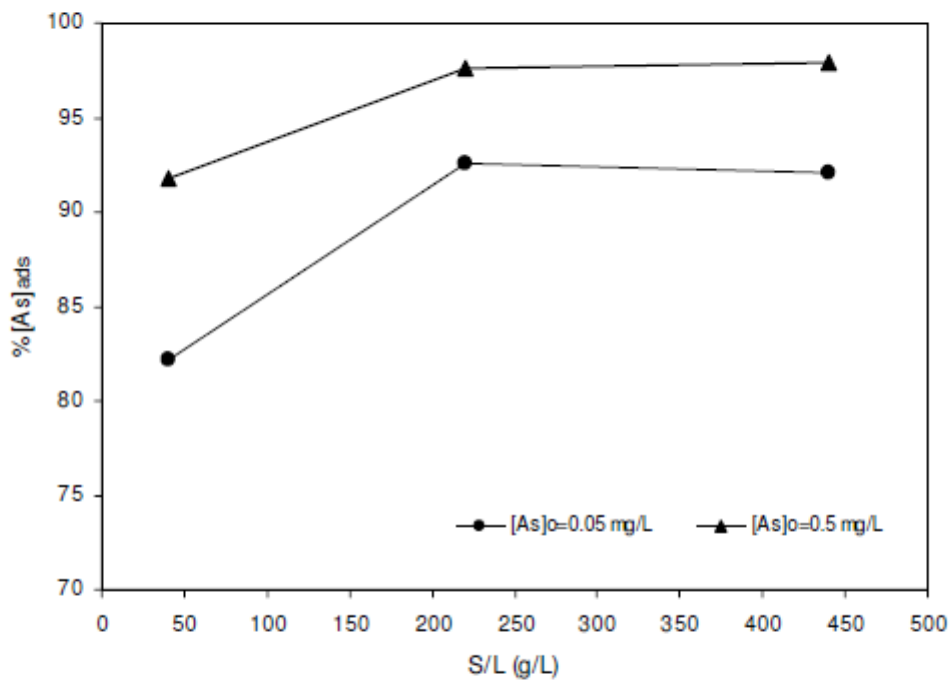


Figura 15. Efecto de la relación sólido/líquido en la adsorción de arsénico para zeolita pre-tratada.

En la Figura 16(a), se muestra una curva de nivel del programa estadístico JMP IN 5.1. Se puede observar que los valores de la respuesta van aumentando conforme los círculos se van cerrando llegando a una región óptima (RO) de mayor adsorción de arsénico para los factores cuantitativos más significativos ( $x_2=[As]_0$  y  $x_3=Relación\ S/L$ ). Así también, en la Figura 16(b) se muestra la representación geométrica del diseño de experimentos.

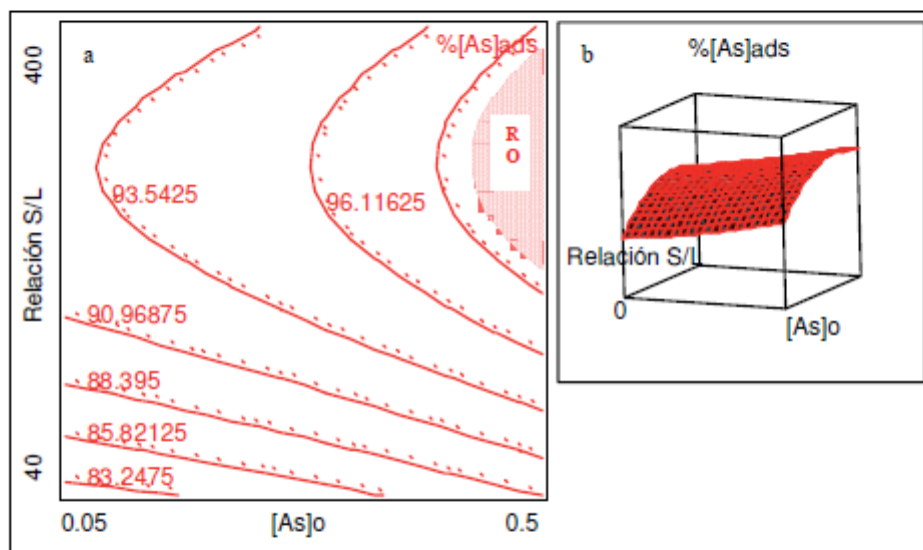


Figura 16. (a) Curva de nivel y (b) Representación geométrica del diseño de superficie de respuesta del programa JMP IN 5.1. (Apéndice A.10)

De la Tabla del Apéndice A (A.6. Parameter Estimates) podemos observar que la ecuación de superficie de respuesta de segundo orden, para los datos más significativos (menores de 0.05) es:

$$y = 94.39 + 2.67x_2 + 4.9x_3 - 5.59x_3^2 \quad (9)$$

### 4.3. Análisis de las Isotermas de Adsorción

En la Tabla 6, se muestra los parámetros de los modelos de Langmuir, Freundlich y sus correspondientes coeficientes de correlación, para dos semanas de tiempo de contacto. Los datos experimentales se ajustan de mejor forma a la Isoterma de Freundlich (Figura 18). La constante de Freundlich  $K$ , esta relacionado principalmente con la capacidad de adsorción y  $1/n$  es una función de la intensidad de adsorción.

Tabla 6. Parámetros de los modelos de Langmuir, Freundlich y sus correspondientes coeficientes de correlación.

Adsorbente	Modelo de Langmuir			Modelo de Freundlich		
	$b, l/mg$	$q_{max}, mg/g$	$R^2$	$K, mg/g$	$1/n$	$R^2$
Zeolita Pre-tratada	57.36	0.0067	0.838	20.17	0.705	0.94

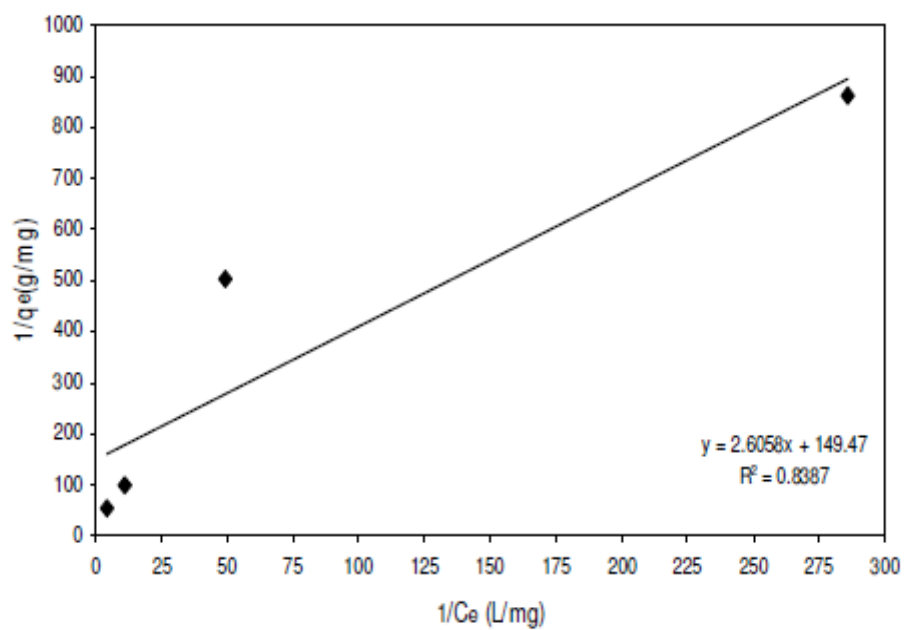


Figura 17. Isotherma de adsorción de Langmuir a las dos semanas de tiempo de contacto para zeolita pre-tratada, a pH= 7 y  $T = \pm 25^\circ\text{C}$ .

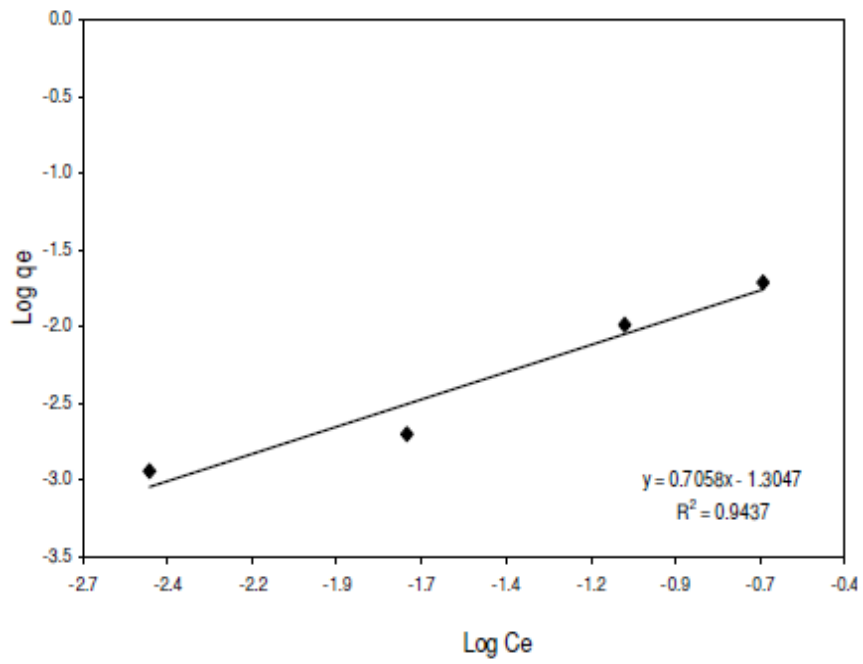


Figura 18. Isotherma de adsorción de Freundlich a las dos semanas de tiempo de contacto para zeolita pre-tratada, a pH=7 y T= ± 25 °C.

## 5. CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES

### 5.1. Conclusiones

- La zeolita pre-tratada es un buen adsorbente de arsénico logrando más del 90% de adsorción.
- Se puede decir que la depositación de óxidos de magnesio sobre la zeolita es un factor muy significativo para la adsorción de arsénico.
- El diseño de experimentos realizado con el programa estadístico JMP IN 5.1, determinó que las concentraciones iniciales de arsénico y relación sólido/líquido son los parámetros más significativos para la adsorción de As.
- La relación sólido/líquido, después de 220 g/L no tiene un efecto significativo con respecto a la adsorción de arsénico.
- El tiempo de contacto no tiene un efecto significativo, dado que la cinética de adsorción es muy rápida.
- El efecto de pH se muestra no significativo con la adsorción de arsénico para zeolita pre-tratada.
- Los datos experimentales se ajustan de mejor forma a la Isoterma de Freundlich, alcanzando una capacidad de adsorción de 20.17 mg/g.

## CAPITULO 5: CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES

### 5.2. Recomendaciones

- Ampliar el estudio, para evaluar el comportamiento del pH durante el pre-tratamiento de la zeolita natural.
- Realizar experimentos en un proceso en continuo con la zeolita pre-tratada.
- Utilizar agua potable para evaluar el comportamiento de la zeolita pre-tratada.

## **APÉNDICE**

### **A**

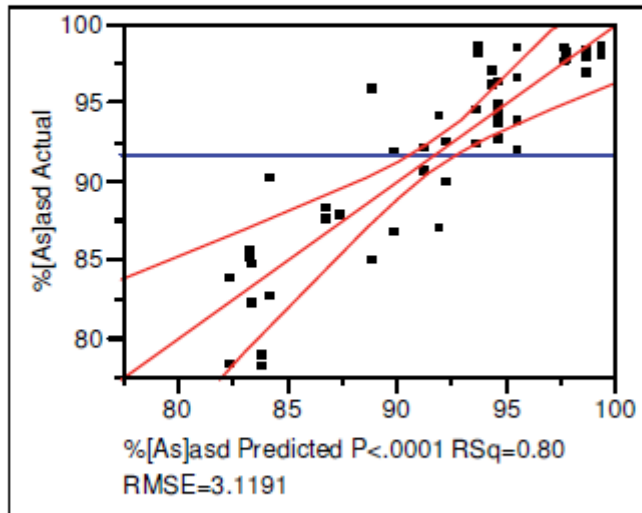
#### **Diseño de Experimentos del Programa JMP IN 5.1**

A.1. Tabla de diseño de experimentos en JMP IN 5.1

Modelo	pH	[As] <sub>0</sub> (mg/l)	Relación S/L (g/l)	t (min)	%[As] <sub>ads</sub>
-+-	5	0.5	40	5	87.6
++-	5	0.5	400	5	98.22
+++	5	0.5	400	60	97.95
0000	7	0.275	220	32.5	96.09
-+-	5	0.5	40	60	87.89
+++	5	0.5	400	60	97.95
000a	7	0.275	220	5	96.3
+-+	9	0.05	400	5	87.01
+++	9	0.5	400	5	98.11
0000	7	0.275	220	32.5	96.97
--+	5	0.05	400	60	94.84
++++	9	0.5	400	60	96.92
+++	9	0.5	40	60	85.04
--+	5	0.05	400	60	93.66
--+	5	0.05	400	5	92.36
0a00	7	0.05	220	32.5	92.53
A000	5	0.275	220	32.5	91.93
--+	5	0.05	400	5	94.57
+-+	9	0.5	40	5	91.76
00a0	7	0.275	40	32.5	78.81
A000	9	0.275	220	32.5	96.58
--+	5	0.05	40	60	82.63
000a	7	0.275	220	5	92.66
++++	9	0.5	400	60	98.35
+-+	9	0.05	40	5	85.5
-+-	5	0.5	40	5	88.29
+++	9	0.5	400	5	98.69
000A	7	0.275	220	60	93.79
-+-	5	0.5	400	5	97.69
+-+	9	0.05	40	5	85.16
00A0	7	0.275	400	32.5	98.25
0a00	7	0.05	220	32.5	89.92
+++	9	0.5	40	60	95.81
-+-	5	0.5	40	60	87.69
00A0	7	0.275	400	32.5	98.65
+++	9	0.05	400	60	90.63
A000	9	0.275	220	32.5	98.41
+-+	9	0.05	40	60	78.27
00a0	7	0.275	40	32.5	78.1
+++	9	0.05	400	60	92.11
+-+	9	0.5	40	5	86.67
--+	5	0.05	40	60	90.27
+-+	9	0.05	40	60	83.84
+-+	9	0.05	400	5	94.1
---	5	0.05	40	5	84.67
0A00	7	0.5	220	32.5	97.65
---	5	0.05	40	5	82.2
A000	5	0.275	220	32.5	93.89
0A00	7	0.5	220	32.5	98.41
000A	7	0.275	220	60	94.34

## A.2. Response %[As]asd

### Actual by Predicted Plot



### A.3. Summary of Fit

RSquare	0.804597
RSquare Adj	0.726436
Root Mean Square Error	3.119114
Mean of Response	91.7946
Observations (or Sum Wgts)	50

### A.4. Analysis of Variance

Source	DF	Sum of Squares	Mean Square	F Ratio
Model	14	1402.0955	100.150	10.2941
Error	35	340.5105	9.729	Prob > F
C. Total	49	1742.6060		<.0001

### A.5. Lack of Fit

Source	DF	Sum of Squares	Mean Square	F Ratio
Lack Of Fit	10	176.01249	17.6012	2.6750
Pure Error	25	164.49805	6.5799	Prob > F
Total Error	35	340.51054		0.0224
				Max RSq
				0.9056



#### A.6. Parameter Estimates

Term	Estimate	Std Error	t Ratio	Prob> t
Intercept	94.398051	0.952328	99.12	<.0001
pH(5,9)&RS	-0.037222	0.519852	-0.07	0.9433
[As]o(0.05,0.5)&RS	2.6783333	0.519852	5.15	<.0001
Relación S/L(40,400)&RS	4.9961111	0.519852	9.61	<.0001
t(5,60)&RS	0.0116667	0.519852	0.02	0.9822
pH*[As]o	0.8328125	0.551387	1.51	0.1399
pH*Relación S/L	-0.379062	0.551387	-0.69	0.4963
[As]o*Relación S/L	0.1996875	0.551387	0.36	0.7194
pH*t	-0.415938	0.551387	-0.75	0.4557
[As]o*t	-0.003438	0.551387	-0.01	0.9951
Relación S/L*t	0.0646875	0.551387	0.12	0.9073
pH*pH	1.159774	1.382045	0.84	0.4071
[As]o*[As]o	0.584774	1.382045	0.42	0.6748
Relación S/L*Relación S/L	-5.590226	1.382045	-4.04	0.0003
t*t	0.229774	1.382045	0.17	0.8689

#### A.7. Effect Tests

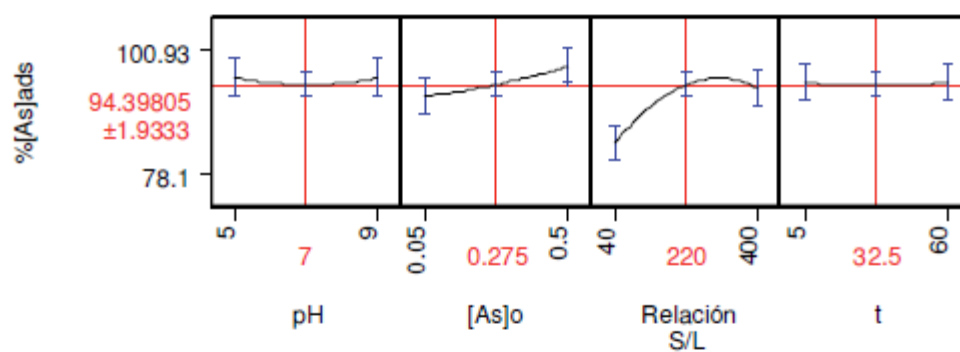
Source	Nparm	DF	Sum of Squares	F Ratio	Prob > F
pH(5,9)&RS	1	1	0.04988	0.0051	0.9433
[As]o(0.05,0.5)&RS	1	1	258.24490	26.5442	<.0001
Relación S/L(40,400)&RS	1	1	898.60054	92.3643	<.0001
t(5,60)&RS	1	1	0.00490	0.0005	0.9822
pH*[As]o	1	1	22.19445	2.2813	0.1399
pH*Relación S/L	1	1	4.59803	0.4726	0.4963
[As]o*Relación S/L	1	1	1.27600	0.1312	0.7194
pH*t	1	1	5.53613	0.5690	0.4557
[As]o*t	1	1	0.00038	0.0000	0.9951
Relación S/L*t	1	1	0.13390	0.0138	0.9073
pH*pH	1	1	6.85118	0.7042	0.4071
[As]o*[As]o	1	1	1.74179	0.1790	0.6748
Relación S/L*Relación S/L	1	1	159.17585	16.3612	0.0003
t*t	1	1	0.26892	0.0276	0.8689

#### A.8. Scaled Estimates

Term	Scaled Estimate	Plot Estimate	Std Error	t Ratio	Prob> t
Intercept	94.398051		0.952328	99.12	<.0001
pH(5,9)&RS	-0.037222		0.519852	-0.07	0.9433
[As]o(0.05,0.5)&RS	2.6783333		0.519852	5.15	<.0001

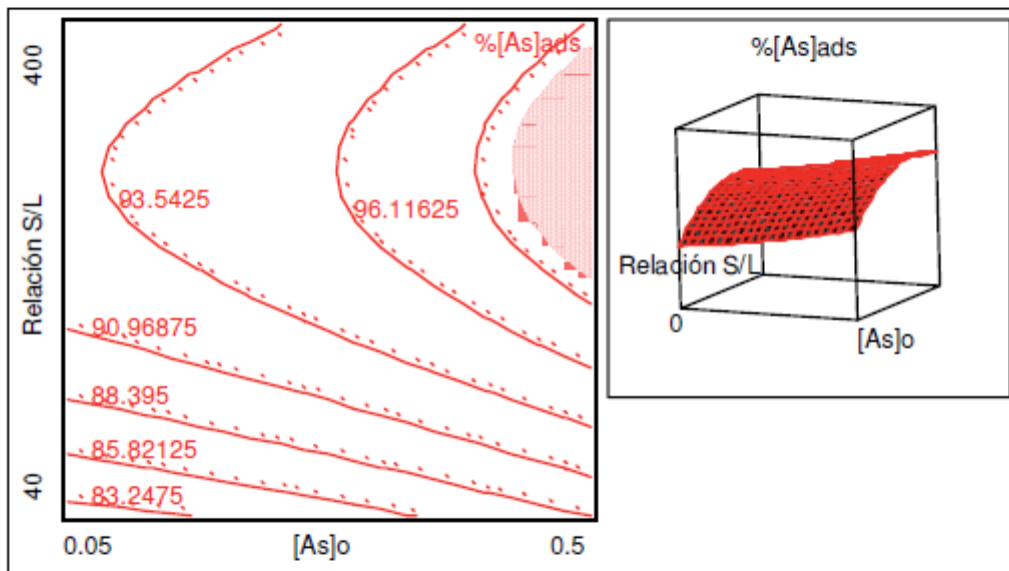
Term	Scaled Estimate	Plot Estimate	Std Error	t Ratio	Prob> t
Relación S/L(40,400)&RS	4.9961111		0.519852	9.61	<.0001
t(5,60)&RS	0.0116667		0.519852	0.02	0.9822
pH*[As]o	0.8328125		0.551387	1.51	0.1399
pH*Relación S/L	-0.379062		0.551387	-0.69	0.4963
[As]o*Relación S/L	0.1996875		0.551387	0.36	0.7194
pH*t	-0.415938		0.551387	-0.75	0.4557
[As]o*t	-0.003438		0.551387	-0.01	0.9951
Relación S/L*t	0.0646875		0.551387	0.12	0.9073
pH*pH	1.159774		1.382045	0.84	0.4071
[As]o*[As]o	0.584774		1.382045	0.42	0.6748
Relación S/L*Relación S/L	-5.590226		1.382045	-4.04	0.0003
t*t	0.229774		1.382045	0.17	0.8689

#### A.9. Prediction Profiler



A.10. Contour Profiler

Horiz	Vert	Factor	Current X	Response	Contour	Current Y	Lo Limit	Hi Limit
<input type="radio"/>	<input type="radio"/>	pH	8.4814815	%[As]ads	98.107264	97.580491	50	98.69
<input checked="" type="radio"/>	<input type="radio"/>	[As]o	0.4					
<input type="radio"/>	<input checked="" type="radio"/>	Relación S/L	245					
<input type="radio"/>	<input type="radio"/>	t	32.5					



**APÉNDICE**

**B**

**Tablas de Resultados Experimentales**

Tabla B.1. Datos de potencial Zeta de la zeolita natural y pre-tratada en función de pH para la Figura 9.

	pH	Potencial zeta (mV)
ZSP	2.489	0
	3.111	-9.665
	4.086	-31.3
	5.102	-37.6
	6.157	-37.85
	6.996	-37.55
	8.032	-28.4
	9.102	-23.2
	10.295	-20.85
	11.016	-20.7
ZP	2.000	0
	2.496	-12.5
	3.069	-14.95
	4.065	-19.3
	5.146	-35.8
	6.100	-36.2
	7.136	-24.3
	8.137	-23.25
	8.968	-21.35
	10.131	-21.8
	11.003	-21.65

Tabla B.2. Datos del efecto del tiempo de contacto con el porcentaje de arsénico adsorbido para zeolita natural (ZSP) y pre-tratada (ZP) de la Figura 10.

ZSP		ZP	
t (min)	%[As] <sub>ads</sub>	t (min)	%[As] <sub>ads</sub>
5	24.29	5	88.53
32.5	23.23	32.5	90.5
60	23.34	60	89.11

Tabla B.3. Datos del efecto de pH en la adsorción de arsénico para zeolita pre-tratada de la Figura 12.

[As] <sub>0</sub> = 0.05 mg/L		[As] <sub>0</sub> = 0.5 mg/L	
pH	% [As] <sub>ads</sub>	pH	% [As] <sub>ads</sub>
5	92.36	5	97.95
7	92.53	7	98.41
9	94.10	9	98.69

Tabla B.4. Datos del efecto del tiempo de contacto en la adsorción de arsénico para zeolita pre-tratada de la Figura 13.

[As] <sub>0</sub> = 0.05 mg/L		[As] <sub>0</sub> = 0.5 mg/L	
t (min)	% [As] <sub>ads</sub>	t (min)	% [As] <sub>ads</sub>
5	88.29	5	98.69
32.5	89.92	32.5	98.41
60	87.69	60	98.35

Tabla B.5. Datos del efecto de las concentraciones iniciales en la adsorción de arsénico para zeolita pre-tratada de la Figura 14.

[As] <sub>0</sub> (mg/L)	% [As] <sub>ads</sub>
0.05	78.27
0.275	91.93
0.5	98.6

Tabla B.6. Datos del efecto de la relación sólido/líquido en la adsorción de arsénico para zeolita pre-tratada de la Figura 15.

[As] <sub>0</sub> = 0.05 mg/L		[As] <sub>0</sub> = 0.5 mg/L	
S/L (g/L)	% [As] <sub>ads</sub>	S/L (g/L)	% [As] <sub>ads</sub>
40	82.203	40	91.760
220	92.539	220	97.650
440	92.118	440	97.959

Tabla B.7. Datos de la Isotherma de adsorción de Langmuir para zeolita pre-tratada de la Figura 17.

(Modelo Langmuir)	
1/Ce	1/qe
285.71	860.22
49.26	501.88
11.24	97.32
4.35	51.95

Tabla B.8. Datos de la Isotherma de adsorción de Freundlich para zeolita pre-tratada. de la Figura 18.

(Modelo Freundlich)	
Log Ce	Log qe
-2.5	-2.93
-1.7	-2.70
-1.1	-1.99
-0.6	-2

## BIBLIOGRAFÍA

- [1] M.L. Rivera, y M. Piña, Tratamiento de agua para remoción de arsénico mediante adsorción sobre zeolita natural acondicionada, Instituto Mexicano de Tecnología del Agua., Morelos, 2005, pp. 1-3.
- [2] A.A. Carbonell, F.M. Burló, J.J. Matalx, Arsénico en el sistema suelo-planta significado ambiental., Alicante, España, 1995, pp. 19-95.
- [3] N. Fiol, I. Villaescusa, Adsorción de Cu(II) y Pb(II) de disoluciones acuosas y residuos de pinyol de oliva, Departamento de Ingeniería Química Agraria y Tecnología Agroalimentaria., Tesina, Gerona, 2001, pp. 12-13.
- [4] P.W. Lankford, W.W. Eckenfelder, Toxicity reduction in industrial effluents, printed by van nostrand reinhold., New York, 1992, pp.18-34 y 98-125.
- [5] J.R. Ochoa, Electrosíntesis y electrodiálisis. Fundamentos, aplicaciones tecnológicas y tendencias, primera ed., McGraw-Hill, Madrid, 1996.
- [6] R. Goel, S.K. Kapoor, K. Misra, R.K. Sharma, Removal of arsenic from water by different adsorbents, Indian J. Chem. Tech. 11 (2004) 518-525.
- [7] M.C. D'Ambrosio, Evaluación y selección para tecnologías disponibles para la remoción de arsénico. II° Seminario Hispano-Latinoamericano sobre temas actuales de hidrología subterránea y IV° Congreso Hidrogeológico Argentino., Argentina, 2005, pp. 1-11.
- [8] R.C. Moore, K. Holt, H. Zhao, F. Salas, A. Hasan, D. Lucero, Sorption of arsenic from drinking water to Mg(OH)<sub>2</sub>, Sorrel's cements, and zirconium doped materials, Sand Report, Sandia National Laboratories., New Mexico, 2002, pp. 7-11.
- [9] F. Cortés, A. Sosa, L. García, Solución al problema de arsénico en La Comarca Lagunera por ósmosis inversa, Panorama., 1986, pp. 11-25.
- [10] E.A. García, M.A. Armienta, Distribución de arsénico en sedimentos fluviales a lo largo de río Tolimán, Zimapán, Instituto Nacional de Geoquímica; Acta 2 INAGEQ., Hidalgo, 1996, pp. 327-329.
- [11] O.S. Thirunavukkarasu, T. Viraraghavan, K.S. Subramanian, S. Tanjore, Organic arsenic removal from drinking water, Urban Water. 7 (2002) 415-421.
- [12] J. Lillo, Peligros geoquímicas: arsénico de origen natural en las aguas, Escuela Superior de Ciencias Experimentales y Tecnológicas., Madrid, 2004, pp.1-2.
- [13] <http://www.miliarium.com/Monografias/Arsenico/Toxicidad/Toxicidad.asp>
- [14] WHO, Guidelines for drinking water quality, World Health Organization., Geneva, 2004, pp. 515.
- [15] EPA, Office of Ground water and drinking water, implementation guidance for the arsenic rule., USA, 2001, pp. 6976-7066.

- [16] European Union, Directive 98/83/CE relative to human drinking water quality, Official Journal of European Communities L330.,1998, pp.32-54
- [17] Norma Chilena Oficial N°409/1 Of. N°84. Agua Potable I: Requisitos. Aprobada por el Ministerio de Salud mediante Decreto Supremo N°11, 1984.
- [18] Bureau of Indian Standards 10500: 1991, Amendment II, 2003.
- [19] Norma Oficial Mexicana. Salud Ambiental. Agua para uso y consumo humano. Límites permisibles de calidad y tratamientos a que debe someterse el agua para su potabilización, NOM-127-SSA1-1994.
- [20] M. Pourbaix, Atlas of Electrochemical Equilibria in Aqueous Solutions. National association of Corrosion Engineers, segunda ed., Houston, Texas,1974.
- [21] W.R Cullen, KJ. Reimer, Arsenic speciation in the environment, Chem. Rev. 89 (1989) 713-764.
- [22] D. Mohan, C.U. Pittman, Arsenic removal from water/wastewater using adsorbents- a critical review, J. Hazard. Mater. 142 (2007) 1-53.
- [23] G. Tchobanoglous, F.L. Burton, Wastewater engineering: Treatment, disposal and reuse, tercera ed., McGraw-Hill, New York, 1991, 318-324.
- [24] S.M. Saad, S. Nasser, H.A. Awaad, Removal of chromium (VI) from wastewater using Sorrel's cement, J. Rad. Nuc. Chem. 269 (2006) 135-140.
- [25] I. Langmuir, The Adsorption of gases on plane surfaces of glass, Mica and Platinum, J. Am. Chem. Soc. 40 (1918) 1361-1403.
- [26] R.D. Letterman., Calidad y tratamiento del agua. Manual de suministro de agua comunitaria, Technical ed., McGraw Hill, Madrid, 2002, 834-835.
- [27] R.R. Leyva, M.A. Sánchez, M.V. Hernández, R.M. Guerrero, Remoción de metales pesados de solución acuosa por medio de clinoptilolitas naturales, Rev. Int. Contam. Amb. 17 (2001) 129-136.
- [28] [http://www.uclm.es/users/higueras/MGA/Tema09/Tema\\_09\\_OtrosMin\\_1](http://www.uclm.es/users/higueras/MGA/Tema09/Tema_09_OtrosMin_1).
- [29] <http://minerals.usgs.gov/minerals/pubs/commodity/zeolites/>.
- [30] A. Curi, J.V. Wilmer Granda, M.L. Hernán, T.S. Wilson, Las zeolitas y su aplicación en la descontaminación de efluentes mineros, Inf. Tecnol., Preto, Brasil, 2006, pp.111-118.
- [31] R.H. Olson, Zeolites Industrial Minerals, Society of Mining Metallurgy and Exploration, Inc. Littleton, CO. 1994, pp. 1311-1333.
- [32] M.P. Elizalde, J. Mattusch, R. Wennrich, Arsenic speciation analysis in solutions treated with zeolites, Microchim Acta., Austria, 151 (2005) 257-262.
- [33] N.Y. Chen, T.E. Degnan, Industrial catalytic applications of zeolites. Catalytic processes that use zeolites continue to grow rapidly because zeolites are more stable and gasoline-selective than silica-alumina, Chem. Eng. Prog. 84 (1988) 32-41.

- [34] J. Ferguson, J. Gavis, A review of the arsenic cycle in natural water. *Water research* pergamon press. 6 (1972) 1259-1274.
- [35] C. Mirodatos, P. Pichat, D. Barthomeuf, Generation of catalytically active acidic OH groups upon CO<sub>2</sub> neutralization of basic sites in Mg- and Ca-Y zeolites, *J. Phys. Chem.* 80 (1976) 1335-1342.
- [36] M.J. Gómez, Síntesis, caracterización y aplicaciones de zeolitas básicas. Memoria de la Facultad de CC. Químicas; Complutense, Madrid, 2001, pp. 25-28.
- [37] R.R. Leyva, M.S. Berber, J.B. Mendoza, A. Aragón, Intercambio iónico de Pb(II) en solución acuosa sobre clinoptilolita modificada por intercambio catiónico, *Rev. Soc. Quím.* 48 (2004) 130-136.
- [38] M.J. Zamzow, B.R. Eichbaum, K.R. Sandgren, D.E. Shanks, Removal of heavy metals and other cations from waste water using Zeolitas, *Sep. Sci. Technol.* 25 (1990) 1555-1569.
- [39] K.B. Payne, T.M. Abdel-Fattah, Adsorption of arsenate and arsenite by iron treated activated carbon and zeolite: Effects of pH, temperature, and ionic strength. *J. Environ. Sci. Heal.* 40 (2005) 723-749.
- [40] V. Petkova, M.L. Rivera, M. Piña, M. Avilés, S. Pérez, Evaluación de diversos minerales para la remoción de arsénico de agua para consumo humano, Instituto Mexicano de Tecnología del Agua. 73 (1997) 19-43-81.
- [41] D.C. Montgomery, *Diseño y análisis de experimentos*, Segunda ed., Limusa, 2002, pp.10-13 y 472 -512.
- [42] G.E. Box, K.G. Wilson, On the experimental attainment of optimum conditions, *J. Royal Statist. Soc.* B13 (1951) 1-45.
- [43] G. Figueroa. Optimización de una superficie de respuesta utilizando JMP IN, *Mosaicos Matemáticos.*, Sonora, 2003, pp. 17-23.
- [44] Norma Oficial Mexicana-021-SEMARNAT-2000. Que establece las especificaciones fertilidad, sanidad y clasificación de suelos, estudio, muestreo y análisis. AS-12: Capacidad de intercambio catiónico y cationes intercambiables en suelos neutros; México, 2002, pp. 31-35.
- [45] S. Kesraoui-Ouki, C.R. Cheeseman, R. Perry, Effects of conditioning and treatment of chabazite and clinoptilolite prior to lead and cadmium removal, *Environ. Sci. Tech.* 27 (1993) 1108-1116.
- [46] R.J. Hunter, "Zeta Potential in Colloid Science" Principles and applications, Academic ed., Press, 1981, pp. 219-239.
- [47] <http://www.lenntech.com/espanol/potential-zeta.htm>.
- [48] S.A. Wasay, S. Tokunaga, S.W. Park, Removal of hazardous anions from aqueous solutions by La(III) and Y(III)-impregnated alumina, *Sep. Sci. Technol.* 31 (1996b) 1501.

[49] Y.H. Xu, T. Nakajima, A. Ohki, Adsorption and removal of arsenic(V) from drinking water by aluminum-loaded Shirasu-zeolite. *J. Hazard. Mater.* 92 (2002) 275-287.

[50] L. Dambies, E. Guibai, A. Roze, *Colloids Surfaces, Physico. Chem. Eng. Aspects.* 170 (2000) 19.

## **ANEXO C**

ARTICULO ENVIADO PARA REVISIÓN A:

**CHEMICAL SPECIFICATION AND BIOAVAILABILITY**

**ADSORPTION OF ARSENIC ON PRE-TREATED  
ZEOLITE AT DIFFERENTS pH**

Dear FLERIDA ADRIANA

You have received this e-mail from Science Reviews 2000 Ltd to confirm that your submitted article **Adsorption of arsenic on pre-treated zeolite at different pH** (CSB1200141), for the **journal Chemical Speciation & Bioavailability**, has been assigned to an editor and is currently being reviewed.

You will receive another e-mail from us once the editor has either accepted your article, rejected your article, or requests you to revise your article.

Many thanks,  
Science Reviews 2000 Ltd

**Your paper has been accepted subject to revision.** The reviewer's comments are below.

Paper No: CSB1200141

TITLE: Adsorption of arsenic on pre-treated zeolite at different pH

Comments to the Author.

This is very interesting original contribution study but needs some attentions to the following comments:

1. This is a novel study but more references should contain recent years such 2010-2012 which shows some novelty about zeolites.
2. The authors need to review the paper for correct grammar and sentence structure.
3. At least one schematic figure of the experiments should be given
4. The paper is not in the format of the journal.
5. More thermodynamic theory about the adsorption isotherms of Freundlich and Langmuir models needs to be included..
6. Rewrite the conclusions and references

## Adsorption of arsenic on pre-treated zeolite at different pH

Flérida Mejía-Zamudio<sup>a,b\*</sup>, Jesús Valenzuela-García<sup>b</sup>, Agustín Gómez-Álvarez<sup>b</sup>, Diana Meza-Figueroa<sup>c</sup> and Wendell P. Ela<sup>d</sup>

<sup>a</sup> Institute of Engineering MYDCI, University of Baja California, Mexicali, B.C., México

<sup>b</sup> Department of Chemical Engineering and Metallurgy, <sup>c</sup> Department of Geology, University of Sonora, Hermosillo, Sonora, México

<sup>d</sup> Department of Chemical and Environmental Engineering, University of Arizona, Tucson, AZ, USA.

\* E-mail: fleridam@iq.uson.mx

### ABSTRACT

Natural zeolites are widely used for reducing the impact of some pollutants in the environment like in the removal of metals in various water sources as in the treatment of effluents in the mining and metallurgical industry and treatment of the mining acid solutions. The most common varieties of zeolites are analcime, chabazite, clinoptilolite, heroinite, ferrierite, mordenite. Researchers have studied for decades their synthesis, structure and properties, as a result it has been obtained a large number of patents in the preparation of different types of zeolite as in conjunction with metals or metal compounds acting as selective adsorbents for anions and cations in water solutions. For example, iron, zirconium and magnesium hydroxide show selectivity for adsorption of arsenic in other industrial applications of great value. This study shows the importance of the use of natural pre-treated zeolites in the adsorption of arsenic in water due to its percentage of adsorption, which reach more than 90% by controlling the pH in the pre-treatment. It has been treated samples at different pH, obtaining a minor adjustment of the isotherms of adsorption at a pH = 9 with ZP-9.

**Keywords:** Arsenic, Natural Zeolite, Adsorption, pH

### INTRODUCTION

Water pollution caused by arsenic has become one of the biggest problems and many countries are facing in their sustainable development. This relates to their water supply, which, by being exhausted their superficial water sources and by the growing demand of water, it had been exploited the aquifers and abated to the extent in which more and more water is being obtained from deep wells that commonly presents natural contamination of arsenic; being Bangladesh the most affected country with approximately 50 millions of people affected and in Mexico over 4 million people (Ayoob et al., 2006). The content of arsenic in drinking water is responsible of many health problems (lung cancer, liver cancer, diabetes, muscular weakness, wounds in the nervous tissue, black foot disease, etc.) even in the lowest concentrations due to its accumulative property (D'Ambrosio, 2005).

Arsenic contamination in superficial waters as in underground water sources is believed to be primarily geologically caused. It may have been caused by the result of diluting iron oxide and the oxidation of arsenopyrite. It also can be caused by abandoned mines (waste water in exploration, copper, zinc, ore, etc), discharges of industrial wastes, fertilizers, pesticides/insecticides, fusion of metals and burn of fossil fuels (Nguyen et al., 2006; Maji et al., 2011).

Physical and chemical forms of metals in natural water are controlled by certain variables in the environment, as can be: hydrogen potential (pH), redox potential (Eh), ionic strength, salinity, presence of particles of organic material, biological activity and proper metal activities. The changes in these variables cause a chemical transformation and contribute to the availability, accumulation and toxicity of the metals in aquatic organisms (Gómez-Álvarez, 2008). In the case of arsenic, in the natural interval of pH of most soils and natural water sources, the predominant species of As (V) is  $\text{H}_2\text{AsO}_4^-$  and  $\text{HAsO}_4^{2-}$  as shown in the Figure 1 (Mohan and Pittman, 2007). The As (V) stays in the form of  $\text{H}_2\text{AsO}_4^-$  in ranges of pH in between 3 and 6, while the  $\text{HAsO}_4^{2-}$  prevails in pH values in between 8 and 10 (Wasay et al., 1996); in the middle region, of pH between 6 and 8, both species co-exist (Xu et al., 2002).

An example several places in the state of Sonora, where wells that show concentrations of arsenic above the permissible limit, which is  $0.025 \text{ mg L}^{-1}$  (NOM-127-SSA1., 1994). The values in the north area of Hermosillo City, are approximately 0.117, 0.305, y  $0.137 \text{ mg L}^{-1}$  respectively, Caborca City with a value of  $0.126 \text{ mg L}^{-1}$  and Magdalena City with  $0.117 \text{ mg L}^{-1}$  of arsenic (Wyatt et al, 1998).

Natural zeolites have an important use in the environmental area because they have been used for decreasing contaminants, removing cations and anions in arsenic aqueous solutions (Jiménez-Cedillo et al., 2011; Zhaohui et al., 2011). Various researchers have described different forms of preparations of synthetic and natural zeolites by subjecting them to stages of pre-treatment with salts or hydroxides dissolutions to create zeolite with more efficient adsorption properties. They have also used metallic compounds like iron, zirconium, and magnesium hydroxide (Moore et al., 2002; Aviles et al., 2011).

Jimenez-Cedillo et al. (2011), developed a procedure for preparing a clinoptilolite type zeolite with iron and Iron-manganese for the removal of As (III) and As (V), the incorporation of manganese into the zeolite structure significantly improved adsorption arsenic species.

This study has the objective to show the behavior of the pre-treatment of the natural chabazite zeolite at different pH and observe the adsorption isotherms for the removal of arsenic in water. The results of the characterization of pre-treated zeolite at different pH will be presented.

## **MATERIALS AND METHODS**

The natural zeolite evaluated was chabazite, collected from the deposit of La Palma, located in the Divisaderos municipality, state of Sonora, México. A random sampling was taken and the zeolite with fewer impurities was selected. It was reduced into a size passing through a mesh #40 (0.424 mm) and staying at a mesh #60 (0.24 mm), following the procedure of the pre-treatment of zeolite described in the study realized by Mejia et al. (2009).

### **Procedure for the pre-treatment of natural zeolite at different pH**

Figure 2, shows the procedure of the pre-treated natural zeolite (ZP) at different pH. Zeolite samples of 10 g of natural zeolite without pre-treatment (ZSP) were taken and poured in 100 ml of a supersaturated solution. Then, the pH of the mixture was controlled, starting by pH = 6, pH = 7, pH = 9 and pH = 11 and then, it was stirred for 20 hours. Subsequently, the mixture was filtered through a glass fiber of 3.1  $\mu\text{m}$  (pore size) and the samples were washed with water until the water became clean. Finally, the pre-treated zeolite at different pH was heated in an oven at 110°C.

### **Characterization of the pre-treated zeolite at different pH**

To observe the morphology of the zeolite as a result of the pre-treatment using different pH, the pre-treated zeolites were examined by microscopy using a scanning electron microscope (SEM) JEOL 5300.

### **Adsorption isotherms**

To obtain adsorption equilibrium data with the pretreated zeolite, the content in weight of 1 g of this sample was used at different values of pH (ZP-6, ZP-7, ZP-9 and ZP-11), then the sample was added in 25 ml of sodium arsenate ( $\text{Na}_2\text{HAsO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ , 98%) at initial concentrations of 0.05, 0.1, 0.5 and 1  $\text{mgL}^{-1}$  of As respectively. Solutions of  $\text{HNO}_3$  1M and  $\text{NaOH}$  1M were used for the adjustment of pH. The solutions were left in contact one week at a temperature of 25°C. Finally, the samples were filtered with a filter made of glass fiber of 3.1  $\mu\text{m}$  (pore size). The concentration of arsenic was analysed by atomic absorption spectrophotometry, in a Perkin Elmer equipment, model AAnalyst 400, with a wavelength of 193.7 nm, using a hydride generator, then following procedure described in the NOM-117-SSA1 (1994).

## **RESULTS AND DISCUSSION**

### **Scanning Electron Microscopy analysis**

A micrograph in a SEM of the pre-treated zeolite at different pH provides information of the morphology of its surface, form, distribution of crystal sizes and presence of amorphous material (Hunter, 1981). In Figure 3 pre-treated zeolite with different values of pH: 6, 7, 9, and 11 respectively, can be observed; in the upper corner of the Figures the scale is shown to be 10 $\mu\text{m}$ , which allows noticing the variation in particle size depending in the structural porous form and different cavities in its structure. Some superficial details of ZP-6 can be observed, like the different sizes caused by some quartz impurities. Spaces in its

morphology can also be distinguished in comparison with ZP-11, which shows that some cavities were filled with magnesium oxide in the morphological structure of the zeolite, the same as ZP-9 but in less proportion. For ZP-7 it can be observed that some empty available spaces are kept inside the structure.

### **pH effects in the adsorption of arsenic**

In Figure 4 is shown an increase in the percentage of removal of arsenic for the pre-treated zeolite at pH of 9 (ZP-9), where a greater stability was observed in comparison with pH =11 (ZP-11). By increasing the initial concentrations it can be appreciated in a larger scale the effects in the amount of adsorption.

### **Analysis of the adsorption isotherms at different pre-treatments.**

Table 1 shows the parameters of the Freundlich model chosen, giving better results in comparison with the Langmuir model observed in the previous study described by Mejia et al. (2009).

Adsorption data usually are discussed and explained in the adsorption isotherms. The most common models are the Freundlich and Langmuir (Addo and Mitra, 2012).

The Langmuir model can be expressed as follows:

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

$$q_e = \frac{V}{m} (C_0 - C_e) \text{ mg / g} \quad (2)$$

Where  $q_e$  is unit mass of adsorbate between the mass of adsorbent at equilibrium ( $\text{mg g}^{-1}$ ),  $q_{\max}$  y  $b$  are constants Langmuir, related with the maximum capacity of adsorption and energy of adsorption, respectively.  $C_0$  y  $C_e$  are the initial concentration and in equilibrium respectively ( $\text{mg L}^{-1}$ ),  $V$  is the volume of the solution (L) y  $m$  is the mass of adsorbent used (g).

The Freundlich model is expressed as follows:

$$q_e = K C_e^{\frac{1}{n}} \quad (3)$$

Where  $K$  is the Freundlich constant related to the adsorption capacity of  $1/n$  is the intensity of adsorption.  $C_e$  and  $q$  are equal to those described above.

Better results were observed using a pretreated zeolite at pH = 9 (ZP-9) within a mixing time of a week and by adjusting the pH in the adsorption at 9. The Freundlich constant,  $K$ , is most related with the capacity of adsorption and  $1/n$  is a function of the adsorption intensity.

In Figure 5, the Freundlich isotherms are observed and the logarithm of the concentration in equilibrium ( $C_e$ , mg L<sup>-1</sup>) was traced in function of the logarithm of the adsorbent mass divided by the mass of adsorbent at equilibrium ( $q_e$ , mg g<sup>-1</sup>), at different pH in the pre-treatment, which confirms that the experimental data has a better performance and adjustment to ZP-9.

## CONCLUSIONS

It was observed that the addition of magnesium oxides in the morphological structure of the zeolite is a very significant factor for the adsorption of arsenic, while the pre-treated zeolite ZP-9, adsorbs significantly increased compared arsenic ZP -6, ZP-7 and ZP-11.

The results of the arsenic removal percentages were above 90%, and the initial concentration has a significant effect on adsorption increases when these experimental data and finally at different pH in the pre-treatment of the natural zeolite is fit the Freundlich adsorption isotherms, showing a better fit for model ZP-9.

## ACKNOWLEDGMENTS

This study was realized thanks to the support of the Department of Chemical Engineering and Metallurgy, the Division of Engineering at the University of Sonora, CONACYT and, Institute of Engineering at the University of Baja California.

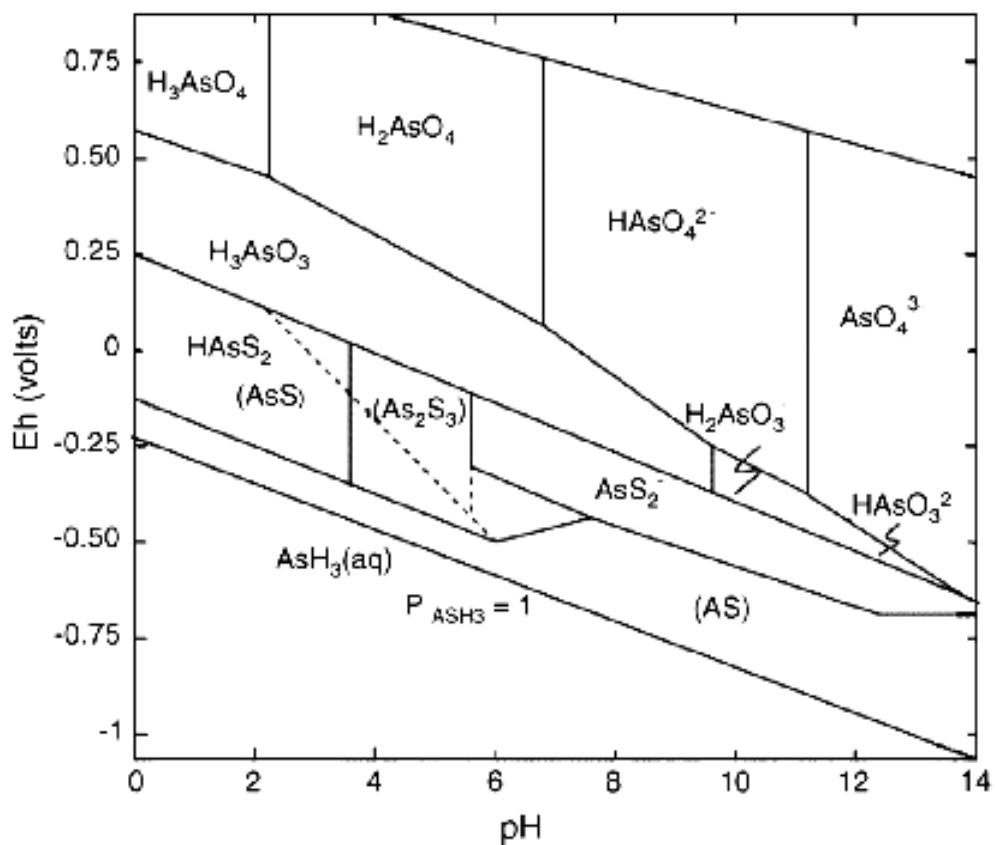
## REFERENCES

- Addo, N.S. and Mitra, S. (2012) Adsorption of arsenic on multiwall carbon nanotube–zirconia nanohybrid for potential drinking water purification. *Journal of Colloid and Interface Science.*, **375**, 154–159.
- Avilés, M. Garrido, S.E. Nájera, M.C. de la Paz, J.S. (2011) Remoción de Arsénico del agua de consumo humano con filtros de clavos de hierro, fibra comercial, grava y arena. *AIDIS de Ing. y Cienc. Ambient.*, **4**, 27-35.
- Ayoob, S. Gupta, A.K. and Bhakat, P.B. (2006) Performance evaluation of modified calcined bauxite in the sorptive removal of arsenic (III) from aqueous environment. *Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects.*, **7**, 1-8.
- D'Ambrosio, C. (2005) Evaluación y selección de tecnologías disponibles para remoción de arsénico. IV Congreso Hidrogeológico Argentino, Río Cuarto, Argentina.
- Gómez-Álvarez, A. (2008) Estudio de Caracterización y Biodisponibilidad de Metales Pesados (Agua y Sedimento) del Río San Pedro, localizado en una Región Semi-Árida del Noroeste de México. Tesis doctoral. Universidad Autónoma de Baja California, México.

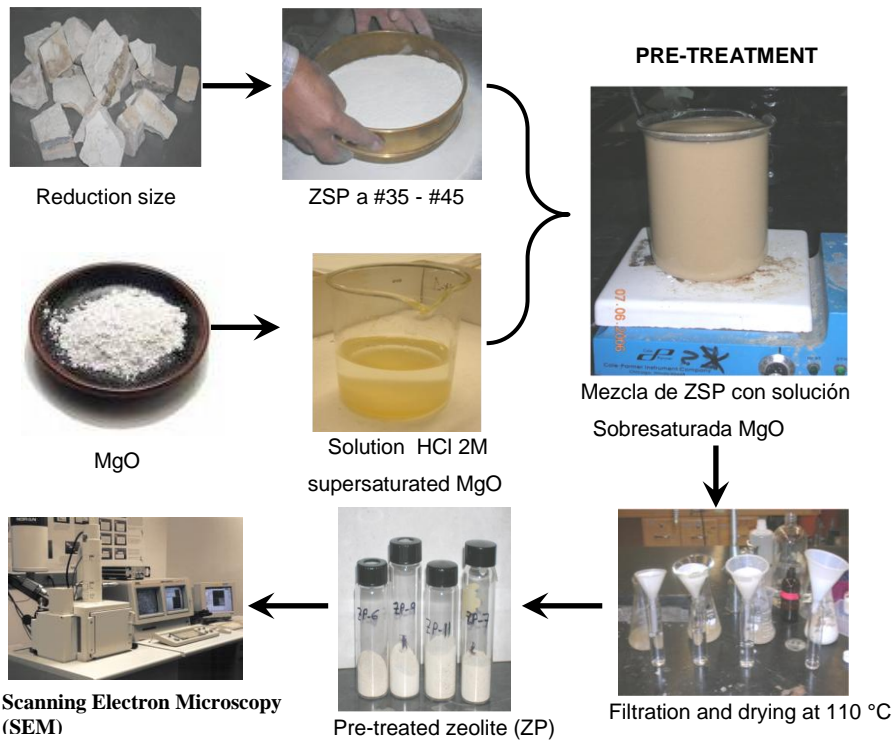
- Hunter, R.J. (1981) *Zeta Potential in Colloid Science: Principles and applications*, Academic (ed.), Press, London, New York, pp. 219-239.
- Jiménez-Cedillo, M.J., Olguín, M.T., Fall, Ch. and Colín, A. (2011) Adsorption capacity of iron-or iron–manganese-modified zeolite-rich tuffs for As(III) and As(V) water pollutants. *Applied Clay Science.*, **54**, 206–216.
- Maji, S.K. Kao, Y.-H. Liu, C.-W. (2011) Arsenic removal from real arsenic-bearing groundwater by adsorption on iron-oxide-coated natural rock (IOCNR). *Desalination.*, 6-48.
- Mejía, F.A. Valenzuela, J.L. Aguayo, S. and Meza, D. (2009) Adsorción de arsénico en zeolita natural pretratada con óxidos de magnesio. *Int. Contam. Ambient.*, **25**, 217-227.
- Mohan, D. and Pittman, C.U. (2007) Arsenic removal from water/wastewater using adsorbents- a critical review, *J. Hazard. Mater.* **142**, 1–53.
- Moore, R.C. Holt, K. Zhao, H. Salas, F. Hasan, A. and Lucero, D. (2002) *Sand Report: Sorption of arsenic from drinking water to Mg(OH)<sub>2</sub>, Sorrel's cements, and zirconium doped materials*, Sandia National Laboratories, New Mexico.
- Norma Oficial Mexicana NOM-127-SSA1 (1994) Salud ambiental. Agua para uso y consumo humano, Límites permisibles de calidad y tratamientos a que debe someterse el agua para su potabilización., Secretaría de Salud.
- Norma Oficial Mexicana NOM-117-SSA1 (1994) Bienes y servicios. Método de prueba para la determinación de cadmio, arsénico, plomo, estaño, cobre, fierro, zinc y mercurio en alimentos, agua potable y agua purificada por espectrometría de absorción atómica, Secretaría de Salud.
- Nguyen, T.V. Vigneswaran, S.H. Ngo, H. Pokhrel, D. Viraraghavan, T. (2006) Specific Treatment Technologies for Removing Arsenic from Water. *Eng. Life Sci.*, **6**, 86-90.
- Wasay, S.A. Tokunaga, S. Park, S.W. (1996) Removal of hazardous anions from aqueous solutions by La(III) and Y(III)-impregnated alumina. *Sep. Sci. Technol.*, **31**, 1501.
- Wyatt, J.C. Fimbres, C. Romo, L. Mendez, R.O. and Grijalva, M. (1998) Incidence of Heavy Metal Contamination in Water Supplies in Northern Mexico. *Environmental Research. Section A.*, **76**, 114-119.
- Xu, Y.H. Nakajima, T. and Ohki, A. (2002) Adsorption and removal of arsenic (V) from drinking water by aluminum-loaded Shirasu-zeolite. *J. Hazard. Mater.*, **92**, 275-287.
- Zhaohui, L., Jiin-Shuh, J., Wei-The, J., Po-Hsiang, Ch., Chun-Jung, Ch. and Libing, L. (2011) Removal of arsenic from water using Fe-exchanged natural zeolite. *J. Hazard. Mater.*, **187**, 318–323.

**Table 1** Freundlich isotherms parameters at different pH and its correspondent correlation coefficients.

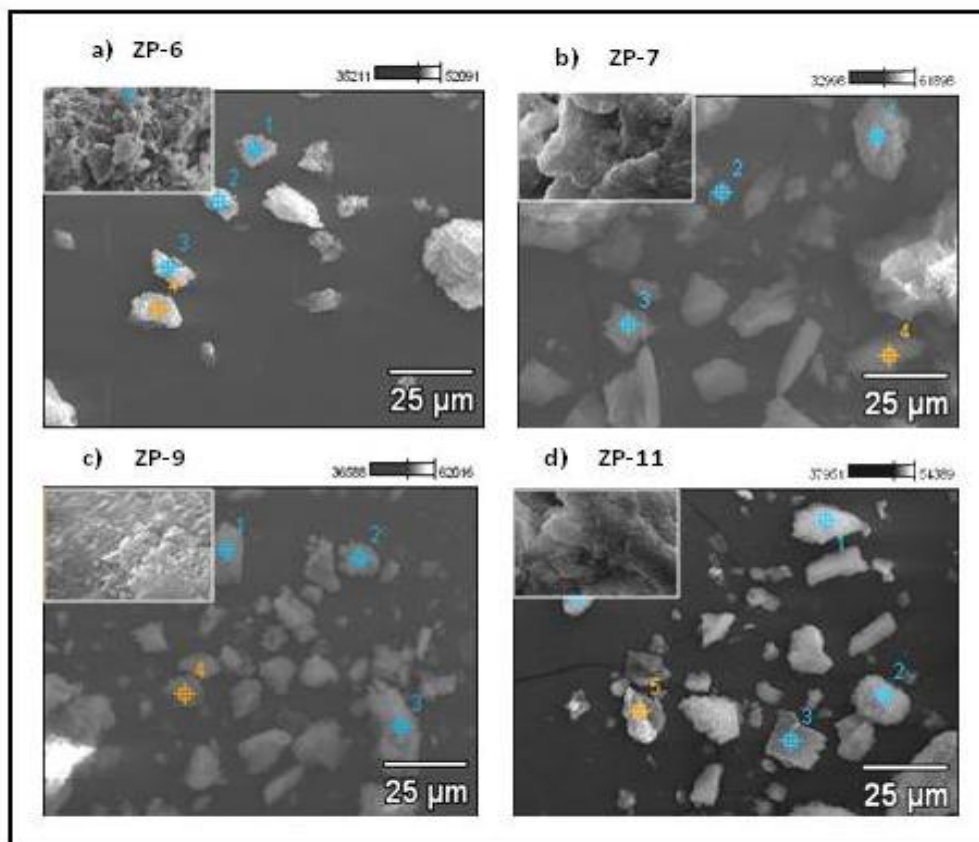
Pre-treated Zeolite	Freundlich Model		
	K, mg g <sup>-1</sup>	1/n	R <sup>2</sup>
ZP-6	0.250	1.532	0.893
ZP-7	0.250	1.532	0.893
ZP-9	0.888	1.401	0.995
ZP-11	1.495	1.899	0.656



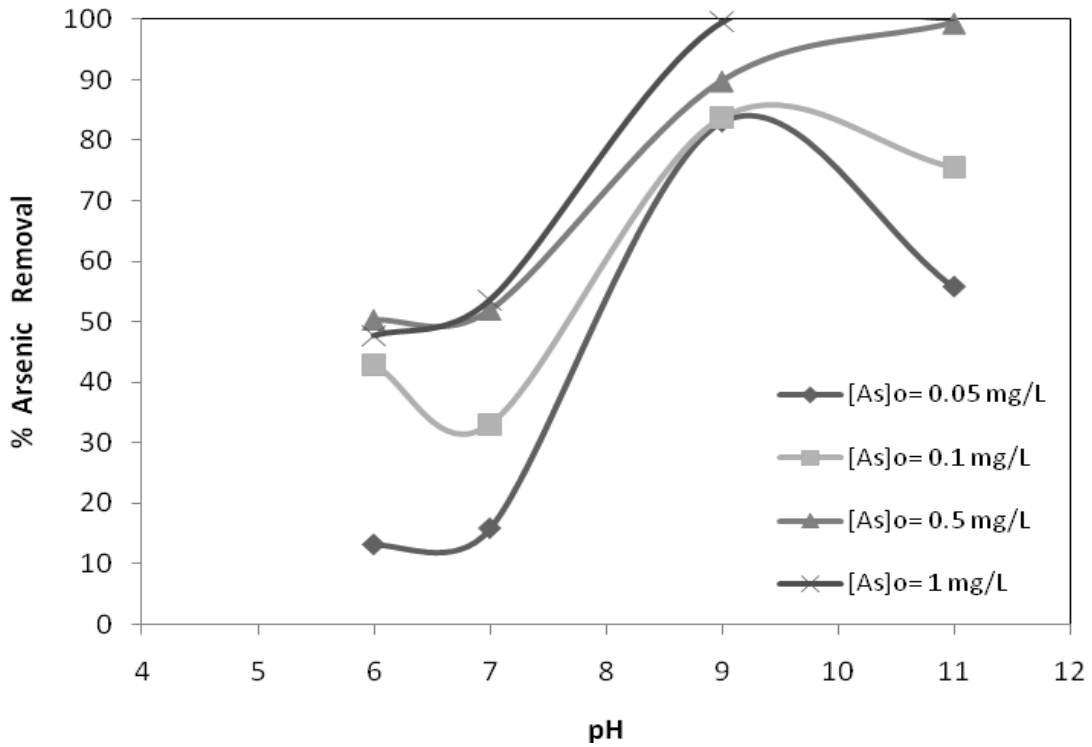
**Figure 1** Diagram Eh-pH system As-H<sub>2</sub>O (Mohan and Pittman, 2007).



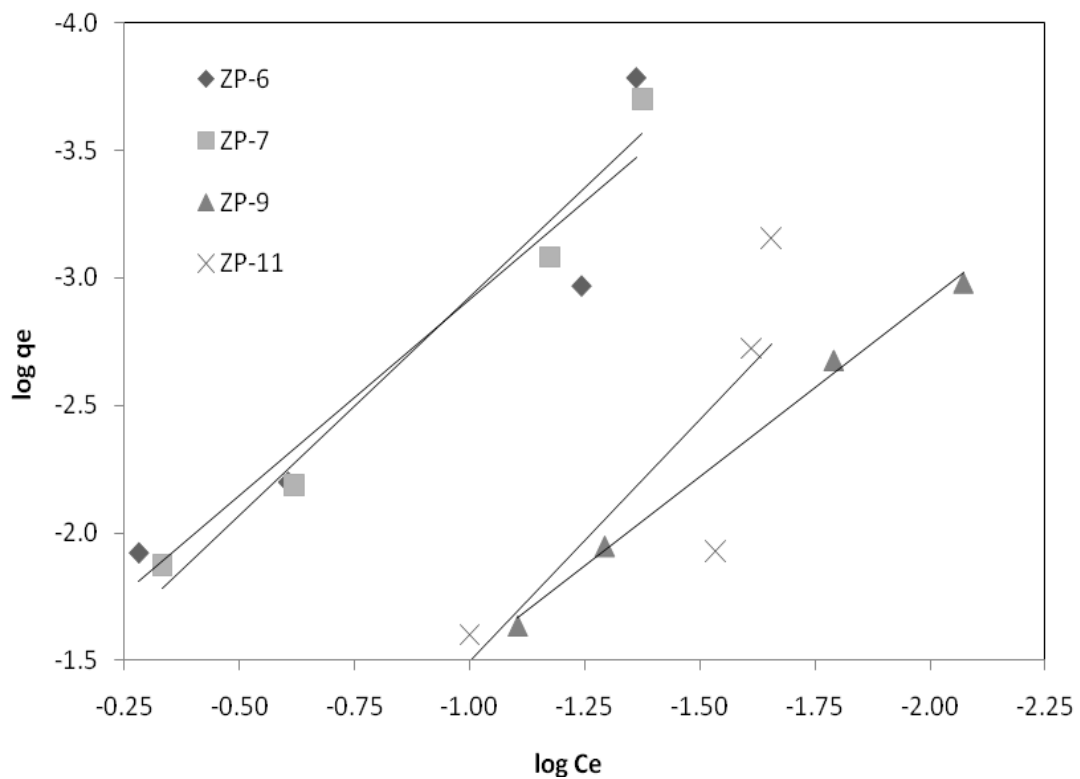
**Figure 2** Procedure for the pre-treatment of natural zeolite at different pH.



**Figure 3** Micrograph in a SEM of pre-treated zeolite a) pH = 6 (ZP-6), b) pH = 7 (ZP-7), c) pH = 9 (ZP-9) y d) pH = 11 (ZP-11).



**Figure 4** pH effects in the adsorption of arsenic adjusted at pH = 9 in pre-treated zeolite (ZP-6, ZP-7, ZP-9 y ZP-11).



**Figure 5** Freundlich adsorption isotherms, after a week of contact for the pre-treated zeolite, with a pH adjusted to 9 in adsorption,  $T = \pm 25$  °C.

**ANEXO D**

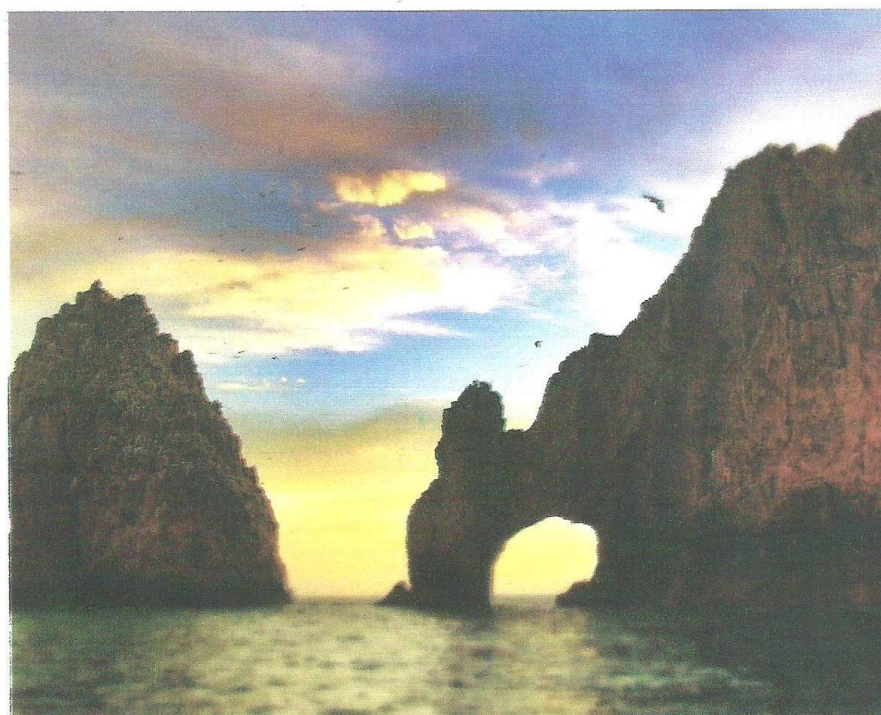
ARTICULO ACEPTADO PARA PRESENTACION EN EL:

**XXXII ENCUENTRO NACIONAL Y II CONGRESO  
INTERNACIONAL DE LA AMIDIQ**

**CAPACIDAD DE LA ZEOLITA NATURAL (CHABAZITA)  
PRE-TRATADA PARA LA REMOCIÓN DE ARSENICO  
EN POZOS DE ABASTECIMIENTO DE AGUA**

# “LA INGENIERÍA QUÍMICA Y LA SUSTENTABILIDAD”

**XXXIII** Encuentro Nacional y  
**II** Congreso Internacional de la AMIDIQ



San José del Cabo, BCS, México del 01 al 04 de Mayo del 2012

# CAPACIDAD DE LA ZEOLITA NATURAL (CHABAZITA) PRE-TRATADA PARA LA REMOCIÓN DE ARSÉNICO DE POZOS DE ABASTECIMIENTO DE AGUA

Flérida A. Mejía Zamudio <sup>a,b\*</sup>, Jesús L. Valenzuela García <sup>b</sup>, Agustín Gómez Álvarez <sup>b</sup>

<sup>a</sup> Instituto de Ingeniería MYDCI, Universidad Autónoma de Baja California, Blvd. Benito Juárez s/n, Mexicali, Baja California, 21900., México.

<sup>b</sup> Departamento de Ingeniería Química y Metalurgia, Universidad de Sonora, Blvd. Luis Encinas y Rosales s/n, Col. Centro, Hermosillo, Sonora, 83000., México; fleridam@iq.uson.mx

## Resumen

Las zeolitas naturales se utilizan ampliamente para minimizar el impacto de algunos contaminantes en el medio ambiente como la remoción de metales en diversas fuentes de abastecimiento de agua, así como en efluentes minero metalúrgicos y en el tratamiento de soluciones ácidas de mina. Las más comunes son clinoptilolita, chabazita, heroinita, ferrierita y mordenita. Se han obtenido un gran número de patentes sobre la preparación de diferentes tipos de zeolitas en conjunto con metales o compuestos metálicos como adsorbentes selectivos para cationes y aniones de soluciones acuosas. Por ejemplo, el hierro, zirconio, hidróxido de magnesio, exhiben selectividad para adsorber arsénico entre otras aplicaciones industriales de gran interés. Un ejemplo de lo que anterior se encuentra en el Estado de Sonora, donde se han detectado niveles altos de arsénico que rebasan los límites permisibles ( $0.025 \text{ mgL}^{-1}$ ) de acuerdo a NOM-127-SSA1-1994. El presente estudio tiene como objetivo, determinar la capacidad de la zeolita (chabazita) pre-tratada para disminuir las concentraciones de arsénico en pozos de abastecimiento de agua, logrando alcanzar más del 95% del porcentaje de adsorción, controlando parámetros como pH, tiempos de contacto, entre otros.

Palabras clave: Arsénico, Zeolita Natural, Adsorción.

## Introducción

En México se han reportado altas concentraciones de arsénico en varios lugares como es el caso del Valle de Guadiana, México [1], en la Comarca Lagunera [2]. También se reporta contaminación de arsénico en los estados de Coahuila, Durango y Aguascalientes [3]. Las investigaciones en México se han dirigido principalmente a lugares donde se detectan los mayores problemas de intoxicación y/o epidemias. Uno de los casos más relevantes es el de Zimapán, Hidalgo, en donde, se alertó de una epidemia de cólera, además, se realizó un estudio que determinó altos índices de arsénico en el agua [4].

El arsénico en el agua para beber es causa de muchos problemas de salud (cáncer de pulmón, cáncer de vejiga urinaria, debilidad muscular, heridas en el tejido nervioso, enfermedad del pie negro, etc.) aún en muy bajas concentraciones por su propiedad acumulativa [5].

Se han llevado a cabo diversos estudios con el fin de remover el arsénico de las principales fuentes de abastecimiento de agua, siguiendo diversas tecnologías, entre ellas se encuentra la adsorción con hidróxido de aluminio, la precipitación química con sulfato de aluminio y hierro, tratamientos biológicos, resinas de intercambio iónico, membranas/ósmosis inversa entre otros [6,7]. El objetivo principal del trabajo es, determinar la capacidad zeolita natural (chabazita) pre-tratada, para disminuir las concentraciones de arsénico en pozos de abastecimiento de agua en el estado de Sonora.

## Sección Experimental

Muestreo de Agua. La colecta de agua de los pozos de abastecimiento de los sistemas municipales de abastecimiento en Hermosillo, Sonora, México se encuentran dentro de la región hidrológica 9 Sonora Sur [8], ubicando cuatro pozos en el acueducto la Victoria (PV13 = 29° 170' N y 110° 52' W, PT = 29° 9.7' N y 110° 51' W, PB = 29° 9.3' N y 110° 51' W y PC = 29° 08' N y 110° 52' W (Figura 1). Los muestreos se realizaron durante los meses de septiembre 2009, Julio de 2010 y Octubre 2011. La colecta de las muestras se realizó por duplicado con la bomba en operación y dejando fluir el agua, con la finalidad de tener muestras representativas. En cada punto de muestreo se determinaron los parámetros de campo como temperatura, pH y conductividad eléctrica, utilizando un potenciómetro Digi-Sense modelo 5938-10. Los resultados obtenidos se pueden apreciar en la Tabla 1.

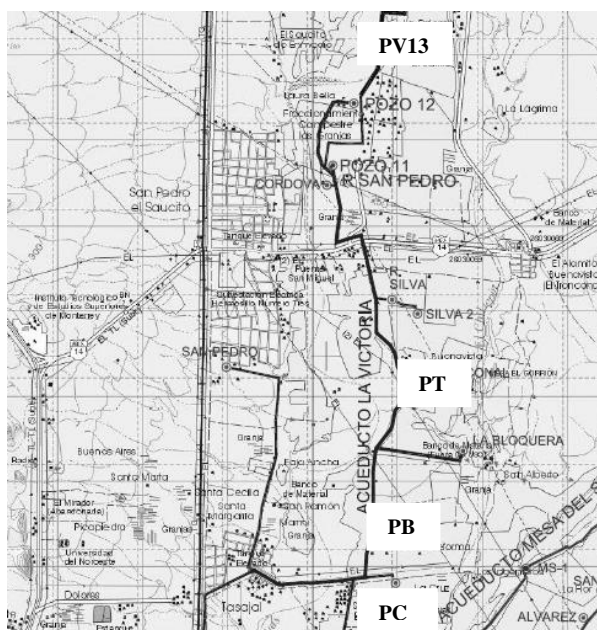


Figura 1. Estaciones de muestreo en los pozos de abastecimiento de agua.

Tabla 1. Parámetros de campo analizados en los pozos de abastecimiento de agua.

Estaciones de Muestreo	Temperatura (°C)	pH	Conductividad Eléctrica (µS/cm)
PV13	31.1	8.28	137
PT	38.2	8.71	163
PC	31.4	7.62	110
PB	38.0	8.71	159



Tabla 2. Concentraciones de arsénico y flúor en los pozos de abastecimiento de agua antes y después del tratamiento con Zeolita Pre-tratada.

Estaciones de Muestreo	Antes del Tratamiento As (mg/L)	Después de Tratamiento As (mg/L)	Antes del Tratamiento F (mg/L)	Después de Tratamiento F (mg/L)
PV13	0.11	0.013	3.50	0.09
PT	0.13	0.015	5.70	0.15
PB	0.12	0.001	6.20	0.18
PC	0.10	0.001	3.10	0.14

Limite Permissible As= 0.025 mg/L, F = 1.5 mg/L

En la Figura 3, se muestra el comportamiento de los pozos de muestreo con respecto al tiempo y los porcentajes de remoción para arsénico y flúor. Se observa que la zeolita pre-tratada fue muy favorable para ambos contaminantes, para el caso de flúor tuvo mayor selectividad y su remoción después de los 5 minutos alcanza arriba del 90% aproximadamente. El tiempo de contacto para el arsénico si presenta resultados favorables y muy significativos a los 30 minutos, obteniendo más del 95% de remoción. En algunos casos se comportó inestable, por ejemplo en PC a los 10 minutos, lo cual se puede atribuir a la competencia en la selectividad que hace la zeolita pre-tratada entre los dos contaminantes presentes.

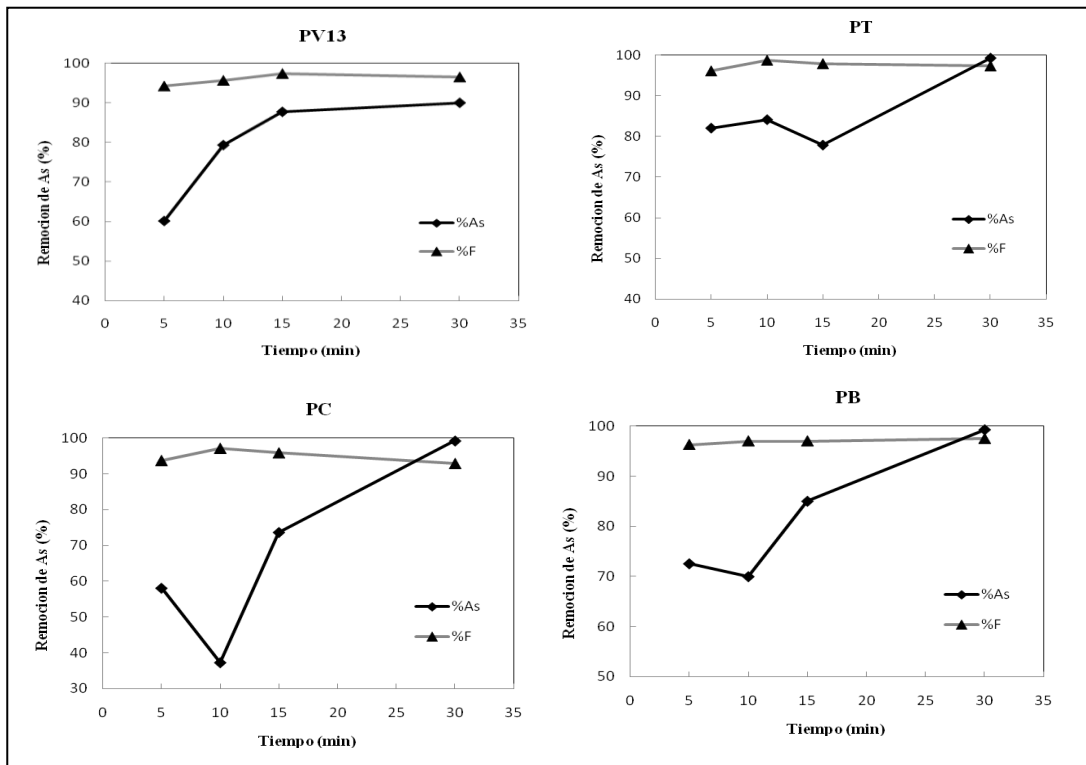


Figura 3. Remoción de Arsénico y Flúor con respecto al tiempo en las cuatro estaciones de muestreo.

## Conclusiones

1. Se observó que la incorporación de los óxidos de magnesio en la estructura morfológica de la zeolita es un factor muy significativo para la adsorción de arsénico.
2. Los porcentajes de remoción de arsénico, fueron superiores al 95% a un tiempo de contacto de 30 minutos; mientras que en el caso del flúor, la remoción fue arriba del 95%.
3. El presente trabajo contribuye al estudio la remoción de contaminantes en pozos de aguas de abastecimiento público del estado de Sonora, específicamente arsénico y flúor, obteniéndose resultados de remoción arriba del 95%.

## Agradecimientos

Este estudio se realizó con el apoyo del Departamento de Ingeniería Química y Metalurgia, la División de Ingeniería de la Universidad de Sonora, CONACYT, y al posgrado MyDCI de la Universidad Autónoma de Baja California.

## Referencias

1. Alarcón M., *Contenido de arsénico en el agua potable de Valle de Guadiana*, Ingeniería Hidráulica en México, 16:4, 63 (2001).
2. Rosas I., Belmont R., Armienta A. and Baez A., *Arsenic concentrations in water, soil, milk and forage in Comarca Lagunera, México*, Water Air Soil Poll, 1:2, 112 (1999).
3. Trejo R., and Bonilla P; *Cuantificación de As en el agua subterránea de la ciudad de Aguascalientes, México y elevación de riesgos entre la población*. Ingeniería Hidráulica en México, 4:18, 78 (2002).
4. Flores E., Armienta A., Micete S., and Valladares M., *Tratamiento de Agua para Consumo Humano con Alto Contenido de Arsénico: Estudio de un Caso en Zimapán Hidalgo-México*, Información Tecnológica, 20:4, 85 (2009).
5. D'Ambrosio C., *Evaluación y selección de tecnologías disponibles para remoción de arsénico*. Memorias. IV Congreso Hidrogeológico Argentino. Río Cuarto, Argentina. 25 al 28 de octubre, pp. 1-11 (2005).
6. García, V., Gómez, C., *Gel de hidróxido de aluminio: análisis comparativo de métodos de separación sólido-líquido que se utilizan en su producción*, Rev. Cubana Farm., 34,87 (2000).
7. Kartinen, E., Martín, C., *An overview of arsenic removal proceses*, Desalination, 103,79 (1995).
8. Gobierno del Estado de Sonora. *Estudio Hidrológico del estado de Sonora*. Instituto Nacional de Estadística e Informática (INEGI) (1992).
9. Mejía F., Valenzuela J., Aguayo S., Meza D., *Adsorción de arsénico en zeolita natural pretratada con óxidos de magnesio*, Rev. Int. Contam. Ambient. 25: 4, 217 (2009).
10. Finkelman R., Belkin H., Zheng B., *Health impacts of domestic coal use in China*. Proc. Natl. Acad. Sci. USA. 96: 3427,3431(1999).

## **ANEXO E**

ARTICULO ACEPTADO PARA EL:

**XXII CONGRESO INTERNACIONAL EN METALURGIA EXTRACTIVA  
“Avances en Metalurgia, Materiales y Medio Ambiente”**

**CAPACIDAD DE LA ZEOLITA NATURAL (CHABAZITA)  
PRETRATADA PARA LA REMOCIÓN DE ARSÉNICO  
EN UN SISTEMA POR LOTES Y CONTINUO.**

# CAPACIDAD DE LA ZEOLITA NATURAL (CHABAZITA) PRETRATADA PARA LA REMOCIÓN DE ARSÉNICO EN UN SISTEMA POR LOTES Y CONTINUO.

MEJÍA ZAMUDIO F. A.<sup>(1,2)</sup>, VALENZUELA GARCÍA J. L. Y  
<sup>(1)</sup> GÓMEZ ÁLVAREZ A. <sup>(1)</sup>

<sup>(1)</sup>Departamento de Ingeniería Química y Metalurgia,  
Universidad de Sonora. Hermosillo, Sonora, México.

<sup>(2)</sup>Estudiante del Instituto de Ingeniería MYDCI, Universidad Autónoma  
de Baja California, Mexicali, Baja California, México.

[fleridam@iq.uson.mx](mailto:fleridam@iq.uson.mx)

## RESUMEN

En México se han reportado altas concentraciones de arsénico en varios estados: Coahuila, Sonora, Durango, Hidalgo y Aguascalientes. El arsénico en el agua para beber es causa de muchos problemas de salud (cáncer de pulmón, cáncer de vejiga urinaria, debilidad muscular, heridas en el tejido nervioso, enfermedad del pie negro, etc.) aún en muy bajas concentraciones, por su propiedad acumulativa. Un ejemplo de lo anterior se encuentra en el Estado de Sonora, donde están localizadas poblaciones que presentan valores de arsénico que rebasan los límites permisibles que son de  $0.025 \text{ mgL}^{-1}$  (NOM-127-SSA1-1994). Los valores en la parte norte de Hermosillo son de aproximadamente  $0.117$ ,  $0.305$ , y  $0.137 \text{ mgL}^{-1}$ , Caborca con un valor de  $0.126 \text{ mgL}^{-1}$  y Magdalena con  $0.117 \text{ mgL}^{-1}$  de arsénico. Es de suma importancia atender las necesidades del estado de Sonora, para reducir los contaminantes como el arsénico presente en el agua de consumo humano. El objetivo principal del trabajo es determinar la capacidad de la zeolita natural (chabazita) pre-tratada, para disminuir las concentraciones de arsénico en pozos de abastecimiento de agua localizados en Hermosillo, llevando a cabo una tecnología la cual utiliza un sistema por lotes y en continuo mediante zeolita natural Chabazita pre-tratada.

**Palabras clave:** Adsorción, Arsénico, Zeolita Natural.

## ABSTRACT

In Mexico, high concentrations of arsenic have been reported in various states: Coahuila, Sonora, Durango, Hidalgo, and Aguascalientes. Arsenic in drinking water is the cause of many health problems (lung cancer, cancer of urinary tract cancer, muscle weakness, damage to nervous tissue, black foot disease, etc.) even in very low concentrations because of its cumulative property. An example of this is in the state of Sonora, where many areas present values of arsenic which exceed the allowable limit of  $0.025 \text{ mgL}^{-1}$  (NOM-127-SSA1-1994). Values in the northern part of Hermosillo are approximately  $0.117$ ,  $0.305$ , and  $0.137 \text{ mgL}^{-1}$ , with  $0.126 \text{ mgL}^{-1}$  in Caborca and  $0.117 \text{ mgL}^{-1}$  in Magdalena. It is important for the state of Sonora to reduce contaminants, such as arsenic, in the drinking water. The main objective of the work is to determine the capacity of natural zeolites (pretreated chabazite) to decrease the arsenic concentrations in the supply wells located in Hermosillo, employing a technology, in batch and continuous systems, based on a natural zeolite: pretreated Chabazite.

**Keywords:** Adsorption, Arsenic, Natural zeolite.

## INTRODUCCIÓN

La contaminación de arsénico (As) en el agua, ha llegado a ser uno de los problemas más fuertes que enfrenta el desarrollo sustentable en varios países del mundo; está afectando los mantos acuíferos directamente, siendo Bangladesh el país más afectado con aproximadamente 50 millones de personas (Ayoob y col., 2006; Camacho y col., 2011). En México se han encontrado niveles altos de arsénico principalmente en acuíferos granulares de zonas áridas y semiáridas, en el noroeste (Ortega 2009, Espino y col., 2009), y en el agua subterránea de varias regiones como Zimapán, Hidalgo (Armienta y col., 2001), Mexxicacán, Teocaltiche y San Juan de los Lagos, en el estado de Jalisco (Hurtado y Gardea 2006), la Comarca Lagunera (Boochs y col., 2007), zonas mineras de San Antonio-El Triunfo en Baja California y Santa María de la Paz en San Luis Potosí, así como en áreas geotermales de Michoacán y Puebla (Armienta y Segovia 2008).

El arsénico en el agua para beber es causa de muchos problemas de salud (cáncer de pulmón, cáncer de vejiga urinaria, debilidad muscular, heridas en el tejido nervioso, enfermedad del pie negro, etc.) aún en muy bajas concentraciones por su propiedad acumulativa (D'Ambrosio, 2005; Abhijit y col., 2012). La contaminación de arsénico en el agua posiblemente tiene un origen geológico, y quizás resulte de la disolución del óxido de hierro y oxidación de arsenopirita. También se puede originar a través de minas abandonadas (desperdicio de agua de exploración, cobre, zinc, etc.), descargas de desperdicios industriales, fertilizantes, pesticidas/insecticidas, fusión de metales y la quema de combustibles fósiles (Silva y col., 2005; Nguyen y col., 2006). Un ejemplo de lo anterior se encuentra en el Estado de Sonora, donde la contaminación por arsénico en el agua rebasa los límites permisibles que son de  $0.025 \text{ mgL}^{-1}$  (NOM-127-SSA1-1994). Los valores de arsénico en la parte norte de Hermosillo son de aproximadamente  $0.117$ ,  $0.305$ , y  $0.137 \text{ mgL}^{-1}$ , en Caborca con valor de  $0.126 \text{ mgL}^{-1}$  y en Magdalena de  $0.117 \text{ mgL}^{-1}$  (Wyatt y col., 1998).

Las formas físicas y químicas de los metales en las aguas naturales son determinadas por las variables del medio ambiente, como pueden ser: concentración del ion hidrógeno (pH), potencial redox (Eh), fuerza iónica, salinidad, presencia de materia orgánica particulada, actividad biológica y las actividades propias del metal. Los cambios en estas variables resultan en la transformación química y contribuye a la disponibilidad, acumulación y toxicidad de los metales a los organismos acuáticos (Gómez Alvarez 2008).

El arsénico puede ocurrir en aguas naturales, tanto en forma orgánica e inorgánica, pero el tratamiento a escala de laboratorio para la remoción de arsénico inorgánico del agua, arsenito, As (III), y arseniato, As (V), son los principales especies de arsénico en aguas naturales (Dion y col., 2011). Arsenito es la forma químicamente dominante en entornos reductores y aparece como  $\text{H}_3\text{AsO}_3$ , y sus correspondientes productos de disociación son  $\text{H}_4\text{AsO}_3^+$ ,  $\text{H}_2\text{AsO}_3^-$ ,  $\text{HAsO}_3^{2-}$  y  $\text{AsO}_3^{3-}$ ; en cambio el arseniato es la forma dominante en condiciones oxidantes y se presenta como  $\text{H}_3\text{AsO}_4$ , y sus correspondientes productos de disociación son  $\text{H}_2\text{AsO}_4^-$ ,  $\text{HAsO}_4^{2-}$  y  $\text{AsO}_4^{3-}$  (Mlilo y col., 2010).

En investigaciones realizadas se han aplicado técnicas existentes para la remoción de arsénico incluyendo la oxidación/precipitación, coagulación/coprecipitación, nanofiltración, ósmosis inversa, electrodiálisis, adsorción, intercambio iónico, flotación, extracción con disolvente y la biorremediación (Koby y col., 2011). En el caso de la adsorción se ha considerado como uno de los métodos más eficaz para la remoción de arsénico.

El uso de resinas poliméricas, carbón activado, alúmina activada, hierro arena revestida, óxido férrico hidratado, y minerales naturales como son las zeolitas (analcima, chabazita, clinoptilolita, heroinita, ferrierita, mordenita) han generado mucho interés como adsorbentes o metales modificados que han demostrado rendimiento adecuado (Addo y Mitra, 2011). Se han descrito diferentes formas de preparación para zeolitas con óxidos, como el someter a la zeolita a etapas de pre-tratamiento con disoluciones de sales o hidróxidos (hierro, zirconio o magnesio), las cuales exhiben selectividad para adsorber arsénico (Moore y col., 2002).

Payne y col. (2005), reportaron un estudio donde la zeolita natural clinoptilolita y chabazita son tratadas con hierro, lo cual muestra resultados muy significativos en la adsorción sobre todo para el caso de la chabazita. Esto confirma que las zeolitas tienen la capacidad para adsorber diferentes contaminantes, sometiendo a las zeolitas a pre-tratamientos para elevar sus propiedades. Dependerá de características como el origen de yacimiento de la zeolita, el compuesto con el que se pondrá en contacto para pre-tratarla, y las condiciones en el proceso de adsorción. El objetivo de este trabajo, es remover el arsénico del agua de los pozos de una región de Sonora que contienen concentraciones de arsénico por arriba de los límites permisibles de la Norma Oficial Mexicana (NOM-127-SSA1-1994). Aplicando el proceso de adsorción con zeolita natural chabazita pre-tratada, descrito por Mejía y col. (2009), en un sistema por lotes y un sistema en continuo mediante una columna empacada con zeolita pre-tratada.

## METODOLOGÍA

Se utilizó zeolita natural chabazita, proveniente del depósito La Palma, ubicado en el Municipio de Divisaderos, Sonora, México. Se llevó a cabo un muestreo aleatorio en sitio, seleccionando a la zeolita con menos impurezas. Se redujo el tamaño hasta 0.24 mm, siguiendo el procedimiento de la zeolita pre-tratada controlando a pH= 9, estudio previamente realizado por Mejía y col. (2009).

**Pruebas de Isotermas de Adsorción.** A 1 g de zeolita natural pre-tratada a pH= 9, se agregó 25 mL de solución de arseniato de sodio ( $\text{Na}_2\text{HAsO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ , 98%), a concentraciones iniciales de 0.05, 0.1, 0.5 y 1 mg/L. Se utilizaron soluciones de 1 M  $\text{HNO}_3$  y 1 M  $\text{NaOH}$  para ajustar el pH y el tiempo de contacto fue de 1 semana a una temperatura de 25°C. Finalmente se filtraron las muestras con un filtro de fibra de vidrio de 3.1  $\mu\text{m}$ .

Se empleó el modelo de Freundlich para describir la isoterma adsorción:

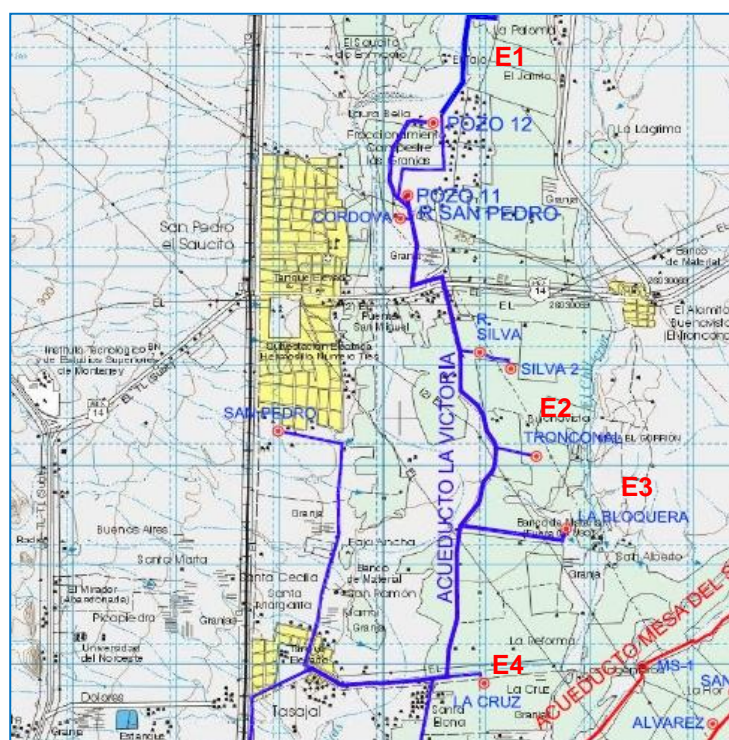
$$q_e = KC_e^{\frac{1}{n}} \quad [1]$$

Donde  $K$  es la constante de Freundlich, relacionada con la capacidad de adsorción y  $1/n$  es la intensidad de adsorción.  $C_o$  y  $C_e$  son la concentración inicial y en equilibrio respectivamente ( $\text{mgL}^{-1}$ ). La forma linealizada del modelo de Freundlich corresponde a la ecuación [2], expresada en forma logarítmica:

$$\log q_e = \log K + \frac{1}{n} \log C_e \quad [2]$$

**Muestreo de Agua.** Este estudio se llevó a cabo en los pozos de los sistemas municipales de abastecimiento en el estado de Sonora, conforme a la NMX-AA-051-SCFI 2001. La colecta de agua se encuentra dentro de la región hidrológica 9 Sonora Sur (INEGI 1992), ubicando cuatro estaciones en el acueducto la Victoria (E1= Victoria 13: 29° 170' N y 110° 52' W, E2 = Tronconal: 29° 9.7' N y 110° 51' W, E3= Bloquera: 29° 9.3' N y 110° 51' W y E4= Cruz: 29° 08' N y 110° 52' W), como se muestra en la Figura 1.

Los estudios se realizaron durante los meses de Julio de 2010 y Octubre 2011. La colecta de las muestras se realizó por duplicado con la bomba en operación y dejando fluir el agua, con la finalidad de tener muestras representativas de agua del pozo. En cada punto de muestreo se determinaron los parámetros de campo: temperatura, pH y conductividad eléctrica, utilizando un potenciómetro Digi-Sense modelo 5938-10 (Tabla I).



**Figura 1.** Localización de pozos de abastecimiento de agua en la parte norte de la ciudad de Hermosillo, Sonora, México.

**Tabla I.** Parámetros de campo analizados durante la colecta de muestras de agua.

Estaciones de Muestreo	Temperatura (°C)	pH	Conductividad Eléctrica (µS/cm)
E1	31.1	8.28	657
E2	38.2	8.71	740
E3	38.0	8.71	901
E4	31.4	7.62	722

**Sistema por Lotes.** Para los estudios de adsorción de arsénico por lotes se utilizaron 10 y 40 g de zeolita natural chabazita pre-tratada con óxidos de magnesio (pre-tratamiento realizado por Mejía y col., 2009), en 50 y 100 ml de agua de pozo correspondiente a las 4 estaciones de muestreo (E1, E2, E3 y E4), localizadas en el acueducto la Victoria con un pH= 8 en promedio. Se aplicó una agitación magnética con un tiempo de contacto de 5, 10, 15 y 30 min respectivamente. Las muestras se filtraron con papel filtro Whatman N° 41.

**Sistema Continuo.** Se realizó en una columna circular de acrílico de 2 pulgadas de diámetro interno y una longitud de 1.5 m (Figura 2), empacada con zeolita natural chabazita pre-tratada (tamaño: -35+45 mallas). El contenido de 40 g de zeolita pre-tratada se distribuyó en las 4 secciones de la columna, donde se encuentran las válvulas tipo bola, haciendo pasar el flujo de alimentación de  $22 \text{ ml}\cdot\text{min}^{-1}$  con una bomba peristáltica Cole-Parmer a una velocidad de 80 RPM.

Se tomaron muestras a diferentes horas de operación de la columna a una profundidad de 24, 105 y 160 cm del lecho, para observar la evolución de la concentración de arsénico en el agua tratada con respecto al tiempo. La operación del sistema se detuvo cuando la concentración de arsénico en la columna alcanzó la saturación del medio (concentración de entrada igual a concentración de salida). Las muestras colectadas fueron analizadas para determinación arsénico total, a través de la técnica de espectrofotometría de absorción atómica por generación de hidruros, utilizando un equipo Perkin Elmer, modelo AAnalyst 400, de acuerdo al procedimiento señalado en la NOM-117-SSA1-1994.

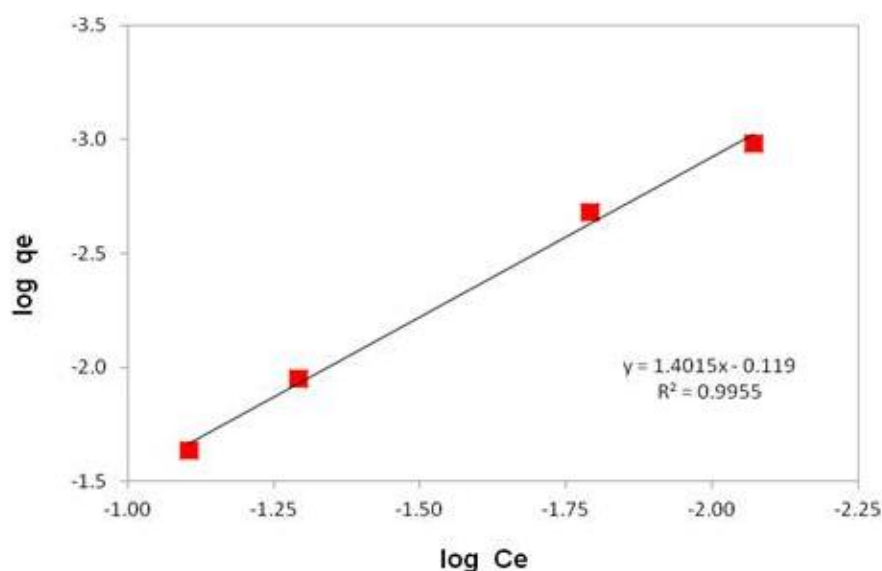


**Figura 2.** Columna de lecho fijo, empacada con zeolita pre-tratada.

**Regeneración del medio adsorbente.** Para mantener un funcionamiento efectivo del medio adsorbente es necesario determinar el proceso de regeneración adecuado. El proceso de adsorción puede revertirse incrementando la concentración de iones  $\text{OH}^-$  en el sistema. Así, se eligió una solución de 0.1 N hidróxido de sodio (NaOH) como regenerante, con una relación de 10 g de zeolita pre-tratada en 25 ml NaOH a los 15 y 30 min de tiempo de contacto donde el ion sodio  $\text{Na}^+$  no se adsorbe sobre los óxidos de magnesio.

## RESULTADOS

En la Figura 3, se observa la isoterma de adsorción de los datos experimentales de la zeolita pre-tratada a  $\text{pH} = 9$ , los cuales presentaron mayor ajuste al modelo de Freundlich. Graficando  $\log q_e$  contra  $\log C_e$  se obtiene una línea recta cuando esta se ajusta a una Isoterma de Freundlich y los valores de correlación están dados por la constante de Freundlich ( $K = 2.43 \text{ mg/g}$ , relacionada con la capacidad de adsorción del adsorbente),  $1/n = 1.04$  y  $R^2 = 0.995$ .



**Figura 3.** Isoterma de adsorción de Freundlich, a una semana de tiempo de contacto para zeolita pre-tratada a  $\text{pH} = 9$  y a  $T = \pm 25 \text{ }^\circ\text{C}$ .

En la Tabla II, se muestran los parámetros obtenidos en el laboratorio para determinar las concentraciones de arsénico iniciales en las cuatro estaciones de muestreo, de los cuales el arsénico rebasa los límites permisibles que son de  $0.025 \text{ mgL}^{-1}$  (NOM-127-SSA1-1994).

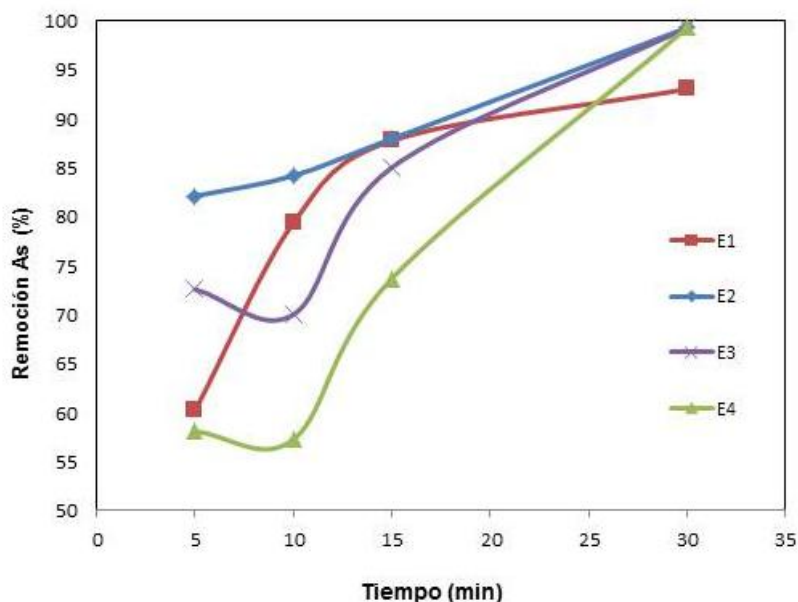
**Tabla II.** Parámetros obtenidos en el agua de los pozos de las Estaciones de Muestreo E1(Victoria 13), E2 (Tronconal) E3 (Bloquera) y E4 (Cruz) (\*).

Parámetros	E1	E2	E3	E4
Temperatura (°C)	31	40	39	31.8
pH	8.28	8.7	8.71	7.7
S. D. T.	330	372	452	359
Cloruros	50	54	60	60
Ca	4.12	2.45	4.1	14.3
Mg	0.22	0.06	0.09	0.06
Fe	0.02	0.04	0.03	0.04
As	0.109	0.130	0.093	0.082
Mn	ND	ND	ND	ND
Cu	0.010	0.010	0.014	0.013
Cr	ND	0.019	0.016	ND
Zn	ND	ND	0.03	0.03

(\*) = La concentración se expresa en mg/L, a menos que se especifique otra unidad.

ND = No Detectable.

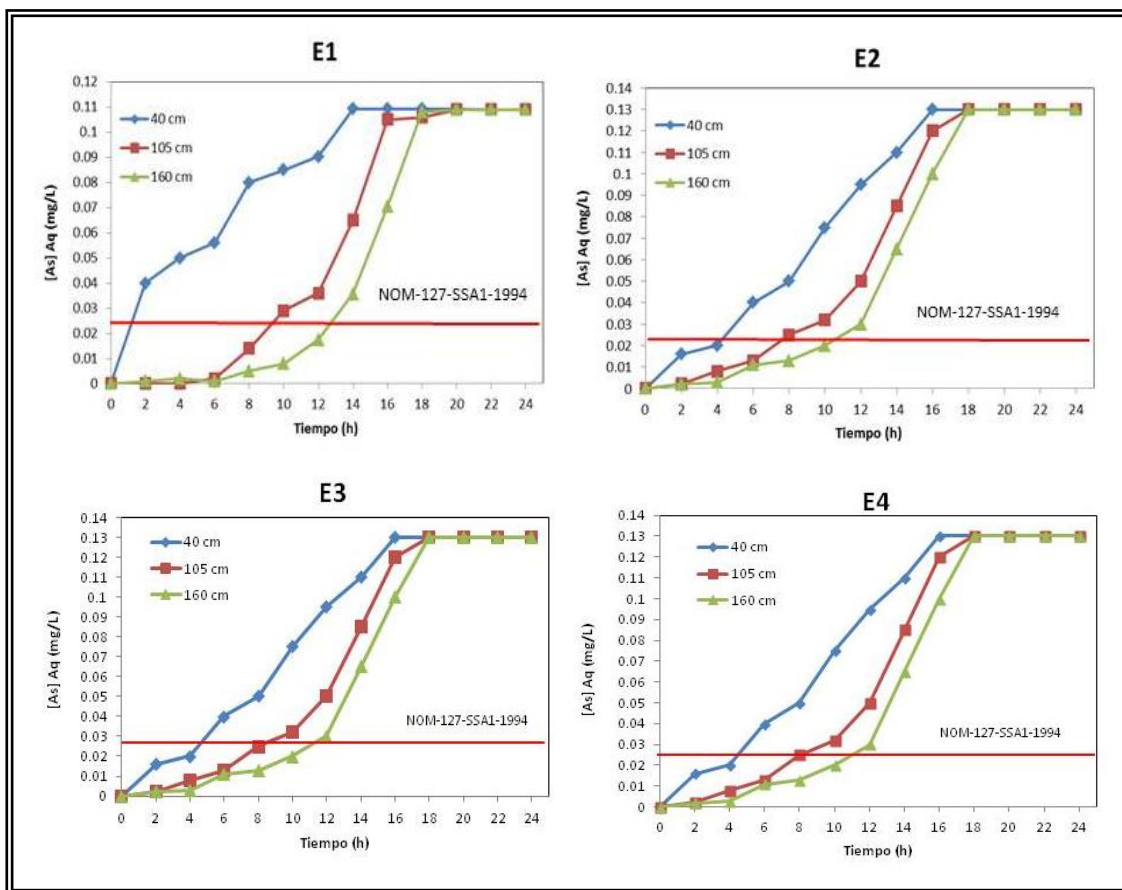
En la Figura 4, se muestra el comportamiento de los pozos de muestreo con respecto al tiempo, y los porcentajes de remoción para arsénico en un sistema por lotes. Se obtuvieron resultados muy favorables de adsorción con la zeolita pre-tratada a tiempos muy cortos ya que la cinética de adsorción es muy rápida. La máxima adsorción se alcanzó a los 30 minutos, obteniendo más del 95% de remoción de arsénico.



**Figura 4.** Remoción de Arsénico con respecto al tiempo en las cuatro estaciones de muestreo.

**Regeneración de la zeolita pre-tratada.** La zeolita pre-tratada tiene la capacidad de regenerarse y recuperar sus propiedades de adsorción, se puede decir que se presenta un proceso reversible. A los 15 min de tiempo de contacto con la solución de NaOH se tienen resultados muy significativos de regeneración más del 85%.

La zeolita pre-tratada se utilizó, en un lecho para realizar pruebas de remoción de arsénico en continuo. En la Figura 5 se muestra la concentración de arsénico, monitoreada a 40 cm, 105 cm y 160 cm de profundidad del lecho contra el tiempo de operación de cada estación de muestreo (E1, E2, E3 y E4). Las curvas graficadas en estas figuras se denominan curvas de saturación. Con base en estas curvas es posible estimar el tiempo de fuga o de ruptura, es decir cuando la concentración del contaminante en el efluente alcanza el límite de 0.025 mg/L y el agua producida a partir de ese momento deja de cumplir la calidad requerida por la Norma NOM-127-SSA1-1994. A las 12 horas alcanzaron el tiempo de ruptura con un volumen tratado de 16 litros equivalentes a 6 volúmenes de lecho. En el caso de la saturación entre las 14 a 18 horas.



**Figura 5.** Concentración de arsénico en un sistema en continuo con respecto al tiempo en las cuatro estaciones de muestreo.

## CONCLUSIONES

- 1) La zeolita natural chabazita pre-tratada es un excelente adsorbente para arsénico.
- 2) Los datos experimentales a pH= 9 en el pre-tratamiento de la zeolita natural se ajustan a las isotermas de adsorción de Freundlich, con una capacidad de adsorción de  $K= 2.43 \text{ mg/g}$ .
- 3) La zeolita pre-tratada a los 30 min, alcanzó porcentajes de remoción de arsénico arriba del 95% en un sistema por lotes. Esto equivale a valores menores de  $0.025 \text{ mgL}^{-1}$ , el límite permisible de la Norma Oficial Mexicana.
- 4) Los experimentos en continuo llevados a cabo con un lecho de zeolita pre-tratada, mostró que es posible remover el arsénico del agua de las principales fuentes de abastecimiento del estado de Sonora. Alcanzando a las 12 horas el punto de ruptura con un volumen tratado de 16 litros equivalentes a 6 volúmenes de lecho.
- 5) La zeolita pre-tratada tiene la capacidad de regenerarse y recuperar sus propiedades de adsorción con más del 85%.

## AGRADECIMIENTOS

Este estudio se realizó con el apoyo del Departamento de Ingeniería Química y Metalurgia, la División de Ingeniería de la Universidad de Sonora, CONACYT, y al posgrado MyDCI de la Universidad Autónoma de Baja California.

## REFERENCIAS

- Abhijit M., Barun K.T., Jayanta K.B., Sirshendu D. Comparison of treated laterite as arsenic adsorbent from different locations and performance of best filter under field conditions. *J. Hazard. Mater.* 1-11, 2012.
- Addo Ntim S., Mitra S. Removal of trace arsenic to meet drinking water standards using iron oxide coated multiwall carbon nanotubes. *J. Chem. Eng.* 56 (5) 2077–2083, 2011.
- Armienta M., Segovia N. Arsenic and fluoride in the groundwater of Mexico. *Environmental Geochemistry and Health*, 30, 4, 345-353, 2008.
- Ayoob, S., Gupta, A.K., Bhakat, P.B. Performance evaluation of modified calcined bauxite in the sorptive removal of arsenic (III) from aqueous environment, *Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects.* 7:1-8, 2006.
- Camacho L.M., Gutierrez M., Alarcon-Herrera M.T., Villalb M.L., Deng S. Occurrence and treatment of arsenic in groundwater and soil in northern Mexico and southwestern USA. *Chemosphere*, 83, 211–225, 2011.
- D'Ambrosio C., Evaluación y selección de tecnologías disponibles para remoción de arsénico. *Memorias. IV Congreso Hidrogeológico Argentino. Río Cuarto, Argentina.* 25 al 28 de octubre, pp. 1-11, 2005.

- Dion E.G., Mamata M., Touma B. I., Shashi A., Pritam S. Iron and aluminium based adsorption strategies for removing arsenic from water. *Journal of Environmental Management* 92, 3011-3022, 2011.
- Gómez Á.A. Estudio de Caracterización y Biodisponibilidad de Metales Pesados (Agua y Sedimento) del Río San Pedro, Localizado en una Región Semi-Árida del Noroeste de México. Tesis de Doctorado, Universidad Autónoma de Baja California, Mexicali, B.C., México, p. 6-10, 2008.
- INEGI. Gobierno del Estado de Sonora. Estudio Hidrológico del estado de Sonora. Instituto Nacional de Estadística e Informática, 1992.
- Koby M.F., Gebologlu U.E., Demirbas M.S., Oncel. Treatment of potable water containing low concentration of arsenic with electrocoagulation: Different connection modes and Fe-Al electrodes, *Separ. Purif. Technol.* 77, 283–293, 2011.
- Mejia Z.F., Valenzuela G.L., Aguayo S.S., Meza F.D. Adsorción de arsénico en zeolita natural pretratada con óxidos de magnesio. *Rev. Int. Contam. Ambient.*,25, (4) 217-227, 2009.
- Mlilo T.B., Brunson L.R., Sabatini D.A. Arsenic and Fluoride Removal Using Simple. *Materials Journal of Environmental Engineering*, 136, 4, 2010.
- Moore R.C., Holt K., Zhao H., Salas F., Hasan A., Lucero D., Sorption of arsenic from drinking water to Mg(OH)<sub>2</sub>, Sorrel's cements, and zirconium doped materials, Sand Report, Sandia National Laboratories., New Mexico. pp. 7-11, 2002.
- Nguyen, T.V., Vigneswaran, S.H., Ngo, H., Pokhrel, D., Viraraghavan, T. Specific Treatment Technologies for Removing Arsenic from Water. *Eng. Life Sci.* 6, 86-90, 2006.
- NMX-AA-051-SCFI, Análisis de agua-determinación de metales por Absorción atómica en aguas naturales, potables, Residuales y residuales tratadas, 2001.
- NOM-127-SSA1, Norma Oficial Mexicana sobre salud ambiental. Agua para uso y consumo humano, Límites permisibles de calidad y tratamientos a que debe someterse el agua para su potabilización., Secretaría de Salud. Diario Oficial de la Federación 1994.
- NOM-117-SSA1-1994, Norma Oficial Mexicana. Secretaría de Salud, Diario Oficial de la Federación 1994.
- Payne K.B., Abdel-Fattah T.M., Adsorption of arsenate and arsenite by iron treated activated carbon and zeolite: Effects of pH, temperature, and ionic strength. *J. Environ. Sci. Heal.* 40, 723-749, 2005.
- Silva M.S., Flores V.S., Blass A.G. Reparación de un Gel a Partir de desechos de Aluminio y su uso en la eliminación de Arsénico en agua para consumo humano. *Rev. Int. Contam. Ambient.*, 21, 171-181, 2005.
- Wyatt J.C., Fimbres C., Romo L., Mendez R.O., Grijalva M. Incidence of Heavy Metal Contamination in Water Supplies in Northern Mexico. *Environmental Research. Section A*, 76,114-119, 1998.