



UNIVERSIDAD DE CHILE

FACULTAD DE CIENCIAS FÍSICAS Y MATEMÁTICAS

DEPARTAMENTO DE INGENIERÍA QUÍMICA, BIOTECNOLOGÍA Y MATERIALES

ESTUDIOS DE REMOCIÓN DE ARSENATO EN SISTEMAS ACUOSOS MEDIANTE EL USO DE MATERIALES
NANOESTRUCTURADOS

TESIS PARA OPTAR AL GRADO DE MAGÍSTER EN CIENCIAS DE LA INGENIERÍA, MENCIÓN QUÍMICA

MEMORIA PARA OPTAR AL TÍTULO DE INGENIERO CIVIL QUÍMICO

MAXIMILIANO RUBÉN FERRER FERRER

PROFESOR GUÍA:

FRANCISCO GRACIA CAROCA

PROFESOR CO-GUÍA:

NICOLÁS ARANCIBIA MIRANDA

MIEMBROS DE LA COMISIÓN:

RODRIGO ESPINOZA GONZÁLEZ

HUMBERTO PALZA CORDERO

CÉSAR SÁEZ NAVARRETE

Este trabajo ha sido financiado por Proyecto FONDEF N°17110302 y CEDENNA FB0807

SANTIAGO DE CHILE

2018

RESUMEN

El arsénico (As) es un elemento traza abundante en ciertos lugares del mundo, en particular en las zonas cercanas a la Cordillera de los Andes como lo es el norte de Chile, donde la disolución del As se ve favorecida debido a las condiciones ambientales en este entorno volcánico. El arsénico presente en aguas subterráneas se mezcla con la alimentación de acuíferos a través del hielo derretido proveniente de los Andes, la cual es utilizada directamente como suministro de agua. Se estima que 1.8 de millones de personas en Chile están actualmente viviendo en áreas endémicas de arsénico, muchas de las cuales viven en zonas rurales, sin plantas de tratamiento de agua, por lo que el agua contaminada es ingerida regularmente.

El objetivo principal de este trabajo consistió en estudiar el comportamiento del compuesto Zeolita/nZVI (nanopartículas de hierro cero valente, por sus siglas en inglés) encapsulado por esferas de Alginato en sistemas batch y de columna continua en la remoción de arsenato en solución acuosa, para su aplicación como material para el diseño de un filtro de bajo costo.

Se logró sintetizar de forma exitosa este material, el cual mostró una mayor velocidad y capacidad de sorción de arsenato ($80,00 \text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$) que el material Z50 prístino ($67,64 \text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$), posiblemente por el efecto de la matriz de Alginato en la estabilización del material Z50 y a la interacción entre el Alginato y arsenato. Por su parte, se comprobó que el Alginato cumple un rol importante en la cinética de sorción del As(V), aumentando el tiempo necesario para llegar al equilibrio debido a que el analito debe atravesar una nueva barrera difusiva proveniente de la estructura porosa del Alginato.

Se estableció que la modificación en la síntesis del material de variables como catión gelificante, tiempo de gelificación, diámetro de las esferas y carga de Z50 en las esferas, son críticas en el proceso de sorción de arsenato. En particular, se concluyó que los valores óptimos para dichas variables fueron el uso de ZnCl_2 como solución gelificante, un tiempo de residencia en la solución gelificante de 3 horas, una relación másica de Z50/Na-Alginato de 2:1 y un diámetro promedio de las esferas de $2,0 \pm 0,3$ milímetros.

Finalmente, se verificó que el material Zn-Alg/Z50, cuyas variables de síntesis corresponden a las variables óptimas obtenidas, es capaz de remover arsenato tanto en sistemas batch como de columna continuos. En particular, se concluyó que la respuesta del material en un sistema de columna continuo indica la existencia de múltiples zonas de equilibrio, posiblemente debido a cambios en las etapas que limitan los procesos de transferencia de masa y difusión en el material. Estos resultados podrían tener un alto interés en la aplicación del material Zn-Alg/Z50 en sistemas ambientales de remoción continua de arsenato, como lo son las Barreras Reactivas Permeables, columnas industriales de tratamiento de agua y filtros de uso doméstico, no solo por sus mayores capacidades y velocidad de sorción, sino que también por la reducción de costos asociada a la síntesis del material.

DEDICATORIA

*Dedicado a Marcelo Pablo y Estaban Efraín.
Por tantas alegrías, por nunca rendirse ante la adversidad.*

AGRADECIMIENTOS

A mi madre, por ser quien es. Sin tu esfuerzo, apoyo y amor nada de esto sería posible. Gracias por todo.

A mis abuelos (QEPD), que siempre viven en mis recuerdos.

A mis amigos y compañeros de IA Beauchef y La Forja. Tanta lucha, tantas derrotas, pero siempre unidos compañeros, por una sociedad más justa.

A los profesores Nicolás Arancibia (U. de Santiago), Francisco Gracia y Eduardo Donoso (U. de Chile), sin duda los académicos que más influyeron en mi formación. Gracias por su paciencia, dedicación, compromiso y confianza. Gracias por enseñarme con tanta pasión los fundamentos de la Ingeniería de Procesos y Ciencias de los Materiales. En particular, muchas gracias Nicolás por dirigir mi investigación y entender mis contratiempos.

A Gina Madariaga y Gina García, por la paciencia y apoyo que tuvieron en mis años de formación.

Al proyecto FONDEF ID17I10302 y al proyecto basal CEDENNA FB0807, por el apoyo económico para la realización de esta investigación.

A todas y todos mis amigas y amigos que de alguna forma me apoyaron en este proceso. Los quiero mucho. En particular, a mi hermano Dumí, sin ti nada de esto sería lo mismo.

A Coté, por soportarme, quererme y siempre apoyarme. Gracias compañera, tu amor hace que todo tenga sentido. Te amo.

TABLA DE CONTENIDO

RESUMEN	i
DEDICATORIA	ii
AGRADECIMIENTOS.....	iii
TABLA DE CONTENIDO	iv
ÍNDICE DE TABLAS	vi
ÍNDICE DE ILUSTRACIONES.....	viii
INTRODUCCIÓN	1
1. Marco Teórico	1
1.1 Arsénico.....	1
1.2 Tratamiento de sistemas acuosos con presencia de arsénico	6
1.3 Sorción.....	14
2. Instrumentación y Caracterizaciones.....	21
2.1 Microscopía Electrónica de Barrido (SEM).....	21
2.2 Espectroscopía de Absorción Atómica (AAS)	23
2.3 Espectrometría Infrarroja por Transformada de Fourier (FTIR).....	23
2.4 Difracción de Rayos X	26
2.5 Sortometría de Nitrógeno	28
3. Hipótesis y Objetivos.....	30
4. Consideraciones para el lector	31
CAPÍTULO 1:	32
1. Introducción	32
2. Materiales y Metodología	33
2.1 Materiales	33
2.2 Metodología.....	33
2.3 Estudios de sorción	35
2.4 Isotermas de adsorción	36
3. Resultados y Discusiones.....	38
3.1 Caracterizaciones	38
3.2 Cinéticas de Sorción	44
3.3 Isotermas de Adsorción.....	47
3.4 Mecanismo de sorción	49
4. Conclusiones y estudios futuros.....	50

CAPÍTULO 2:	51
1. Introducción	51
2. Materiales y Metodología	52
2.1 Materiales	52
2.2 Metodología	52
2.3 Estudios de sorción	53
2.4 Estudios de columna	53
3. Discusión y Resultados	55
3.1 Cation Gelificante	55
3.2 Tiempo de Gelificación	62
3.3 Diámetro esferas	66
3.4 Carga Z50	69
3.5 Consideraciones sobre los sistemas continuos	73
4. Conclusiones	75
CAPÍTULO 3:	76
1. Introducción	76
2. Materiales y Metodología	77
2.1 Materiales	77
2.2 Metodología	77
2.3 Estudios de sorción	78
2.4 Estudios de columna	78
3. Discusión y Resultados	80
3.1 Caracterizaciones	80
3.2 Cinética	84
3.3 Columna	86
4. Conclusiones	88
DISCUSIÓN GENERAL Y PROYECCIONES	89
CONCLUSIONES GENERALES	91
BIBLIOGRAFÍA	92
ANEXOS	106

ÍNDICE DE TABLAS

Tabla 1. Composición química de Ca-Alginato (a), Ca-Alginato/nZVI (c) y Ca-Alginato/Z50 (e) pre sorción, y de Ca-Alginato (b), Ca-Alginato/nZVI (d) y Ca-Alginato/Z50 (f) post sorción, obtenida mediante EDS.....	40
Tabla 2. Composición química de Ca-Alginato/nZVI pre sorción (a.1), Ca-Alginato/nZVI post sorción (b.1), Ca-Alginato/Z50 pre sorción (c.1) y Ca-Alginato/Z50 post sorción (d.1) en zonas lisas, y (a.2, b.2, c.2, d.2) en zonas aglomeradas de los materiales respectivamente obtenida en análisis EDS.	42
Tabla 3. Parámetros cinéticos predichos por los modelos de pseudo primer y segundo orden. El error estándar para cada parámetro está incluido en los paréntesis.	45
Tabla 4. Valores de coeficientes de difusión intrapartícula e intercepto para la adsorción de As(V) en los distintos materiales.	46
Tabla 5. Parámetros asociados a isothermas de adsorción de As(V) para materiales prístinos y encapsulados con Alginato. El error estándar asociado a cada parámetro se entre los paréntesis.	48
Tabla 6. Composición química de la superficie de esferas de Ca-Alginato/Z50, Zn-Alginato/Z50 y Ba-Alginato/Z50 obtenida en análisis EDS.....	55
Tabla 7. Parámetros cinéticos predichos por los modelos de pseudo primer y segundo orden. El error estándar para cada parámetro está incluido en los paréntesis.	60
Tabla 8. Valores de coeficientes de difusión intrapartícula e intercepto para la adsorción de As(V) en los distintos materiales.	60
Tabla 9. Parámetros cinéticos predichos por los modelos de pseudo primer y segundo orden. El error estándar para cada parámetro está incluido en los paréntesis.	63
Tabla 10. Valores de coeficientes de difusión intrapartícula e intercepto para la adsorción de As(V) en los distintos materiales.	64
Tabla 11. Parámetros cinéticos predichos por los modelos de pseudo primer y segundo orden. El error estándar para cada parámetro está incluido en los paréntesis.	67
Tabla 12. Valores de coeficientes de difusión intrapartícula e intercepto para la adsorción de As(V) en los distintos materiales.	68
Tabla 13. Cantidades de Z50 y Na-Alginato utilizados en la síntesis de las esferas de Ca-Alginato/Z50.....	69
Tabla 14. Composición química de la superficie de esferas de Ca-Alginato/Z50 sintetizadas con distintas cargas de Z50, obtenida en análisis EDS.	71
Tabla 15. Parámetros cinéticos predichos por los modelos de pseudo primer y segundo orden. El error estándar para cada parámetro está incluido en los paréntesis.	72
Tabla 16. Variables de síntesis de esferas de Ca-Alg/Z50 y Zn-Alg/Z50.....	77
Tabla 17. Composición química de la superficie de esferas de Ca-Alg/Z50 y Zn-Alg/Z50 obtenidas en análisis EDS.	81
Tabla 18. Propiedades texturales de Ca-Alg/Z50 y Zn-Alg/Z50.	83

Tabla 19. Parámetros cinéticos obtenidos por los modelos de pseudo primer y segundo orden. El error estándar para cada parámetro está incluido en los paréntesis.85

Tabla 20. Listado de nZVI disponibles en el mercado, reportado en literatura (Stefaniuk et al., 2016).89

ÍNDICE DE ILUSTRACIONES

Fig. 1. Diagrama Eh-pH para especies acuosas de As a 25°C y 1 bar (Wang and Jiao, 2014).....	2
Fig. 2. Especiación de (a) arsenito y (b) arsenato en función del pH (Smedley and Kinniburgh, 2002).	3
Fig. 3. Mapa mundial donde se indican las regiones con problemas documentados asociados a altas concentraciones de arsénico en aguas subterráneas ($As > 50 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$) (Centeno et al., 2007).	3
Fig. 4. Enfermedades en la piel producto de la ingesta de arsénico (Centeno et al., 2007).....	5
Fig. 5. Concentraciones de arsénico en medios acuosos en el norte de Chile (Swift et al., 2015).	6
Fig. 6. Esquema propuesto para mecanismos de reacción entre arsenito y nZVI (Yan et al., 2012).	10
Fig. 7. Características Estructurales de la Zeolita: (a) Ordenamiento tetraédrico y (b) Sustitución isomórfica (Muñoz-Lira, 2015).	11
Fig. 8. Características estructurales del Alginato: (a) monómeros de Alginato, (b) formación de cadenas y (c) distribución de bloques (Draget et al., 2005).....	12
Fig. 9. (a) Modelo de “caja de huevo” para el enlace de cationes divalentes con bloques de alfa-L-gulunorato, y (b) posible formación de enlace en una secuencia GG (Draget et al., 2005).	12
Fig. 10. Esquema del “método de difusión” para síntesis de eseras de Ca-Alginato (Draget et al., 2005).	13
Fig. 11. Fotografía de esferas de nZVI/Alginato sintetizadas (Bezbaruah et al., 2011).	14
Fig. 12. Modelo de sorción de una molécula de adsorbato en la superficie interna de un material adsorbente poroso. La etapa 1 corresponde a la difusión en la capa límite y la etapa 2 a la difusión en los porosos (Tan and Hameed, 2017).	15
Fig. 13. Curva de Ruptura con forma de “S”. La posición correspondiente a la zona de transferencia de masa en la columna se muestra sobre la curva (Tan and Hameed, 2017).	20
Fig. 14. Distintas curvas de ruptura para un sistema de sorción continuo en columna (Knaebel, 2007)...	20
Fig. 15. (a) Interacción de un haz de electrones en una muestra sólida, (b) Penetración del haz de electrones en el sólido (Donoso, 2002).....	21
Fig. 16. Efecto del ángulo de la superficie de un sólido en la emisión de electrones secundarios (Donoso, 2002).	22
Fig. 17. Representación gráfica de la emisión de Rayos X característicos, tras la interacción de un átomo con el electrón incidente (Hansson et al., 2009).....	22
Fig. 18. Diagrama del espectro electromagnético (Rosado, 2014.).....	24
Fig. 19. Representación gráfica de los posibles tipos de vibración de una molécula, tras interactuar con radiación IR (Skoog et al., 2007).....	25
Fig. 20. Representación de la interacción de Rayos X sobre los planos de un cristal a un ángulo (Reventós et al., 2012).	26

Fig. 21. Representación de las 14 posibles redes de Bravais para cada sistema cristalino (Reventós et al., 2012).	27
Fig. 22. Esquema de la formación de multicapas de acuerdo al modelo BET (Ross, 2011).	28
Fig. 23. Gráfica correspondiente a la linealización de la ecuación BET (Lowell, 2010).	29
Fig. 24. Imágenes SEM de Ca-Alginato (a), Ca-Alginato/nZVI (c) y Alginato/Z50 (e) pre sorción, y (b,d,f) post sorción de los materiales respectivamente. Las muestras en estado post sorción fueron sometidas a agitación constante durante 6 horas en una solución de As(V) con concentración de 200 ppm. Todas las muestras fueron liofilizadas antes de caracterizarlas.	39
Fig. 25. Imágenes SEM de Ca-Alginato/nZVI pre sorción (a.1), Ca-Alginato/nZVI post sorción (b.1), Ca-Alginato/Z50 pre sorción (c.1) y Ca-Alginato/Z50 post sorción (d.1) con espectro EDS en zona lisa, y (a.2, b.2, c.2, d.2) en zonas aglomeradas de los materiales respectivamente.	41
Fig. 26. Espectro IR para muestras (a) y (b) Ca-Alginato, (c) y (d) Ca-Alginato/nZVI, (e) y (f) Ca-Alginato/Z50, pre y post sorción respectivamente.	42
Fig. 27. Difractograma de (a) Ca-Alginato/nZVI pre y (b) post sorción de As(V), y (c) Ca-Alginato/Z50 pre y (d) post sorción de As(V). \circ = Fe(0); \blacksquare =Fe ₂ O ₃ (104); \mid =Zeolita; $\color{red}\mid$ = Fe ₃ O ₄ (220); $\color{blue}\mid$ = Fe ₃ O ₄ (311); * = FeAsO ₄ .	43
Fig. 28. Modelos cinéticos de PFO y PSO aplicados a materiales prístinos (a) y encapsulados con Ca-Alginato (b).	44
Fig. 29. Gráficos de difusión intrapartícula para la adsorción de As(V) en materiales prístinos (a) y encapsulados con Alginato (b).	46
Fig. 30. Isotermas de adsorción de As(V) para materiales prístinos (a) y encapsulados con Ca-Alginato (b).	47
Fig. 31. Esquema de propuesta para mecanismo de sorción de As(V) en el material Ca-Alginato/Z50.	49
Fig. 32. Representación esquemática del modelo de la “caja de huevo” para estructura de Alginato de sodio (Destruel et al., 2017).	51
Fig. 33. Esquema de sistema de columna continuo utilizado.	54
Fig. 34. Imágenes SEM de la superficie de esferas de Ca-Alginato/Z50 (a.1 y a.2), Zn-Alginato/Z50 (b.1 y b.2) y Ba-Alginato/Z50 (c.1 y c.2).	56
Fig. 35. Difractograma de (a) Ca-Alginato/Z50, (b) Zn-Alginato/Z50 y (c) Ba-Alginato/Z50. \circ = Fe(0); \blacksquare =Fe ₂ O ₃ (104); \mid =Zeolita; $\color{green}\mid$ = Fe ₃ O ₄ (311); * = BaCl ₂ ·2H ₂ O.	57
Fig. 36. Espectro IR para muestras (a) Ca-Alginato/Z50, (b) Zn-Alginato/Z50 y (c) Ba-Alginato/Z50.	58
Fig. 37. Modelo cinético de PSO aplicados a los materiales Ca-Alginato/Z50, Zn-Alginato/Z50 y Ba-Alginato/Z50.	59
Fig. 38. Gráfico de difusión intrapartícula para la adsorción de As(V) en los materiales Ca-Alginato/Z50, Zn-Alginato/Z50 y Ba-Alginato/Z50.	61
Fig. 39. Gráfico del comportamiento cinético en columnas continuas de lecho fijo, para los materiales Ca-Alginato/Z50, Zn-Alginato/Z50 y Ba-Alginato/Z50.	62

Fig. 40. Modelos cinéticos de PSO aplicados a los materiales gelificados en distintos tiempos.	63
Fig. 41. Gráfico de difusión intrapartícula para la adsorción de As(V) esferas de Ca-Alginato/Z50 sometidas a distintos tiempos de gelificación.	65
Fig. 42. Gráfico del comportamiento cinético en columnas continuas de lecho fijo, para los materiales gelificados a distintos tiempos.	66
Fig. 43. Modelos cinéticos de PSO aplicados para muestras de Ca-Alginato/Z50 de diferentes diámetros promedios.	66
Fig. 44. Gráfico de difusión intrapartícula para la adsorción de As(V) esferas de Ca-Alginato/Z50 de diferentes diámetros.	68
Fig. 45. Gráfico del comportamiento cinético en columnas continuas de lecho fijo, para esferas de Ca-Alginato/Z50 de distintos diámetros.	69
Fig. 46. Imágenes SEM de la superficie de las muestras (a) C1, (b) C2, (c) C3 y (d) C4.	70
Fig. 47. Modelos cinéticos de PSO aplicados para muestras sintetizadas con distintas cargas de Z50.	71
Fig. 48. Gráfico del comportamiento cinético en columnas continuas de lecho fijo, para los materiales Ca-Alginato/Z50 sintetizadas con distintas cargas de Z50.	73
Fig. 49. Gráfico del comportamiento cinético en columnas continuas de lecho fijo, para 10 g de Zeolita prístina.	74
Fig. 50. Esquema de sistema de columna continuo utilizado.	79
Fig. 51. Imágenes SEM de la superficie de esferas de Ca-Alg/Z50 (a.1 y a.2), Zn-Alg/Z50 (b.1 y b.2).	80
Fig. 52. Difractograma de (a) Ca-Alg/Z50 pre sorción, (b) Ca-Alg/Z50 post sorción, (c) Zn-Alg/Z50 pre sorción y (d) Zn-Alg/Z50 post sorción. \circ =Fe(0); \blacksquare =Fe ₂ O ₃ (104); \blacksquare =Fe ₂ O ₃ (024); $ $ =Fe ₃ O ₄ (220); $ $ =Fe ₃ O ₄ (311); $ $ =Zeolita; $*$ =FeAsO ₄	81
Fig. 53. Espectro IR para muestras Ca-Alg/Z50 pre (a) y post sorción (b), y Zn-Alg/Z50 pre (c) y post sorción (d).	82
Fig. 54. Modelo cinético de PSO aplicado a los materiales Ca-Alg/Z50 y Zn-Alg/Z50.	84
Fig. 55. Curvas de ruptura de columnas continuas de lecho fijo para tiempo total de operación (a) y tiempos iniciales (b). Ejes en diferente escala.	86

INTRODUCCIÓN

1. Marco Teórico

1.1 Arsénico

1.1.1 Arsénico en el Medio Ambiente

El arsénico es un metaloide perteneciente al grupo **Va** de la tabla periódica, el cual existe en la naturaleza en los estados de oxidación +V(arsenato), +III(arsenito), 0(arsénico) y -III(arsano). En ambientes acuosos el arsénico inorgánico puede encontrarse en sus estados de oxidación +V y +III como ácido arsenioso (As(III)), ácido arsénico (As(V)) y sus sales correspondientes (Bissen and Frimmel, 2003a). Es constituyente de más de 245 minerales, donde sus fuentes son principalmente erupciones volcánicas y otros procesos naturales que son responsables de su ingreso y contaminación en aguas y suelos (Matschullat, 2000). En el medioambiente el arsénico se encuentra principalmente asociado a minerales sulfuros, como el oropimente (As₂S₃), rejalgar (AsS), arsenopirita (FeAsS), lollingita (FeAs₂), niquelina (NiAs), cobaltita (CoAsS), tennantita (Cu₁₂As₄S₁₃) y enargita (Cu₃AsS₄) (Bissen and Frimmel, 2003a; Matschullat, 2000). Además de estas fuentes naturales, la contaminación de arsénico puede ser resultado de la acción humana debido a la disposición de desechos químicos industriales, fundición de minerales asociados a la minería, combustión de minerales fósiles y el uso de arsénico en productos como fertilizantes (Bissen and Frimmel, 2003a; Cáceres et al., 1992).

El arsénico es un elemento de gran abundancia en forma natural, siendo el veintavo elemento más abundante en la corteza terrestre, siendo incluso más abundante que el Hg, Cd, Au, Ag, Sb y Se (Bissen and Frimmel, 2003a), donde se estima que la cantidad total en la corteza terrestre asciende a 4,01x10¹⁶ kg (Matschullat, 2000). A su vez, se estima que 17150 toneladas de arsénico son emitidas al año a la atmósfera desde volcanes, 27 toneladas por los océanos y en un rango entre 125 y 345 toneladas por año son emitidas por la quema de madera y combustibles (Matschullat, 2000). En los océanos las concentraciones de arsénico varían entre 0,09 y 24 µg·L⁻¹, mientras que en las aguas frescas entre 0,15 y 0,45 µg·L⁻¹. En aguas termales el arsénico puede ser encontrado en concentraciones 300 veces mayores que en aguas subterráneas (Bissen and Frimmel, 2003a).

1.1.1.1 Arsénico en aguas naturales

1.1.1.1.1 Especiación y movilidad del arsénico

Como se mencionó anteriormente, el arsénico puede encontrarse en la naturaleza en distintos estados de oxidación, sin embargo, en aguas naturales es principalmente encontrado en compuestos inorgánicos como oxianiones de arsenito trivalente (As(III)) o arsenato pentavalente (As(V)). También puede encontrarse arsénico orgánico producido por la actividad biológica principalmente en aguas superficiales, aunque en cantidades mucho menores que en su forma inorgánica (Smedley and Kinniburgh, 2002).

La mayoría de los metales que existen en solución como cationes (Pb²⁺, Cu²⁺, Ni²⁺, Cd²⁺, Co²⁺ y Zn²⁺), se vuelven más insoluble a medida que el pH aumenta, debido a que esta propiedad se encuentra fuertemente limitada por procesos de precipitación o coprecipitación con óxidos, hidróxidos o minerales fosfatos, o incluso mediante adsorción en óxidos metálicos hidratados, arcilla o materia orgánica. En contraste, la mayoría de los oxianiones incluyendo el arsenato, tienden a sorberse de forma más débil a

medida que el pH aumenta, permitiendo que exista en soluciones acuosa en altas concentraciones incluso a pH neutro, como lo son la mayoría de las aguas subterráneas. Es por esto que los oxianiones como el Cr, U y As son contaminantes muy comunes en aguas subterráneas (Dzombak et al., 1990). A su vez, en comparación a otros oxianiones, el arsénico es el más problemático para el medioambiente debido a su movilidad en un amplio rango de condiciones redox. Por ejemplo, el selenio puede movilizarse como selenato (SeO_4^{2-}) bajo condiciones oxidantes, pero es inmovilizado bajo condiciones reductoras. Sin embargo, el arsénico no pierde su movilidad bajo condiciones reductoras (Smedley and Kinniburgh, 2002).

El potencial redox (Eh) y el pH son los factores más importantes en la especiación del arsénico. Bajo condiciones oxidantes, H_2AsO_4^- predomina a bajos pH (bajo 6,9) mientras que a pH mayores, HAsO_4^{2-} se vuelve predominante. En condiciones reductoras ($\text{Eh} < 0$) a pH menores a 9,2, predomina la existencia de especies H_3AsO_3 (Yan et al., 2000). En la Fig. 1 se muestra el comportamiento del arsénico en solución acuosa bajo distintos valores de pH y potencial redox, mientras que la distribución de cada especie en función del pH (pK_a) se presenta en la Fig. 2.

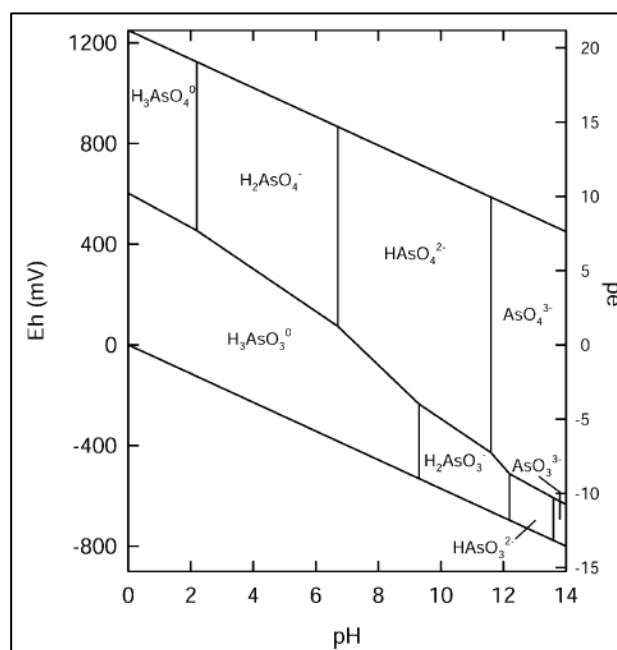


Fig. 1. Diagrama Eh-pH para especies acuosas de As a 25°C y 1 bar (Wang and Jiao, 2014).

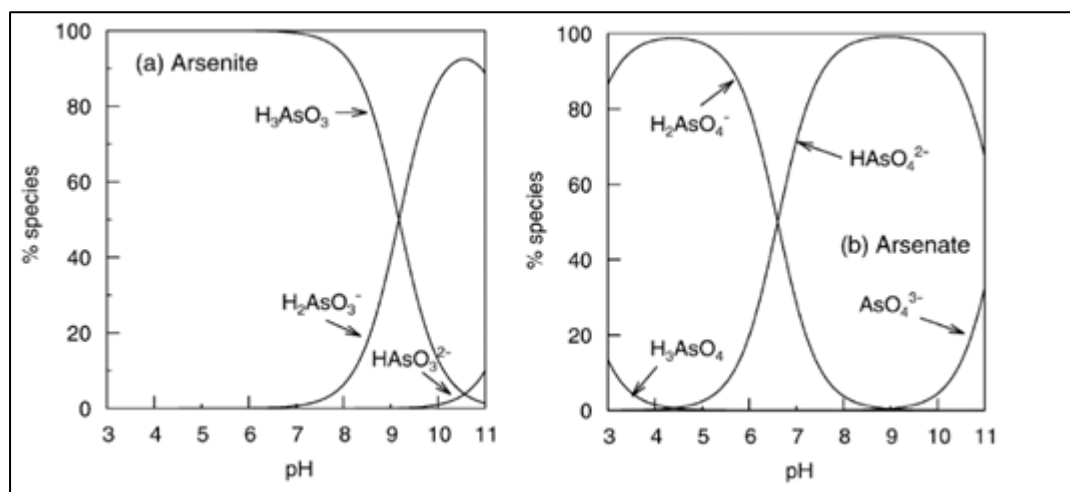


Fig. 2. Especiación de (a) arsenito y (b) arsenato en función del pH (Smedley and Kinniburgh, 2002).

1.1.1.1.2 Distribución y abundancia

Las concentraciones de arsénico en medios acuosos pueden variar en casi cuatro órdenes de magnitud dependiendo de la fuente de arsénico, la cantidad disponible y las condiciones geoquímicas del lugar. Bajo condiciones naturales, las mayores cantidades y concentraciones de arsénico pueden encontrarse en aguas subterráneas como resultado de la fuerte interacción del agua con las rocas y las condiciones físicas y geoquímicas de los acuíferos que permiten una gran movilidad y acumulación de arsénico. De todas formas, es posible encontrar concentraciones importantes en otro tipo de fuentes como lo son los ríos, lagos, etc (Smedley and Kinniburgh, 2002).



Fig. 3. Mapa mundial donde se indican las regiones con problemas documentados asociados a altas concentraciones de arsénico en aguas subterráneas ($As > 50 \mu g \cdot L^{-1}$) (Centeno et al., 2007).

1.1.2 Fuentes antropogénicas

La principal fuente antropogénica de arsénico, son los procesos de fundición de minerales de Cu, Ni, Pb y Zn. Se estima que 62000 toneladas de arsénico son emitidas anualmente por esta vía, siendo aproximadamente un 80% emitido en la fundición de cobre (Smedley and Kinniburgh, 2002). El arsénico medido en los suelos aledaños a fundiciones de cobre es de $0,55 \text{ g}\cdot\text{kg}^{-1}$ en promedio (Sadler et al., 1994). A su vez, estudios revelan que tanto suelos como aguas subterráneas son contaminadas por la actividad minera, mientras que los desechos líquidos (RILes) asociadas a estas plantas presentan concentraciones de arsénico que varían entre $5 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ y $72 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ en países de Asia, África y América Latina (Williams, 2001). Otra fuente asociada a la contaminación de arsénico por acción humana es la quema de combustibles fósiles debido a que la combustión de carbón conlleva a la emisión de arsénico por la volatilización de As_3O_4 . De esta forma, la generación de cenizas volantes en plantas termoeléctricas aporta a la contaminación de arsénico en suelos (Bissen and Frimmel, 2003a).

Además de estas fuentes indirectas (es decir, son subproductos de otros procesos principales), el arsénico es utilizado en la producción de distintos compuestos. No fue hasta 1947 con la introducción de DDT y otros pesticidas orgánicos, que el arsénico se utilizó para la producción de fungicidas, herbicidas e insecticidas en la agricultura, donde incluso fue utilizado hasta 1974 en países como Alemania (Walsh and Keeney, 1975). Sin embargo, en la industria maderera aún se utiliza arsénico como arsenato de sodio y arsenato de zinc como preservante de madera (Peters et al., 1999).

A su vez, compuestos en base a arsénico son usados en la manufactura de vidrio, como impureza para aleaciones metálicas para aumentar su resistencia mecánica y a la corrosión, en la industria de semiconductores (GaAs) y producción de catalizadores (Smedley and Kinniburgh, 2002).

1.1.3 Toxicidad

La ingesta o exposición de arsénico en grandes cantidades o por largos períodos puede ser fatal. Tanto el arsénico trivalente (As(III)) como el arsénico pentavalente (As(V)), inhiben las funciones de las mitocondrias. El arsénico trivalente (As(III)) es reabsorbido de forma más rápida que el arsénico pentavalente (As(V)). Los compuestos en base a As(III) tienen una alta afinidad con los grupos sulfhidrilos de las proteínas, causando desactivación de las enzimas, mientras que el As(V) compite con el fosfato en las reacciones celulares y puede desacoplar la fosforilación oxidativa causando una disminución en la conservación de la energía de los enlaces de la adenosina trifosfato (Pontius et al., 1994).

De esta forma, el arsénico puede causar envenenamiento agudo y crónico, por lo que una exposición por largo tiempo a través de la ingesta de comida o agua, o respiración de aire contaminado, conlleva a enfermedades como hiperqueratosis, hiperpigmentación, enfermedades cardiovasculares, problemas en el sistema nervioso, desordenes circulatorios, entre otros (Hall, 2002; Lu, 1990). El envenenamiento agudo, puede provocar vómito, alucinaciones, dolor abdominal, entre otros, además de fallas renales, fallas hepáticas o ataques cardíacos, generando incluso la muerte (Bissen and Frimmel, 2003a). El cuerpo humano puede desintoxicar los compuestos inorgánicos del arsénico por metilación, sin embargo, este proceso es limitado a la ingesta de 400 a $500 \mu\text{g}\cdot\text{d}^{-1}$ (Bissen and Frimmel, 2003a). Además, el arsénico es genéticamente dañino, debido a que inhibe la reparación del ADN, siendo así un elemento cancerígeno. La ingesta por aire produce cáncer de pulmón, la ingesta oral produce cáncer a la vejiga, renal, al hígado y a la piel (Kessel et al., 2002; Roy and Saha, 2002).



Fig. 4. Enfermedades en la piel producto de la ingesta de arsénico (Centeno et al., 2007).

1.1.4 Arsénico en Chile

Los primeros problemas a la salud registrados y asociados a la ingesta de agua contaminada con arsénico datan de 1962 en la zona norte del país. Síntomas asociados a estos problemas fueron cambios en la pigmentación de la piel, queratosis, cáncer a la piel, pulmón y vejiga, problemas cardiovasculares y enfermedades respiratorias (Zaldívar, 1974). Se estima que el 7% de todas las muertes ocurridas en Antofagasta entre los años 1989 y 1993, fueron causadas por la exposición de la población a la ingesta de agua con concentraciones de arsénico del orden de los $500 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ (Smith et al., 1998), muy por encima de los $10 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ que establece la OMS como límite para la ingesta humana (OMS, 2011).

Se han reportado altas concentraciones de arsénico en las aguas superficiales y subterráneas de la II Región de Antofagasta, zona caracterizada por ser árida y donde las fuentes de agua son limitadas (Cáceres et al., 1992). Las concentraciones de arsénico tanto en aguas superficiales como subterráneas suelen estar por sobre los $100 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$, donde incluso se han reportado concentraciones superiores a los $21000 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ (Karcher et al., 1999). Un estudio realizado por Karcher et al. (1999) determinó concentraciones entre los 100 y $1000 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ con un promedio de $440 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ en distintas fuentes de agua de la zona.



Fig. 5. Concentraciones de arsénico en medios acuosos en el norte de Chile (Swift et al., 2015).

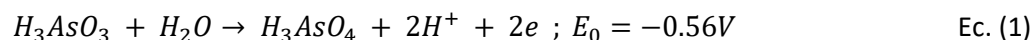
Las fuentes de aguas anteriormente mencionadas son principalmente ambientes oxidantes (con una alta presencia de O_2 disuelto), lo que conlleva a una predominancia de arsenato ($As(V)$) en dichas aguas (Kavanagh et al., 1997). Esto, tiene relación con las condiciones geoquímicas de los acuíferos en Chile, los cuales están principalmente compuestos por rocas volcánicas y sedimentos con grandes cantidades de arsénico en su composición. Adicionalmente, la acción antropogénica aporta a la contaminación de estas aguas con arsénico, principalmente por fundiciones de mineral de cobre presentes en el norte del país (Cáceres et al., 1992).

En 1969 se instalaron las primeras plantas de tratamiento de arsénico en las ciudades de Calama y Antofagasta con el objetivo de mitigar estos problemas. De esta forma, las principales ciudades urbanas cuentan con agua tratada proveniente de los ríos Toconce y Loa, que es transportada desde los pies de la cordillera de los Andes a las plantas de tratamiento de agua (Karcher et al., 1999). Sin embargo, las comunidades rurales del norte del país, en particular de la II Región, no cuentan con agua tratada, por lo que la exposición al arsénico mediante la ingesta de agua sigue siendo un problema sin resolver (Swift et al., 2015).

1.2 Tratamiento de sistemas acuosos con presencia de arsénico

1.2.1 Oxidación de $As(III)$ en $As(V)$

Distintos métodos fisicoquímicos han sido desarrollados para remover arsénico de soluciones acuosas, debido a los problemas que conllevan su ingesta para la salud. A su vez, debido a que la mayor toxicidad la presenta el arsenito ($As(III)$) para los sistemas biológicos, se han desarrollado múltiples procesos para su oxidación a $As(V)$. El sistema redox $As(III)/As(V)$ puede ser descrito de la siguiente forma:



Esta reacción de oxidación es muy lenta en comparación a otros sistemas espontáneos (Bissen and Frimmel, 2003b), por lo que se han desarrollado métodos de oxidación por aire y oxígeno puro, ozono,

carbón activado, compuestos de hierro y manganeso, fotocatalisis, entre otros, para acelerar dicha reacción (Bissen and Frimmel, 2003b; Emmett and Khoe, 2001; Hug et al., 2001).

1.2.2 Remoción de As(III) y As(V) del agua

Los principales métodos de remoción de arsénico en fase acuosa son por coprecipitación, adsorción, filtración por membrana, intercambio iónico y electrocoagulación, siendo los mecanismos de adsorción los más utilizados por su mayor eficiencia y menor costo de operación en comparación al resto, además de su utilidad tanto para sistemas batch como continuos (Bissen and Frimmel, 2003b). En particular, los métodos de adsorción más utilizados son en base a materiales adsorbentes de óxidos de hierro, debido a la alta afinidad entre éstos y el arsénico, tanto para As(II) como As(V). Sin embargo, en los últimos años se han desarrollado muchos estudios para la remoción de contaminantes en medios acuosos con nanopartículas de hierro, tanto a nivel de investigación como de transferencia tecnológica, principalmente por sus excelentes propiedades en comparación al resto de los materiales estudiados (Yan et al., 2013).

1.2.2.1 Nanopartículas de Hierro Cero Valente (nZVI)

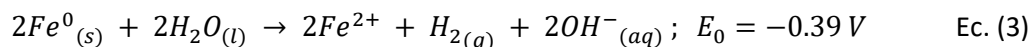
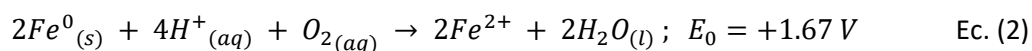
1.2.2.1.1 Desarrollo y uso de nanomateriales para el tratamiento de aguas

Debido a su tamaño, los nanomateriales han mostrado propiedades únicas con respecto al resto de los materiales, incluso microestructurados, como lo son sus propiedades químicas, catalíticas, electrónicas, magnéticas, mecánicas y ópticas (Jortner and Rao, 2002). De esta forma, en los últimos años ha aumentado el desarrollo de nuevas tecnologías en base a nanomateriales para el tratamiento de aguas contaminadas. A medida que el tamaño disminuye, la cantidad de átomos localizados en la superficie crece, por lo que aumenta la tendencia a adsorber, interactuar y reaccionar con otros átomos, moléculas y complejos que logran estabilizarse al entrar en contacto con las nanopartículas. A su vez, su pequeño tamaño permite a las nanopartículas incorporarse en sistemas acuosos y comportarse como coloides (Crane and Scott, 2012). En comparación a los materiales convencionales para el tratamiento de agua, debido a que teóricamente es posible utilizar una menor cantidad de masa para lograr el mismo objetivo por su mayor área superficial, el uso de los nanomateriales puede asociarse a significativas disminuciones en el costo para los procesos de tratamiento de agua (Masciangioli and Zhang, 2003).

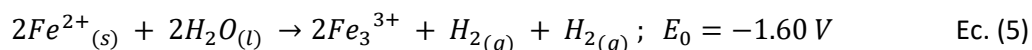
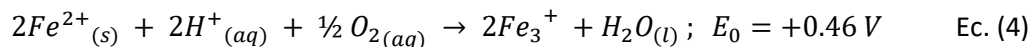
Las principales propiedades requeridas para el uso de nanopartículas en la remediación de aguas contaminadas, son una alta reactividad con el contaminante a remover, movilidad suficiente en medios porosos, suficiente durabilidad de su reactividad y baja toxicidad (Crane and Scott, 2012). No todas las nanopartículas cumplen con estos requisitos, como por ejemplo, las nanopartículas de plata tienen una gran reactividad con contaminantes en medios acuosos y alta estabilidad como suspensiones coloidales, sin embargo, su alto costo además de su potencial toxicidad para el medioambiente reduce las posibilidades de su uso para la remoción de contaminantes en medios acuosos (AshaRani et al., 2009; Panáček et al., 2006). Por otro lado, debido a su bajo costo, compatibilidad medioambiental y su alta reactividad, el nanomaterial más utilizado y estudiado para el tratamiento de aguas es el hierro metálico, o nanopartículas de hierro cero Valente (nZVI, por sus siglas en inglés) (Zhang, 2003).

1.2.2.1.2 Corrosión del hierro en medios acuosos

Las partículas de hierro cero valente (Fe^0) son muy susceptibles a la corrosión en medios acuosos, la cual ocurre debido a un proceso electroquímico donde la reacción anódica involucra la disolución del Fe^0 . En las aguas naturales, los componentes más importantes para la reacción de corrosión son el oxígeno disuelto (DO) y el agua, como se muestra en las siguientes ecuaciones (Crane and Scott, 2012).



A su vez, el óxido de hierro (II) es un producto primario de estas reacciones que posteriormente puede oxidarse de acuerdo a las siguientes reacciones.



Durante la corrosión en medios acuosos, tanto el Fe^0 como Fe^{2+} son una fuente activa para la producción de $Fe^{3+}_{(aq)}$, H_2 y varios precipitados como lo son $Fe(OH)_2$, $Fe(OH)_3$, Fe_3O_4 , $FeOOH$, entre otros (Kanel et al., 2005). Estas reacciones de corrosión y sus productos son los responsables de la transformación química y/o física (sorción u oclusión) de las especies químicas que se desean remover. De esta forma, el material forma una estructura núcleo-corteza ("core-shell" en inglés), lo cual será explicado en detalle más adelante.

1.2.2.1.3 Propiedades de las nanopartículas de hierro cero valente (nZVI)

Las nanopartículas de hierro cero valente fueron utilizadas para la remoción de contaminantes en medios acuosos por primera vez por Wang y Zhang (Wang and Zhang, 1997) y desde entonces ha sido muy amplio su campo de estudio debido a su alta efectividad en la remoción y degradación de un gran número de contaminantes como lo son solventes y pesticidas clorados (Choe et al., 2001; Elliott. et al., 2009; Mossa Hosseini et al., 2011), organofosfatos (Ambashta et al., 2011), nitroaminas (Naja et al., 2008), aniones inorgánicos incluyendo nitratos y perclorato (Choe et al., 2000; Wang et al., 2006; Xiong et al., 2007), metales alcalinotérreos como el bario y berilio (Çelebi et al., 2007; Klimkova et al., 2011), metales de transición incluyendo cromo, cobalto, cobre, plomo, molibdeno, níquel, plata, vanadio, zinc y cadmio (Çelebi et al., 2007; Crane et al., 2011; Klimkova et al., 2011; Ponder et al., 2001; Üzümlü et al., 2008; Xu and Zhao, 2007), además de metaloides como el selenio y el arsénico (Burghardt et al., 2007; Kanel et al., 2005, 2006a; Olegario et al., 2010).

Una de sus características principales que explican su gran capacidad de remoción es su tamaño y área superficial (Yan et al., 2013). Estudios realizados mediante Microscopía Electrónica de Barrido (SEM, por sus siglas en inglés) y Microscopía Electrónica de Transmisión (TEM, por sus siglas en inglés) han mostrado tamaños de las nanopartículas entre 10 y 100 nanómetros de diámetro (Nurmi et al., 2005; Sun et al., 2006). A su vez, estudios realizados mediante la técnica de adsorción BET muestran una área superficial específica entre 10 y 50 $m^2 \cdot g^{-1}$ (Crane and Scott, 2012; Wang et al., 2010), superior a los valores registrados para su contraparte microestructurada ZVI ($1-2 m^2 \cdot g^{-1}$) (Thompson et al., 2010).

Con respecto a sus propiedades estructurales, se ha determinado que dependiendo del método de síntesis su forma puede variar. Las nanopartículas sintetizadas a partir de reducción con borohidruro de sodio ($NaBH_4$) generalmente adoptan una forma esférica, mientras que aquellas que se forman a partir de la reducción de goetita o hermatita con H_2 tienen una forma más angular (Liu et al., 2005; Nurmi et al., 2005). En ambos casos, las nanopartículas tienden a asociarse en agregados debido a las interacciones químicas y magnéticas entre ellas (Crane and Scott, 2012; Sun et al., 2006). Por otro lado, los patrones obtenidos por Difracción de Rayos X (XRD, por sus siglas en inglés) sugieren que el núcleo de hierro en las nanopartículas tiene una estructura cristalina cúbica centrada en el cuerpo (BCC, por sus siglas en inglés) con un tamaño de grano menor a 1,5 nm (Liu et al., 2005; Nurmi et al., 2005).

1.2.2.1.3.1 Estructura Núcleo-Corteza (“Core-Shell”)

La superficie de las nZVI está involucrada en la mayoría las interacciones físicas y químicas de estas nanopartículas, como lo son la corrosión del hierro, la estabilización de las partículas, sorción de contaminantes y transformaciones redox (Yan et al., 2013). Esta superficie es una película delgada de óxidos e hidróxidos de hierro de aproximadamente 2 a 4 nm de espesor que se forman espontáneamente durante su síntesis (Crane and Scott, 2012). Caracterizaciones realizadas mediante distintas técnicas de espectroscopía confirman la presencia de una fase binaria Fe(II)/Fe(III) en la proximidad del núcleo metálico y una predominancia de óxido de hierro (III) en la superficie de las nanopartículas (Kanel et al., 2006b; Yan et al., 2010b). Para las nZVI sintetizadas en un medio acuoso, la superficie está cubierta con una película delgada de óxido hidratado (FeOOH) con una estructura desordenada y una alta reactividad química (Baer et al., 2010; Li and Zhang, 2007). Los grupos hidroxilo (-OH) se comportan como sitios activos, donde ocurren los procesos de enlace con los contaminantes, de la misma forma que ocurre con muchos adsorbentes en base a óxidos de hierro. A su vez, debido a la naturaleza semiconductor y la estructura con defectos de los óxidos (vacancias principalmente), ocurren procesos de transporte de carga y difusión a través del óxido (Yan et al., 2013). Esto implica que las nZVI pueden mostrar un comportamiento polifuncional al interactuar con distintos contaminantes, como lo son reducción, adsorción, coprecipitación y oxidación.

De todas formas, es importante mencionar que a medida que la sorción de contaminantes progresa, aumentan las cantidades de productos de la corrosión y disminuye la porosidad del material, por lo que se limita significativamente la interacción de los contaminantes con el núcleo de Fe⁰ (Noubactep, 2008).

1.2.2.1.3.2 Mecanismos de reacción

Dependiendo el tipo de contaminante y su naturaleza, el mecanismo de reacción entre las nanopartículas y el contaminante puede variar. En el caso de los contaminantes orgánicos halogenados ocurre un mecanismo de degradación reductiva (Urbano and Marinas, 2001), mientras que en el caso de metales catiónicos como el Cu²⁺ y Ag⁺ que tienen un potencial de reducción más positivo que el hierro, ocurren procesos de secuestación en sus estados reducidos (Li and Zhang, 2007). Para otras especies que tienen un potencial de reducción más cercano al del hierro, el mecanismo predominante es la adsorción en la corteza de óxido de hierro (Li and Zhang, 2007), mientras que para el caso del zinc, la liberaciones de iones hidroxilos en la superficie de las nanopartículas favorecen la formación de coprecipitados como principal mecanismo de remoción (Yan et al., 2010a).

Para el caso del arsénico, los mecanismos son más complejos que los casos anteriores, ya que ocurren simultáneamente distintos mecanismos de remoción. Al igual que los adsorbentes en base a hierro microestructurado, debido a la alta afinidad entre éstos y el As(III) y As(V) a pH neutros, la interacción principal es mediante adsorción (Farrell et al., 2001; Lackovic et al., 2000). Sin embargo, para el caso de las nZVI, en paralelo ocurren otros procesos como son la oxidación, reducción y difusión intrapartícula (Bezbaruah et al., 2014). El caso más estudiado es el del arsenito, el cual por un lado puede adsorberse en la superficie de los óxidos para posteriormente difundir a través de la película delgada e interactuar con el núcleo metálico, formando un complejo Fe-As en la superficie del núcleo donde el As(III) es reducido a As(0). A su vez, el arsenito adsorbido puede sufrir una oxidación, formándose As(V) en la superficie (Ramos et al., 2009; Yan et al., 2010a). Por otro lado, el arsenito es capaz de coprecipitar junto a iones Fe(II)/Fe(III) de la solución acuosa producto de la corrosión de las nanopartículas con el agua, el cual precipita en la superficie formando un complejo hidróxido Fe/As (Fig. 6). En el caso del arsenato, el mecanismo propuesto es muy similar al del arsenito, con la diferencia en que la capa de óxido de hierro adsorbe el As(V), mientras que el núcleo de Fe⁰ reduce el arsenato en As(III) y luego en As(0) (Bezbaruah et al., 2014).

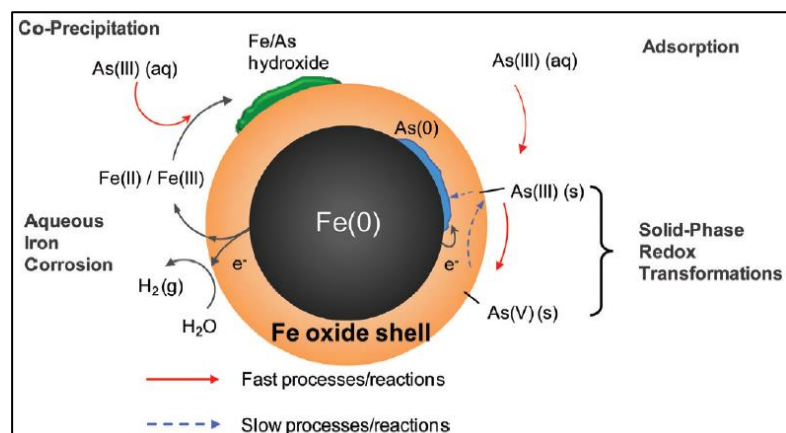


Fig. 6. Esquema propuesto para mecanismos de reacción entre arsenito y nZVI (Yan et al., 2012).

1.2.2.1.4 Mejoras en las propiedades de nZVI

A pesar del excelente comportamiento mencionado anteriormente por parte de las nZVI en la remoción de distintos contaminantes en medios acuosos, se han desarrollado diferentes métodos para mejorar sus propiedades en sistemas no ideales. Su tamaño nanométrico y sus propiedades magnéticas pueden ser un problema debido a que éstas tienden a aglomerarse, disminuyendo de esta forma su área superficial y por tanto su reactividad (Crane and Scott, 2012; Sun et al., 2006). A su vez, esta aglomeración puede traer consecuencias negativas en la movilidad del nZVI en medios porosos y en sistemas continuos como lo son las Barreras Reactivas Permeables (PRB, por sus siglas en inglés), disminuyendo considerablemente la conductividad hidráulica del sistema (Crane and Scott, 2012).

Con el objetivo de mejorar su estabilidad coloidal y disminuir su agregación, se han aplicado distintos tipos de recubrimientos superficiales, como lo son surfactantes y recubrimientos poliméricos (carboxil celulosa, goma guar, ácidopoliacrílico, entre otros) (Phenrat et al., 2008; Urbano and Marinas, 2001). Para aumentar la reactividad química de las nZVI se han desarrollado numerosos estudios de remoción de contaminantes utilizando partículas bimetálicas de nZVI con metales nobles incluyendo Fe/Pd, Fe/Pt, Fe/Ag y Fe/Ni (Crane and Scott, 2012; Smedley and Kinniburgh, 2002). Por otro lado, distintos estudios han mostrado que al funcionalizar las partículas de nZVI con arcillas como Zeolita o Motmorillonita es posible disminuir la agregación de estas partículas y así su reactividad (Arancibia-Miranda et al., 2016; Bhowmick et al., 2014; Chen et al., 2011; Kim et al., 2013; Shi et al., 2011). Al mismo tiempo, con el objetivo de poder utilizar estas nanopartículas en sistemas continuos, se han encapsulado las nZVI en matrices poliméricas de Alginato o chitosan, donde disminuye la velocidad de remoción en comparación a los materiales prístinos, pero sin disminuir la capacidad de remoción de éstas (Bezbaruah et al., 2014, 2011, 2009; Escudero et al., 2009; Hassan et al., 2014; Horzum et al., 2013; Kuang et al., 2015).

1.2.2.1.4.1 nZVI soportado en Zeolita

1.2.2.1.4.1.1 Estructura de las Zeolitas y su uso en tratamiento de aguas

La Zeolita corresponde a un mineral en base a aluminosilicatos con estructura cristalina tetraédrica porosa (con poros que varían entre 0,3 y 1 nm) (Fig. 7) que puede ser encontrada comúnmente en la naturaleza o ser sintetizada, la cual es ampliamente utilizada en el tratamiento de aguas contaminadas debido a su bajo costo y su excelente capacidad de sorción e intercambio iónico (Gutiérrez et al., 2010).

Debido a que su superficie tiene un exceso de cargas negativas, como consecuencia de la sustitución isomórfica del silicio por aluminio, la Zeolita natural es considerada un excelente intercambiador catiónico.

Las Zeolitas pueden ser modificadas químicamente por sales inorgánicas o surfactantes orgánicos, que son adsorbidas en la superficie generando oxihidroxidos de carga positiva que permite a la Zeolita interactuar físicamente con aniones como el arsenato o cromato. En comparación a otros materiales que poseen propiedades de intercambio iónico como las resinas orgánicas, las Zeolitas suelen ser más baratas, además de poseer una excelente selectividad para diferentes cationes a bajas temperaturas, acompañado de la liberación de cationes intercambiables no tóxicos presentes en su estructura (Na^+ , K^+ , Ca^{2+} y Mg^{2+}) (Margeta et al., 2013).

Por otro lado, su alta porosidad permite su uso para la remoción de iones metálicos presentes en soluciones acuosas, de acuerdo a dos mecanismos: intercambio iónico y la formación de complejos internos debido a la ionización de los sitios superficiales silanol ($\equiv\text{Si-OH}$) y aluminol ($=\text{Al-OH}$) (Arancibia-Miranda et al., 2016).

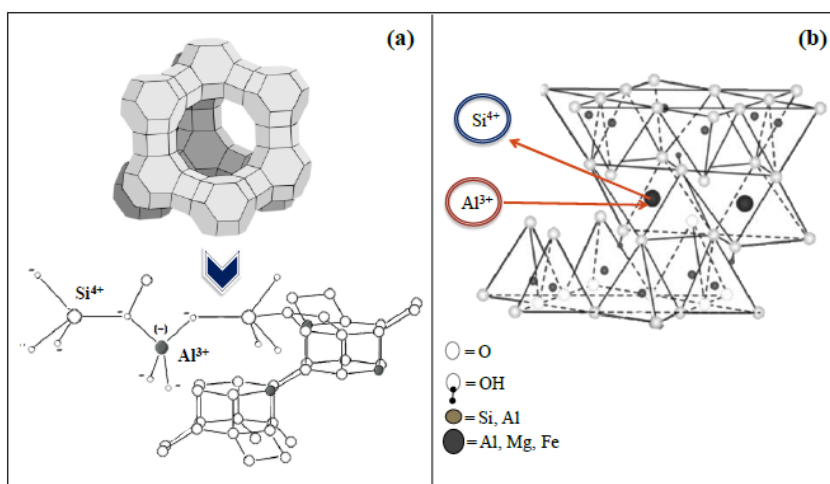


Fig. 7. Características Estructurales de la Zeolita: (a) Ordenamiento tetraédrico y (b) Sustitución isomórfica (Muñoz-Lira, 2015).

1.2.2.1.4.1.2 Comportamiento de compuesto nZVI/Zeolita

La funcionalización de nZVI con Zeolita ha sido utilizada para la remoción de distintos contaminantes en medios acuosos como Pb^{2+} y Nitratos (Arancibia-Miranda et al., 2016; Sepehri et al., 2014). Kim et al. (Kim et al., 2013) comprobaron que la Zeolita actúa como un dispersante y estabilizador efectivo para las nZVI, donde la Zeolita cumple el rol de soporte en el compuesto, reduciendo la agregación de las partículas y aumentando el área superficial. A su vez, experimentos en sistemas batch indicaron que el compuesto nZVI/Zeolita presentó una mayor capacidad de remoción que la Zeolita prístina (Kim et al., 2013; Zhang et al., 2011). Arancibia-Miranda et al. (Arancibia-Miranda et al., 2016) también lograron comprobar un aumento en el área superficial del compuesto en comparación a las nanopartículas prístinas, además de confirmar que el compuesto posee una mayor capacidad de remoción, no solo que la Zeolita prístina, sino que también de las nanopartículas prístinas en sistemas batch, debido a la disminución en la agregación de las nanopartículas y a la interacción de Pb^{2+} con la Zeolita. De esta forma, los pocos estudios que se han desarrollado a partir del uso de este compuesto para la remediación de aguas contaminadas, indican una alta eficiencia en la remoción de contaminantes, disminuyendo considerablemente el costo de la síntesis de materiales debido al fácil acceso y bajo costo de las Zeolitas naturales.

1.2.2.1.4.2 Encapsulamiento de nZVI en esferas de Ca-Alginato

1.2.2.1.4.2.1 Estructura del Alginato y gelificación

El Alginato es un copolímero binario presente en las paredes celulares de las algas marinas pardas constituido por beta-D-ácido manurónico (M) y alfa-L-ácido gulurónico (G). A su vez, puede ser considerado como un copolímero en bloque compuesto por regiones homopoliméricas M (bloques-M) y G (bloques-G) intercalado por regiones de estructura alternada (bloques-MG), los cuales no tienen una unidad repetitiva regular (Draget et al., 2005).

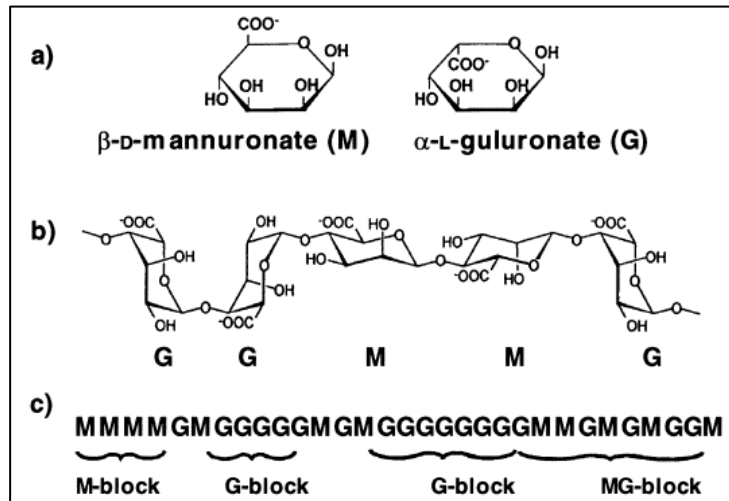


Fig. 8. Características estructurales del Alginato: (a) monómeros de Alginato, (b) formación de cadenas y (c) distribución de bloques (Draget et al., 2005).

La base de sus propiedades gelificantes están principalmente en sus características de enlace (Draget et al., 2005). Distintos experimentos han comprobado que la selectividad al formar enlaces con ciertos metales iónicos aumenta notablemente con el aumento de la cantidad de las cadenas alfa-L-guluronato. Esta alta selectividad entre estos iones y el Alginato indica que la gelificación es causada por las características estructurales en los bloques G (Smidsrod and Haug, 1965a, 1965b). Grant et al. (1973) propuso el modelo “caja de huevo” para explicar este proceso de gelificación donde los cationes divalentes (por ejemplo, Ca^{2+}) se enlazan con bloques homopoliméricos alfa-L-guluronato en secuencias GG (Fig. 9).

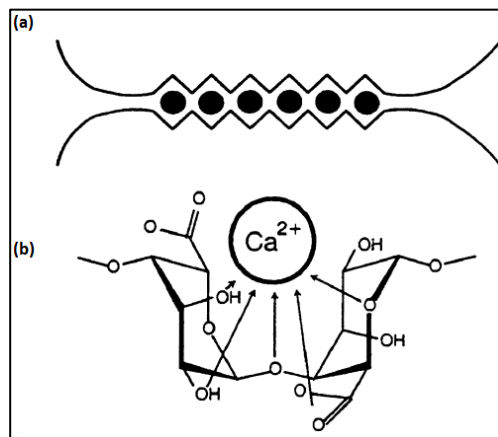


Fig. 9. (a) Modelo de “caja de huevo” para el enlace de cationes divalentes con bloques de alfa-L-guluronato, y (b) posible formación de enlace en una secuencia GG (Draget et al., 2005).

Este proceso de gelificación es espontáneo, formándose muy rápidamente un gel poco homogéneo. El método más estudiado y utilizado para controlar este proceso de reticulación es el “Método de Difusión”, el que se caracteriza por la difusión del ion gelificante desde un reservorio externo hacia la solución de Alginato. Este método es ampliamente utilizado para la inmovilización de agentes químicos o biológicos, donde cada gota de la solución de Alginato forma una esfera de gel con el agente activo encerrado en ella (Smidsrod and Skjakbrk, 1990). En la Fig. 10 se puede observar este proceso donde gotas de solución Na-Alginato entran en contacto con la solución gelificante CaCl_2 . De esta forma, los iones de Ca^{2+} difunden hacia la gota, produciéndose un proceso de intercambio con los iones Na^+ en la zona de gelificación, formándose así el gel de Ca-Alginato según la siguiente reacción (Smidsrod and Haug, 1965a).

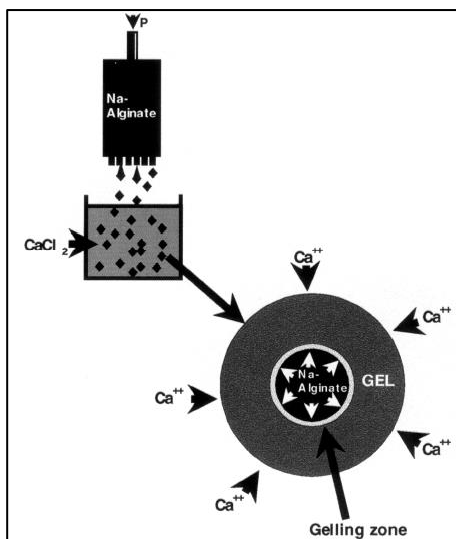
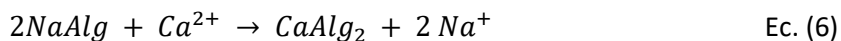


Fig. 10. Esquema del “método de difusión” para síntesis de esferas de Ca-Alginato (Draget et al., 2005).

De esta forma, el proceso de gelificación mediante el Método de Difusión, puede ser controlado por distintas variables como lo son el tiempo de gelificación, concentración de la solución gelificante y el tipo de catión gelificante. Estudios han mostrado que la estabilidad y viscosidad del gel decrece en el siguiente orden dependiendo del catión gelificante utilizado (Smidsrod and Haug, 1965b): $\text{Ba} > \text{Cd} > \text{Cu} > \text{Sr} > \text{Ni} > \text{Ca} > \text{Zn} > \text{Co} > \text{Mn} > \text{Mg}$.

1.2.2.1.4.2.2 Comportamiento de esferas nZVI/Ca-Alginato

Ca-Alginato ha sido ampliamente utilizado para el encapsulamiento de células microbianas en la industria alimenticia (Roy et al., 1987), en la industria farmacéutica (Brachkova et al., 2010) y últimamente en sistemas de tratamiento de agua, debido principalmente a su estructura porosa que permite la difusión de contaminantes a través de su estructura para entrar en contacto con los materiales encapsulados. Es un material no tóxico, no inmunogénico y relativamente insoluble en agua lo que permite que sea un material ideal para aplicaciones ambientales (Hill and Khan, 2008).



Fig. 11. Fotografía de esferas de nZVI/Alginato sintetizadas (Bezbaruah et al., 2011).

Se han reportado distintos estudios de remoción de contaminantes (arsénico, nitrato, tricloroetileno, cromo, plomo, triclorofenol) en medios acuosos utilizando nZVI encapsulado en esferas de Ca-Alginato (Bezbaruah et al., 2009; Kim et al., 2010). Bezbaruah et al. (Bezbaruah et al., 2014) comprobaron que la efectividad de las nanopartículas en la remoción de arsenato no se ve afectada en comparación a las nanopartículas prístinas, donde las velocidades de remoción fueron menores debido a que la estructura porosa del Alginato actúa como una barrera difusiva para el arsénico. A su vez, se mostró que la remoción es consecuencia principalmente de la interacción entre las nZVI y el arsénico, donde solo una pequeña parte del arsénico es removido por la matriz de Alginato en los primeros tiempos de la reacción debido a una débil adsorción del arsénico en la superficie del polímero.

1.3 Sorción

Uno de los métodos más utilizados para la remediación de aguas contaminadas es la adsorción, debido a lo relativamente sencillo del diseño y operación del proceso, además de su alta efectividad, eficiencia energética y bajo costo en comparación a otras tecnologías asociadas a la remoción de contaminantes en solución acuosa (Kyzas et al., 2013). En general, se han reportado numerosos estudios de adsorción para remediación de aguas contaminadas tanto para metales pesados, fenoles, tintas, pesticidas, medicamentos, aniones inorgánicos, etc (Du et al., 2014; Hasan and Jhung, 2015; Li et al., 2013; Raval et al., 2016; Tan and Hameed, 2017).

El diseño y escalamiento de un sistema de adsorción requiere tener conocimiento de la cinética y equilibrio del proceso de adsorción del sistema a tratar. Para esto, diversos modelos de distinta complejidad han sido desarrollados para predecir la tasa de remoción del adsorbato en el adsorbente, siendo los modelos de pseudo primer orden (PFO, por sus siglas en inglés) y pseudo segundo orden (PSO, por sus siglas en inglés) los más utilizados en estudios de adsorción en sistemas líquidos (Tan and Hameed, 2017).

1.3.1 Principios del proceso de adsorción

La adsorción es un fenómeno superficial en el cual las moléculas del adsorbato se unen a una superficie sólida, incluyendo una serie de procesos de transferencia de masa que comprenden las siguientes etapas (Ho et al., 2000):

Etapa 1: Difusión en capa límite o difusión externa, donde el adsorbato se transporta desde la fase volumétrica de la solución (Bulk) hacia la superficie externa del adsorbente.

Etapa 2: Difusión intrapartícula (IPD, por sus siglas en inglés) o difusión entre poros, que corresponde a el transporte del adsorbato desde la superficie externa hacia los poros del material adsorbente.

Etapa 3: Reacción superficial, donde el adsorbato se acopla en la superficie interna del adsorbente, ocurriendo así la reacción en dicha superficie.

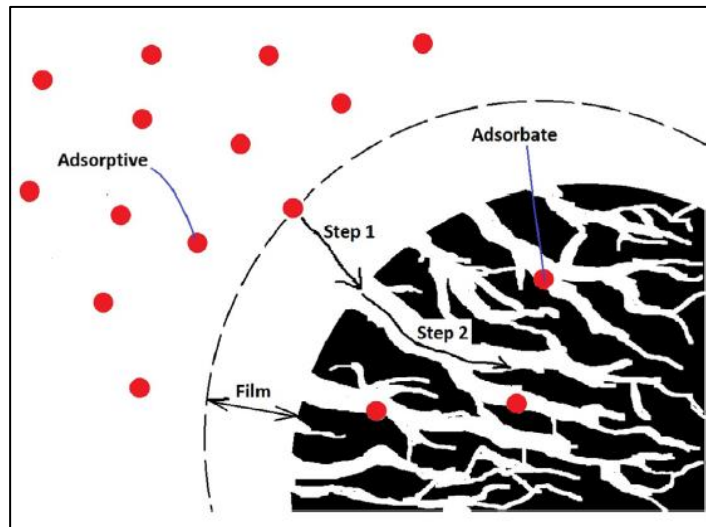


Fig. 12. Modelo de sorción de una molécula de adsorbato en la superficie interna de un material adsorbente poroso. La etapa 1 corresponde a la difusión en la capa límite y la etapa 2 a la difusión en los poros (Tan and Hameed, 2017).

En la Fig. 12 se describe la trayectoria de una molécula de adsorbato durante el proceso de adsorción. Las primeras dos etapas corresponden a etapas de transferencia de masa, mientras que la tercera corresponde a la etapa de reacción. Cada etapa representa una resistencia para el adsorbato, donde la tasa total de adsorción (correspondiente a lo que se observa experimentalmente) es la suma de las tres resistencias en serie y por lo tanto, la reducción de cualquier componente de la resistencia total aumenta la velocidad de adsorción (Amanullah et al., 2000). Comúnmente, la tercera etapa es muy rápida en comparación a las etapas de transferencia de masa para sistemas de adsorción en medios acuosos, por lo que se asume despreciable para este tipo de sistemas. A su vez, es posible que una de las etapas contribuya casi en su totalidad a la resistencia global del proceso, siendo así la etapa limitante del proceso, pudiendo cambiar a lo largo del proceso global de adsorción la etapa limitante (Plazinski and Rudzinski, 2010). Las resistencias al transporte de materia dependen de muchos factores, incluyendo los tipos de adsorbente y adsorbato, sus propiedades y condiciones operacionales del sistema.

1.3.2 Tipos de interacción adsorbato-adsorbente

Es posible que ocurran dos tipos de interacciones entre el adsorbente y adsorbato, correspondientes a fisisorción (interacción física) y quimisorción (interacción química). La fisisorción es resultado de las fuerzas de atracción física entre el adsorbato y adsorbente (Vithanage et al., 2016), mientras que la quimisorción corresponde a un enlace más fuerte que involucra la transferencia o compartimiento de electrones entre el adsorbato y adsorbente. A modo de comparación, un calor de adsorción de magnitud entre 4 y 40 $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ indica que la interacción dominante es fisisorción, mientras que los valores aumentan en el caso donde domina la quimisorción, con rangos entre 40 y 125 $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ (Kara et al., 2003; Zhou et al., 2014).

1.3.3 Modelos de adsorción en sistemas batch

Las cinéticas de adsorción dependen de distintos factores, como lo son los tipos de adsorbente y adsorbato, y condiciones experimentales como la temperatura y pH (Regti et al., 2017). Comúnmente se estudian en sistemas batch para obtener la información cinética de los procesos de adsorción, donde los

efectos de transferencia de masa pueden ser reducidos aplicando una alta velocidad de agitación, disminuyendo así el tamaño de la capa límite superficial entre el fluido y el material adsorbente.

La capacidad de remoción por unidad de masa del adsorbente, q ($\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$) puede expresarse de la siguiente forma (Tan and Hameed, 2017).

$$q = \frac{(C_0 - C) \cdot V}{m} \quad \text{Ec. (7)}$$

Donde C_0 corresponde a la concentración inicial del adsorbato en la solución acuosa ($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$), C a la concentración del adsorbato en la solución acuosa para un tiempo t ($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$), V al volumen de la solución (L) y m a la masa del adsorbente (g).

1.3.3.1 Modelo de Pseudo Primer Orden (PFO)

La ecuación de Pseudo Primer Orden fue propuesta por (Lagergren, 1898) para la adsorción de ácido malónico en carbón vegetal, donde el modelo es descrito por la siguiente ecuación irreversible:



Donde S corresponde a la concentración de sitios activos de adsorción, M al adsorbente y MS a la concentración de adsorbato enlazado con el material sorbente. Para su modelamiento matemático, se asumen las siguientes condiciones.

1. La adsorción ocurre solo en sitios localizados y no existe interacción entre los iones sorbidos.
2. La energía de adsorción no depende del grado de cobertura en la superficie.
3. La capacidad máxima de adsorción corresponde a una monocapa saturado de adsorbatos en la superficie del adsorbente.
4. La concentración de M es considerada constante.
5. El proceso global de remoción es gobernado por una cinética de pseudo primer orden, es decir, cada sitio activo de adsorbente se enlaza a una molécula de adsorbato.

De esta forma, el proceso de sorción puede ser descrito según la siguiente ecuación diferencial.

$$\frac{dq}{dt} = k_1(q_e - q) \quad \text{Ec. (9)}$$

Donde q corresponde a la capacidad de adsorción ($\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$), q_e a la cantidad adsorbida en el equilibrio por unidad de masa de adsorbato ($\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$), t el tiempo (min) y k_1 a la constante de adsorción (min^{-1}). Al integrar la Ec. (9) con condiciones de borde $q = 0$ para $t = 0$ (es decir, no existe adsorción al comienzo), la Ec. (10) se puede escribir de la siguiente forma.

$$q = q_e(1 - e^{-k_1 t}) \quad \text{Ec. (10)}$$

La Ec. (10) puede ser reescrita, obteniéndose la siguiente forma linealizada.

$$\ln\left(\frac{q_e}{q_e - q}\right) = k_1 t \quad \text{Ec. (11)}$$

Así, al graficar $\ln(q_e/q_e - q)$ v/s t se puede obtener una recta que pasa por el origen del sistema con pendiente k_1 . El valor de esta constante cinética k_1 es indicador de la velocidad del proceso global de adsorción.

1.3.3.2 Modelo de Pseudo Segundo Orden (PSO)

Este modelo sigue las mismas suposiciones que el modelo de PFO, con la diferencia en que la tasa de remoción es de segundo orden con respecto a la cantidad de sitios superficiales disponibles, como se muestra en la siguiente ecuación (Ho et al., 2000).



Así, se deriva la siguiente ecuación diferencial para modelar este mecanismo.

$$\frac{dq}{dt} = k_2(q_e - q)^2 \quad \text{Ec. (13)}$$

Donde k_2 corresponde a la constante de velocidad de pseudo segundo orden ($\text{g}\cdot\text{mg}^{-1}\cdot\text{min}^{-1}$). Al integrar la Ec. (13) con condiciones iniciales $q = 0$ para $t = 0$, la ecuación se puede reescribir de la siguiente forma linealizada.

$$\frac{t}{q} = \frac{1}{(k_2 q_e^2)} + \frac{t}{q_e} \quad \text{Ec. (14)}$$

De esta forma, un gráfico de t/q v/s t entrega una recta donde $1/q_e$ corresponde a la pendiente y $1/(k_2 q_e^2)$ a la pendiente del sistema. A su vez, es posible determinar la tasa inicial de adsorción $q(t \rightarrow 0)$ correspondiente a $k_2 q_e^2$.

La mayor parte de las cinéticas de adsorción en sistemas acuosos pueden ser modeladas por el modelo de PSO, sin embargo, esto no necesariamente tiene una base física sino matemática. De todas formas, estos modelos son muy utilizados debido a que entregan una buena aproximación para los valores de remoción en el equilibrio q_e , y a que son buenas herramientas para comparar cualitativamente distintos sistemas y sus velocidades de remoción de acuerdo a los valores de k_1 y k_2 dependiendo el modelo utilizado.

1.3.3.3 Modelo de Weber-Morris (Difusión Intrapartícula, IPD)

Weber y Morris (1963) estudiaron la adsorción de sulfonato de alquilbenceno en carbón activado en un sistema batch, donde se propuso un modelo para la cinética de adsorción limitada por la difusión intrapartícula, de acuerdo a la siguiente ecuación.

$$q = k_{id}\sqrt{t} + B \quad \text{Ec. (15)}$$

Donde k_{id} corresponde a la constante de difusión intrapartícula ($\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}\cdot\text{min}^{-0.5}$) y B a la adsorción inicial ($\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$). Un gráfico de q v/s \sqrt{t} debiese ser lineal, donde k_{id} y B corresponden a la pendiente e intercepto respectivamente.

Para cinéticas controladas solo por difusión intrapartícula, la recta pasa a través del origen ($B = 0$). De todas formas, en la mayoría de los estudios realizados, este tipo de gráfico muestra multilinealidad sobre el proceso global de adsorción. Esta multilinealidad, es un indicador de que múltiples mecanismos controlan el proceso, donde cada segmento representa la etapa limitante que gobierna el proceso global. En la etapa inicial, la etapa limitante corresponde a adsorción superficial, mientras que en la segunda etapa es la difusión intrapartícula la que gobierna el proceso global. En la tercera etapa, el sistema alcanza el equilibrio debido a la saturación del sistema (Weber and Morris, 1963).

Las constantes k_{id_1} y k_{id_2} (respectivas a cada etapa limitante) indican la velocidad con la que ocurre el proceso de adsorción superficial y difusión intrapartícula respectivamente, mientras que la constante B es proporcional al tamaño de la barrera difusiva.

1.3.4 Isotermas de Adsorción

En general, las isotermas de adsorción son curvas muy útiles para el estudio de sistemas de remoción debido a que describen el fenómeno que gobierna la retención de una sustancia desde un medio acuoso a una fase sólida a temperatura y pH constante (Limousin et al., 2007). El equilibrio de adsorción (la relación entre la cantidad adsorbida y el remanente en la solución) se establece cuando el adsorbato entra en contacto con el adsorbente el tiempo suficiente para llegar a un equilibrio entre el adsorbato en la solución y la interfaz del sólido. Usualmente la correlación matemática de estas isotermas entregan información importante para el diseño operacional de sistemas de adsorción, expresado gráficamente como las concentraciones de la fase sólida v/s la concentración residual en el volumen acuoso. Los parámetros fisicoquímicos de estos modelos entregan información importante sobre el mecanismo de adsorción y propiedades de la superficie, como el grado de afinidad del adsorbente con el adsorbato (Ncibi, 2008).

A través de los años se han desarrollado distintos modelos para describir isotermas de adsorción como son los modelos de Langmuir, Freundlich, Brunauer-Emmet-Teller (BET), Temkin, Redlich-Peterson, entre otros. Sin embargo, para sistemas de adsorción en medios acuosos los modelos más utilizados son Langmuir y Freundlich, los cuales serán descritos a continuación.

1.3.4.1 Modelo de Langmuir

El modelo de Langmuir inicialmente se desarrolló para describir la adsorción de gases en carbón activado, sin embargo, es ampliamente utilizado para describir sistemas de adsorción en medios acuosos. En su formulación existe una serie de suposiciones en el proceso de adsorción (Langmuir, 1916).

- (i) Adsorción en monocapa, es decir, la capa de adsorbato en el sólido tiene el espesor de una molécula donde la adsorción solo puede ocurrir en un número finito de sitios activos correspondientes a los disponibles en la superficie solamente.
- (ii) Los sitios activos son idénticos y equivalentes, sin interacción lateral entre las moléculas adsorbidas, incluso entre sitios adyacentes.
- (iii) La adsorción se asume como homogénea, es decir, cada molécula posee la misma entalpía y energía de activación para la sorción. De esta forma, todos los sitios activos poseen la misma afinidad para todo el adsorbato.
- (iv) No existe transmigración del adsorbato en la superficie del sólido.

Gráficamente, se caracteriza por un plató que describe la saturación en el equilibrio donde las moléculas ocupan totalmente los sitios activos, por lo que no puede seguir ocurriendo adsorción en el sólido. La expresión matemática para la Isoterma de Langmuir es la siguiente.

$$q = \frac{q_m K_L C}{1 + K_L C} \quad \text{Ec. (16)}$$

Donde q_m ($\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$) es la capacidad máxima de adsorción, q ($\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$) es la cantidad de adsorbato adsorbido, C es la concentración de adsorbato en el equilibrio y K_L corresponde a la constante de Langmuir. Mayores valores de K_L indican que la adsorción es más favorable (Foo and Hameed, 2010).

1.3.4.2 Modelo de Freundlich

El Modelo de Isoterma de Freundlich describe una relación para procesos de adsorción no ideales y reversibles, no restringido a la formación de una monocapa. Este modelo puede ser aplicado para adsorción en multicapa con distribución no uniforme del calor de adsorción y de la afinidad en la superficie

heterogénea. De esta forma, la cantidad adsorbida corresponde a la suma de la adsorción de todos los sitios activos (con diferentes energías de enlace) donde los sitios con mayor energía de enlace se ocupan primero (es decir, la quimisorción ocurre en la primera monocapa mientras que la fisisorción ocurre en distintas capas). La siguiente ecuación describe la isoterma de Freundlich (Freundlich, 1906):

$$q = K_f C^{1/n} \quad \text{Ec. (17)}$$

Donde C corresponde a la concentración de soluto en el equilibrio, K_f y n a las constantes de Freundlich, relacionadas a la capacidad de adsorción y a la intensidad de adsorción respectivamente.

1.3.5 Adsorción en Columna

A pesar de la gran utilidad de los estudios en sistemas batch para el entendimiento de los procesos de adsorción de contaminantes en solución acuosa y el comportamiento de distintos materiales adsorbentes para procesos de remediación, la mayor parte de los procesos de adsorción a nivel industrial (ej. columnas de adsorción) y a nivel doméstico (ej. filtros de agua domiciliarios) son realizados en sistemas continuos de lecho fijo, donde el material adsorbente es puesto en un lecho inmóvil dentro de una columna por la cual fluye la solución acuosa a remediar (Tan and Hameed, 2017).

El comportamiento cinético de este tipo de sistemas dinámicos puede representarse en un gráfico de la concentración del adsorbato en el efluente de la columna *v/s* tiempo, comúnmente denominado “Curva de Ruptura”, donde el flujo de agua contaminada entra en el sistema (afluente) con una concentración constante de manera continua y pasa a través del lecho fijo de material adsorbente. A medida que los contaminantes son adsorbidos en el lecho, la concentración en el afluente aumenta con el tiempo debido a que la capacidad de adsorción del lecho es limitada (Tan and Hameed, 2017).

En la Fig. 13 puede observarse una curva de ruptura de un sistema continuo de lecho fijo. Inicialmente, el material es capaz de adsorber la totalidad del contaminante del afluente donde la zona de transferencia de masa (definida como la región de la columna donde ocurre el proceso de sorción) está al comienzo del lecho. A medida que el material comienza a saturarse, la zona de transferencia de masa avanza hacia el resto de la columna. Se define como “tiempo de ruptura” (t_b) al tiempo en el que la concentración del efluente normalizada (C/C_0 , donde C corresponde a la concentración del efluente y C_0 a la del afluente) es igual a 0,05. Posteriormente, la zona de transferencia de masa continúa avanzando de forma axial a través del lecho hasta la saturación completa del material adsorbente, donde la concentración normalizada C/C_0 es igual a 1.

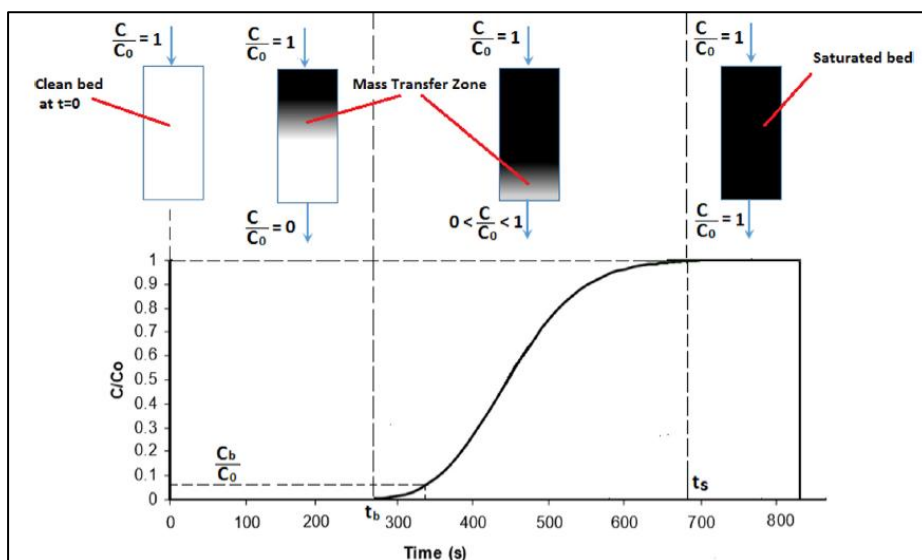


Fig. 13. Curva de Ruptura con forma de "S". La posición correspondiente a la zona de transferencia de masa en la columna se muestra sobre la curva (Tan and Hameed, 2017).

En general, es de gran utilidad conocer el comportamiento de un sistema de adsorción en columna continua a través de sus curvas de ruptura debido a que entrega información importante sobre el comportamiento del material adsorbente en la columna, para un futuro escalamiento del sistema (Farooq et al., 2002). En la Fig. 14 pueden observarse distintas curvas de ruptura y su comportamiento en función del tiempo. El caso ideal, donde prácticamente no existe difusión interna entre el adsorbente y adsorbato, corresponde a una función escalón en el cual el material adsorbente se satura completamente en un momento determinado, perdiendo toda su capacidad de remoción. Sin embargo, difícilmente pueden encontrarse sistemas de estas características, donde lo que más se asemeja son sistemas con baja difusión. En estos casos, el adsorbato entra en contacto directo con los sitios activos sin mediar una barrera difusiva considerable, por lo que una vez que estos son ocupados, el sistema comienza a saturarse casi de inmediato. Por el contrario, una curva más dispersa describe usualmente un sistema donde la transferencia de masa juega un rol importante en el proceso de sorción. A su vez, curvas de rupturas más cortas indican una capacidad más baja por parte del lecho adsorbente (Farooq et al., 2002; Knaebel, 2007; Vergili et al., 2013).

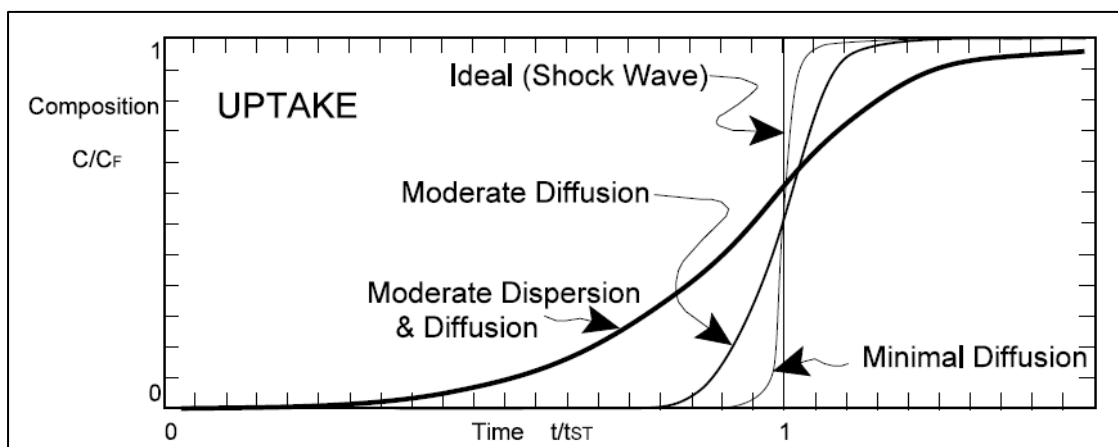


Fig. 14. Distintas curvas de ruptura para un sistema de sorción continuo en columna (Knaebel, 2007).

2. Instrumentación y Caracterizaciones

2.1 Microscopía Electrónica de Barrido (SEM) (Donoso, 2002; Goldstein, 2003)

2.1.1 Descripción General

La técnica de microscopía electrónica de barrido (SEM, por sus siglas en inglés) consiste en que los electrones emitidos por un cátodo de tungsteno pasan a través de una columna en la que se ha hecho un vacío alrededor de 10^{-7} torr, donde el haz de electrones es concentrado por una serie de lentes electromagnéticas que producen una disminución de su diámetro hasta hacerse casi puntual (hasta unos 10 nm). De esta forma, el haz de electrones es desplazado sobre toda la superficie de la muestra, barriendo el área de interés.

Este bombardeo de electrones provoca la aparición de diferentes señales que, captadas con detectores adecuados, proporcionan información acerca de la naturaleza de la muestra. La señal de electrones secundarios proporciona una imagen de la morfología superficial de la muestra, la señal de electrones retrodispersados una imagen cualitativa de zonas con distinto número atómico, y la señal de Rayos X espectros e imágenes acerca de la composición química en la muestra.

2.1.2 Interacción haz-muestra

Cuando un haz de electrones interactúa con una muestra, ésta puede transmitir, reflejar o absorber el haz o parte de él como puede observarse en la Fig. 15 (a), pudiendo ser esta interacción elástica o inelástica. A su vez, la penetración del haz es directamente proporcional a la energía del haz de electrones (función del potencial de aceleración) y al N° atómico "Z" de la muestra. La profundidad se asemeja a una gota de agua (Fig. 15 (b)).

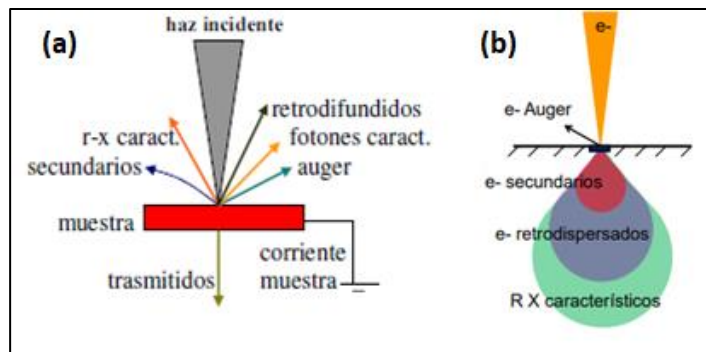


Fig. 15. (a) Interacción de un haz de electrones en una muestra sólida, (b) Penetración del haz de electrones en el sólido (Donoso, 2002).

2.1.3 Electrones Secundarios

Los electrones secundarios (SE, por sus siglas en inglés) se producen por la interacción del haz incidente con los electrones orbitales de la muestra. Si un electrón orbital es sacado de su estado y logra salir a la superficie de la muestra se denomina electrón secundario, con una energía menor a 50 eV. Estos electrones al ser de muy baja energía deben encontrarse muy cerca de la superficie para poder escapar, por lo que entregan información de la superficie del material a estudiar.

En particular, las señales emitidas por los SE permiten formar imágenes de la topografía de la superficie de la muestra, debido a que a mayor ángulo de la superficie de ésta con respecto al haz incidente, mayor será la cantidad de electrones secundarios que pueden escapar de su superficie (Fig. 16).

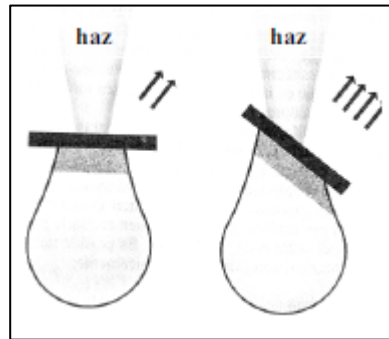


Fig. 16. Efecto del ángulo de la superficie de un sólido en la emisión de electrones secundarios (Donoso, 2002).

2.1.4 Rayos X Característicos

Los Rayos X característicos se producen por la interacción del haz incidente con los electrones orbitales de la muestra. Si el haz incidente tiene suficiente energía, puede desalojar un electrón del nivel cuántico K, L o M y dejar al átomo en un estado ionizado. Luego, éste vuelve a su estado basal al saltar un electrón de niveles exteriores a las vacancias interiores. En este proceso el átomo pierde energía por emisión de la radiación característica de cada elemento de la muestra, por lo que se puede obtener información sobre la composición química de la misma.

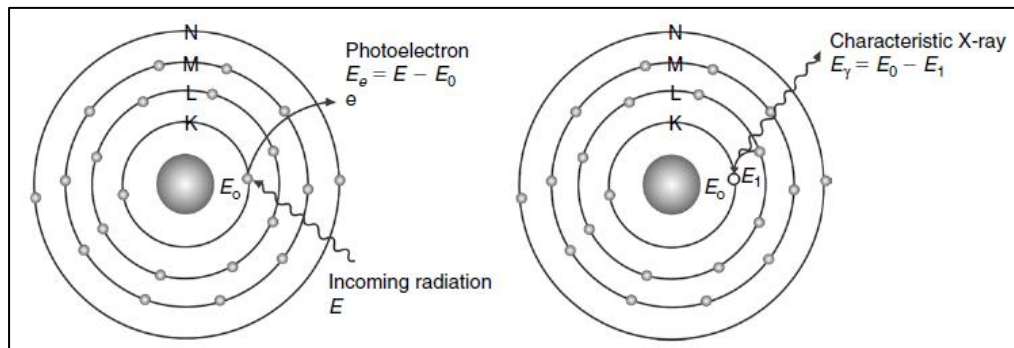


Fig. 17. Representación gráfica de la emisión de Rayos X característicos, tras la interacción de un átomo con el electrón incidente (Hansson et al., 2009).

2.1.5 Preparación de muestras

Los requisitos indispensables que deben cumplir las muestras al momento de analizarlas por microscopía electrónica, son ausencia de líquidos, es decir, la muestra tiene que estar seca, y además debe ser conductora de la corriente eléctrica. Este último requisito se cumple en los metales pero no así en otro tipo de materiales, por lo que para hacer a la muestra conductora se la recubre de una película delgada de algún material conductor tal como el carbón o el oro. Este recubrimiento debe ser suficientemente grueso como para que circule la corriente eléctrica que se deposita en la muestra y suficientemente delgado para que no enmascare o tape las características superficiales de interés.

2.2 Espectroscopía de Absorción Atómica (AAS) (Skoog et al., 2007; Stuart, 2004)

2.2.1 Descripción General

La Espectroscopía de Absorción Atómica (AAS, por sus siglas en inglés) consiste en la absorción de radiación de una longitud de onda determinada, la cual es absorbida selectivamente por átomos que tengan niveles energéticos cuya diferencia en energía corresponda en valor a la energía de los fotones incidentes. La cantidad de fotones absorbidos está determinada por la ley de Beer-Lambert (Ec. (18)), la cual relaciona la pérdida de poder radiante con la concentración de la especie absorbente.

$$\frac{I_1}{I_0} = e^{-\frac{4\pi k \lambda}{\lambda} l} = e^{-\alpha' l} \quad \text{Ec. (18)}$$

Donde:

I_1 = intensidad del haz entrante

I_0 = Intensidad del haz saliente

k_λ = Coeficiente de extinción

λ = Longitud de onda de la onda absorbida

l = Longitud atravesada por la onda en el medio

α' = Coeficiente de absorción

Los átomos absorben radiación si ésta corresponde a la diferencia de energía entre los niveles energéticos de los átomos presentes, de lo contrario, la radiación pasa sin disminuir la potencia del haz. Por ejemplo, si se desea cuantificar arsénico en una flama, se hace irradiar ésta con radiación emitida por átomos de arsénico, la cual va a ser absorbida únicamente por los átomos de arsénico que se encuentran en la flama y no por los átomos de otros elementos presentes, ya que la radiación corresponde únicamente a los niveles energéticos del arsénico.

2.2.2 Funcionamiento

La muestra en forma líquida es aspirada a través de un tubo capilar y conducida a un nebulizador donde ésta se desintegra y forma pequeñas gotas del líquido. Estas gotas son conducidas a una flama donde se origina la liberación de átomos, los cuales absorben la radiación emitida por una lámpara, siendo la cantidad de radiación absorbida función de su concentración. La señal de la lámpara una vez que pasa por la flama llega a un monocromador que tiene como finalidad discriminar todas las señales que acompañan la línea espectral de interés. Luego, esta señal de radiación electromagnética llega a un detector o transductor, pasa a un amplificador y por último a un sistema de lectura.

2.3 Espectrometría Infrarroja por Transformada de Fourier (FTIR) (Skoog et al., 2007; Szymanski, 1964)

2.3.1 Descripción General

La Espectroscopía de Infrarrojo es utilizada para determinaciones cualitativas de compuestos y para deducir estructuras moleculares a partir de sus grupos funcionales al hacer incidir radiación infrarroja (IR, por sus siglas en inglés) sobre la muestra. La mayoría de los materiales orgánicos e inorgánicos absorben la radiación infrarroja, siendo el espectro originado principalmente por el alargamiento vibracional y flexión dentro de la molécula. Esto último ocurre cuando la radiación incidente tiene una frecuencia igual a la frecuencia de vibración que va a producir. Este proceso de absorción se limita en gran parte a especies

moleculares para las cuales existen pequeñas diferencias de energía entre los distintos estados vibracionales y rotacionales, debido a que los fotones producidos en el IR poseen poca energía como para producir transiciones electrónicas, pero suficiente para que los enlaces se estiren y doblen, causando vibración en las moléculas cuyos átomos cambien de posición relativa. A su vez, para que los modos normales de una molécula aparezcan en el espectro como picos de absorción, es decir, para que una molécula absorba radiación IR, es necesario que la vibración produzca un cambio neto en el momento dipolar de la molécula.

2.3.2 Absorción en el Infrarrojo

La radiación IR tiene mayor longitud de onda que la luz visible, siendo clasificado de acuerdo a su longitud de onda como IR cercano (de 800 nm a 2500 nm), IR medio o fundamental (de 2,5 μm a 50 μm) e IR lejano (de 50 μm a 1000 μm). Dentro de la región del IR fundamental existen dos sub regiones, la de grupos funcionales y la región dactilar. En la región de los grupos funcionales la posición del pico de absorción varía dependiendo solamente del grupo funcional donde ocurre la absorción y no de la estructura molecular completa, mientras que las posiciones de los picos en la región dactilar son dependientes de la estructura molecular completa.

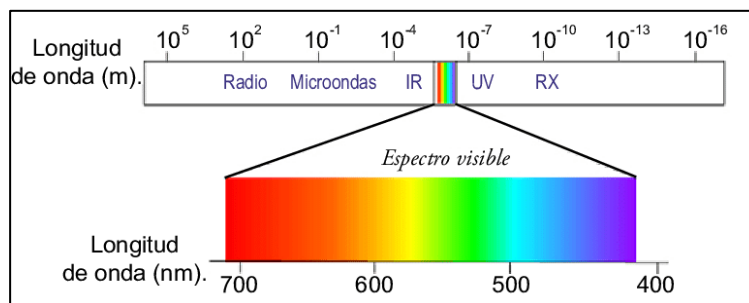


Fig. 18. Diagrama del espectro electromagnético (Rosado, 2014.).

Dentro de estas vibraciones, pueden distinguirse dos tipos básicos, de tensión y flexión, como se observa en la Fig. 19. A su vez, los factores que determinan la energía de un fotón para que produzca dicha vibración en una molécula son la masa de los átomos, la geometría de la molécula, la rigidez de los enlaces químicos y los modos de vibración atómicos. Por esta razón, el espectro vibracional de una molécula se considera una propiedad física única y por tanto característica de cada molécula. Así, el espectro IR se puede usar como “huella dactilar” en la identificación de muestras.

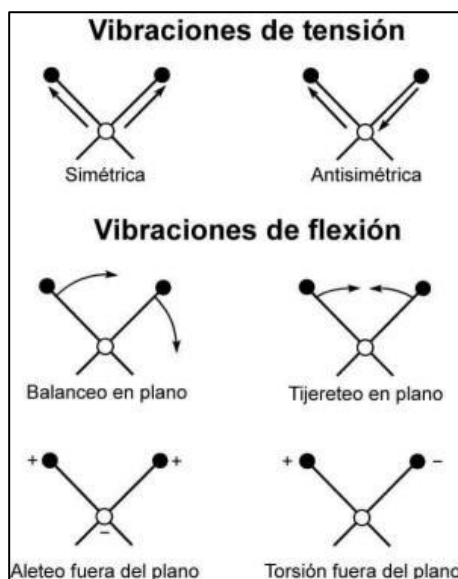


Fig. 19. Representación gráfica de los posibles tipos de vibración de una molécula, tras interactuar con radiación IR (Skoog et al., 2007).

2.3.3 Funcionamiento

Si bien existen dos tipos de espectrómetros infrarrojos, los dispersivos y los de transformada de Fourier, estos últimos son los más utilizados en la actualidad debido a que el detector hace una lectura de todas las frecuencias de manera simultánea, a diferencia de su contraparte, logrando espectrogramas de buena resolución en un tiempo mucho menor. A su vez, al no necesitar rendijas que limiten la cantidad de energía que llega al detector, se obtiene mayor sensibilidad en el mismo y por lo tanto, mayor resolución en los resultados que los espectrómetros dispersivos.

Los espectrómetros de Transformada de Fourier cuentan con una fuente que emite un haz colimado en toda la región infrarroja, el cual incide sobre un divisor del mismo. De esta forma, el haz incidente se divide en dos haces perpendiculares de igual energía, uno de los cuales incide sobre un espejo móvil y el otro sobre un espejo fijo. Luego, los haces son reflejados por ambos espejos y se recombinan al llegar al divisor de haz, dando lugar a una interferencia que puede ser constructiva o destructiva dependiendo de la posición relativa del espejo móvil con respecto del fijo. Finalmente, el haz resultante pasa a través de la muestra, donde ocurre absorción selectiva de longitudes de onda, llegando luego al detector. La información recabada por el detector se utiliza para obtener el interferograma, el cual es digitalizado. Una computadora desarrolla el cálculo aproximado de la transformada de Fourier del interferograma, obteniéndose de esta forma el espectrograma deseado.

2.3.4 Preparación de Muestras sólidas

Para la preparación de muestras sólidas, es necesario disolverla para que no dé lugar al solapamiento de picos en el espectro. Una de las técnicas más utilizadas es la formación de pastillas de KBr (u otros haluros de metales alcalinos) ya que al someterla a una presión adecuada, el material pulverizado se sinteriza y forma una pastilla transparente. Al ser un material iónico, el KBr transmite a lo largo de la mayor parte de la región del infrarrojo hasta una frecuencia aproximada de 400 cm^{-1} , por lo que no interfiere con el espectro a analizar.

2.4 Difracción de Rayos X (Cullity, 1978; Waseda et al., 2011)

2.4.1 Descripción general

La técnica de Difracción de Rayos X (XRD, por sus siglas en inglés) consiste fundamentalmente en hacer incidir un haz de Rayos X sobre una muestra cristalina, de modo que estos interactúen con el sólido. De esta forma, los Rayos X interaccionan con los electrones exteriores de los átomos de la muestra, produciéndose así difracción de la onda incidente. Asimismo, los Rayos X emitidos desde átomos cercanos interfieren entre sí, de forma constructiva o destructiva.

Para que esta interferencia sea constructiva, el ángulo de incidencia de los Rayos X debe satisfacer la Ley de Bragg para cada familia de planos (la radiación emitida por diferentes átomos debe ser proporcional a 2π). Matemáticamente:

$$n\lambda = 2d \sin \theta \quad \text{Ec. (19)}$$

$n = n^{\circ}$ entero

λ = longitud de onda de los Rayos X incidentes

d = distancia interplanar

θ = ángulo entre rayos incidentes y planos de dispersión

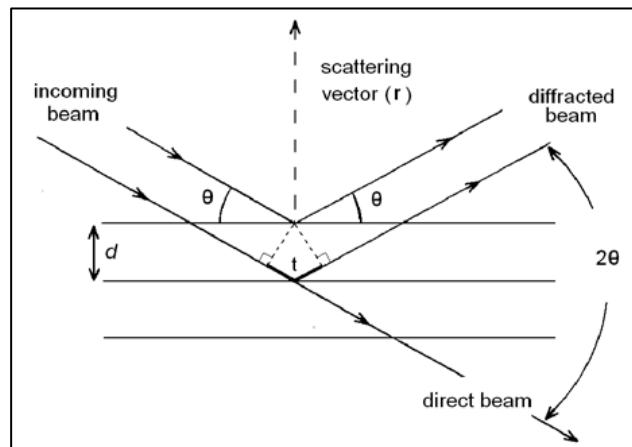


Fig. 20. Representación de la interacción de Rayos X sobre los planos de un cristal a un ángulo (Reventós et al., 2012).

Estos Rayos X incidentes se generan cuando un haz de electrones es emitido sobre un ánodo, generando así radiación característica por efecto fotoeléctrico. Esta radiación, tiene una longitud de onda dentro del rango de los Rayos X.

2.4.2 Estado cristalino

Todos los materiales cristalinos adoptan una distribución regular de átomos o iones en el espacio, donde la porción más simple de la estructura que al repetirse mediante traslación reproduce todo el cristal, se define como celda unitaria. De acuerdo al grado de simetría se originan relaciones entre los diferentes parámetros de celda y da lugar a 7 sistemas cristalinos. La posición de un átomo dentro de la celda unitaria se describe normalmente usando coordenadas fraccionarias, mientras que la simetría traslacional de una estructura cristalina se caracteriza mediante la red de Bravais, existiendo 14 redes de Bravais diferentes (Fig. 21).

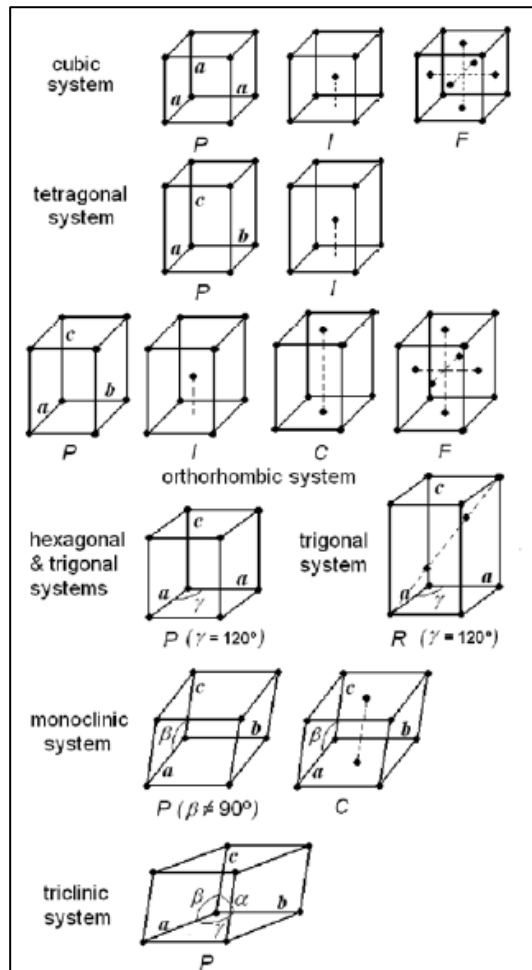


Fig. 21. Representación de las 14 posibles redes de Bravais para cada sistema cristalino (Reventós et al., 2012).

Los puntos de red que muestran la simetría traslacional de una estructura pueden ser conectados mediante los planos de red. Cada plano pertenece a un conjunto de planos equiespaciados que contienen todos los puntos de red. Estos planos se nombran usando los índices de Miller, los cuales se designan convencionalmente h, k, l . La separación de los planos se conoce con el término de espaciado d_{hkl} , siendo la relación entre el espaciado d y los parámetros de red determinada geoméricamente y depende del sistema cristalino.

2.4.3 Funcionamiento

Una muestra policristalina contiene una gran cantidad de pequeños cristales que adoptan distintas orientaciones, donde los planos hkl de los cristales están orientados en el ángulo de Bragg para la difracción. Todos los planos de un espaciado d_{hkl} dado, difractan al mismo ángulo 2θ respecto al haz incidente de manera que todos los rayos difractados se sitúan en un cono de semiángulo 2θ respecto al haz incidente. De esta forma, para cada conjunto de planos se producirá la difracción a un ángulo de Bragg diferente dando lugar a una serie de conos de difracción.

La geometría más común para muestras policristalinas en polvo es la geometría Bragg-Brentano, la cual se construye en torno a un goniómetro de radio fijo. La muestra se sitúa de manera fija en el eje del goniómetro (tangencial al círculo de foco) y se hace girar con una velocidad angular constante (mitad de la del detector) para mantener la condición de parafocalización. El haz de Rayos X procede del foco lineal del tubo, incidiendo directamente sobre la muestra plana. La óptica de haz difractado se construye de tal

manera que una rendija situada sobre el círculo del goniómetro re-enfoca el haz de Rayos X difractado por la muestra y lo dirige hacia el detector o un sistema de monocromatización intermedio antes de pasar al detector. Así, con esta geometría se obtiene la intensidad de los Rayos X recibidos por el detector en función del ángulo de Bragg 2θ .

2.5 Sortometría de Nitrógeno (Lowell, 2010; Sing, 2001)

2.5.1 Descripción General

La técnica de sortometría es ampliamente utilizada para la determinación de la superficie específica de un material, a partir de una isoterma de adsorción física de un gas inerte, generalmente N_2 , sobre la superficie de un sólido a la temperatura de ebullición del gas (77 K para el caso del N_2). De esta forma, el cálculo del área superficial se basa en la determinación del volumen de gas requerido para formar una monocapa sobre la superficie del sólido, donde se emplea la representación gráfica de la isoterma BET en su expresión linealizada.

2.5.2 Teoría BET

La teoría BET se basa en una modificación de la teoría de cinética de Langmuir, extendiéndose a la adsorción de multicapas, la cual fue desarrollada en 1938 por Brunauer, Emmet y Teller. Dicha extensión indica que las capas adicionales se pueden adsorber sobre la primera capa formada, siendo sus calores de adsorción equivalentes al calor latente de vaporización del gas (ΔH_L). En la mayoría de los casos, la segunda capa y las posteriores comienzan a formarse antes de que la primera capa esté completa.

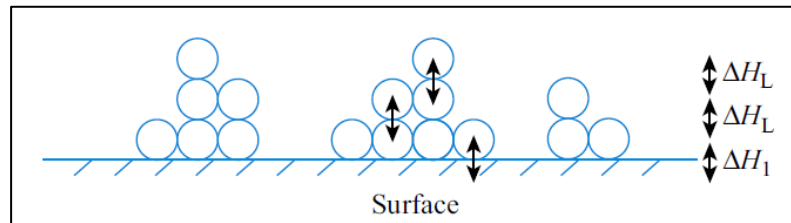


Fig. 22. Esquema de la formación de multicapas de acuerdo al modelo BET (Ross, 2011).

Para la deducción de este modelo, se asumen tres supuestos:

- i) Todos los sitios de adsorción en la superficie son equivalentes.
- ii) La capacidad de adsorción de un sitio no depende del grado de ocupación de los sitios vecinos.
- iii) Sobre cada sitio de adsorción pueden adsorberse varias capas de moléculas, siendo el calor de adsorción para todas ellas equivalentes, excepto para la primera.

A su vez, en este modelo BET se considera una situación de equilibrio en la que las moléculas gaseosas que se condensan en los sitios disponibles, tienen una velocidad igual a la velocidad de las moléculas que se evaporan de los sitios ocupados. Así, en el momento en que se obtiene un equilibrio entre ambos procesos, y considerando un número infinito de capas, se obtiene la representación de la isoterma BET en su forma linealizada, de acuerdo a la siguiente ecuación.

$$\frac{P}{V(P_0 - P)} = \frac{1}{V_m C} + \frac{(C-1)P}{V_m C P_0} \quad \text{Ec. (20)}$$

Donde:

V = Volumen de gas adsorbido en condiciones estándar (760 mmHg y 273,15 K) a una presión P del adsorbato

P_0 = Presión de saturación del N_2 a 77 K

V_m = Volumen de gas requerido para formar una monocapa

C = Constante relacionada con la energía de adsorción

El valor de la constante C puede expresarse de la siguiente forma.

$$C = A \exp \left[\frac{E_1 - E_L}{RT} \right] \quad \text{Ec. (21)}$$

Siendo:

A = Constante pre exponencial

E_1 = Calor medio de adsorción en la primera capa

E_L = Calor de licuefacción del adsorbato

R = Constante de gases ideales

T = Temperatura absoluta

Las constantes C y V_m pueden ser determinadas a partir de la linealización de la ecuación BET, donde la pendiente de la recta corresponde a $\frac{(C-1)}{V_m C}$ y el intercepto a $\frac{1}{V_m C}$. Esta sección lineal se limita para el rango de presiones parciales entre 0,05 y 0,35.

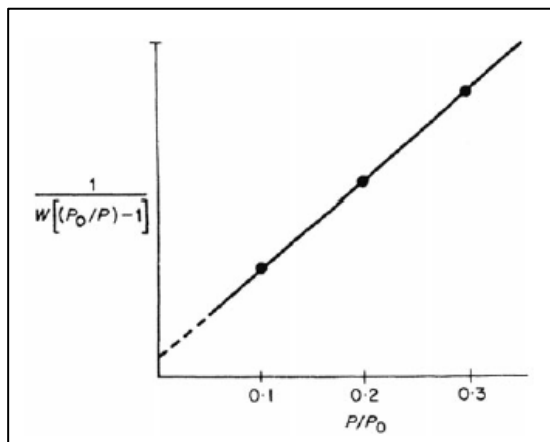


Fig. 23. Gráfica correspondiente a la linealización de la ecuación BET (Lowell, 2010).

Finalmente, a partir del valor de V_m obtenido, se puede determinar el área superficial S_g de la muestra de acuerdo a la siguiente ecuación.

$$S_g = \frac{V_m \cdot A \cdot N}{M \cdot W} \quad \text{Ec. (22)}$$

Donde:

A = Número de Avogadro

N = Área ocupada por cada molécula de N_2 adsorbida

M = Volumen molar del gas

W = Masa del sólido adsorbente

3. Hipótesis y Objetivos

2.1 Hipótesis

El encapsulamiento en Alginato de sistemas binarios del tipo Zeolita/nZVI, permitirá el uso de este compósito en sistemas de columna de flujo continuo para la remoción de arsénico acuoso. La modificación de parámetros tales como, catión gelificante, tiempo de gelificación, carga de material encapsulado y diámetro de las esferas de Alginato, serán parámetros críticos para optimizar la velocidad de remoción de arsenato, proyectando este sistema como base para el relleno de filtros domiciliarios.

2.2 Objetivo General

Estudiar el comportamiento del compósito Zeolita/nZVI encapsulado por esferas de Alginato en sistemas batch y de columna continua en la remoción de arsenato en solución acuosa, para su aplicación como material para el diseño de un filtro de bajo costo.

2.3 Objetivos Específicos

- Sintetizar el compósito Zeolita/nZVI en una relación molar 2:1.
- Encapsular con Alginato el compósito Zeolita/nZVI.
- Caracterizar estructural y superficialmente los materiales obtenidos.
- Estudiar factores que controlen la velocidad de remoción de arsenato en sistemas acuosos, modificando aspectos físicos y químicos del material como lo son el catión gelificante, tiempo de gelificación, diámetro de las esferas y carga de Zeolita/nZVI en la matriz de Alginato.
- Sintetizar el material con los parámetros determinados como óptimos para el aumento de la velocidad de sorción de arsenato, tanto en sistemas batch como de columna continua.

4. Consideraciones para el lector

En los siguientes Capítulos (1, 2 y 3) se presenta, de forma independiente entre cada uno, el desarrollo de la investigación realizada. El formato de cada Capítulo se basa en la estructura de una publicación científica, incluyendo en cada caso las secciones Introducción, Materiales y Metodología, Resultados y Discusiones, y Conclusiones. Por esta razón, se recomienda al lector realizar una lectura de cada Capítulo de manera independiente al resto, y de forma correlativa entre ellos. No obstante, éstos forman parte de una misma investigación, por lo que guardan relación entre sí de forma coherente. Finalizados estos Capítulos, se presenta una discusión y conclusiones generales, que engloban los resultados y discusiones derivados en cada Capítulo.

CAPÍTULO 1:

1. Introducción

El arsénico (As) es un elemento traza abundante en ciertos lugares del mundo, en particular en las zonas cercanas a la Cordillera de los Andes como lo es el norte de Chile (Byrne et al., 2010), donde la disolución del As se ve favorecida debido a las altas temperaturas, presiones y condiciones reductoras en este entorno volcánico (Swift et al., 2015). El arsénico presente en aguas subterráneas se mezcla con la alimentación de acuíferos a través del hielo derretido proveniente de los Andes, la cual es utilizada directamente como suministro de agua y además fluye hacia las aguas superficiales (López et al., 2012). La erosión y lixiviación natural, además de las fuentes antropogénicas, debido a la contaminación y la minería, también contribuyen a las altas concentraciones de arsénico encontradas en las aguas del norte de Chile (Bundschuh et al., 2012). Las fuentes de aguas anteriormente mencionadas son principalmente ambientes oxidantes, lo que conlleva a una predominancia de arsenato (As(V)) en dichas aguas (Smedley and Kinniburgh, 2002). Esto último, tiene relación a las condiciones geoquímicas de los acuíferos en Chile los cuales están principalmente compuestos por rocas volcánicas y sedimentos con grandes cantidades de arsénico en su composición.

Se estima que 1,8 de millones de personas en Chile están actualmente viviendo en áreas endémicas de arsénico, muchas de las cuales viven en zonas rurales, sin plantas de tratamiento de agua, por lo que el agua contaminada es ingerida regularmente (Bundschuh et al., 2012; Sancha and O’Ryan, 2008). Estudios han indicado que cerca del 20% de todas las muertes entre la población expuesta en estas zonas endémicas, pueden ser atribuidas a la toxicidad del arsénico (Smith et al., 1998).

Tanto el arsénico trivalente (As(III)) como el arsénico pentavalente (As(V)) inhiben las funciones de las mitocondrias. En particular, el As(V) compite con el fosfato en las reacciones celulares y puede desacoplar la fosforilación oxidativa causando una disminución en la conservación de la energía de los enlaces de la adenosina trifosfato (Pontius et al., 1994). De esta forma, el arsénico puede causar envenenamiento agudo y crónico. La exposición por largo tiempo a través de la ingesta de comida o agua, o respiración de aire contaminado conlleva a enfermedades como hiperqueratosis, hiperpigmentación, enfermedades cardiovasculares, problemas en el sistema nervioso, desordenes circulatorios, entre otros (Hall, 2002; Lu, 1990). El envenenamiento agudo puede provocar vómito, alucinaciones, dolor abdominal, entre otros, además de fallas renales, fallas hepáticas o ataques cardíacos, generando incluso la muerte (Bissen and Frimmel, 2003a). Además, el arsénico es genéticamente dañino debido a que inhibe la reparación del ADN, siendo así un elemento cancerígeno. Su ingesta oral produce cáncer a la vejiga, renal, al hígado y a la piel (Kessel et al., 2002; Pontius et al., 1994; Roy and Saha, 2002).

Debido a lo anterior, se han desarrollado diversos métodos químicos para la captura de arsénico en medios acuosos, como lo son los procesos de precipitación química, intercambio iónico, electrodeposición y el uso de membranas, entre otros (Bezbaruah et al., 2014; Farrell et al., 2001). Sin embargo, en la última década ha causado gran interés el uso de nanopartículas de Hierro Cero Valente (nZVI por sus siglas en inglés) como un método novedoso para la remoción de arsénico, debido a su alta afinidad química con el arsénico y la mayor área superficial que éstas poseen ($10\text{-}50\text{ m}^2\cdot\text{g}^{-1}$) en comparación al hierro microestructurado ($1\text{-}2\text{ m}^2\cdot\text{g}^{-1}$) (Burghardt et al., 2007; Kanel et al., 2005, 2006a; Olegario et al., 2010; Thompson et al., 2010).

Sin embargo, a pesar de la alta efectividad por parte de las nZVI en la remoción de distintos contaminantes en medios acuosos, éstas tienden a aglomerarse debido a su tamaño nanométrico y sus propiedades magnéticas, disminuyendo de esta forma su área superficial y por tanto su reactividad (Crane and Scott, 2012; Sun et al., 2006). A su vez, esta aglomeración puede traer consecuencias negativas en la movilidad del nZVI en medios porosos y en sistemas continuos como lo son las Barreras Reactivas Permeables (PRB, por sus siglas en inglés), disminuyendo considerablemente la conductividad hidráulica del sistema (Bezbaruah et al., 2014; Phenrat et al., 2008). Con el objetivo de mejorar estos problemas, se han desarrollado distintos estudios donde se ha observado que al funcionalizar las partículas de nZVI con arcillas como Zeolita o Motmorillonita es posible disminuir su agregación y así aumentar su reactividad (Arancibia-Miranda et al., 2016; Chen et al., 2011; Kim et al., 2013; Li et al., 2018; Zhang et al., 2011, p. 20). Al mismo tiempo, con la finalidad de poder utilizar estas nanopartículas en sistemas continuos, se han podido encapsular las nZVI en matrices poliméricas de Alginato o quitosán, donde si bien disminuye la velocidad de remoción en comparación a los materiales prístinos, su capacidad de remoción se mantiene igual (Bezbaruah et al., 2014, 2011, 2009; Escudero et al., 2009; Hassan et al., 2014; Horzum et al., 2013; Kuang et al., 2015).

En este estudio se describe la síntesis y caracterización de materiales nanoestructurados encapsulados con Alginato (Ca-Alginato/nZVI, Ca-Alginato/Zeolita-nZVI) donde es analizado el rol del polímero en la distribución y reactividad del nZVI y Zeolita-nZVI en la remoción de As(V) en soluciones acuosas.

2. Materiales y Metodología

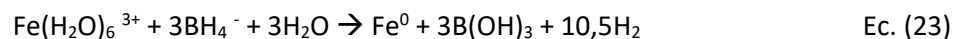
2.1 Materiales

Los reactivos químicos utilizados en este estudio (NaBH_4 , $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$, NaNO_3 , CaCl_2 , As(V), HCl, NaOH, KNO_3 , Na-Alginato) son de grado analítico marca Merck. Por su parte, la Zeolita utilizada corresponde a una Zeolita natural proveniente de un yacimiento minero ubicado en la localidad de Parral, VII Región del Maule, Chile ($36^\circ 16' \text{ S } 71^\circ 40' \text{ O}$), la cual fue tamizada bajo una malla de $2 \mu\text{m}$.

2.2 Metodología

2.2.1 Síntesis de nZVI

Las nanopartículas de hierro cero valente fueron sintetizadas añadiendo una solución 1,6 M de NaBH_4 mediante goteo a razón de $5 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$ en un balón de reacción de vidrio borosilicato con una solución 1,0 M de $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ a temperatura ambiente purgando constantemente N_2 gaseoso, donde el Fe^{3+} fue reducido de acuerdo a la siguiente reacción química.



La solución fue agitada mecánicamente por 30 min y luego centrifugada (SorvallRC-5C Plus) a 7000 rpm durante 10 min. Posteriormente, el sobrenadante fue descartado y el sólido fue lavado con una solución cetona/agua Milli-Q (1:1). El lavado se repitió 5 veces para prevenir la oxidación inmediata de las nanopartículas, formando un polvo negro y fino como producto que luego fue liofilizado (LABCONCO) y refrigerado a 0°C hasta su utilización.

2.2.2 Síntesis del compuesto Z50

Inicialmente, 1,0 g de Zeolita fue homoionizada con NaNO_3 0,1 M, durante una semana, para luego ser liofilizada. El proceso de recubrimiento consideró una mezcla teórica 1:0.5 de Zeolita/nZVI (p/p), lo que se obtuvo disolviendo 1,0 g de $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ en un volumen de 250 mL de agua Milli-Q, formando una solución que fue tratada con ultrasonido por 30 min y luego agitada vigorosamente a temperatura ambiente por 180 min. Para asegurar una reducción eficiente del Fe^{3+} , 25 mL de una solución de NaBH_4 1,6 M fue añadida de la misma forma que en la síntesis de nZVI. Finalmente, el producto sólido negro (compósito, al que llamaremos Z50) fue separado de la solución usando una ultracentrífuga (SorvallRC-5C Plus) y lavada cinco veces con una solución de cetona/agua en razón 1:1 desgasificada para remover las sales residuales.

2.2.3 Síntesis esferas Ca-Alginato

Las esferas de Ca-Alginato fueron sintetizadas según el “método de difusión”, donde 0,1 gr de Na-Alginato sintético fue disuelto en 15 mL de agua Milli-Q a temperatura ambiente, en agitación constante durante 5 min hasta que la solución pareciera homogénea. Posteriormente, la solución formada fue agregada en una solución de 50 mL de CaCl_2 0,1 M mediante goteo, formándose de forma instantánea las esferas de Ca-Alginato de diámetros promedio de 3,1 mm. Finalmente las esferas de Ca-Alginato fueron almacenadas por 4 h en un refrigerador con un rango de temperatura de 4-7 °C en la solución de CaCl_2 0,1 M para favorecer la gelificación del material.

2.2.4 Síntesis esferas Ca-Alginato/nZVI y Ca-Alginato/Z50

De forma similar a la síntesis de esferas Ca-Alginato, se disolvió 0.1 gr de Na-Alginato en 15 mL en agua Milli-Q en agitación constante por 5 minutos. Luego, 0.05 g de nanomaterial (nZVI o Z50, dependiendo el producto deseado) fueron agregados a la solución, que luego fue tratada con ultrasonido y agitada vigorosamente a temperatura ambiente por 10 minutos. Posteriormente, la solución formada fue agregada en una solución de CaCl_2 0,1 M mediante goteo, formándose de forma instantánea las esferas de Ca-Alginato/nZVI o Ca-Alginato/Z50 respectivamente, de diámetros iguales a las esferas de Ca-Alginato, las cuales fueron almacenadas de igual forma por 4 h en una solución de CaCl_2 0,1 M.

2.2.5 Caracterización de los materiales y métodos analíticos

2.2.5.1 Difracción de Rayos X (XRD)

Con el objetivo de identificar la estructura cristalina de los materiales, se utilizó un Difractómetro de Rayos X (Bruker D8 Advance) con monocromador de grafito y radiación $\text{CuK}\alpha$ con una longitud de onda de 1,5406 Å. Las muestras encapsuladas en Ca-Alginato fueron previamente liofilizadas por 72 h y luego pulverizadas en un mortero de ágata.

2.2.5.2 Microscopía electrónica de barrido (SEM)

Se utilizó un microscopio electrónico de barrido con un espectrómetro de energía dispersiva acoplado (Shimadzu EDX-720) operando a un voltaje de 5 kV en vacío, para observar la morfología y composición química superficial de los materiales encapsulados con Alginato. Estas muestras fueron liofilizadas previamente durante 72 h y luego recubiertas con una película delgada de oro.

2.2.5.3 Espectrometría Infrarroja por Transformada de Fourier (FTIR)

Los espectros infrarrojos de los materiales fueron obtenidos utilizando un espectrómetro FTIR Perkin Elmer modelo Spectrum 100, en el rango de número de onda 400 a 4000 cm^{-1} . Las muestras fueron

lío-filizadas durante 72 h, pulverizadas en un mortero de ágata y tamizadas bajo una malla de 45 μm , para luego ser mezcladas con KBr en relación másica 1:10 (muestra:KBr) durante la preparación de las pastillas. Las señales asociadas al KBr fueron eliminadas automáticamente de los espectros de las muestras a analizar.

2.2.5.4 Espectroscopía de Absorción Atómica (AAS)

Para la cuantificación del As total en las soluciones líquidas (cinética e isotermas), se utilizó un espectrómetro de absorción atómica con atomizador de llama (THERMO, modelo M Series ICE 3300), con monocromador de red (Czerney-Turney) y una lámpara de Deuterio que permite corregir interferentes espectrales.

2.3 Estudios de sorción

La cantidad removida de As(V) por unidad de masa para un tiempo t , q_t ($\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$), fue calculada a partir del siguiente balance de masa representado por la Ec. (24).

$$q_t = \frac{(C_0 - C_t)V}{(M)} \quad \text{Ec. (24)}$$

Donde C_0 corresponde a la concentración inicial de As(V) ($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$), C_t es la concentración de As(V) para un tiempo t , V el volumen de la solución (L) y M es la cantidad de masa (g) de material. Todos los experimentos se realizaron en triplicado.

Los estudios relacionados a la cinética del material fueron realizados con 20 mL de una solución de As(V) ($200 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$) a pH inicial neutro 7,0 (controlado mediante la adición de HCl o NaOH 1,0 M, medido con un pH-metro Orion, modelo 250A), utilizando una solución de NaNO_3 0,01 M como electrolito soporte. La solución fue mezclada con 0,05 g de material adsorbente (para el caso de los materiales encapsulados se utilizó 0,1 g de Na-Alginato además de los 0,05 g de nanomaterial) en tubos de polipropileno de 50 mL, los cuales fueron mezclados en un agitador orbital a 300 rpm (LAB LINE). La concentración de As(V) en la solución final fue medida para distintos tiempos de reacción, entre 2 y 1440 min.

Las isotermas de adsorción fueron obtenidas variando la concentración inicial de As(V) de 5 a $1000 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ a pH neutro, donde se agitaron las soluciones de forma continua durante 6 h.

Todas las soluciones finales fueron filtradas con filtros de jeringa de $0,22 \mu\text{m}$, para luego medir el sobrenadante utilizando un espectrómetro de absorción atómica.

2.3.1 Cinética de Pseudo Primer Orden (PFO, por sus siglas en inglés)

El modelo cinético de pseudo primer orden sigue la siguiente expresión propuesta por Lagergren:

$$\frac{dq_t}{dt} = k_1(q_e - q_t) \quad \text{Ec. (25)}$$

Donde k_1 (min^{-1}) es una combinación de las constantes de adsorción (k_a) y desorción (k_d) y corresponde a la constante de velocidad de sorción de primer orden, q_e a la cantidad de soluto sorbida en el equilibrio ($\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$) y q_t a la cantidad de soluto sorbido en la superficie del sorbente para cualquier tiempo t ($\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$).

Integrando la Ec. (25) para las condiciones de borde $t = 0$ a $t = t$ y $q_t = 0$ a $q_t = q_t$, el resultado se puede reordenar para obtener la expresión linealizada del modelo de pseudo primer orden.

$$\log(q_e - q_t) = \log(q_e) - \frac{k_1}{2.303} t \quad \text{Ec. (26)}$$

2.3.2 Cinética de Pseudo Segundo Orden (PSO)

Si se asume que la capacidad de sorción es proporcional al número de sitios activos ocupados por el sorbente, la ley de velocidad puede escribirse de la siguiente forma:

$$\frac{dq_t}{dt} = k_2(q_e - q_t)^2 \quad \text{Ec. (27)}$$

Donde k_2 ($\text{g}\cdot\text{mg}^{-1}\cdot\text{min}^{-1}$) corresponde a la constante de velocidad de pseudo segundo orden. Separando las variables de la Ec. (27) y luego integrando en las mismas condiciones de borde que en caso anterior, se obtiene:

$$\frac{1}{(q_e - q_t)} = \frac{1}{q_e} + k_2 t \quad \text{Ec. (28)}$$

Luego, esta ecuación puede ser reordenada para obtener la expresión linealizada del modelo cinético de pseudo segundo orden como se observa en la Ec. (29):

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{q_e^2 \cdot k_2} + \frac{1}{q_e} t \quad \text{Ec. (29)}$$

2.3.3 Modelo de difusión intrapartícula (Modelo de Weber-Morris)

El modelo de difusión de Weber-Morris es un modelo derivado de la segunda ley de Fick, el cual muestra una relación matemática entre la cantidad sorbida de soluto en el material (q_t) y la raíz cuadrada del tiempo t , como se observa en la siguiente ecuación:

$$q_t = k_{int} t^{1/2} + C \quad \text{Ec. (30)}$$

Donde k_{int} ($\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}\cdot\text{min}^{-1/2}$) es la constante de difusión intrapartícula y C ($\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$) una constante relacionada con el grosor de la capa superficial del material.

El modelo sugiere que si el mecanismo de sorción es a través de difusión intrapartícula entonces un gráfico de q_t versus $t^{1/2}$ será lineal y que la difusión intrapartícula será la única etapa limitante cuando el gráfico pasa a través del origen. Cuando el proceso de sorción es controlado por más de un mecanismo, entonces el gráfico q_t versus $t^{1/2}$ será multi lineal, donde la etapa controlante inicial será adsorción instantánea o adsorción en la superficie externa del material adsorbente, luego difusión intrapartícula a través de los poros del material, y finalmente una tercera fase correspondiente al equilibrio alcanzado.

2.4 Isotermas de adsorción

2.4.1 Isoterma de Langmuir

Este modelo asume que el proceso de sorción ocurre en una monocapa sobre una superficie homogénea con una cantidad finita de sitios activos de similar energía de adsorción y sin interacción lateral entre las moléculas adsorbidas en la superficie. El modelo de Langmuir es representado por la siguiente ecuación:

$$q = \frac{q_m K_L C}{1 + K_L C} \quad \text{Ec. (31)}$$

Donde q_m ($\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$) es la capacidad máxima de adsorción, q ($\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$) es la cantidad de As(V) adsorbido, C es la concentración de As(V) en el equilibrio y K_L corresponde a la constante de Langmuir.

2.4.2 Isoterma de Freundlich

Este modelo empírico puede ser aplicado para procesos de adsorción en multicapas, con distribución no uniforme de las energías de adsorción sobre una superficie heterogénea. De esta forma, la cantidad adsorbida es la sumatoria de la adsorción en todos los sitios, donde la quimisorción ocurre en la primera monocapa mientras que la fisisorción ocurre en distintas capas. La siguiente ecuación describe el modelo de Freundlich:

$$q = K_F C^{1/n} \quad \text{Ec. (32)}$$

Donde C corresponde a la concentración de soluto en el equilibrio, K_F y n a las constantes de Freundlich, relacionadas a la capacidad de adsorción y a la intensidad de adsorción respectivamente.

3. Resultados y Discusiones

3.1 Caracterizaciones

3.1.1 SEM

La Fig. 24-a, correspondiente a la superficie del Ca-Alginato prístino liofilizado, muestra una estructura homogénea y rugosa en la superficie de las esferas, tal como se ha reportado previamente en la literatura (Banerjee et al., 2007). Sin embargo, al contacto con la solución acuosa de As(V) (Fig. 24-b) existen cambios en la estructura de la superficie del material, siendo ésta más compacta y menos rugosa que en el estado pre sorción. Estos cambios en la rugosidad del material sugieren interacción entre el arsenato y la estructura del Ca-Alginato, la cual podría ser por fisisorción, interacción química o atrapamiento entre los poros del polímero (Bezbaruah et al., 2014; Min and Hering, 1998).

Por otro lado, tanto para las muestras de Ca-Alginato/nZVI como Ca-Alginato/Z50 pre sorción (Fig. 24-c y e), se observan aglomeraciones sobre la superficie del Ca-Alginato, las que podrían corresponder a los materiales nanoestructurados nZVI o Z50 respectivamente. Las diferencias en la estructura de la superficie de las esferas para ambos casos, podrían responder a los distintos tamaños de ambos materiales, ya que las nZVI sintetizadas están en el rango de 50-100 nm (Arancibia-Miranda et al., 2014), mientras que la Zeolita utilizada en la síntesis del compuesto Z50 tiene un tamaño del orden de las micras al corresponder a una arcilla, con un tamaño máximo nominal de 2 μm de acuerdo a la síntesis utilizada en este trabajo. Esta disimilitud en las dimensiones podría influir no solo en el tamaño de los agregados, sino que también en el ordenamiento de los nanomateriales en las esferas de Ca-Alginato, debido a que la movilidad del material Z50 sería menor que la de las nZVI al interior de las esferas.

En el caso de los materiales encapsulados post sorción (Fig. 24-d y f) también se observa una diferencia estructural en su superficie con respecto a sus estados pre sorción, lo que confirma la modificación de la estructura de su superficie al interactuar la solución de arsenato tanto con el Ca-Alginato como con los materiales nanoestructurados. Este fenómeno podría ser atribuido tanto a la formación de óxidos/hidróxidos de hierro, como a la formación de coprecipitados de As(V) y Fe(III) en la superficie de las nanopartículas (Arancibia-Miranda et al., 2014; Bhowmick et al., 2014; Shi et al., 2011). Por su parte, al comparar los materiales Ca-Alginato/nZVI y Ca-Alginato/Z50 post sorción, es posible notar que en el primer caso se forma una estructura más rugosa posiblemente por los procesos de remoción y oxidación anteriormente mencionados, indicando que dicho material es más sensible a cambios superficiales durante el proceso de sorción de As(V), lo cual se podría explicar por la presencia de Zeolita en el material Z50 la cual cumple un rol estabilizador para el hierro al disminuir su potencial de oxidación (Muñoz-Lira, 2015).

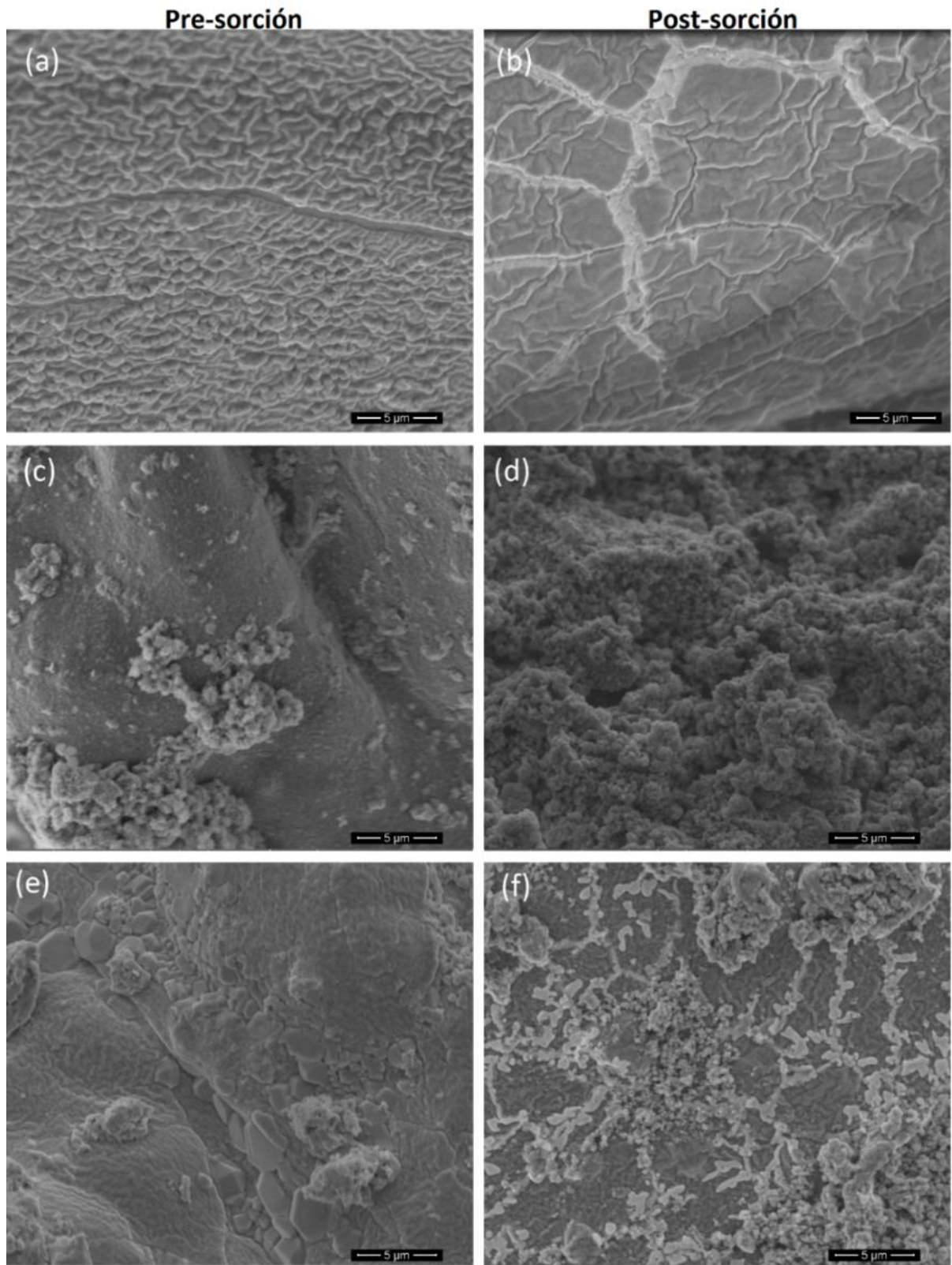


Fig. 24. Imágenes SEM de Ca-Alginato (a), Ca-Alginato/nZVI (c) y Alginato/Z50 (e) pre sorción, y (b,d,f) post sorción de los materiales respectivamente. Las muestras en estado post sorción fueron sometidas a agitación constante durante 6 horas en una solución de As(V) con concentración de 200 ppm. Todas las muestras fueron liofilizadas antes de caracterizarlas.

3.1.2 EDS

Los análisis EDS de los materiales de estudio se realizaron sobre el área completa de las esferas de Ca-Alginato, Ca-Alginato/nZVI y Ca-Alginato/Z50, antes y después del proceso de sorción. En la Tabla 1, para el material Ca-Alginato/nZVI se observa la presencia de hierro en el material, lo que confirma que el encapsulamiento fue exitoso. Además, se puede notar la presencia de arsénico en los materiales correspondiente al estado post sorción, confirmando la capacidad de sorción del material. Lo mismo se puede ver para los materiales Ca-Alginato/Z50 donde además se observa la presencia de Al y Si correspondientes a la Zeolita. A su vez, es posible notar que el contenido de hierro superficial antes del proceso de sorción para el caso de Ca-Alginato/nZVI es mayor que en el caso de Ca-Alginato/Z50, posiblemente debido a que en la síntesis de Z50 se utilizó una menor proporción de hierro.

Al comparar Ca-Alginato/nZVI pre sorción (c) y post sorción (d), se puede notar una disminución del contenido de hierro en la superficie luego del proceso de sorción. El mismo comportamiento también puede observarse en el caso de Ca-Alginato/Z50. Esta disminución en el contenido de hierro para ambos casos, podría deberse a un proceso de lixiviación del hierro con la solución acuosa de arsenato, liberando material (nZVI o Z50 respectivamente) hacia la solución externa.

Por otro lado, si se comparan los porcentajes de arsénico presentes en las muestras post sorción, se puede notar que la tendencia es la siguiente: $As(\text{Ca-Alginato}) < As(\text{Ca-Alginato/nZVI}) < As(\text{Ca-Alginato/Z50})$, lo que indica por un lado, que la mayor parte de la remoción de arsénico es debido a la interacción con el hierro y no el Alginato (Bezbaruah et al., 2014), y por otro lado una mayor afinidad del arsénico por parte de Ca-Alginato/Z50 que en el caso del polímero con nZVI. Esto último podría responder nuevamente al efecto de la Zeolita sobre el nZVI, disminuyendo su aglomeración y por tanto aumentando su reactividad (Kim et al., 2013). A su vez, el aporte de la Zeolita con nuevos sitios de adsorción de los grupos silanol ($\equiv\text{Si-OH}$) y aluminol ($\equiv\text{Al-OH}$) presentes en su estructura superficial, podría favorecer la sorción del arsenato (Kim et al., 2013).

Tabla 1. Composición química de la superficie de esferas de Ca-Alginato (a), Ca-Alginato/nZVI (c) y Ca-Alginato/Z50 (e) pre sorción, y de Ca-Alginato (b), Ca-Alginato/nZVI (d) y Ca-Alginato/Z50 (f) post sorción, obtenida mediante EDS.

Materiales	Elementos (%peso)			
	Fe	Al	Si	As
Ca-Alginato pre sorción (a)	-	-	-	-
Ca-Alginato post sorción (b)	-	-	-	0,57
Ca-Alginato/nZVI pre sorción (c)	13,72	-	-	-
Ca-Alginato/nZVI post sorción (d)	3,41	-	-	1,50
Ca-Alginato/Z50 pre sorción (e)	7,61	4,82	1,07	-
Ca-Alginato/Z50 post sorción (f)	3,57	0,45	0,47	7,17

3.1.2.1 Análisis de aglomeraciones superficiales

Para poder comparar las diferencias de los materiales entre sus zonas lisas y rugosas (aglomeraciones), se realizaron análisis EDS en ambas zonas tal como se puede apreciar en la Fig. 25. En la Tabla 2 se pueden ver las composiciones para las distintas zonas de los materiales, referidas a los materiales nanoestructurados (Fe, Al, Si) y el sorbato.

En todos los casos se ve una diferencia de composición del hierro entre las zonas lisas (1) y rugosas (2), siendo siempre mayor (tanto pre y post sorción) en las zonas de mayor rugosidad. Esto confirma que estas

aglomeraciones corresponden principalmente al material nanoestructurado (nZVI o Z50). En particular, para el caso de Z50 (Fig. 25 (c) y (d)) también existe un incremento de silicio y aluminio en las zonas rugosas, correspondientes a la Zeolita del compósito. Además, en el caso de las muestras post sorción, las aglomeraciones presentan un mayor porcentaje de arsénico, confirmando que la mayor parte de la remoción se realiza en la interacción con el hierro (Bezbaruah et al., 2014).

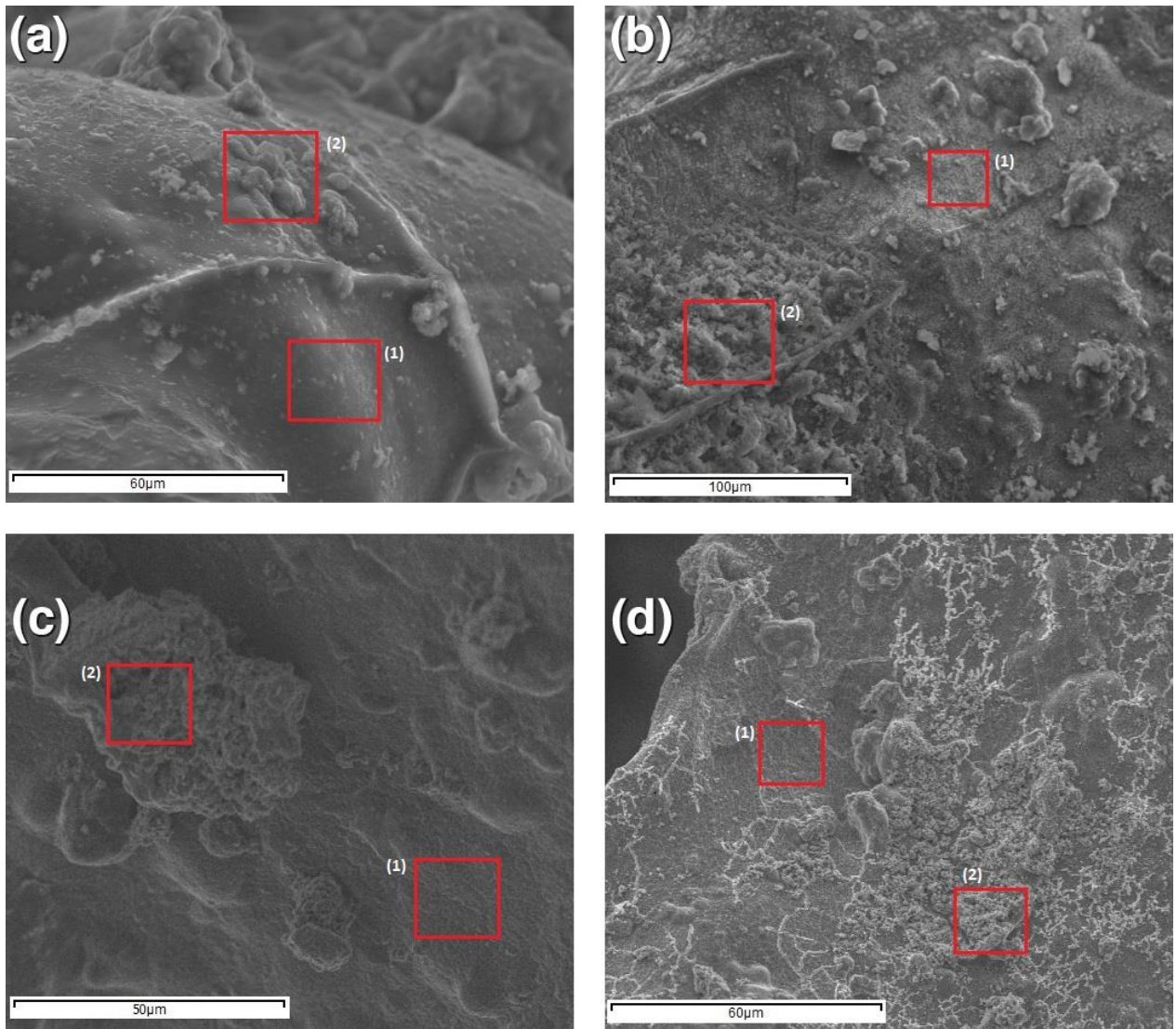


Fig. 25. Imágenes SEM de Ca-Alginato/nZVI pre sorción (a), Ca-Alginato/nZVI post sorción (b), Ca-Alginato/Z50 pre sorción (c) y Ca-Alginato/Z50 post sorción (d). Los análisis EDS se realizaron en las áreas enmarcadas con color rojo, correspondientes a zonas lisas (1) y rugosas (2).

Tabla 2. Composición química de Ca-Alginato/nZVI pre sorción (a), Ca-Alginato/nZVI post sorción (b), Ca-Alginato/Z50 pre sorción (c) y Ca-Alginato/Z50 post sorción (d) en zonas lisas (1) y aglomeradas (2) de los materiales, obtenida en análisis EDS.

Materiales	Elementos (%peso)			
	Fe	Al	Si	As
Alginato-nZVI pre sorción (a-1)	8,90	-	-	-
Alginato-nZVI pre sorción (a-2)	28,65	-	-	-
Alginato-nZVI post sorción (b-1)	3,20	-	-	1,12
Alginato-nZVI post sorción (b-2)	14,7	-	-	4,13
Alginato-Z50 pre sorción (c-1)	5,61	4,82	1,07	-
Alginato-Z50 pre sorción (c-2)	47,33	6,35	0,86	-
Alginato-Z50 post sorción (d-1)	2,27	0,45	0,70	1,01
Alginato-Z50 post sorción (d-2)	9,76	0,87	2,46	9,82

3.1.3 FTIR

En la Fig. 26 se puede observar el espectro IR de los materiales estudiados pre y post sorción. Las bandas en el espectro con número de onda en el rango de 3400 cm^{-1} corresponden a la vibración de los grupos O-H presentes en el Alginato (estiramiento) (Hassan et al., 2014), en los hidróxidos y óxidos/hidróxidos en la superficie del hierro (Li et al., 2018) y los grupos Si-OH y Si-OH-Al para el caso de los materiales con Zeolita (Gil et al., 2008). A su vez es posible notar un cambio tanto en el número de onda como en la intensidad de los picos entre los materiales pre y post sorción, indicando interacción química entre el arsenato y los grupos O-H (Luo et al., 2014). Esto último es consistente con estudios que indican que el As(V) es capaz de formar complejos de esfera interna bidentados con los enlaces -OH presentes en la superficie de las nZVI (Bhowmick et al., 2014; Luong et al., 2018). Por otro lado, es posible observar picos débiles a los 2932 cm^{-1} para las seis muestras, correspondientes a la vibración del grupo alifático C-H del Alginato (Hassan et al., 2014; Luo et al., 2014).

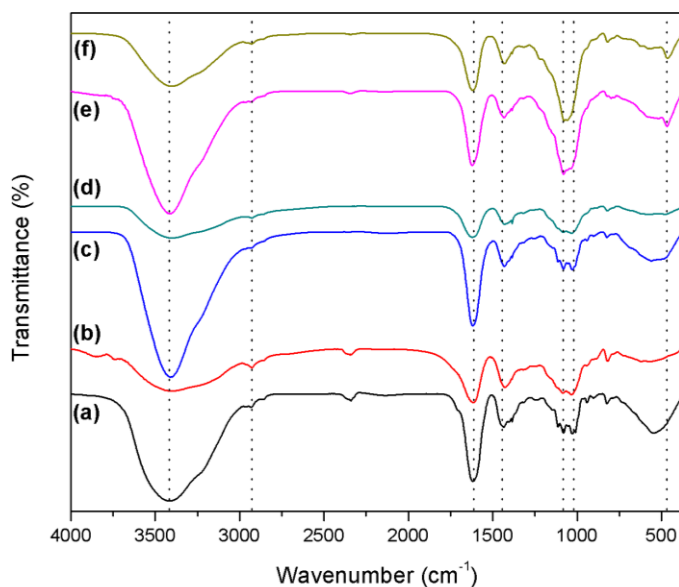


Fig. 26. Espectro IR para muestras (a) y (b) Ca-Alginato, (c) y (d) Ca-Alginato/nZVI, (e) y (f) Ca-Alginato/Z50, pre y post sorción respectivamente.

En la región del espectro cercano a 1620 cm^{-1} y 1430 cm^{-1} se encuentran las bandas correspondientes al estiramiento asimétrico y simétrico respectivamente de los grupos carboxilos COO^- del Alginato (Bezbaruah et al., 2014), donde existe un corrimiento del pico entre los materiales pre y post sorción, indicando nuevamente interacción entre el arsenato y el Alginato. Los picos cercanos al número de onda 1114 cm^{-1} corresponden a la vibración de flexión de los grupos Fe-OH , los cuales desaparecen luego de la sorción de As(V) , indicando que la interacción de los grupos Fe-OH con As(V) podría cumplir un rol importante en el mecanismo de sorción (Escudero et al., 2009; Zhang et al., 2005). A sí mismo, es posible identificar el estiramiento de grupos C-O en las regiones correspondientes a 1030 cm^{-1} y 1080 cm^{-1} (Luo et al., 2014). Para el caso de los espectros (e) y (f) correspondientes a las muestras con Zeolita, en la zona cercana a 1030 cm^{-1} incrementa la intensidad los picos, debido a la presencia de los grupos Si-O y Al-O (estiramiento) en la superficie de la Zeolita (Li et al., 2018), mientras que las bandas cercanas a 465 cm^{-1} presentes en las muestras (e) y (f) corresponden a la vibración de flexión de los grupos Si-O-Si de la Zeolita (Kuang et al., 2015).

3.1.4 XRD

La Fig. 27 muestra los patrones de difracción para los nanomateriales encapsulados en Alginato, antes y después del proceso de sorción de As(V) . Para el caso de Ca-Alginato/nZVI pre sorción se puede observar un pico en el ángulo $2\theta = 44,7$ correspondiente al plano (110) de Fe(0) (Arancibia-Miranda et al., 2014) y un pico de menor intensidad en $2\theta = 31,6$ asociado a la formación hematita (Bezbaruah et al., 2014). En el difractograma de la muestra post sorción, se puede observar una disminución en la intensidad del pico correspondiente a Fe(0) y un aumento del pico de $\text{Fe}_2\text{O}_3(104)$, posiblemente debido al proceso de oxidación de las nanopartículas durante el proceso de sorción de As(V) (Sepehri et al., 2014).

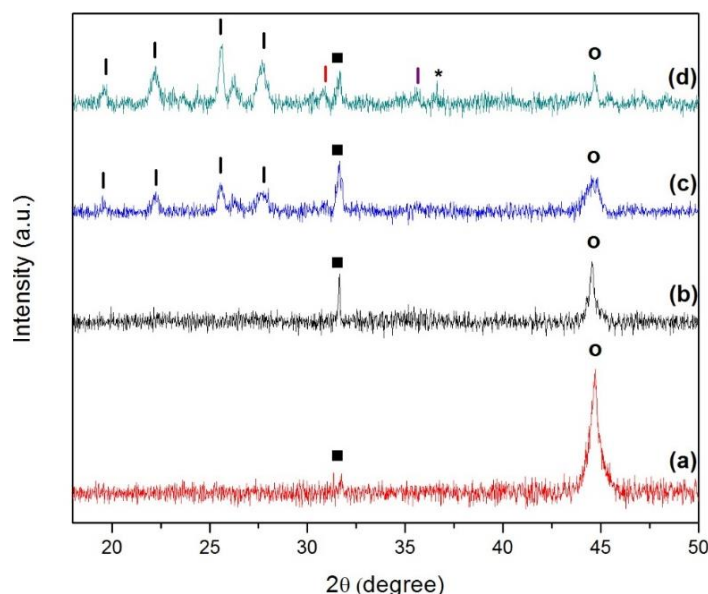


Fig. 27. Difractograma de (a) Ca-Alginato/nZVI pre y (b) post sorción de As(V) , y (c) Ca-Alginato/Z50 pre y (d) post sorción de As(V) . $\circ = \text{Fe(0)}$; $\blacksquare = \text{Fe}_2\text{O}_3(104)$; $| = \text{Zeolita}$; $\color{red}| = \text{Fe}_3\text{O}_4(220)$; $\color{purple}| = \text{Fe}_3\text{O}_4(311)$; $* = \text{FeAsO}_4$.

Por otro lado, para la muestra Ca-Alginato/Z50 además de observar las mismas fases cristalinas identificadas en el caso anterior, es posible notar picos bien definidos correspondientes a la estructura de Al-Mordenita (PDF: 00-049-0924) referida a la matriz de Zeolita del nanomaterial Z50. Asimismo, para la muestra post sorción se ve una disminución en la intensidad del pico de Fe(0) y la aparición de magnetita

en $2\theta = 30,8$ (220) y $35,5$ (311) (Bezbaruah et al., 2014). Finalmente, para el Ca-Alginato/Z50 post sorción es posible identificar en $2\theta = 36,6$ un pico asociado a la formación de FeAsO_4 , indicando la formación de una nueva estructura cristalina entre el hierro y arsénico, posiblemente debido a procesos de coprecipitación (Bezbaruah et al., 2014; Bhowmick et al., 2014) y/o formación de complejos de esfera interna entre el arsenato y la superficie de las nZVI (Bhowmick et al., 2014; Horzum et al., 2013; Luong et al., 2018).

3.2 Cinéticas de Sorción

En la Fig. 28 se puede observar el comportamiento cinético de los materiales prístinos (Fig. 28-a) y encapsulados con Ca-Alginato (Fig. 28-b). En el caso de los materiales prístinos, se puede observar que el material nZVI alcanza el equilibrio después de los 40 minutos con una capacidad de remoción del 100%, mientras que el material Z50 lo alcanza después de los 60 minutos, con una capacidad de sorción en el equilibrio de $67,64 \text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$ (% de remoción = 84,55%). En el caso de los materiales encapsulados, si bien el Ca-Alginato alcanza el equilibrio de forma rápida después de los 5 minutos ($22,43 \text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$, correspondiente a un 28,04% de remoción) (Anexo A), para Ca-Alginato/nZVI éste se alcanza después de los 360 minutos mientras que para Ca-Alginato/Z50 se alcanza después de los 120 minutos, alcanzando ambos el mismo equilibrio (100% de remoción). Es importante notar que para todas las cinéticas, se consideró como masa de material sorbente la correspondiente a los materiales nanoestructurados (nZVI o Z50), y no se consideró la masa del Alginato.

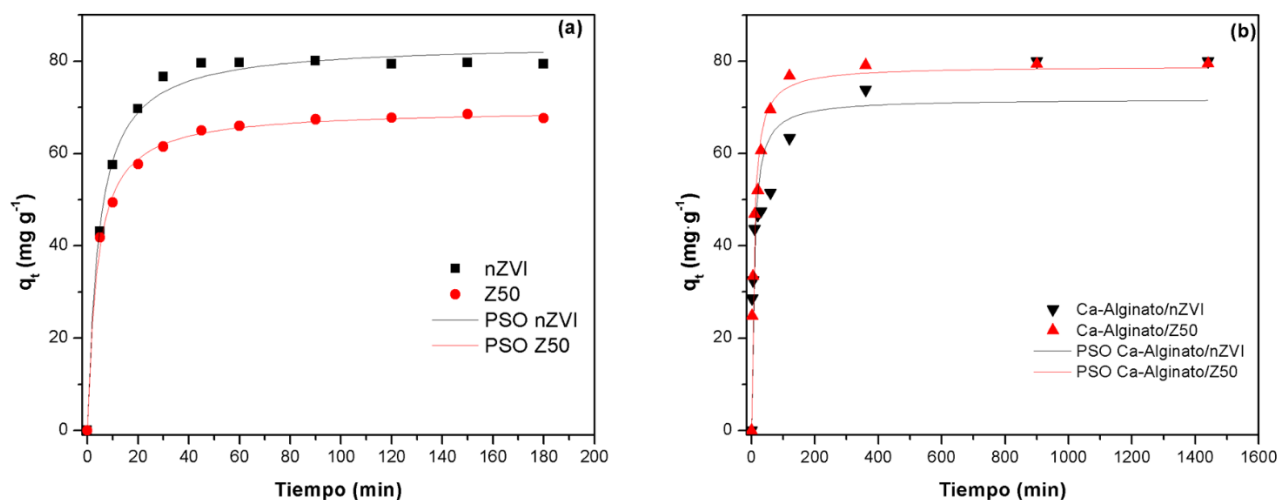


Fig. 28. Modelos cinéticos de PFO y PSO aplicados a materiales prístinos (a) y encapsulados con Ca-Alginato (b).

3.2.1 Modelos Cinéticos

Se modeló el comportamiento cinético de los materiales mediante los modelos de pseudo primer orden (PFO) y pseudo segundo orden (PSO), cuyos resultados son entregados en la Tabla 3. Ambos modelos presentan un buen ajuste de r^2 , sin embargo, para el caso del modelo de PSO estos valores son levemente mayores que el modelo de PFO. A su vez, los valores de q_e se acercan más en promedio a los experimentales en el caso de PSO. Este comportamiento ha sido reportado previamente para estudios similares (Arancibia-Miranda et al., 2016; Bhowmick et al., 2014; Escudero et al., 2009; Hassan et al., 2014; Kuang et al., 2015; Kwon et al., 2016), indicando posiblemente interacción química entre el arsenato y los materiales adsorbentes (Arancibia-Miranda et al., 2016; Kwon et al., 2016). Esta interacción por químisorción es usualmente considerada como la etapa limitante para estos procesos de sorción que ocurren por mecanismos complejos (Kwon et al., 2016) que incluyen coprecipitación, adsorción, difusión

intrapartícula y reducción para el caso del As(V) con las nZVI (Bezbaruah et al., 2014; Yan et al., 2013). De todas formas, es necesario considerar que estos modelos son aplicados con el objetivo de comparar las velocidades de los procesos de sorción entre los distintos materiales de forma cuantitativa, por lo que no entregan información sustantiva del mecanismo de sorción superficial involucrado.

Tabla 3. Parámetros cinéticos predichos por los modelos de pseudo primer y segundo orden. El error estándar para cada parámetro está incluido en los paréntesis.

Modelo	As			
	nZVI	Z50	Ca-Alginato/nZVI	Ca-Alginato/Z50
q_{exp} (mg·g ⁻¹)	80,00	67,64	80,00	80,00
q_{exp} %	100,00	84,55	100,00	100,00
PFO				
q_e (mg·g ⁻¹)	78,95 (0,79)	65,61 (1,25)	66,40 (5,17)	74,83 (3,18)
k_1 (x10 ⁻³ min ⁻¹)	137,72 (7,73)	163,19 (18,57)	98,79 (34,98)	88,65 (16,65)
r^2	0,99	0,97	0,75	0,92
PSO				
q_e (mg·g ⁻¹)	83,96 (1,05)	69,61 (0,47)	71,85 (4,30)	78,94 (1,79)
k_2 (x10 ⁻³ g·mg ⁻¹ ·min ⁻¹)	2,74 (0,27)	3,91 (0,22)	1,84 (0,65)	1,79 (0,24)
r^2	0,99	0,99	0,87	0,98

Al comparar los valores de k_2 calculados a partir del modelo de PSO, es posible notar que las velocidades siguen la siguiente tendencia: $k_{Ca-Alginato} \gg k_{Z50} > k_{nZVI} > k_{Ca-Alginato/nZVI} \approx k_{Ca-Alginato/Z50}$. Esta gran diferencia de velocidad de dos órdenes de magnitud entre el Ca-Alginato (Anexo A) y los materiales con hierro, sumado a su menor capacidad de sorción comparada con el resto y una menor estabilidad en el equilibrio, podría indicar una interacción rápida y débil entre los grupos –OH del Alginato y el arsenato, lo que se relaciona a lo observado en los análisis de FTIR. A su vez, indicaría que la mayor parte de la remoción de As(V) es llevada a cabo por los materiales nanoestructurados de hierro (nZVI o Z50), lo que concuerda con lo observado en el análisis SEM/EDS de la sección anterior y reportado en estudios similares (Bezbaruah et al., 2014, 2011; Kwon et al., 2016). Si se comparan las velocidades de sorción entre los materiales nanoestructurados prístinos y encapsulados en Alginato se puede observar una disminución de sus velocidades, debido a que el Alginato a gelificar forma una matriz porosa y con alto contenido de agua, retardando el movimiento del soluto a través de las cadenas del polímero que actúan como barrera difusiva (Bezbaruah et al., 2014; Escudero et al., 2009; Kwon et al., 2016; Ociński et al., 2016).

Por otro lado, al comparar los materiales prístinos entre sí (nZVI y Z50) es posible notar que la mayor capacidad de remoción la presenta el material nZVI. Esta capacidad de remoción puede explicarse por el mayor contenido de hierro presente en las nZVI, aportando más sitios disponibles para la sorción de arsenato. Sin embargo, para el caso de los materiales encapsulados en Alginato se observa que sus capacidades de sorción se igualan, removiendo en ambos casos todo el As(V) de la solución acuosa.

3.2.2 Difusión intrapartícula

Las diferencias en la estructura entre los materiales nanoestructurados prístinos y encapsulados en Alginato, derivan en un cambio en el mecanismo de sorción del arsenato en estos materiales. Para describir las distintas etapas de remoción de As(V) se aplicó el modelo de Weber-Morris, con el objetivo de determinar si la difusión intrapartícula es la etapa limitante del proceso global de remoción (Arancibia-Miranda et al., 2016; Khan et al., 2014) (Fig. 29). Debido a que los gráficos de la Fig. 29 presentan multilinealidad, se concluye que el proceso global puede ser descrito por tres etapas controlantes en distintos tiempos: (1) difusión en la capa límite y/o adsorción superficial donde el sorbato es transportado

desde la solución hacia la superficie del material; (2) difusión intrapartícula o a través de los poros, donde las moléculas del sorbato se mueven hacia el interior de las partículas sorbentes; y (3) adsorción en los sitios interiores del sorbente, correspondiente al equilibrio (Arancibia-Miranda et al., 2016; Bhowmick et al., 2014; Hassan et al., 2014).

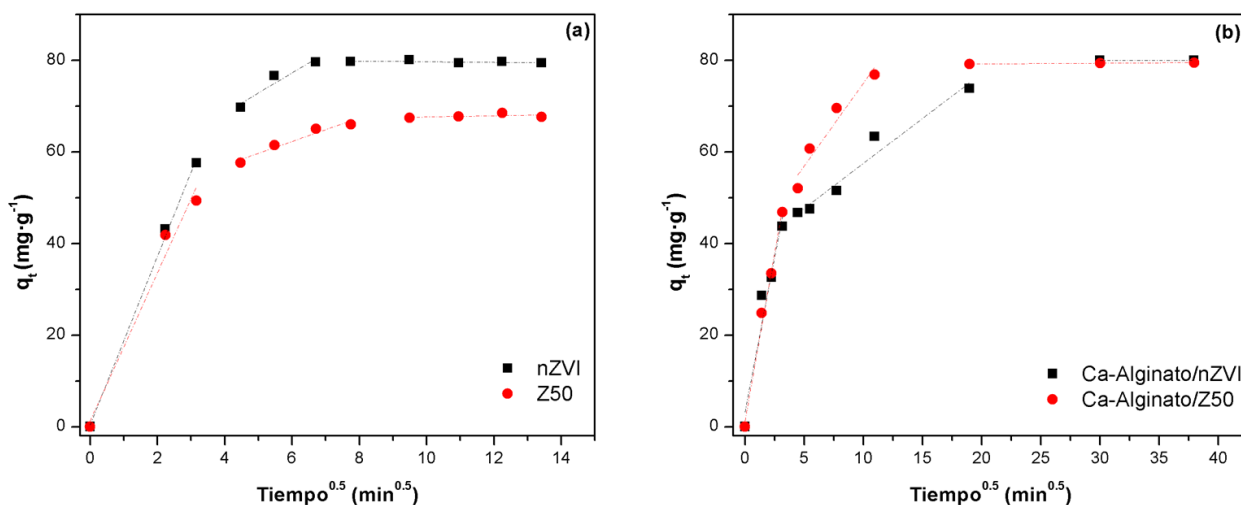


Fig. 29. Gráficos de difusión intrapartícula para la adsorción de As(V) en materiales prístinos (a) y encapsulados con Alginato (b).

Al observar la Fig. 29-a se ve que para ambos materiales prístinos la mayor contribución a la sorción total del arsénico corresponde a la adsorción y difusión superficial, posiblemente en el exterior de los materiales (óxidos/hidróxidos de hierro como sitios de adsorción) (Bhowmick et al., 2014) siendo mayor para el nZVI. Lo mismo ocurre al observar las velocidades asociadas a la adsorción superficial presentadas en la Tabla 4 (k_{int-1}), siendo levemente mayor para el nZVI que para el Z50. A su vez, es posible notar que el tiempo en el cual gobierna la etapa de difusión intrapartícula es mayor para el Z50 que las nZVI, probablemente debido a un aumento en la resistencia a la difusión para el transporte de arsenato a través de los poros de la Zeolita en el compuesto (Arancibia-Miranda et al., 2016; Bhowmick et al., 2014).

Tabla 4. Valores de coeficientes de difusión intrapartícula e intercepto para la adsorción de As(V) en los distintos materiales.

Parámetros	As			
	nZVI	Z50	Ca-Alginato/nZVI	Ca-Alginato/Z50
Difusión intrapartícula				
k_{int-1} (mg·g ⁻¹ ·min ^{-1/2})	18,40	16,19	13,50	14,64
C_1 (mg·g ⁻¹)	0,44	1,28	3,22	1,35
r^2	0,99	0,96	0,92	0,99
k_{int-2} (mg·g ⁻¹ ·min ^{-1/2})	4,37	2,57	1,96	3,62
C_2 (mg·g ⁻¹)	51,05	46,83	37,85	38,84
r^2	0,84	0,92	0,95	0,90

Por otro lado, al comparar entre sí los materiales encapsulados en Alginato (Fig. 29-b) se puede notar que la mayor contribución también corresponde a la adsorción y difusión superficial. Sin embargo, a diferencia de los materiales prístinos, la contribución de la difusión intrapartícula a la remoción global es mayor debido al rol que cumple el Alginato en la estructura como barrera difusiva para las moléculas de arsénico. Es importante mencionar que si bien es esperable que en esta etapa donde la difusión intrapartícula es la etapa limitante, sea el Alginato la principal barrera difusiva, también podría contribuir a este proceso de

difusión tanto la Zeolita en el material Z50 (Arancibia-Miranda et al., 2016) como la capa de óxidos/hidróxidos formada en la superficie de las nanopartículas de hierro (Yan et al., 2013, 2010).

3.3 Isotermas de Adsorción

La información obtenida de las isotermas de adsorción tanto para los materiales prístinos como encapsulados en Alginato, fue analizada según los modelos de Langumir y Freundlich (Fig. 30). Los resultados obtenidos para ambos modelos se entregan en la Tabla 5.

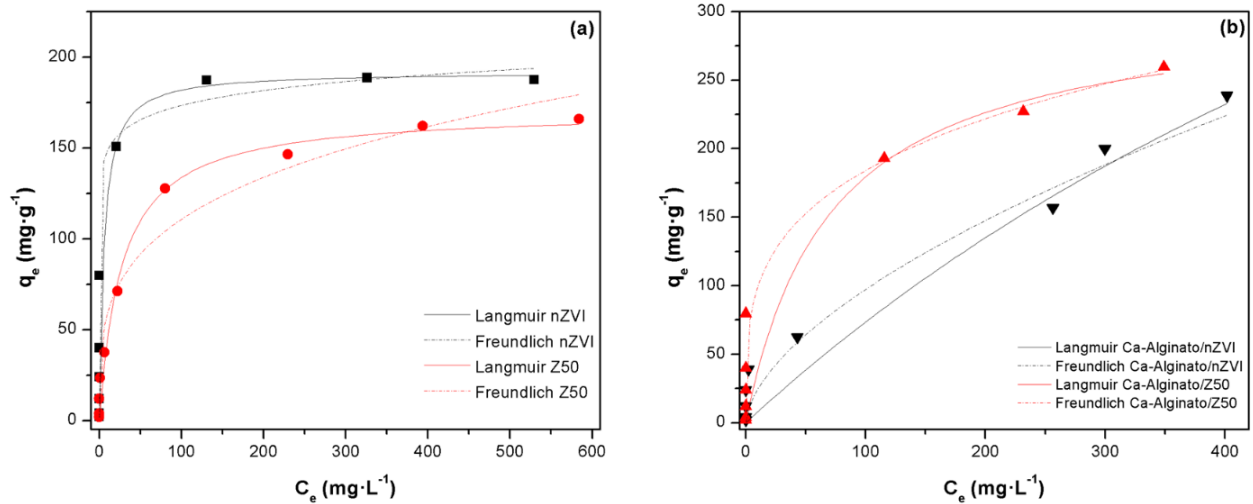


Fig. 30. Isotermas de adsorción de As(V) para materiales prístinos (a) y encapsulados con Ca-Alginato (b).

Dichos resultados, muestran un ajuste (r^2) levemente superior para el caso del modelo de Freundlich, sugiriendo adsorción en múltiples capas sobre una superficie heterogénea tal como se ha reportado previamente en estudios similares (Baltazar et al., 2014; Bhowmick et al., 2014; Horzum et al., 2013; Kwon et al., 2016). De todas formas, al igual que los modelos cinéticos utilizados, los modelos de isotermas de adsorción no pretenden explicar los fenómenos superficiales en los procesos de sorción debido a que éstos son mucho más complejos que los supuestos asumidos por ambos modelos, por lo que los parámetros calculados se utilizarán sólo para comparar comportamientos entre los materiales.

Al observar los datos de la Tabla 5 para el modelo de Freundlich, es posible notar que el valor de K_F relacionado a la afinidad de los sitios activos de los materiales con el As(V) (Ociński et al., 2016) es mayor para el caso del nZVI que Z50, lo que concuerda con los análisis mostrados en los estudios cinéticos. Sin embargo, es importante notar que al comparar dichos valores entre los materiales encapsulados en la matriz de Ca-Alginato, la relación se invierte siendo mayor para el caso del material Ca-Alginato/Z50 que Ca-Alginato/nZVI. Incluso, para el caso de Ca-Alginato/Z50 dicho valor es mayor que en el caso de Z50 prístino. Además, se puede observar que el valor de n , relacionado a la intensidad de dichos enlaces, es mayor para el caso Ca-Alginato/Z50 que Ca-Alginato/nZVI.

Tabla 5. Parámetros asociados a isothermas de adsorción de As(V) para materiales prístinos y encapsulados con Alginato. El error estándar asociado a cada parámetro se entre los paréntesis.

Muestra	Langmuir			Freundlich		
	K _L	q _{max}	r ²	K _F	n	r ²
nZVI	0,180 (0,231)	191,92 (22,22)	0,84	127,45 (10,22)	17,97 (1,04)	0,89
Z50	0,036 (0,007)	170,58 (6,22)	0,97	31,44 (5,90)	3,66 (0,45)	0,98
Ca-Alginato/nZVI	0,005 (0,003)	347,76 (84,98)	0,96	10,29 (5,21)	1,92 (0,33)	0,97
Ca-Alginato/Z50	0,014 (0,016)	306,53 (85,48)	0,83	53,30 (6,82)	3,72 (2,90)	0,91

Este aumento en las capacidades de sorción y afinidad al encapsular el material Z50 con Ca-Alginato, podría tener relación con los efectos positivos que pareciera tener el Alginato sobre dichos materiales nanoestructurados reportados en distintos trabajos anteriores (Bezbaruah et al., 2014; Escudero et al., 2009; Hassan et al., 2014; Horzum et al., 2013; Huang et al., 2016, 2016; Min and Hering, 1998; Tiraferri et al., 2008). Por un lado, se ha indicado que la aglomeración de estos materiales disminuye al encapsularla en Alginato (Bezbaruah et al., 2014), posiblemente por su superficie porosa que permite una alta dispersión del nanomaterial en la superficie del polímero (Hassan et al., 2014; Huang et al., 2016), al aumento del tamaño de malla de la red del hidrogel causada por la inclusión del nanomaterial (Kwon et al., 2016), y al efecto de estabilización estérica que ejerce el Alginato sobre los nanomateriales de hierro, previniendo de esta forma su agregación (Tiraferri et al., 2008). Por otra parte, tal como se observó a partir de los resultados presentados en este trabajo, podría existir interacción entre el Alginato y el As(V), posiblemente por interacción física y química entre el sorbente y sorbato, aumentando de esta forma la reactividad del material encapsulado, donde los grupos hidroxilos del Alginato formarían más centros de atracción para la formación de complejos del arsenato (Hassan et al., 2014; Horzum et al., 2013). A su vez, podría ser importante el efecto conocido de resistencia a la corrosión externa de estos nanomateriales por separación física que entrega el Alginato (Huang et al., 2016; Luo et al., 2014).

Por otro lado, debido a que los resultados indican un mejor comportamiento para la remoción As(V) por parte del material Ca-Alginato/Z50 que Ca-Alginato/nZVI, es posible suponer que los potenciales efectos mencionados en el párrafo anterior se ven incrementados en el caso de Z50 en comparación a las nZVI. Estas mejoras podrían tener relación con la inclusión de la matriz de Zeolita en el compuesto, la cual disminuiría la aglomeración de las nanopartículas de hierro aumentando su dispersión y reactividad (Bhowmick et al., 2014; Kuang et al., 2015, 2015), permitiendo su estabilización al reducir su potencial de oxidación (Muñoz-Lira, 2015) y aportando con nuevos grupos ligando en el sustrato del tipo $\equiv\text{Si-OH}$, $\equiv\text{Al-OH}$ (Fang et al., 2007; Kim et al., 2013). A su vez, podría ser importante el efecto del mayor tamaño de la Zeolita en comparación a las nZVI, lo que ayudaría a reducir la movilidad del compuesto Z50 en el Alginato, permitiendo que una mayor cantidad de material se mantenga dentro de la estructura del mismo, disminuyendo la posibilidad de aglomeración del compuesto Z50 y permitiendo que se concentre una mayor cantidad de Z50 en las esferas de Ca-Alginato/Z50.

Otro efecto que podría explicar la mayor velocidad y capacidad de sorción del material Ca-Alginato/Z50 en comparación a Ca-Alginato/nZVI, es es posible entrecruzamiento entre los iones Fe^{2+} y Fe^{3+} producto de los procesos de corrosión de las nanopartículas de hierro (Singh et al., 2014). Estos cationes podrían entrecruzarse con los grupos caboxilato del Alginato, por lo que para el caso del Ca-Alginato/nZVI, al tener una mayor cantidad de hierro que el material Ca-Alginato/Z50, se produciría una mayor cantidad de zonas de entrecruzamiento, generando una red del hidrogel más densa y con un menor tamaño de red en la malla (menor porosidad), retardando los procesos de difusión de la solución de arsenato al interior de las esferas.

3.4 Mecanismo de sorción

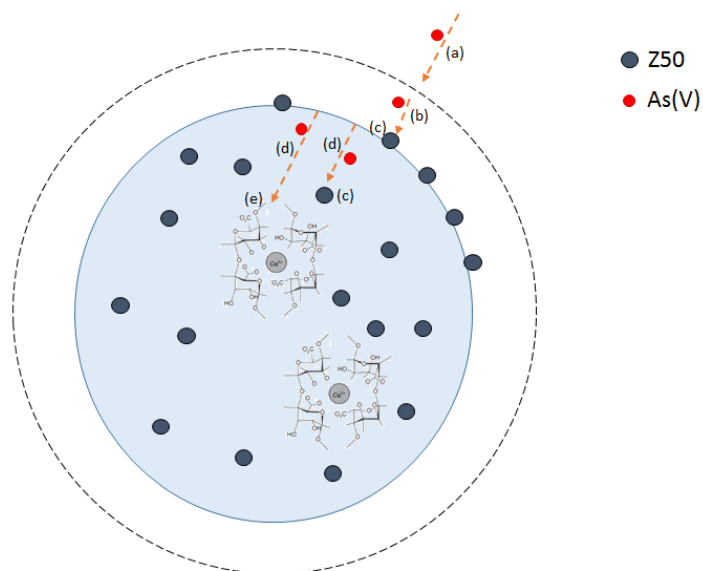


Fig. 31. Esquema de propuesta para mecanismo de sorción de As(V) en el material Ca-Alginato/Z50.

A partir de los resultados y discusiones presentadas en el cuerpo de este trabajo, se propone un mecanismo simple de sorción de As(V) por parte de las esferas de Ca-Alginato/Z50 (Fig. 31). Inicialmente, el As(V) se transporta a través del volumen de solución (Bulk) (a) hacia la capa límite del fluido formado en la superficie de las esferas de Alginato (b). Una vez que llega a la superficie de las esferas, es posible que interactúe con Z50 disponible en la superficie de las mismas (c), mientras que una pequeña porción podría interactuar con el Alginato. Una vez saturados los sitios activos de las nanopartículas disponibles en la superficie de las esferas o incluso en paralelo a este proceso, el arsenato podría difundir a través de los poros y grietas de la matriz de Ca-Alginato (d), hasta interactuar con las nanopartículas atrapadas en ella (c) o incluso en una menor medida con los grupos $-OH$ del Alginato por interacción química o física (e).

La interacción del As(V) (c) con el nanomaterial Z50 responde en gran medida a la interacción con las nanopartículas de hierro, sumado a posibles interacciones con los grupos $-OH$ de la Zeolita. Previamente se han reportado propuestas de mecanismos de sorción del arsenato por parte de las nZVI, indicando dos mecanismos centrales. Por una parte, el As(V) se adsorbe en los óxidos/hidróxidos de hierro presentes en la superficie del Fe(0) posiblemente por la formación de complejos de esfera interna (Bhowmick et al., 2014; Horzum et al., 2013; Luong et al., 2018), para luego reducirse en As(III) y difundir a través de la capa de óxidos hacia la superficie del núcleo de Fe(0), donde al interactuar con el hierro se formaría un compuesto intermetálico Fe-As, reduciéndose así el As(III) en As(0) (Bezbaruah et al., 2014; Li et al., 2014a; Yan et al., 2010b, 2013). Además, el arsenato podría también ser atrapado por los productos de corrosión y luego ser removido de la solución vía precipitación/co-precipitación (Bezbaruah et al., 2014; Bhowmick et al., 2014).

4. Conclusiones y estudios futuros

Este estudio ha comprobado que el encapsulamiento del material Z50 en esferas de Ca-Alginato fue exitoso, donde incluso aumentó la capacidad de sorción de As(V) por parte del material al ser encapsulado, de un 85% a un 100% aproximadamente, posiblemente por el rol estabilizador del Alginato y a la interacción entre el Alginato y arsenato. A su vez, se comprobó que el Alginato cumple un rol importante en la cinética de sorción del As(V), aumentando el tiempo necesario para llegar al equilibrio de 60 a 120 minutos aproximadamente, debido a que el analito debe atravesar una nueva barrera difusiva proveniente de la estructura porosa del Alginato. Finalmente, al comparar los materiales Ca-Alginato/nZVI y Ca-Alginato/Z50 se observó una mayor afinidad y capacidad de remoción por parte de Ca-Alginato/Z50, contrario al comportamiento observado para estos materiales prístinos. Se sugiere que esto se relacionaría a una mejor respuesta por parte del Z50 al encapsulamiento, posiblemente por el efecto estabilizador de la Zeolita en el material Ca-Alginato/Z50, disminuyendo su agregación y potencial de oxidación. También, podría asociarse al tamaño de la Zeolita en la estabilización espacial del nanomaterial dentro de la matriz de Alginato, disminuyendo su movilidad y permitiendo que una menor cantidad el material nanoestructurado se libere desde las esferas. También, podría ser importante el efecto de entrecruzamiento de los iones Fe^{2+} y Fe^{3+} liberados hacia la solución como producto de los procesos de corrosión de las nanopartículas, los cuales se enlazarían con los grupos carboxilos del Alginato, generando una red menos porosa en el caso del material Ca-Alginato/nZVI debido a que en su síntesis se utilizó una mayor cantidad de hierro que en el material Ca-Alginato/Z50.

CAPÍTULO 2:

1. Introducción

Distintos estudios han mostrado la alta eficiencia para la remoción del arsénico del agua que presentan las nanopartículas de hierro cero valente (nZVI) y derivados del mismo, como materiales funcionalizados con Zeolita o Motmorillonita (Arancibia-Miranda et al., 2016; Bhowmick et al., 2014; Burghardt et al., 2007; Kanel et al., 2005, 2006b), debido principalmente a su alta afinidad química con el arsénico, su mayor área específica que presentan en comparación al hierro microestructurado (Olegario et al., 2010; Thompson et al., 2010), y su bajo costo. Sin embargo, sus propiedades magnéticas y su tamaño nanométrico conllevan a problemas operacionales, como la dispersión en sistemas acuáticos que puede afectar a los microorganismos del ecosistema, o la aglomeración del material en sistemas de columna, impidiendo el paso continuo del fluido a través de la columna debido a la baja conductividad hidráulica del material (Bezbaruah et al., 2014; Phenrat et al., 2008).

Una posible solución para estos problemas es el encapsulamiento del material en Alginato, debido principalmente a su biocompatibilidad, su relativo bajo costo en comparación a otros polímeros y su estructura porosa (Bezbaruah et al., 2009; Hill and Khan, 2008). Distintos estudios han mostrado la eficiencia de este tipo de encapsulamiento al tratar aguas con diferentes materiales como nZVI, nZVI funcionalizado con Zeolita, carbón activado, óxido de grafeno, nanocompuestos de $\text{Fe}^0\text{-Fe}_3\text{O}_4$, entre otros (Bezbaruah et al., 2014, 2011, 2009; Huang et al., 2016; Lv et al., 2013).

Químicamente, el Alginato es un polisacárido constituido por monómeros de ácido β -D-manurónico (M) y ácido α -L-gulurónico (G) que puede ser encontrado de forma natural en las paredes celulares de las algas marinas pardas. Estructuralmente, puede ser considerado como un copolímero en bloque, compuesto por regiones homopoliméricas de M y G denominadas bloques-M y bloques-G respectivamente, intercalados por regiones de estructura alternada llamadas bloques-MG (Draget et al., 2005).

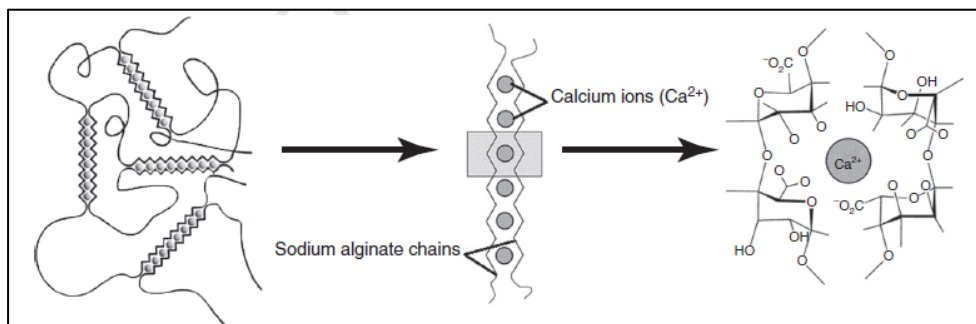


Fig. 32. Representación esquemática del modelo de la "caja de huevo" para estructura de Alginato de sodio (Destruel et al., 2017).

Al entrar en contacto las cadenas de Alginato con cierto tipo de cationes multivalentes, ocurre una reacción muy rápida e irreversible en la cual se produce un gel poco homogéneo. En particular, estos cationes tienden a formar enlaces con los bloques-G del polímero siguiendo el modelo de "caja de huevo" como se puede apreciar en la Fig. 34 (Grant et al., 1973; Smidsrod and Haug, 1965a, 1965b). Este proceso puede ser controlado mediante el Método de Difusión, el cual consiste en la difusión del catión desde un reservorio externo hacia la solución de Alginato. Este método es comúnmente utilizado con el objetivo de

inmovilizar otros compuestos (bacterias, metales, nanopartículas, etc.) donde cada gota de la solución de Alginato forma una esfera con el agente activo inmovilizado (Smidsrod and Skjakbrk, 1990).

En este trabajo se modificaron distintas variables que condicionan la síntesis de esferas de Alginato/Z50, tales como el catión gelificante, tiempo de gelificación, diámetro de las esferas y carga de Z50 en las esferas de M-Alginato, con el objetivo de modificar la estructura del Alginato y disminuir la velocidad de sorción de arsenato en sistemas batch y de columna continuo. La presentación de resultados y discusión de los mismos serán analizados a continuación de manera independiente.

2. Materiales y Metodología

2.1 Materiales

Los reactivos químicos utilizados en este estudio (NaBH_4 , $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$, NaNO_3 , CaCl_2 , $\text{BaCl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$, MgCl_2 , ZnCl_2 , $\text{As}(\text{V})$, HCl , NaOH , KNO_3 , Na-Alginato) son de grado analítico marca Merck. Por su parte, la Zeolita utilizada corresponde a una Zeolita natural proveniente de un yacimiento minero ubicado en la localidad de Parral, VII Región del Maule, Chile ($36^\circ 16' \text{ S } 71^\circ 40' \text{ O}$), la cual fue tamizada bajo una malla de apertura de $2 \mu\text{m}$.

2.2 Metodología

2.2.1 Preparación del compuesto (Z50)

La metodología utilizada para la síntesis del compuesto Z50, corresponde a la indicada en el Capítulo 1.

2.2.2 Síntesis esferas M-Alginato

Las esferas de M-Alginato (donde M corresponde al catión divalente gelificante) fueron sintetizadas según el “método de difusión”, donde 0,1 g de Na-Alginato sintético fue disuelto en 15 mL de agua Milli-Q a temperatura ambiente, en agitación constante durante 5 min hasta que la solución pareciera homogénea. Luego, entre 0,05 y 0,30 g de Z50 fueron agregados a la solución, que luego fue tratada con ultrasonido y agitada vigorosamente a temperatura ambiente por 10 min. Posteriormente, la solución formada fue agregada en una solución de MCl_2 0,1 M mediante goteo, formándose de forma instantánea las esferas de M-Alginato/Z50 de diámetros promedio entre 2,0 y 5,5 mm. Finalmente las esferas de M-Alginato fueron almacenadas entre 1 y 4 h en un refrigerador con un rango de temperatura de 4-7 °C en la solución de MCl_2 0,1M para favorecer la gelificación del material.

Se realizaron distintos experimentos alterando variables de síntesis de las esferas, como lo son el tiempo de gelificación (1, 2, 3 y 4 horas), diámetro de esferas (2,0, 3,1 y 5,5 mm promedio) los que fueron modificados alterando la punta del gotario, masa de Z50 encapsulado (0,05, 0,10, 0,20 y 0,30 g), y catión gelificante (Ca^{2+} , Mg^{2+} , Ba^{2+} , Zn^{2+}).

2.2.3 Caracterización de los materiales y métodos analíticos

Las técnicas de caracterización utilizadas en este estudio corresponden a Microscopía Electrónica de Barrido (SEM) con un espectrómetro de energía dispersiva acoplado (EDS), Espectrometría Infrarroja por Transformada de Fourier (FTIR) y Difracción de Rayos X (XRD). Las especificaciones técnicas de los equipos, sus condiciones operacionales y la preparación de muestras, corresponden a las descritas en el Capítulo 1. Por su parte, para la cuantificación del As total en las soluciones líquidas (cinética y columnas), se utilizó

un espectrómetro de absorción atómica con atomizador de llama, cuyas características también se indican en el capítulo anterior.

2.3 Estudios de sorción

La cantidad removida de As(V) por unidad de masa para un tiempo t , q_t ($\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$), fue calculada a partir del siguiente balance de masa representado por la Ec. (32).

$$q_t = \frac{(C_0 - C_t)V}{(M)} \quad \text{Ec. (32)}$$

Donde C_0 corresponde a la concentración inicial de As(V) ($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$), C_t es la concentración de As(V) para un tiempo t , V el volumen de la solución (L) y M es la cantidad de masa (g) de material. Todos los experimentos se realizaron en triplicado.

Los estudios relacionados a la cinética del material fueron realizados con 20 mL de una solución de As(V) ($10 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$) a pH inicial neutro 7,0 (controlado mediante la adición de HCl o NaOH 1,0 M, medido con un pH-metro Orion, modelo 250A), utilizando una solución de NaNO_3 0,01 M como electrolito soporte. La solución fue mezclada con la masa sintetizada de material adsorbente en tubos de polipropileno de 50 mL, los cuales fueron mezclados en un agitador orbital a 300 rpm (LAB LINE). La concentración de As(V) en la solución final fue medida para distintos tiempos de reacción, entre 15 s y 30 min.

Todas las soluciones finales fueron filtradas con filtros de jeringa de $0,22 \mu\text{m}$, para luego medir el sobrenadante utilizando un espectrómetro de absorción atómica.

2.3.1 Modelos Cinéticos

En este estudio se utilizaron los modelos de Pseudo Primer Orden (PFO), Pseudo Segundo Orden (PSO) y el Modelo de difusión intrapartícula (Modelo de Weber-Morris), los cuales fueron descritos en el Capítulo 1.

2.4 Estudios de columna

Una columna de vidrio borosilicato, con dimensiones de 14 cm de altura y 2,5 cm de diámetro interno, fue llenado con las esferas de M-Alginato/Z50 sintetizadas previamente para ser usado como un lecho fijo adsorbente. La columna fue cargada con material adsorbente entre dos capas de Zeolita, una inferior y una superior de 10 g cada una para evitar el escape de las esferas desde columna. El sistema fue alimentado con 500 mL de una solución de As(V) de concentración 10 ppm, mediante una bomba peristáltica (Cole-Parmer, modelo 7553-85) con flujos de alimentación en un rango de $1,2 \text{ mL}\cdot\text{s}$ en sentido contrario a la fuerza de gravedad tal como se observa en la Fig. 33. Las muestras fueron recolectadas a la salida del sistema en intervalos de 10, 20, 30, 60, 120, 180, 240 y 300 s, filtradas con filtros de jeringa de $0,22 \mu\text{m}$, para luego medir el sobrenadante utilizando un espectrómetro de absorción atómica. Todos los experimentos fueron realizados en duplicado.

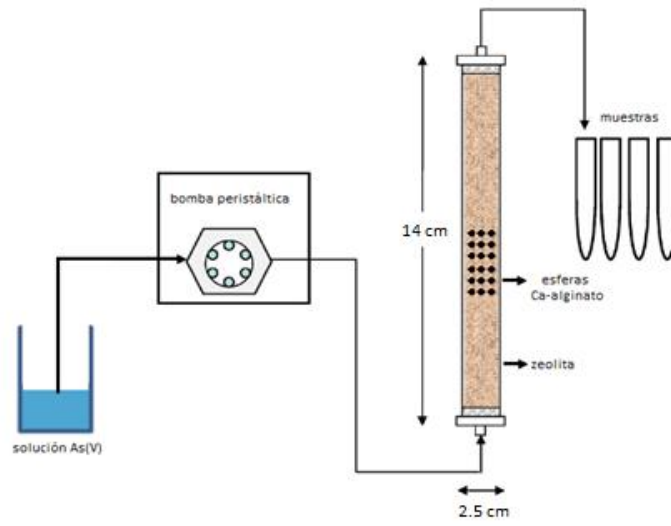


Fig. 33. Esquema de sistema de columna continuo utilizado.

3. Discusión y Resultados

3.1 Cati3n Gelificante

Se utilizaron 4 cationes divalentes para la gelificaci3n de las esferas de M-Alginato/Z50: Ca^{2+} , Zn^{2+} , Ba^{2+} y Mg^{2+} . En los tres primeros casos se logr3 sintetizar esferas de M-Alginato/Z50, sin embargo, no se observ3 gelificaci3n con el cati3n de magnesio, donde incluso se prob3 con concentraciones mayores de la soluci3n de MgCl_2 (1,0 M y 10,0 M), obteniendo los mismos resultados, tal como se ha reportado previamente (Harper et al., 2014). Esto podr3 deberse a que el cati3n de Mg^{2+} es m3s peque1o que el resto de los cationes probados, lo que generari3 un enlace inestable debido a las repulsi3n electrost3tica entre los grupos funcionales COO^- entre dos cadenas de Alginato de acuerdo al modelo de la “caja de huevo” (Draget et al., 2005; Gwon et al., 2015).

3.1.1 Caracterizaciones

3.1.1.1 SEM/EDS

En la Fig. 34 se pueden observar las im3genes tomadas mediante Microscop3a Electr3nica de Barrido para esferas de M-Alginato/Z50 gelificadas con distintos cationes. En el caso de las im3genes (a.1), (a.2), (b.1) y (b.2) es posible notar que tanto la matriz de Ca-Alginato como de Zn-Alginato poseen una superficie homog3nea con agregados de una estructura porosa distribuidos sobre ella, posiblemente del material nanoestructurado Z50 como se observ3 en los resultados anteriores (Cap3tulo 1). Si bien estructuralmente no parecieran existir mayores diferencias entre ambos materiales, s3 es posible notar una superficie con grietas para la matriz de Zn-Alginato, posiblemente formadas por la retracci3n de la estructura al momento de liofilizarlas (Berninger et al., 2016).

Por su parte, al observar las im3genes correspondientes al material Ba-Alginato/Z50 (Fig. 34-c.1 y c.2), es posible notar que las esferas est3n cubiertas por cristales alargados distribuidos en toda su superficie formados probablemente por la precipitaci3n del cloruro de bario utilizado en la s3ntesis, lo cual no se observ3 en las otras muestras posiblemente debido a que la solubilidad del cloruro de bario (35,8 g en 100 mL de agua) es menor que la del cloruro de zinc (432 g en 100 mL de agua) y del cloruro de calcio (81,1 g en 100 mL de agua) a la temperatura trabajada (Gwon et al., 2015). Esta formaci3n de cristales en la superficie de las esferas se relaciona con los datos observados del an3lisis EDS resumidos en la Tabla 6, donde se ve un alto contenido de bario en la superficie de la muestra. Tamb3n es posible observar en dicha Tabla que no hay presencia de hierro en la superficie, lo que podr3 ser explicado por la formaci3n de los cristales con contenido de bario observados, los cuales cubrir3an toda la superficie de las esferas.

Tabla 6. Composici3n qu3mica de la superficie de esferas de Ca-Alginato/Z50, Zn-Alginato/Z50 y Ba-Alginato/Z50 obtenida en an3lisis EDS.

Materiales	Elementos (%peso)					
	Fe	Al	Si	Ca	Zn	Ba
Ca-Alginato/Z50	7,61	4,82	1,07	20,05	-	-
Zn-Alginato/Z50	9,70	3,19	0,85	-	31,34	-
Ba-Alginato/Z50	-	-	-	-	-	48,58

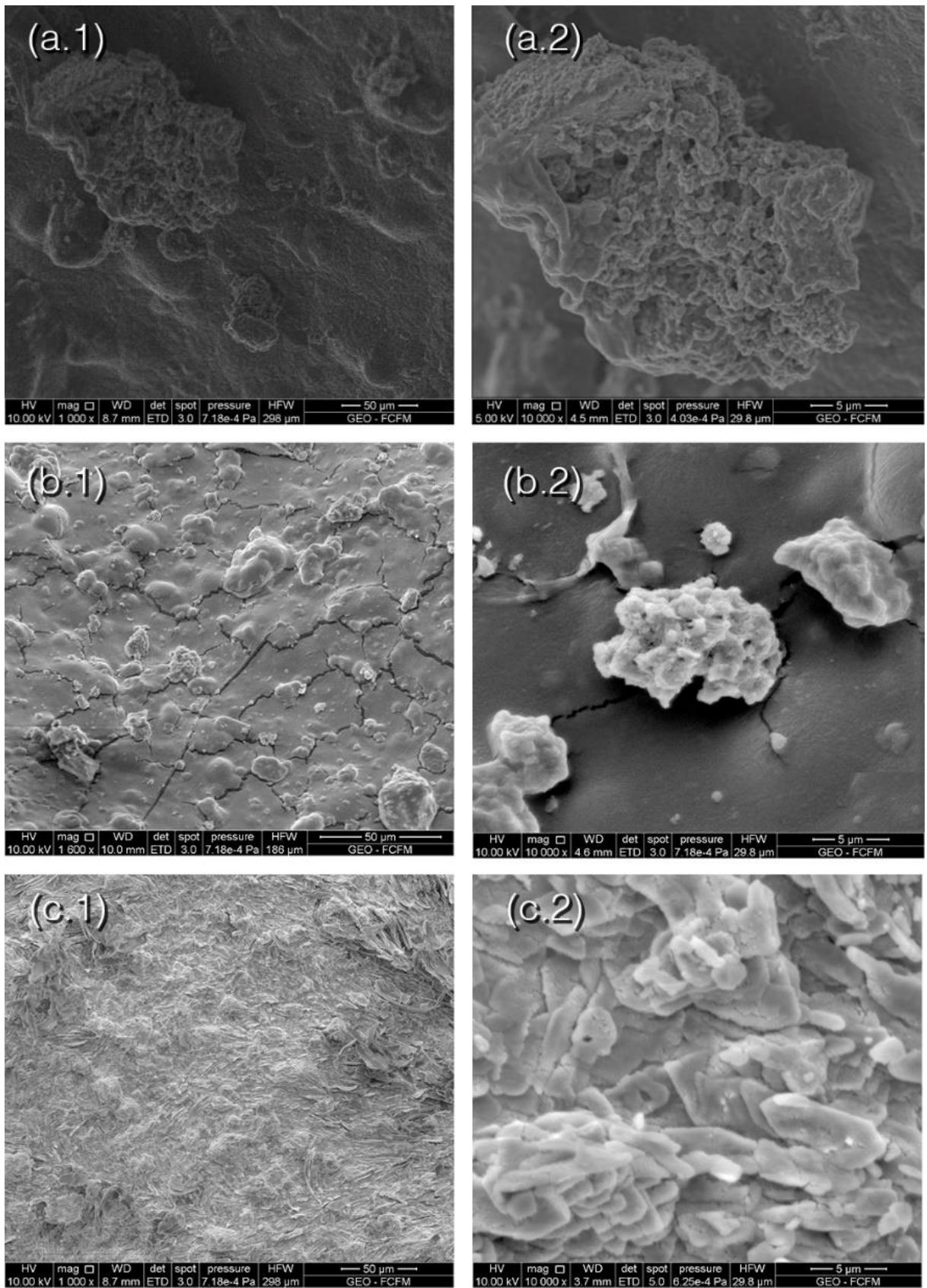


Fig. 34. Imágenes SEM de la superficie de esferas de Ca-Alginato/Z50 (a.1 y a.2), Zn-Alginato/Z50 (b.1 y b.2) y Ba-Alginato/Z50 (c.1 y c.2).

3.1.1.2 XRD

En la Fig. 35 se muestran los difractogramas obtenidos para las 3 muestras en estudio luego de ser liofilizadas, donde se eliminó el ruido de fondo generado por la estructura principalmente amorfa del Alginato (Fontes et al., 2013). Para el caso de la muestra Ca-Alginato/Z50 se observa un pico en $2\theta = 44,7$ correspondiente al plano (110) del hierro cero valente (Arancibia-Miranda et al., 2014; Gao et al., 2016), mientras que en la posición $2\theta = 31,6$ se observa un pico asociado a la formación de hematita (Bezbaruah et al., 2014). A su vez, es posible identificar distintos picos correspondientes a la matriz de Zeolita del material Z50 (Arancibia-Miranda et al., 2016; Bhowmick et al., 2014). Por su parte, para la muestra Zn-Alginato/Z50 se observan picos similares a la muestra sintetizada a partir de cloruro de calcio, además de un pico en $2\theta = 36,6$, correspondiente a la formación de magnetita (Bezbaruah et al., 2014).

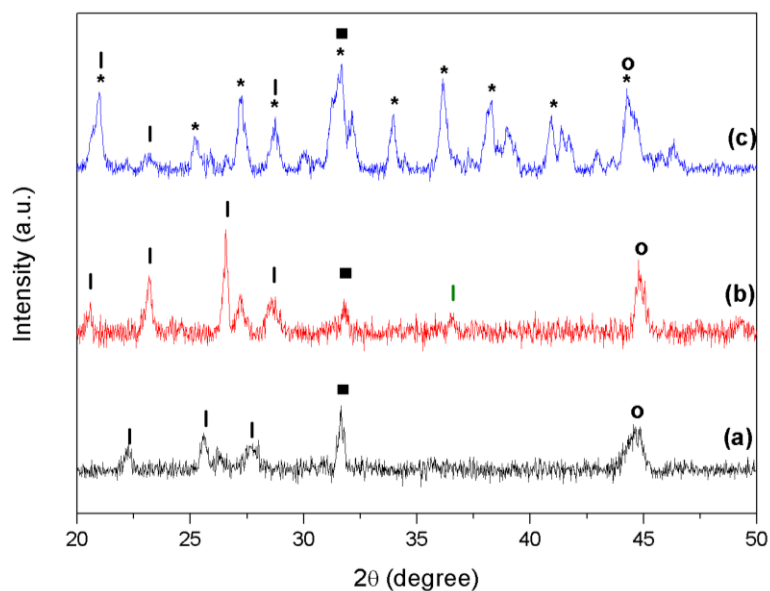


Fig. 35. Difractograma de (a) Ca-Alginato/Z50, (b) Zn-Alginato/Z50 y (c) Ba-Alginato/Z50. o = Fe(0); ■=Fe₂O₃(104); | = Zeolita; | = Fe₃O₄(311); * = BaCl₂·2H₂O.

En el caso del material Ba-Alginato/Z50, si bien es posible encontrar picos de difracción asociados al Hierro Cero Valente y a la formación de hematita, también se presentan distintos picos bien definidos correspondientes a la estructura del cloruro de bario dihidratado (PDF: 00-025-1135), lo que confirma lo observado por SEM, posiblemente al precipitar sobre la superficie de las esferas de Ba-Alginato durante el proceso de gelificación.

3.1.1.3 FTIR

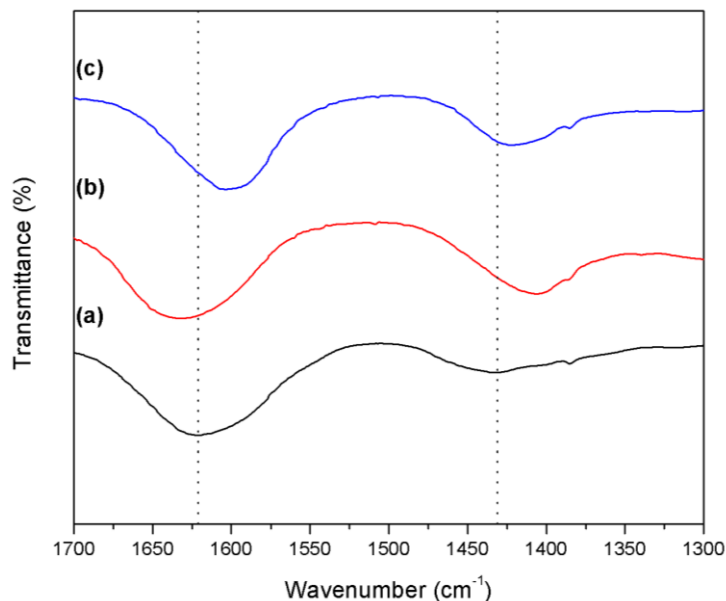


Fig. 36. Espectro IR para muestras (a) Ca-Alginato/Z50, (b) Zn-Alginato/Z50 y (c) Ba-Alginato/Z50.

En la Fig. 36 se presentan los espectros IR para las 3 muestras en estudio. En el rango del espectro cercano a 1650 cm^{-1} y 1400 cm^{-1} , se encuentran las bandas correspondientes a los estiramientos asimétricos y simétricos de los grupos carboxilos (COO^-) respectivamente (Bezbaruah et al., 2014), principales responsables de la interacción del Alginato y los cationes durante el proceso de gelificación (Harper et al., 2014; Patel et al., 2017). A partir de estos espectros, es posible notar que ambas bandas presentan diferencias entre los distintos cationes utilizados durante dicho proceso. Para el caso de las esferas Ca-Alginato/Z50 (a), las bandas se encuentran en las posiciones 1621 cm^{-1} y 1432 cm^{-1} respectivamente, mientras que para el caso de Zn-Alginato/Z50 (b) dichas vibraciones se encuentran en los números de onda 1631 cm^{-1} y 1405 cm^{-1} . Por su parte, las esferas de Ba-Alginato/Z50 muestran estos picos en las posiciones 1603 cm^{-1} y 1422 cm^{-1} . Así, es posible suponer que estas diferencias en los números de onda asociados a dichas vibraciones, tienen relación con el cambio en el catión gelificante debido a las diferencias de energía entre los enlaces formados, lo que debiese derivar en diferencias en las propiedades físicas y químicas de los materiales (Harper et al., 2014; Papageorgiou et al., 2010; Patel et al., 2017).

3.1.2 Cinética

En la Fig. 37 se muestran las curvas cinéticas para los materiales en estudio en sistemas batch, indicando que todas las muestras son capaces de alcanzar el mismo equilibrio ($q_{\text{exp}} = 4\text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$), pero en distintos tiempos. Para el caso de Ca-Alginato/Z50 el tiempo de equilibrio fue aproximadamente de 5 minutos, al igual que Zn-Alginato/Z50, sin embargo, para la muestra Ba-Alginato/Z50 dicho tiempo es mayor, alcanzándose el equilibrio entre los 15 y 30 minutos. A su vez, se utilizaron los modelos de PFO y PSO para ajustar el comportamiento cinético de los materiales, siendo el modelo de PSO el que mostró un mejor ajuste a los datos experimentales, indicando posiblemente interacción química entre el As(V) y los materiales adsorbentes (Arancibia-Miranda et al., 2016; Kwon et al., 2016). Dicho comportamiento fue discutido en el capítulo anterior, lo que no varía para estos casos o para el resto de los estudios realizados en este capítulo, ya que la principal interacción en este proceso es entre el arsenato y las nZVI presentes en el material Z50 (Bezbaruah et al., 2014, 2011; Kwon et al., 2016).

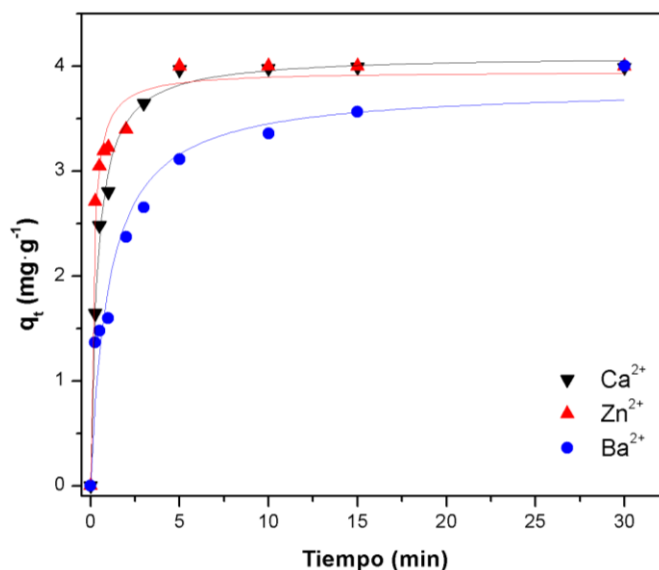


Fig. 37. Modelo cinético de PSO aplicados a los materiales Ca-Alginato/Z50, Zn-Alginato/Z50 y Ba-Alginato/Z50.

Al observar la Tabla 7, se puede ver la siguiente tendencia en las velocidades de sorción: $k_{2(\text{Zn})} > k_{2(\text{Ca})} > k_{2(\text{Ba})}$. Estas diferencias podrían tener relación con las distintas propiedades físicas y químicas tanto de las sales de cloruro como de los cationes divalentes.

Por un lado, las diferencias de electronegatividades ($E_N(\text{Ba}) < E_N(\text{Ca}) < E_N(\text{Zn})$) implican que el enlace formado entre cada catión divalente y los átomos de oxígeno de los grupos carboxilos del Alginato, tendrá un mayor carácter iónico (mayor polaridad) a medida que menor sea su electronegatividad. Estas diferencias en la polaridad del enlace, por un lado tienen relación con la mayor rigidez del mismo, lo que deriva en diferencias en la elasticidad de las cadenas entrecruzadas (Ouwerx et al., 1998). Esto último, influye directamente en la capacidad de hinchamiento que tenga el hidrogel al incorporar agua en su estructura (Paredes Juárez et al., 2014), por lo que a menor electronegatividad, menor será el tamaño promedio de malla de la red del hidrogel, dificultando el paso de la solución acuosa de arsenato al interior de las esferas. Por otra parte, las diferencias en el carácter iónico de los enlaces se asocian a diferentes afinidades entre los grupos carboxilos y los cationes divalentes (Gwon et al., 2015). A medida que mayor sea la polaridad del enlace, se espera que mayor sea la afinidad del mismo, generando una mayor cantidad de zonas de entrecruzamiento y por lo tanto, una mayor densidad de la estructura y menor tamaño de malla.

Por su parte, podría ser importante el efecto de la solubilidad de las sales utilizadas para suministrar los cationes divalentes involucrados en el entrecruzamiento con el Alginato. Es esperable que a menor solubilidad de la sal de cloruro, menor sea su velocidad de disociación, por lo que para un mismo tiempo de gelificación será menor el grado de entrecruzamiento entre el catión y el Alginato (Gwon et al., 2015). Sin embargo, de acuerdo a los datos presentados anteriormente, la solubilidad de estas sales tiene la siguiente tendencia: $\text{BaCl}_2 < \text{CaCl}_2 < \text{ZnCl}_2$. Estas diferencias de solubilidad, implicarían que para un mismo tiempo de gelificación, la cantidad de zonas de entrecruzamiento serían menor para el caso del BaCl_2 y mayor para el ZnCl_2 , produciendo una red más densa y menos porosa para este último caso, contrario a lo observado en los resultados cinéticos. Estudios anteriores han mostrado que estas diferencias de solubilidad afectan significativamente las velocidades de gelificación cuando sus solubilidades difieren en varios órdenes de magnitud (Gwon et al., 2015), por lo que para el caso de esta investigación, dicho efecto sería menos relevante que los descritos anteriormente.

Tabla 7. Parámetros cinéticos predichos por los modelos de pseudo primer y segundo orden. El error estándar para cada parámetro está incluido en los paréntesis.

Modelo	As		
	Ca ²⁺	Zn ²⁺	Ba ²⁺
q_{exp} (mg·g⁻¹)	4,000	4,000	4,000
q_{exp} %	100	100	100
PFO			
q_e (mg·g⁻¹)	3,856 (0,121)	3,742 (0,135)	3,601 (0,202)
k₁ (min⁻¹)	1,822 (0,235)	3,918 (0,816)	0,605 (0,133)
r²	0,97	0,93	0,89
PSO			
q_e (mg·g⁻¹)	4,129 (0,069)	3,951 (0,085)	3,889 (0,165)
k₂ (g·mg⁻¹·min⁻¹)	0,639 (0,062)	1,720 (0,313)	0,235 (0,054)
r²	0,99	0,98	0,95

3.1.3 Difusión Intrapartícula

Con el objetivo de describir la velocidad global de remoción del arsenato se aplicó el modelo de Weber-Morris de acuerdo a la Fig. 38, obteniendo los resultados presentados en la Tabla 8. Los gráficos de la Fig. 38 presentan multilinealidad, indicando que el proceso global puede ser descrito por las siguientes etapas limitantes en distintos tiempos: (1) difusión en la capa límite y/o adsorción superficial donde el sorbato es transportado desde la solución hacia la superficie del material; (2) difusión intrapartícula o a través de los poros de la matriz de Alginato, donde las moléculas del sorbato se mueven hacia las partículas sorbentes de Z50; y (3) adsorción en los sitios del material sorbente Z50 (Arancibia-Miranda et al., 2016; Bhowmick et al., 2014; Hassan et al., 2014).

Tabla 8. Valores de coeficientes de difusión intrapartícula e intercepto para la adsorción de As(V) en los distintos materiales.

Parámetros	As		
	Ca ²⁺	Zn ²⁺	Ba ²⁺
Difusión intrapartícula			
k_{int-1} (mg·g⁻¹·min^{-1/2})	3,467 (0,176)	4,513 (0,863)	2,209 (0,496)
C₁ (mg·g⁻¹)	0,021 (0,081)	0,103 (0,432)	0,059 (0,248)
r²	0,99	0,93	0,90
k_{int-2} (mg·g⁻¹·min^{-1/2})	0,956 (0,142)	0,602 (0,063)	1,193 (0,173)
C₂ (mg·g⁻¹)	1,888 (0,246)	2,621 (0,094)	0,528 (0,287)
r²	0,96	0,97	0,94

Es posible notar que tanto para las esferas de Ca-Alginato/Z50 como Zn-Alginato/Z50 la mayor contribución a la sorción corresponde a la adsorción superficial de acuerdo al modelo de Weber-Morris, siendo mayor para el caso de Zn-Alginato/Z50. El mismo comportamiento se puede observar al comparar las velocidades asociadas a la adsorción superficial (k_{int-1}) en ambos materiales, siendo mayor para Zn-Alginato/Z50.

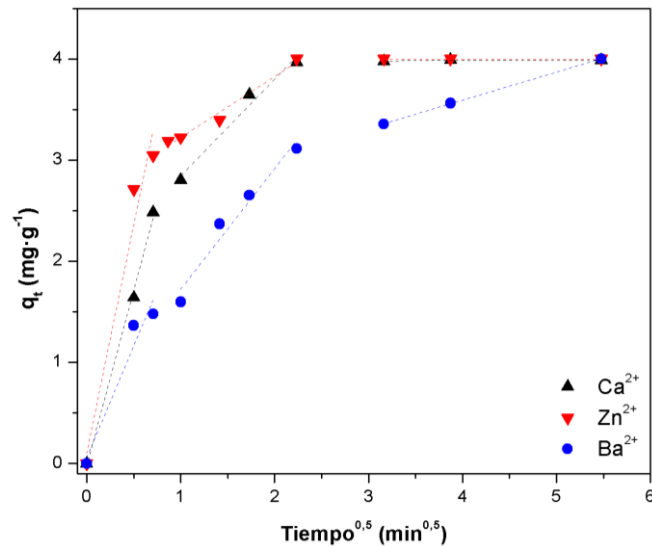


Fig. 38. Gráfico de difusión intrapartícula para la adsorción de As(V) en los materiales Ca-Alginato/Z50, Zn-Alginato/Z50 y Ba-Alginato/Z50.

En el caso de Ba-Alginato/Z50, según el modelo de Weber-Morris, la mayor contribución a la remoción de arsenato estaría controlada por la difusión entre los poros de la matriz de Ba-Alginato. Dicho comportamiento estaría relacionado a las diferencias de electronegatividad y afinidad entre los cationes divalentes y los grupos COO⁻ del Alginato, sin embargo, también podría jugar un rol importante la capa de cloruro de bario depositada en la superficie del material, tal como se observó al caracterizar el material. Dicha capa formada dificultaría la adsorción superficial del arsenato, lo cual se relacionaría a la menor contribución a la sorción por parte de la adsorción superficial observada en la Fig. 38. A su vez, es importante notar que para el material Ba-Alginato/Z50, el período donde gobierna la adsorción en las partículas de Z50 dentro de los poros de la matriz polimérica, no corresponde al equilibrio, a diferencia de los otros materiales estudiados, posiblemente por la dificultad del arsenato de difundir a través de los poros de Ba-Alginato.

3.1.4 Columna

Se estudió el comportamiento de los 3 materiales sintetizados en base a cationes gelificantes diferentes en columnas continuas de lecho empaquetado, con el objetivo de verificar si el comportamiento observado en los sistemas batch se relacionan con procesos de remoción continuos. En la Fig. 39 se observa que inicialmente los materiales de Ca-Alginato/Z50 y Zn-Alginato/Z50 presentan una remoción cercana al 40%, la cual comienza a decrecer a medida que aumenta el tiempo, posiblemente por la saturación del material (Zhuang et al., 2016), hasta obtener valores de remoción del 20% y 12% a los 300 segundos respectivamente. A su vez, para el caso de Ba-Alginato/Z50 su capacidad de remoción es menor, donde inicialmente se observa una remoción cercana al 20%, hasta saturarse casi completamente a los 300 segundos de estudio, indicando que la zona de transferencia de masa se desplazó hasta la parte más baja del lecho (Treybal, 1980).

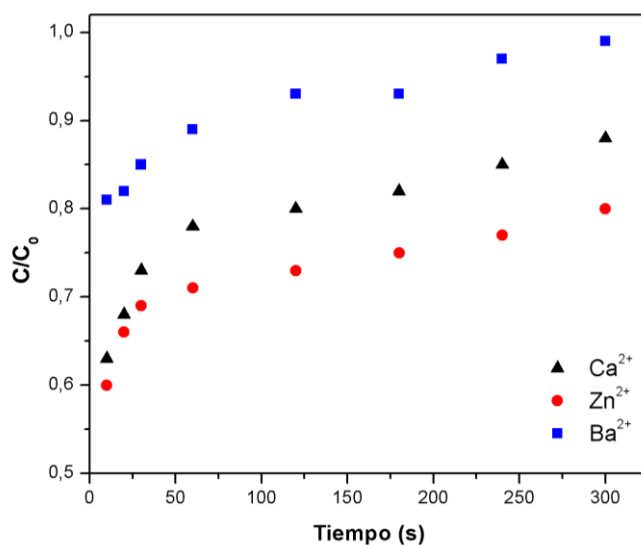


Fig. 39. Gráfico del comportamiento cinético en columnas continuas de lecho fijo, para los materiales Ca-Alginato/Z50, Zn-Alginato/Z50 y Ba-Alginato/Z50.

Dichas diferencias se correlacionan a lo observado en los estudios batch, lo que permite suponer que los cambios en la porosidad del material, afectan los procesos de transferencia de masa y por lo tanto la tasa de remoción de arsenato para sistemas continuos (Bajpai and Sharma, 2004; Straccia et al., 2015). De esta forma, un aumento en la porosidad de los materiales favorecería la transferencia de masa de arsenato a través de las esferas de M-Alginato/Z50, siendo mayor para el caso de Zn-Alginato/Z50.

3.2 Tiempo de Gelificación

3.2.1 Cinética

Se realizaron estudios cinéticos para diferentes tiempos de gelificación (1, 2, 3 y 4 horas), definido en este trabajo como el tiempo de residencia de las esferas de Ca-Alginato en la solución gelificante CaCl₂, donde se aplicaron los modelos de PFO y PSO, mostrando un mayor ajuste el segundo caso.

De acuerdo a los datos presentados en la Fig. 40, la muestra gelificada en 3 horas fue la que alcanzó más rápido el equilibrio, siendo este tiempo entre los 2 y 3 minutos de sorción, mientras que para el resto de las muestras (1, 2 y 4 horas de gelificación) dicho equilibrio se alcanzó en un tiempo superior a los 3 minutos. A su vez, de acuerdo a la Tabla 9, según el modelo de PSO la mayor velocidad de sorción también está asociada a la muestra tratada por 3 horas.

Tabla 9. Parámetros cinéticos predichos por los modelos de pseudo primer y segundo orden. El error estándar para cada parámetro está incluido en los paréntesis.

Modelo	As			
	1 hora	2 horas	3 horas	4 horas
$q_{exp} (mg \cdot g^{-1})$	4,000	4,000	4,000	4,000
$q_{exp} \%$	100	100	100	100
PFO				
$q_e (mg \cdot g^{-1})$	3,802 (0,129)	3,840 (0,114)	3,939 (0,081)	3,856 (0,121)
$k_1 (min^{-1})$	2,017 (0,289)	1,916 (0,238)	2,657 (0,249)	1,822 (0,235)
r^2	0,96	0,97	0,98	0,97
PSO				
$q_e (mg \cdot g^{-1})$	4,065 (0,076)	4,103 (0,054)	4,141 (0,041)	4,129 (0,069)
$k_2 (g \cdot mg^{-1} \cdot min^{-1})$	0,721 (0,081)	0,683 (0,053)	1,055 (0,071)	0,639 (0,062)
r^2	0,99	0,99	0,99	0,99

Es posible que dichas diferencias en el comportamiento cinético de los materiales esté relacionado al tiempo de exposición de las esferas en la solución de cloruro de calcio, ya que un mayor tiempo de residencia significaría un mayor intercambio de cationes Ca^{2+} con el Na-Alginato (Gudapati et al., 2014). Previamente, se ha reportado que este mayor intercambio de los cationes de Ca^{2+} conlleva a que una mayor cantidad de estos cationes pueda difundir hacia las zonas de gelificación, tanto en la superficie de las esferas como en el interior de las mismas (Patel et al., 2017), obteniendo de esta forma un mayor entrecruzamiento entre las cadenas de Ca-Alginato y formándose así una estructura del gel más densa y con un tamaño de poro interno menor (Gudapati et al., 2014; Gwon et al., 2015; Patel et al., 2017; Straccia et al., 2015). Esto último, podría explicar las diferencias en las velocidades de sorción y tiempo necesario para alcanzar el equilibrio entre las muestras tratadas 3 y 4 horas, ya que la muestra tratada por un mayor tiempo tendría una estructura menos porosa y más densa, por lo que disminuiría el coeficiente de difusión en el transporte del arsenato a través de la red polimérica y reduciría la movilidad de las moléculas de agua entre los huecos de la matriz (Gudapati et al., 2014), disminuyendo así la velocidad en el proceso de sorción.

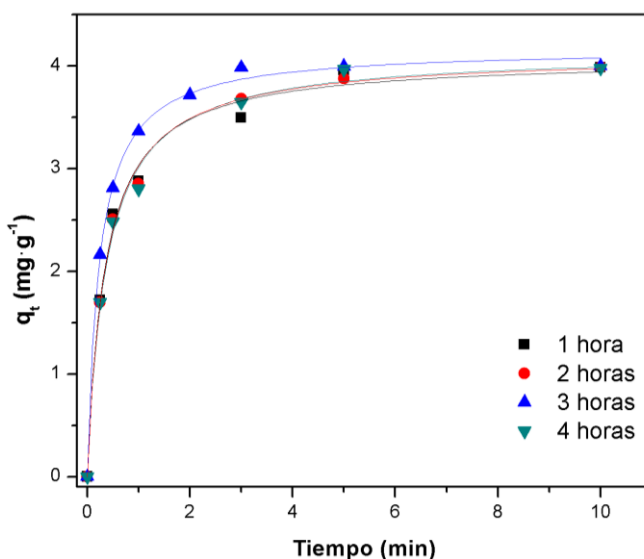


Fig. 40. Modelos cinéticos de PSO aplicados a los materiales gelificados en distintos tiempos.

Sin embargo, a partir de los resultados presentados en la Tabla 9 y Fig. 40, es posible notar que la velocidad de sorción del arsenato es mayor para las 3 horas en comparación a menores tiempos (1 y 2 horas). Este comportamiento podría tener relación con una mayor velocidad de liberación del arsenato por parte de las muestras gelificadas en tiempos menores en comparación a la muestra tratada por 3 horas. Es posible que en estos tiempos de gelificación más cortos, al interior de las esferas aún exista una alta concentración de Na-Alginato soluble sin gelificar, por lo que el tiempo de retención de la solución de As(V) al interior de las esferas podría no ser suficiente para favorecer la interacción del arsenato con el material nanoestructurado

A su vez, a partir de este mismo fenómeno, es posible que dichos tiempos menores de gelificación no sean suficientes para retener todo el material encapsulado Z50 en la matriz, ya que habrían menos zonas de entrecruzamiento en comparación a tiempos mayores, produciendo un tamaño de malla de la red del hidrogel mayor que el material nanoestructurado, favoreciendo su liberación hacia el medio externo (Garbayo et al., 2002) y disminuyendo así su reactividad.

3.2.2 Difusión Intrapartícula

Al observar el gráfico de la Fig. 41 y de acuerdo a los datos obtenidos según el modelo de Weber-Morris para las muestras en estudio (Tabla 10), es posible notar que para las 3 horas de gelificación se alcanza una mayor velocidad de sorción no solo en el período donde la adsorción superficial en las esferas es la etapa limitante del proceso (k_{int-1}), sino que también en el segundo tramo donde la etapa limitante del proceso global sería la difusión a través de los poros de la red polimérica (k_{int-2}). A su vez, se puede observar en la Fig. 41 que el tiempo en el que la difusión intrapartícula es la etapa limitante del proceso, es menor para la muestra gelificada por 3 horas, debido a que el equilibrio se alcanzó antes que el resto de acuerdo a lo observado en el estudio cinético. Estos resultados estarían directamente relacionados con los fenómenos descritos anteriormente, donde se indicó que el tiempo de gelificación es una variable fundamental en el proceso de entrecruzamiento de cadenas de Ca-Alginato, alterando su estructura y por lo tanto, afectando directamente la tasa de sorción del analito.

Tabla 10. Valores de coeficientes de difusión intrapartícula e intercepto para la adsorción de As(V) en los distintos materiales.

Parámetros	As			
	1 hora	2 horas	3 horas	4 horas
Difusión intrapartícula				
k_{int-1} ($\text{mg g}^{-1}\cdot\text{min}^{-1/2}$)	3,582 (0,135)	3,516 (0,114)	4,038 (0,269)	3,467 (0,176)
C_1 ($\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$)	0,016 (0,067)	0,014 (0,057)	0,032 (0,135)	0,021 (0,081)
r^2	0,99	0,99	0,99	0,99
k_{int-2} ($\text{mg g}^{-1}\cdot\text{min}^{-1/2}$)	0,872 (0,019)	0,852 (0,204)	0,950 (0,002)	0,856 (0,142)
C_2 ($\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$)	1,999 (0,034)	2,061 (0,354)	2,512 (0,003)	1,888 (0,246)
r^2	0,99	0,89	0,99	0,96

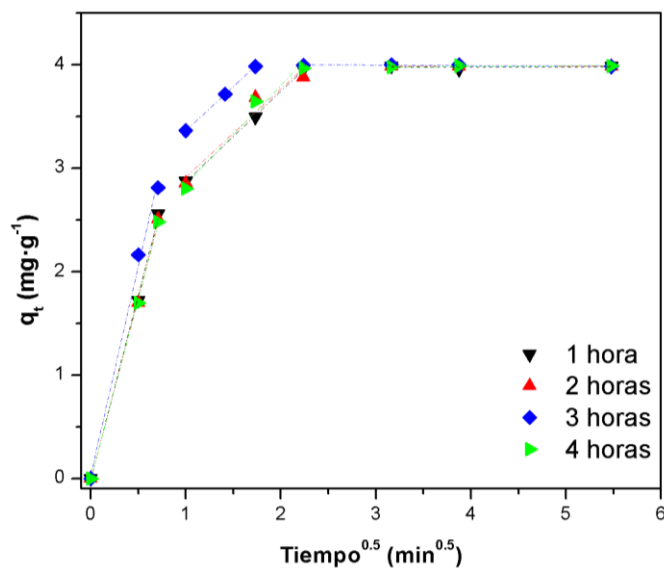


Fig. 41. Gráfico de difusión intrapartícula para la adsorción de As(V) esferas de Ca-Alginato/Z50 sometidas a distintos tiempos de gelificación.

De esta forma, es posible suponer que para las muestras de Ca-Alginato/Z50 sometidas a las condiciones de este estudio, a las 3 horas de gelificación se encuentra el tiempo óptimo para aumentar la velocidad neta de sorción de arsenato, aumentando por un lado la tasa de difusión del arsenato en el interior las esferas de Ca-Alginato/Z50 con respecto a tiempos mayores de gelificación debido a los cambios en la porosidad del polímero (Gudapati et al., 2014; Patel et al., 2017), y a su vez, reduciendo la velocidad de liberación de As(V) hacia el reservorio externo respecto a menores tiempos de gelificación por efecto de un entrecruzamiento incompleto del Alginato (Gwon et al., 2015).

3.2.3 Columna

Los estudios asociados a la remoción de arsenato en columnas de lecho fijo para muestras gelificadas en distintos tiempos se presentan en la Fig. 42, indicando que la muestra gelificada por 3 horas muestra mayores porcentajes de remoción en los distintos tiempos estudiados, alcanzando una remoción cercana al 20% a los 300 segundos. Dichos resultados confirman la mayor velocidad de remoción para la muestra tratada 3 horas, tanto en sistemas batch como en columna continuos, posiblemente debido al cambio en la porosidad del material, disminuyendo así la barrera difusiva asociada a la transferencia de masa de arsenato a través del material sorbente (Gudapati et al., 2014; Patel et al., 2017).

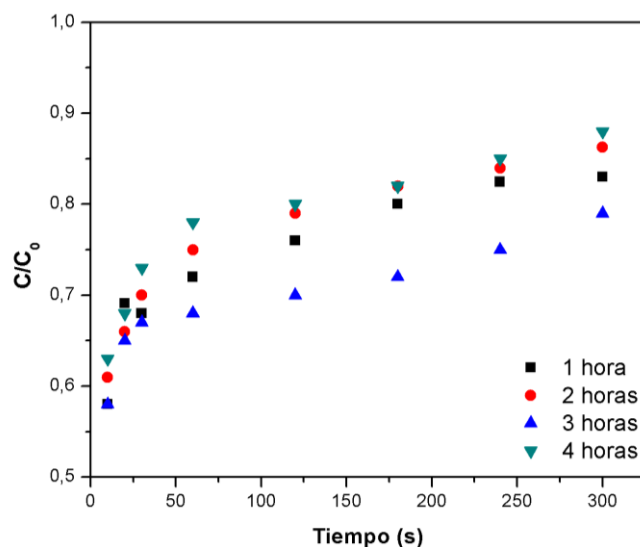


Fig. 42. Gráfico del comportamiento cinético en columnas continuas de lecho fijo, para los materiales gelificados a distintos tiempos.

3.3 Diámetro esferas

Con el objetivo de modificar el diámetro promedio de las esferas de Ca-Alginato/Z50 sintetizadas, se cambió el tamaño de la punta del gotario utilizado para transportar la solución de Na-Alginato/Z50 en la solución gelificante CaCl_2 . Se realizaron mediciones de sus diámetros para 25 esferas en cada caso, obteniendo los siguientes valores: $D1=2,0 \pm 0,3$ mm; $D2=3,1 \pm 0,3$ mm; $D3=5,5 \pm 0,4$ mm.

3.3.1 Cinética

En la Fig. 43 se presentan las curvas cinéticas para las 3 muestras en estudio, donde es posible notar para las esferas de menor diámetro (D1) que el equilibrio se alcanza cerca de los 3 minutos, mientras que en el caso de las muestras D2 y D3 dicho equilibrio se alcanza entre los 3 y 5 minutos.

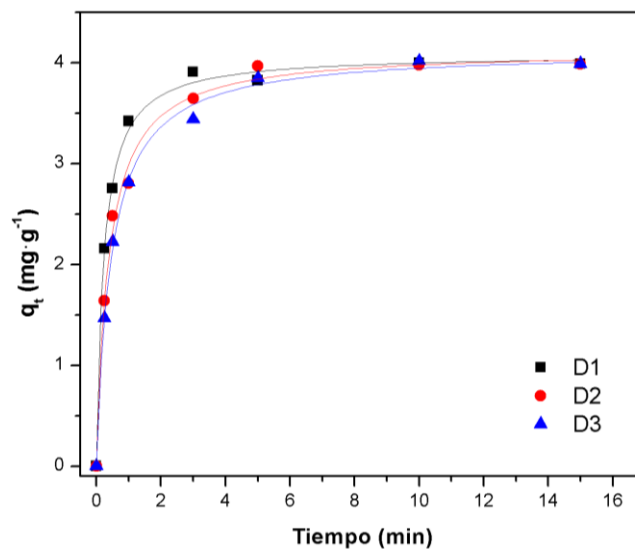


Fig. 43. Modelos cinéticos de PSO aplicados para muestras de Ca-Alginato/Z50 de diferentes diámetros promedio.

Por su parte, al observar los datos obtenidos al modelar estas curvas según los modelos de PFO y PSO (Tabla 11), para ambos modelos se encuentra la siguiente tendencia para sus velocidades de sorción: $k_{(D1)} > k_{(D2)} > k_{(D3)}$. Estas diferencias tanto en las velocidades de sorción como en el tiempo necesario para llegar al equilibrio, parecen tener directa relación con el diámetro de las esferas, debido a que mientras menor sea el diámetro de las mismas, para una misma cantidad de material, mayor será la relación superficie/volumen, aumentando la superficie de contacto entre las esferas de Ca-Alginato/Z50 y el analito en solución. De esta forma, al aumentar el área superficial total de las esferas, aumentaría la tasa de sorción del arsenato (Berninger et al., 2016; Idris and Suzana, 2006; Zamani et al., 2012), tal como se observa en la Tabla 11.

Tabla 11. Parámetros cinéticos predichos por los modelos de pseudo primer y segundo orden. El error estándar para cada parámetro está incluido en los paréntesis.

Modelo	As		
	D1	D2	D3
$q_{exp} (mg \cdot g^{-1})$	4,000	4,000	4,000
$q_{exp} \%$	100	100	100
PFO			
$q_e (mg \cdot g^{-1})$	3,851 (0,069)	3,856 (0,121)	3,813 (0,113)
$k_1 (min^{-1})$	2,766 (0,249)	1,822 (0,235)	1,622 (0,196)
r^2	0,98	0,97	0,98
PSO			
$q_e (mg \cdot g^{-1})$	4,086 (0,037)	4,129 (0,069)	4,125 (0,049)
$k_2 (g \cdot mg^{-1} \cdot min^{-1})$	1,095 (0,070)	0,639 (0,062)	0,536 (0,036)
r^2	0,99	0,99	0,99

3.3.2 Difusión Intrapartícula

Al utilizar el modelo de Weber-Morris de acuerdo al gráfico de la Fig. 44, es posible notar que la remoción asociada al tiempo donde la adsorción superficial es la etapa limitante del proceso, es mayor a medida que el diámetro disminuye. El mismo comportamiento se puede notar en la Tabla 12 al observar los valores de k_{int-1} , donde las velocidades de dicha etapa son inversamente proporcionales al diámetro de las esferas sintetizadas. De esta forma, de acuerdo al modelo de Weber-Morris, tanto la velocidad de sorción como la cantidad de arsenato sorbido, son mayores para diámetros menores, en particular para la muestra D1, lo cual se relaciona al aumento del área superficial total de las esferas a medida que disminuye el diámetro de las mismas, como se indicó anteriormente.

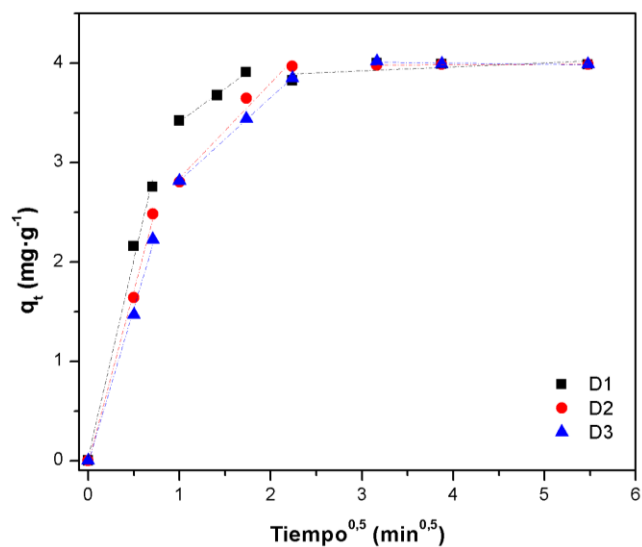


Fig. 44. Gráfico de difusión intrapartícula para la adsorción de As(V) esferas de Ca-Alginato/Z50 de diferentes diámetros.

Tabla 12. Valores de coeficientes de difusión intrapartícula e intercepto para la adsorción de As(V) en los distintos materiales.

Parámetros	As		
	D1	D2	D3
Difusión intrapartícula			
k_{int-1} (mg·g ⁻¹ ·min ^{-1/2})	3,972 (0,324)	3,467 (0,176)	3,105 (0,161)
C_1 (mg·g ⁻¹)	0,039 (0,162)	0,021 (0,081)	0,019 (0,080)
r^2	0,99	0,99	0,99
k_{int-2} (mg·g ⁻¹ ·min ^{-1/2})	0,663 (0,032)	0,956 (0,142)	0,837 (0,011)
C_2 (mg·g ⁻¹)	2,751 (0,045)	1,888 (0,246)	1,980 (0,018)
r^2	0,99	0,96	0,99

3.3.3 Columna

En la Fig. 45 se observa el comportamiento en sistemas de columna continuo para los 3 diámetros estudiados. Para el diámetro mayor (D3) se observa una rápida saturación del material entre los 120 y 180 segundos, mientras que para los diámetros D1 y D2 se observa una remoción del 17% y 12% respectivamente a los 300 segundos. Estos resultados se pueden relacionar a lo observado en los estudios realizados en sistemas batch, donde se comprobó que a menor diámetro de estudio, mayor es su velocidad de remoción. Dicho comportamiento, tal como se mencionó anteriormente, podría tener relación al aumento en el área superficial total del lecho al obtener partículas con un menor diámetro (Berninger et al., 2016; Idris and Suzana, 2006; Zamani et al., 2012), pero también podría influir el diámetro de las esferas en la resistencia a la transferencia de masa del soluto hacia la superficie del adsorbente en el fluido a través de la capa límite, el cual está determinado por las propiedades intrínsecas del fluido (densidad, viscosidad y velocidad lineal), además del diámetro de la partícula adsorbente. Es posible cuantificar esta última influencia según la siguiente relación (Sherwood et al., 1975):

$$k \propto d_p^{-0,415} \quad \text{Ec. (33)}$$

Así, un aumento en el diámetro de las esferas, significaría un aumento en la resistencia a la transferencia de masa en la capa límite del fluido formada en la superficie de las esferas, disminuyendo la probabilidad de que ocurran los procesos de sorción en la superficie de las mismas (Knaebel, 2007).

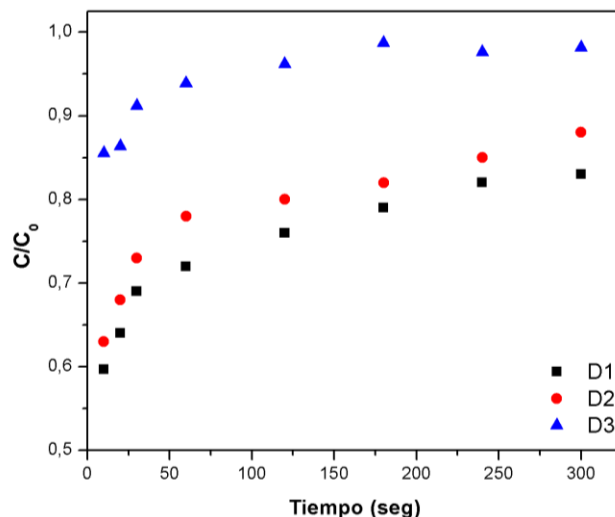


Fig. 45. Gráfico del comportamiento cinético en columnas continuas de lecho fijo, para esferas de Ca-Alginato/Z50 de distintos diámetros.

3.4 Carga Z50

Con el objetivo de aumentar la reactividad de las esferas de Z50/Ca-Alginato, se variaron las cantidades de Z50 encapsulado en la matriz de Ca-Alginato al momento de su síntesis, tal como se muestra en la siguiente Tabla.

Tabla 13. Cantidades de Z50 y Na-Alginato utilizados en la síntesis de las esferas de Ca-Alginato/Z50.

Muestra	Masa Z50 (g)	Masa Na-Alginato (g)	Mz50/MAlg
C1	0,05	0,10	0,5
C2	0,10	0,10	1
C3	0,20	0,10	2
C4	0,30	0,10	3

3.4.1 Caracterizaciones

3.4.1.1 SEM/EDS

En la Fig. 46 se puede observar que a medida que aumenta la relación MZ50/MAlg aumenta la cantidad de aglomeraciones de Z50 extendidas sobre la superficie de las esferas de Ca-Alginato. Inicialmente, para la muestra C1 se observan aglomeraciones de Z50 aisladas sobre zonas lisas correspondientes a la matriz del polímero, sin embargo, para las muestras con mayor contenido de Z50 dichas aglomeraciones comienzan a cubrir una mayor extensión de la superficie hasta el punto donde es difícil diferenciar entre zonas lisas y zonas correspondientes a aglomeraciones del nanomaterial (C3 y C4).

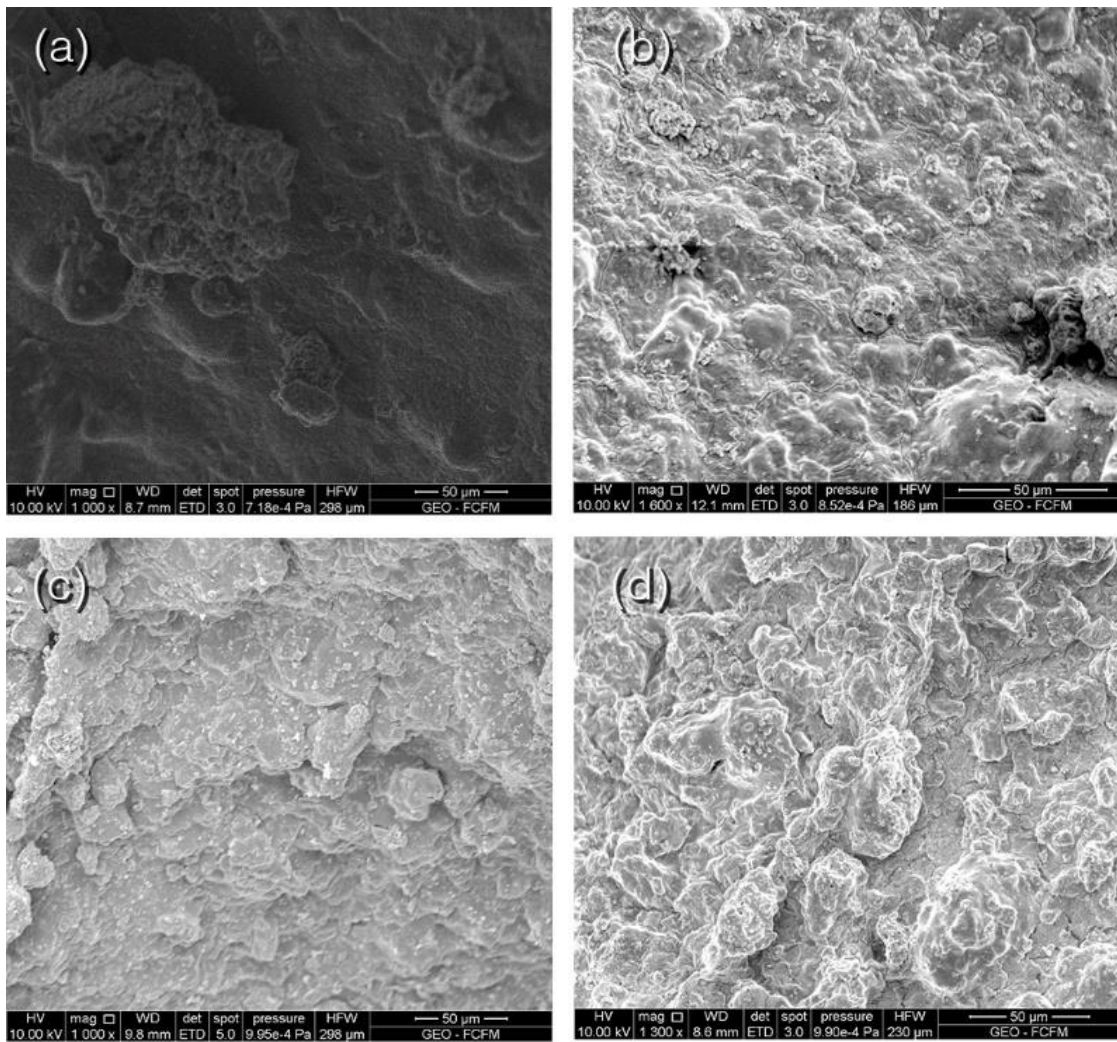


Fig. 46. Imágenes SEM de la superficie de las muestras (a) C1, (b) C2, (c) C3 y (d) C4.

A su vez, al ver los resultados entregados por el análisis EDS en la Tabla 14, se puede notar la siguiente tendencia en las proporciones de hierro en la superficie de las esferas, correspondiente a las nZVI del material nanoestructurado: $C1 < C2 < C3 \approx C4$. Este aumento en la concentración de hierro sobre la superficie de las esferas, tiene directa relación a la carga de Z50 dosificada en la síntesis de las esferas, ya que existe una mayor cantidad de hierro disponible para ser distribuido en la superficie de las mismas. Sin embargo, al comparar las muestras C3 y C4, se observa que dicho valor no aumenta sino que se mantiene relativamente constante. Esto último podría deberse a que en tales concentraciones de Z50, el material saturaría la superficie de las esferas, por lo que al aumentar la cantidad de Z50 encapsulado por sobre las cantidades utilizadas en C3, éste tendería a aglomerarse sobre el resto de las nanopartículas, formando aglomeraciones de mayor tamaño como se observa en la Fig. 46-d. Por su parte, se puede observar que las proporciones de Calcio en la superficie de las esferas, asociadas a la matriz de Ca-Alginato, disminuyen a medida que aumenta la carga de Z50, manteniéndose casi constante al comparar C3 y C4, lo que estaría directamente relacionado a lo mencionado anteriormente, ya que un mayor recubrimiento de hierro, significaría una menor porción del polímero expuesto en su superficie.

Tabla 14. Composición química de la superficie de esferas de Ca-Alginato/Z50 sintetizadas con distintas cargas de Z50, obtenida en análisis EDS.

Materiales	Elementos (%peso)			
	Fe	Al	Si	Ca
C1	7,61	4,82	1,07	20,05
C2	14,56	4,44	0,74	7,01
C3	22,98	3,19	0,85	5,31
C4	20,64	4,05	0,77	5,78

3.4.2 Cinética

Se realizaron estudios cinéticos para las 4 muestras sintetizadas, como se puede observar en la Fig. 47, donde se aplicaron los modelos de PFO y PSO, obteniendo valores de r^2 más cercanos a 1 para el modelo de PSO. Sin embargo, a diferencia de los casos anteriores de este estudio, los valores de q_t no se normalizaron por la masa de Z50, con el objetivo de poder comparar las velocidades entre sí debido a que se utilizaron masas distintas de material adsorbente en cada caso, por lo que los valores obtenidos de q_t corresponden a la cantidad total de As(V) (mg) sorbida en función del tiempo.

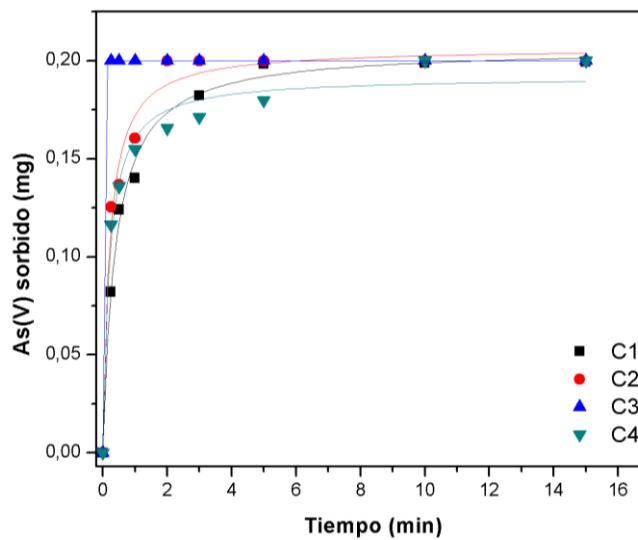


Fig. 47. Modelos cinéticos de PSO aplicados para muestras sintetizadas con distintas cargas de Z50.

Tabla 15. Parámetros cinéticos predichos por los modelos de pseudo primer y segundo orden. El error estándar para cada parámetro está incluido en los paréntesis.

Modelo	As			
	C1	C2	C3	C4
As(V) sorbido _{exp} (mg)	0,200	0,200	0,200	0,200
As(V) sorbido _{exp} %	100,00	100,00	100,00	100,00
PFO				
As(V) sorbido (mg)	0,192 (0,006)	1,986 (0,006)	-	0,179 (0,007)
k ₁ * (min ⁻¹)	1,822 (0,235)	2,924 (0,474)	-	3,314 (0,658)
r ²	0,97	0,95	-	0,94
PSO				
As(V) sorbido (mg)	0,206 (0,003)	0,206 (0,005)	-	0,192 (0,005)
k ₂ * (mg ⁻¹ ·min ⁻¹)	12,76 (1,239)	24,36 (4,317)	-	26,550 (4,949)
r ²	0,99	0,98	-	0,98

Al comparar los valores de k₂* (Tabla 15) entre C1 y C2 es posible notar que a medida que aumenta la cantidad de Z50 encapsulado en las esferas de Alginato, aumenta la velocidad de sorción de las mismas, posiblemente debido a una mayor cantidad de sitios disponibles de hierro para la sorción de arsenato. El mismo comportamiento se puede notar al observar los tiempos requeridos para llegar al equilibrio, siendo entre 3 y 5 minutos para C1, mientras que para C2 dicho tiempo se encuentra entre 1 y 3 minutos. Para el caso de la muestra C3, dicho equilibrio se alcanza antes de los 15 segundos de medición, por lo que no se pudo modelar según las funciones de PFO y PSO debido a que la cantidad de datos medidos entre el tiempo inicial y el equilibrio fue nula. Esta rápida reacción también se relacionaría al aumento de Z50 en la matriz polimérica, y por tanto, a un aumento de los sitios activos del nanomaterial y a una disminución en el camino libre que deben recorrer las moléculas de arsenato a través de la matriz de Ca-Alginato para reaccionar con las nanopartículas de hierro.

Sin embargo, es posible notar que para la muestra C4 correspondiente a una relación másica entre Z50 y Na-Alginato de 3:1, la velocidad de sorción es menor en comparación a la muestra C3. Esta disminución en su velocidad de sorción, a pesar de poseer un mayor contenido de Z50 encapsulado, podría tener relación con las aglomeraciones formadas por los nanomateriales, lo cual fue observado mediante SEM. Es posible suponer que al aumentar la carga de Z50 entre C3 y C4, el material Z50 tiende a una mayor aglomeración debido al efecto combinado de las fuerzas de Van de Waals y la interacción magnética entre las nanopartículas de hierro, debido a la naturaleza magnética tanto del Fe(0) como de los óxidos formados en su superficie (Dalla Vecchia et al., 2009). De esta forma, es posible que el área superficial de dichas nanopartículas disminuyera, reduciendo su reactividad en comparación a la muestra C3 (Bhuiyan et al., 2015; Gunnasegaran et al., 2015; Vauthier et al., 2008).

De esta forma, a partir de los datos observados, es posible suponer que existe una relación M_{Z50}/M_{Alg} óptima de 2:1, donde por un lado aumenta la cantidad de Z50 y por tanto los sitios de sorción de hierro, mientras que por otro lado la aglomeración del material no reduciría significativamente reactividad, a diferencia de cargas mayores de Z50.

3.4.3 Columna

De acuerdo a los resultados obtenidos para los estudios de sorción en columna de lecho fijo para distintas cargas de Z50 en la matriz de Ca-Alginato (Fig. 48), es posible notar que para el material C3 se obtuvieron

los mayores porcentajes de remoción a los 300 segundos del estudio, cercanos al 30%. A su vez, se observa que la tendencia en función del tiempo para la remoción de arsenato es $C3 < C4 < C2 < C1$, al igual que los sistemas batch estudiados, posiblemente debido a un aumento en los sitios disponibles de Z50 para interactuar con el arsenato, y a una mayor aglomeración del nanomaterial para el caso de C4 en comparación a C3, disminuyendo posiblemente su área superficial.

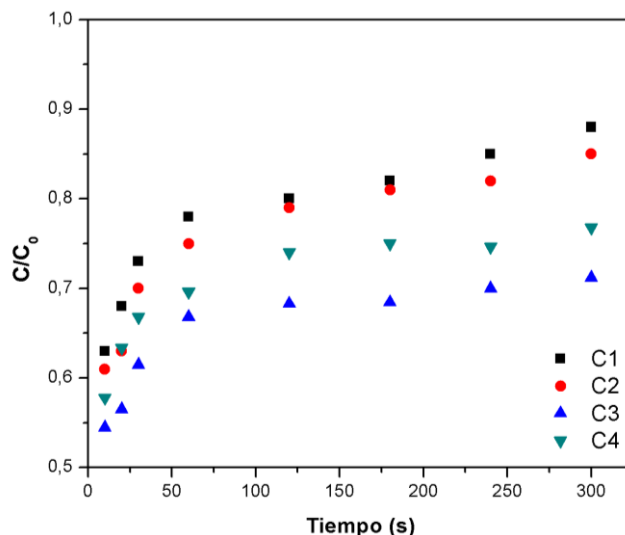


Fig. 48. Gráfico del comportamiento cinético en columnas continuas de lecho fijo, para los materiales Ca-Alginato/Z50 sintetizadas con distintas cargas de Z50.

A su vez, al comparar estos resultados con los diferentes estudios en columnas presentados en este trabajo, se observa que el mayor aumento en la capacidad de remoción se obtuvo al aumentar la carga de Z50, por sobre el cambio de catión gelificante, tiempo de gelificación y diámetro de las esferas. Este comportamiento, también se observó al estudiar los sistemas batch, sugiriendo que es la variable de síntesis más sensible a la remoción de arsenato, entre las variables estudiadas en este trabajo.

3.5 Consideraciones sobre los sistemas continuos

Los estudios de sorción realizados en sistemas continuos de lecho fijo indicaron que para todas las variables de síntesis modificadas, las tendencias de velocidad de sorción fueron las mismas que en sistemas batch, indicando que en sistemas continuos la velocidad de sorción de arsenato es sensible a la modificación de estas variables de síntesis. A su vez, fue posible notar que en todos los casos se obtuvieron bajas cantidades de sorción, donde el tiempo de ruptura en cada caso correspondía al tiempo inicial, indicando que la zona de transferencia de masa se propaga rápidamente a través de todo el lecho (Knaebel, 2007; Tan and Hameed, 2017). Estas bajas capacidades de remoción podrían deberse a las condiciones experimentales utilizadas en este trabajo, como son la altura del lecho de material adsorbente, velocidad del fluido y concentración de arsenato en el afluente (Demey-Cedeño et al., 2014; Jahangiri-rad et al., 2014; Kofa et al., 2015; Mossa Hosseini et al., 2011; Nguyen et al., 2010; Singh et al., 2014; Zhuang et al., 2016).

Por su parte, bajo estas condiciones experimentales, las únicas muestras que se saturaron completamente antes de los 300 segundos de estudio fueron la síntesis con el catión gelificante Ba^{2+} y el mayor diámetro estudiado D3 ($5,5 \pm 0,4$ mm). La razón de esta rápida saturación para las esferas Ba-Alginato/Z50 podría responder tanto a su menor porosidad por efecto de la electronegatividad del bario, disminuyendo su velocidad de sorción (Bajpai and Sharma, 2004; Gwon et al., 2015; Straccia et al., 2015), como a la

formación de la capa de cloruro de bario formada en la superficie de las esferas, observado en las imágenes obtenidas por SEM. A sí mismo, para el mayor diámetro de estudio D3, si bien puede afectar la reducción en el área superficial total de las esferas al igual que en los sistemas batch, en sistemas continuos un mayor diámetro modifica el espesor de la capa límite del fluido, aumentando la resistencia a la transferencia de masa para diámetros mayores (Knaebel, 2007). En particular, en los sistemas batch las 3 muestras de diámetros distintos estudiadas alcanzaron el equilibrio en tiempos similares entre los 3 y 5 minutos, mientras que en el sistema continuo se saturó completamente antes de los 200 segundos a diferencia de las muestras D1 y D2.

A su vez, para comprender la influencia de la Zeolita (utilizada para evitar el movimiento del material adsorbente en las columnas) en los resultados de sorción en columna, se realizó un estudio en columna continua con solamente 20 g de Zeolita como material adsorbente, bajo las mismas condiciones experimentales utilizadas en los estudios de este trabajo. En la Fig. 49 se puede observar que para este sistema la capacidad de sorción de la Zeolita prístina al comienzo es menor al 3%, saturándose completamente antes de los 120 segundos. De esta forma, es posible suponer que la interferencia de la Zeolita en los procesos de sorción continuos para los materiales adsorbentes estudiados, fue despreciable.

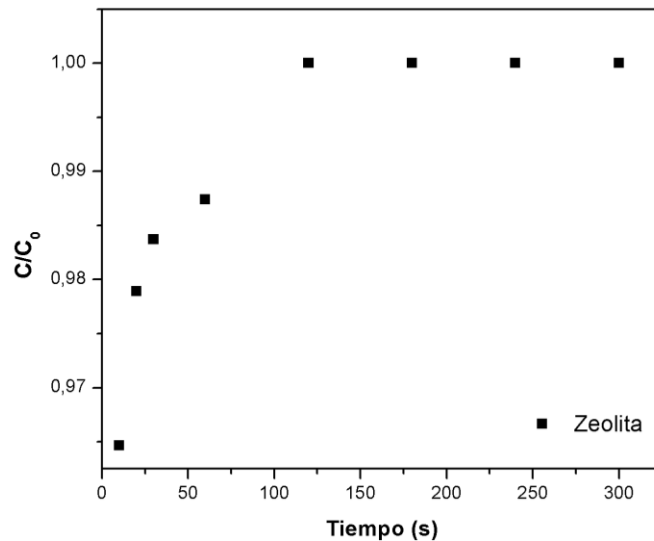


Fig. 49. Gráfico del comportamiento cinético en columnas continuas de lecho fijo, para 10 g de Zeolita prístina.

4. Conclusiones

En este trabajo se modificaron distintas variables en la síntesis de las esferas de Alginato/Z50, observando que todas tuvieron un efecto en las velocidades de sorción, tanto en sistemas batch como en sistemas de columna continua en lecho fijo. A partir de dichos resultados, se observó que las mayores velocidades de sorción están asociadas al uso de $ZnCl_2$ como solución gelificante, un tiempo de residencia en la solución gelificante de 3 horas, una relación másica de Z50/Na-Alginato de 2:1 y un diámetro promedio de las esferas de $2,0 \pm 0,3$ mm. En el caso del cambio del catión gelificante y el tiempo de gelificación, dichas modificaciones se relacionaron a posibles cambios en la estructura física de la matriz de M-Alginato, principalmente su porosidad, mientras que el cambio del diámetro promedio se relaciona al cambio en el área superficial total, alterando la superficie de contacto entre el arsenato y las esferas. A su vez, para distintas cargas de Z50, los cambios en el comportamiento de sorción del material tienen relación con diferencias en la cantidad de sitios de hierro disponibles para interactuar con el arsenato, y a la posible reducción de su área superficial por aglomeración para cargas superiores a C3.

Por su parte, se observó que las mayores velocidades de sorción se obtuvieron al modificar la carga de material Z50 en las esferas de Ca-Alginato, obteniendo una remoción del 30% a los 300 segundos de estudio en sistemas de columna mientras que en sistemas batch no se pudo cuantificar su velocidad debido a lo rápido que ocurrió el proceso de sorción total del analito en comparación a otras configuraciones en la síntesis, sugiriendo que es la variable más crítica dentro de las estudiadas en este trabajo para modificar y aumentar las velocidades y capacidad de remoción del material. Sin embargo, un aumento en la carga del nanomaterial significaría un mayor costo en la síntesis de las esferas, a diferencia del resto de las variables modificadas.

Estos resultados podrían tener un alto interés en la aplicación de estos materiales en sistemas ambientales de remoción continua de arsenato, como lo son las Barreras Reactivas Permeables, columnas industriales de tratamiento de agua y filtros de uso doméstico, debido a que estos materiales presentan una mayor conductividad hidráulica que el nanomaterial Z50 prístino facilitando la transferencia del fluido a través de los sistemas continuos. A su vez, al favorecer los procesos de difusión y transferencia de masa del analito modificando la estructura del material sorbente, se podrían aumentar las capacidades de remoción del material en sistemas continuos, disminuyendo los tiempos de residencia del fluido necesarios para la remoción. Sin embargo, es necesario realizar futuros estudios combinando estas 4 variables óptimas de síntesis, para comprobar su potencial uso en sistemas continuos de tratamiento de aguas.

CAPÍTULO 3:

1. Introducción

La contaminación antropogénica y el uso excesivo de agua para uso doméstico, agricultura y aplicaciones industriales, amenazan con agotar las fuentes existentes de agua en el futuro cercano (Bouwer, 2000; Helweg, 2000). A su vez, el acceso al agua potable, que actualmente representa un gran problema para muchas comunidades alrededor del mundo, se proyecta como un inconveniente que puede convertirse en un problema a nivel mundial (Bogardi et al., 2012; Bundschuh et al., 2010). Las tecnologías existentes de tratamiento de aguas, aplicadas comúnmente en grandes comunidades, son económicamente inviables cuando se escalan a las necesidades de pequeñas comunidades (Berg, 2015; Litter et al., 2012). Estas comunidades típicamente utilizan aguas subterráneas como su fuente de agua potable debido a la falta de infraestructura, financiamiento y herramientas técnicas para operar complejos sistemas de tratamiento de agua (Brennan and McBean, 2011; Foster and Chilton, 2003; Wilcox et al., 2010). Estos desafíos son especialmente relevantes en ambientes donde las formaciones geológicas promueven la disolución de oxianiones como el arsénico, el cual provoca toxicidad crónica (Smedley and Kinniburgh, 2002).

El desarrollo de sistemas simples y de bajo costo para el tratamiento de aguas requieren que sean diseñados para remover simultáneamente diversos contaminantes y que se adapten a las barreras tecnológicas que tienen estas comunidades, lo que puede pavimentar el camino para proveer agua potable a bajo costo para millones de personas en el mundo (Hristovski and Markovski, 2017). Para estas aplicaciones, los sistemas de columna empacada son generalmente considerados como los mejores debido a las grandes diferencias de concentración entre el líquido y el sólido adsorbente, creando una fuerza motriz suficiente para remover dichos contaminantes en soluciones acuosas (Chatterjee and Schiewer, 2014). A su vez, la inmovilización de materiales sorbentes en matrices poliméricas ha sido ampliamente utilizada en este tipo de sistemas, como lo es el Alginato (Bezbaruah et al., 2009, 2011, 2014; Chang et al., 2015; Huang et al., 2016; Kuang et al., 2015; Luo et al., 2014; Lv et al., 2013), debido a su bajo costo y fácil preparación (Hill and Khan, 2008). Sin embargo, uno de los principales problemas asociados al encapsulamiento de estos materiales sorbentes en Alginato utilizados en sistemas de columna, es la limitante en la velocidad de remoción asociada a los fenómenos de transferencia de masa (Hristovski and Markovski, 2017). Para reducir estos efectos, se han desarrollado distintas modificaciones en su síntesis, como son el catión gelificante (Bajpai and Sharma, 2004; Gwon et al., 2015; Straccia et al., 2015), tiempo de gelificación (Gudapati et al., 2014; Gwon et al., 2015; Patel et al., 2017; Straccia et al., 2015) y diámetro de las esferas del lecho (Berninger et al., 2016; Idris and Suzana, 2006; Zamani et al., 2012).

En este trabajo se sintetizaron esferas de Alginato encapsulando un compuesto nanoestructurado Zeolita/nZVI para la remoción de arsenato en sistemas batch y continuos, utilizando las variables de síntesis óptimas para la reducción en la velocidad de sorción determinadas en el Capítulo 2.

2. Materiales y Metodología

2.1 Materiales

Los reactivos químicos utilizados en este estudio (NaBH_4 , $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$, NaNO_3 , CaCl_2 , ZnCl_2 , $\text{As}(\text{V})$, HCl , NaOH , KNO_3 , Na-Alginato) son de grado analítico marca Merck. Por su parte, la Zeolita utilizada corresponde a una Zeolita natural proveniente de un yacimiento minero ubicado en la localidad de Parral, VII Región del Maule, Chile ($36^\circ 16' \text{ S } 71^\circ 40' \text{ O}$), la cual fue tamizada bajo una malla de apertura de $2 \mu\text{m}$.

2.2 Metodología

2.2.1 Preparación del compuesto (Z50)

La metodología utilizada para la síntesis del compuesto Z50, corresponde a la indicada en el Capítulo 1.

2.2.2 Síntesis esferas Ca-Alg/Z50

Se disolvió 0,1 gr de Na-Alginato en 15 mL en agua Milli-Q en agitación constante por 5 min. Luego, 0,05 g del compuesto Z50 fueron agregados a la solución, la cual fue tratada con ultrasonido y agitada vigorosamente a temperatura ambiente por 10 min. Posteriormente, la solución formada fue agregada en una solución de CaCl_2 0,1 M mediante goteo purgando constantemente N_2 gaseoso, formándose de forma instantánea las esferas de Ca-Alg/Z50, de diámetros promedio de $3,1 \pm 0,3 \text{ mm}$, las cuales fueron almacenadas por 4 h en una solución de CaCl_2 0,1 M en un rango de temperatura entre 4°C y 7°C .

2.2.3 Síntesis esferas Zn-Alg/Z50

Las esferas de Zn-Alg/Z50 fueron sintetizadas de acuerdo a la metodología utilizada en la síntesis de esferas de Ca-Alg/Z50, a excepción de las variables de síntesis determinadas en el Capítulo 2 como favorables para disminuir la velocidad de remoción de arsenato. Esto es, catión gelificante (Zn^{2+}), tiempo de gelificación (3 horas), diámetro de las esferas (2,0 mm) y masa de Z50 (0,20 g).

Tabla 16. Variables de síntesis de esferas de Ca-Alg/Z50 y Zn-Alg/Z50.

Muestra	Catión gelificante	Tiempo de Gelificación (h)	Diámetro esferas (mm)	Masa Z50 (g)
Ca-Alg/Z50	Ca^{2+}	4	$3,1 \pm 0,3$	0,05
Zn-Alg/Z50	Zn^{2+}	3	$2,0 \pm 0,3$	0,20

2.2.4 Caracterización de los materiales y métodos analíticos

Las técnicas de caracterización utilizadas en este estudio corresponden a Microscopía Electrónica de Barrido (SEM) con un espectrómetro de energía dispersiva acoplado (EDS), Espectrometría Infrarroja por Transformada de Fourier (FTIR), Difracción de Rayos X (XRD) (especificaciones indicadas en Capítulo 1) y Sortimetría de N_2 . Esta última técnica se utilizó para determinar el área superficial de los materiales sintetizados, mediante adsorción-desorción de N_2 a -196°C utilizando un equipo Micromeritics ASAP 2010. Las muestras fueron previamente liofilizadas y luego desgasificadas en vacío a 120°C por 1 h. Por su parte, para la cuantificación del As total en las soluciones líquidas (cinética y columnas), se utilizó un espectrómetro de absorción atómica con atomizador de llama, cuyas características también se indican en el Capítulo 1.

2.3 Estudios de sorción

La cantidad removida de As(V) para un tiempo t , q_t ($\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$), fue calculada a partir del siguiente balance de masa representado por la Ec. (34).

$$q_t = (C_0 - C_t)V \quad \text{Ec. (34)}$$

Donde C_0 corresponde a la concentración inicial de As(V) ($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$), C_t es la concentración de As(V) para un tiempo t y V el volumen de la solución (L). Es importante notar que, a diferencia de los estudios de sorción de los Capítulos 1 y 2, q_t no fue normalizada por la masa total de material sorbente, debido a que se utilizaron distintas masas de los materiales en los estudios cinéticos (Ca-Alg/Z50 y Zn-Alg/Z50). Todos los experimentos se realizaron en triplicado.

Los estudios relacionados a la cinética del material fueron realizados con 20 mL de una solución de As(V) ($200 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$) a pH inicial neutro 7,0 (controlado mediante la adición de HCl o NaOH 1,0 M, medido con un pH-metro Orion, modelo 250A), utilizando una solución de NaNO_3 0,01 M como electrolito soporte. La solución fue mezclada con la masa sintetizada de material adsorbente en tubos de polipropileno de 50 mL, los cuales fueron mezclados en un agitador orbital a 300 rpm (LAB LINE). La concentración de As(V) en la solución final fue medida para distintos tiempos de reacción, entre 2 y 360 min.

Todas las soluciones finales fueron filtradas con filtros de jeringa de $0,22 \mu\text{m}$, para luego medir el sobrenadante utilizando un espectrómetro de absorción atómica.

2.3.1 Modelos Cinéticos

En este estudio se utilizaron los modelos de Pseudo Primer Orden (PFO) y Pseudo Segundo Orden (PSO), los cuales fueron descritos en el Capítulo 1.

2.4 Estudios de columna

Una columna de vidrio borosilicato, con dimensiones de 14 cm de altura y 2.5 cm de diámetro interno, fue llenada con las esferas de Ca-Alg/Z50 y Zn-Alg/Z50 respectivamente para ser usado como lecho fijo adsorbente, donde en cada caso se utilizó 5 veces la cantidad de material descrito en la síntesis. El sistema fue alimentado con 3 litros de solución de As(V) de concentración 10 ppm a pH inicial neutro (7,0), mediante una bomba peristáltica (Cole-Parmer, modelo 7553-85) con flujos de alimentación de $5 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$ en sentido contrario a la fuerza de gravedad tal como se observa en la Fig. 50. Las muestras fueron recolectadas a la salida del sistema entre 1 y 600 min, filtradas con filtros de jeringa de $0,22 \mu\text{m}$, para luego medir el sobrenadante utilizando un espectrómetro de absorción atómica. Todos los experimentos fueron realizados en duplicado.

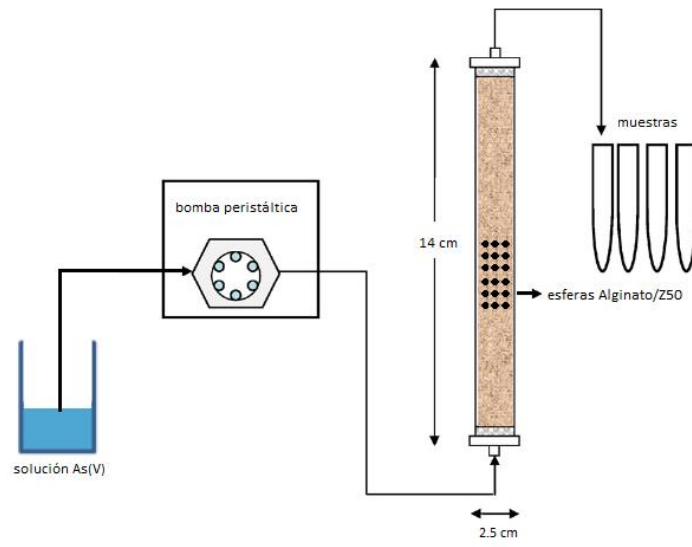


Fig. 50. Esquema de sistema de columna continuo utilizado.

3. Discusión y Resultados

3.1 Caracterizaciones

3.1.1 SEM

La Fig. 51 corresponde a las imágenes obtenidas mediante Microscopía Electrónica de Barrido para las muestras de Ca-Alg/Z50 (Fig. 51 (a.1), (a.2)) y Zn-Alg/Z50 (Fig. 51 (b.1), (b.2)), donde en ambos casos se observan aglomeraciones del material nanoestructurado Z50 distribuidas en la superficie de la matriz de Ca-Alginato y Zn-Alginato, respectivamente. Al comparar estas aglomeraciones en ambos materiales, es posible notar que para Zn-Alg/Z50 existe una mayor distribución de Z50 en la superficie de alginato, debido principalmente a que en su síntesis se utilizó 4 veces la masa de Z50 en comparación a Ca-Alg/Z50, lo cual puede verificarse a partir de los resultados entregados por el análisis EDS mostrados en la Tabla 17. A su vez, se puede notar que dichas aglomeraciones son de menor tamaño para el caso de Zn-Alg/Z50. Sin embargo, a partir de las imágenes, no es posible identificar diferencias en la estructura de la matriz de Alginato.

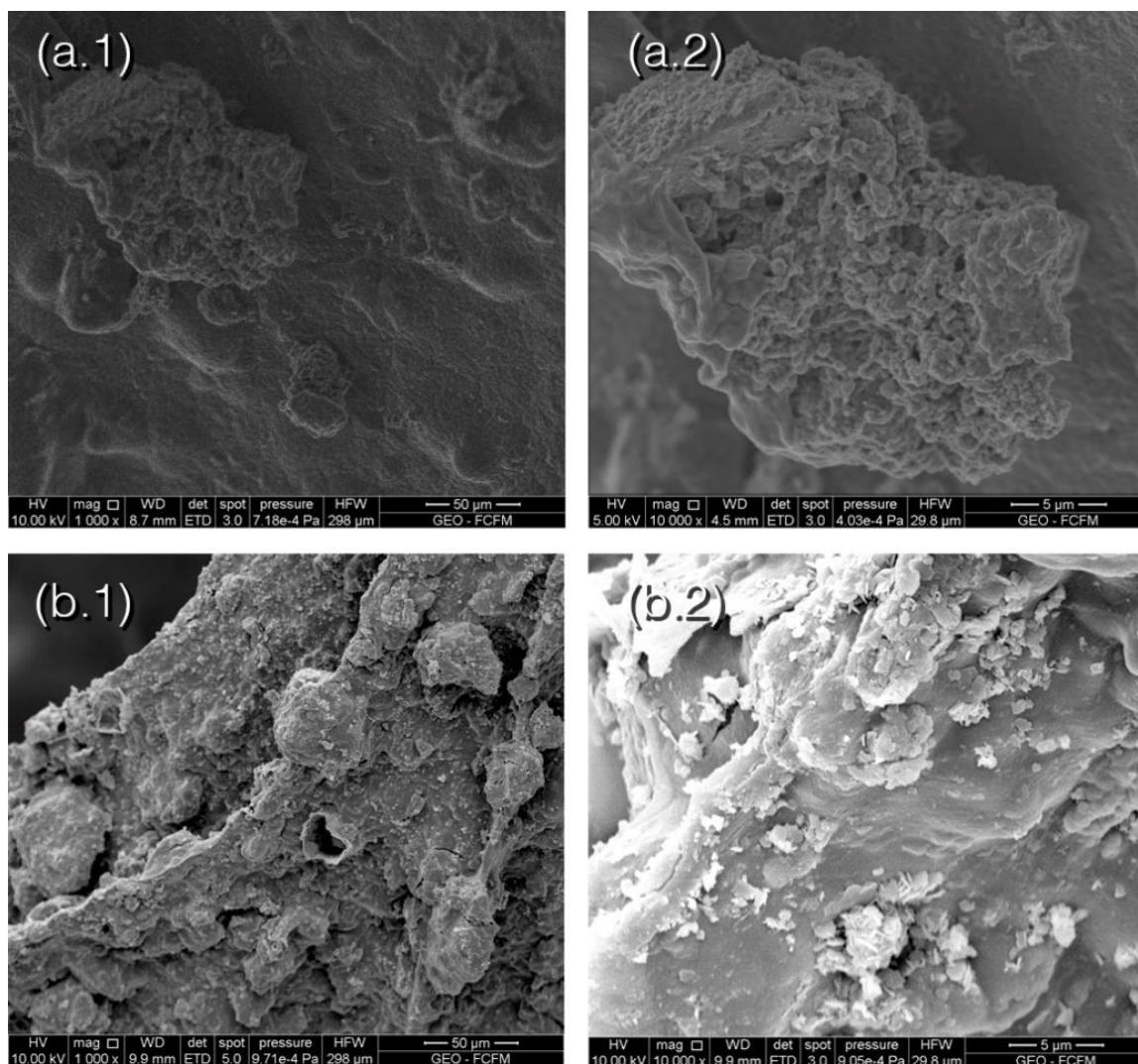


Fig. 51. Imágenes SEM de la superficie de esferas de Ca-Alg/Z50 (a.1 y a.2), Zn-Alg/Z50 (b.1 y b.2).

Tabla 17. Composición química de la superficie de esferas de Ca-Alg/Z50 y Zn-Alg/Z50 obtenidas en análisis EDS.

Materiales	Elementos (%peso)				
	Fe	Al	Si	Ca	Zn
Ca-Alg/Z50	7,61	4,82	1,07	20,05	-
Zn-Alg/Z50	19,54	3,43	1,16	-	6,46

3.1.2 XRD

En la Fig. 52 se observan los difractogramas obtenidos para las muestras Ca-Alg/Z50 y Zn-Alg/Z50, ambos en estado pre y post sorción de arsenato. En el caso de la muestra Ca-Alg/Z50 pre sorción es posible observar un pico en $2\theta = 44,7$ correspondiente al plano (110) del hierro cero valente (Arancibia-Miranda et al., 2014; Gao et al., 2016), junto a un pico en $2\theta = 31,6$ correspondiente a la formación de hematita (Bezbaruah et al., 2014). A su vez, es posible observar señales correspondientes a la Zeolita (Arancibia-Miranda et al., 2016). Por su parte, para la misma muestra en estado post sorción (Fig. 52 (b)) se observa una disminución en la intensidad del pico asociado al Fe^0 , junto a la aparición de picos correspondientes a la formación magnetita como producto de corrosión en los ángulos $2\theta = 30,8$ (220) y $35,5$ (311) (Bezbaruah et al., 2014). Una señal en $2\theta = 36,6$ asociado a la formación de $FeAsO_4$ debido a la interacción química entre el arsenato y las nZVI, se encontró en los materiales post sorción (Li et al., 2018).

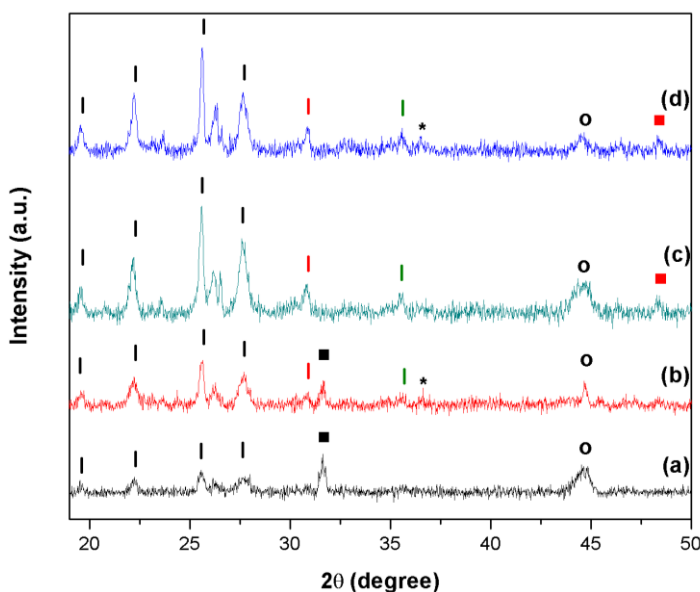


Fig. 52. Difractograma de (a) Ca-Alg/Z50 pre sorción, (b) Ca-Alg/Z50 post sorción, (c) Zn-Alg/Z50 pre sorción y (d) Zn-Alg/Z50 post sorción. \circ =Fe(0); \blacksquare =Fe₂O₃(104); \blacksquare =Fe₂O₃(024); $|$ =Fe₃O₄(220); $|$ =Fe₃O₄(311); $|$ =Zeolita; $*$ =FeAsO₄.

Para la muestra Zn-Alg/Z50 pre sorción, también es posible identificar un pico asociado al Fe^0 proveniente del núcleo de las nanopartículas en la posición $2\theta = 44,6$, además de picos asociados a la formación de óxidos de hierro en la superficie de las nanopartículas. En particular, es posible identificar la formación de Fe_3O_4 (220) en la posición $2\theta = 30,8$, Fe_3O_4 (311) en $2\theta = 35,5$ y Fe_2O_3 (024) en $2\theta = 48,4$. Los difractogramas de la muestra muestran los mismo picos que en el estado pre sorción, además de un pico en $2\theta = 36,5$ correspondiente a la formación de $FeAsO_4$.

Al comparar entre sí ambas muestras en estado de pre sorción, es posible notar diferencias en la formación de óxidos generados en las superficies de las nanopartículas de hierro. En particular, para la muestra Ca-

Alg/Z50 se observa la formación de Fe_2O_3 , mientras que la muestra Zn-Alg/Z50 presenta Fe_2O_3 y Fe_3O_4 . Estos resultados indicarían que la muestra Zn-Alg/Z50 tendría un menor grado de oxidación que Ca-Alg/Z50, debido a que la formación de magnetita implica necesariamente la oxidación de las especies Fe(II) (Kanel et al., 2005). Así, es posible suponer que la matriz de Alginato sintetizada para las muestras de Zn-Alg/Z50 entregarían una mayor protección a la oxidación que en el caso de Ca-Alginato/Z50.

3.1.3 FTIR

En la Fig. 53 se muestra el espectro infrarrojo de los materiales en estado pre y post sorción. En el rango de número de onda cercano a 3400 cm^{-1} se observan, para todas las muestras, bandas correspondientes a las vibraciones de los grupos -OH, que provienen del Alginato (estiramiento) (Hassan et al., 2014), hidróxidos y óxidos/hidróxidos de la superficie del hierro (Li et al., 2018) y de los grupos Si-OH y Si-OH-Al presentes en la superficie de la Zeolita (Gil et al., 2008). Se observó un cambio tanto en el número de onda como en la intensidad de los picos entre los materiales pre y post sorción, indicando interacción química entre el arsenato y los grupos -OH (Luo et al., 2014), posiblemente formando complejos de esfera interna bidentados con los enlaces -OH presentes en la superficie de las nZVI (Bhowmick et al., 2014; Luong et al., 2018). La señal del grupo alifático C-H del Alginato (2930 cm^{-1}) se identificó para todas las muestras (Hassan et al., 2014; Horzum et al., 2013; Luo et al., 2014).

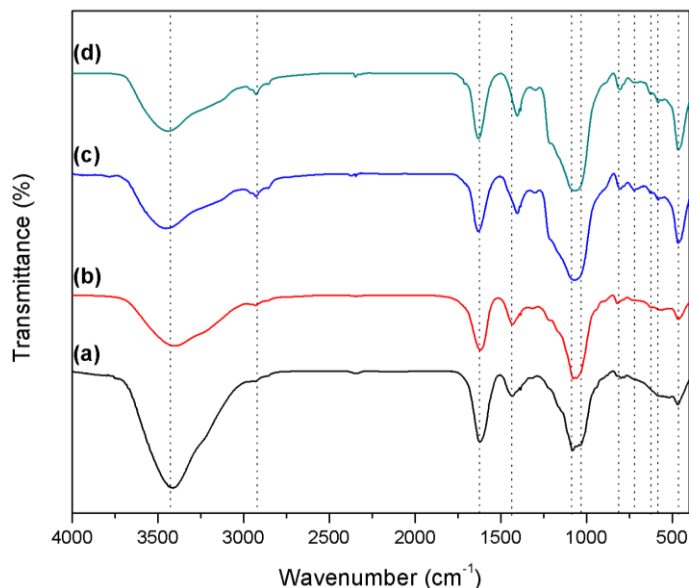


Fig. 53. Espectro IR para muestras Ca-Alg/Z50 pre (a) y post sorción (b), y Zn-Alg/Z50 pre (c) y post sorción (d).

En la región del espectro correspondiente al estiramiento simétrico y asimétrico de los grupos carboxilos del Alginato, se pueden observar diferencias en los números de onda entre los materiales Ca-Alg/Z50 y Zn-Alg/Z50. En particular, para las muestras gelificadas con calcio, dichas bandas se encuentran a los 1621 cm^{-1} y 1432 cm^{-1} , tanto para los estados de pre y post sorción, mientras que para las muestras sintetizadas con zinc estas fueron identificadas a los 1631 cm^{-1} y 1404 cm^{-1} , respectivamente (Bezbaruah et al., 2014; Patel et al., 2017). Dichas diferencias tienen relación con el cambio en el catión gelificante debido a las diferencias de energía entre los enlaces formados por el catión gelificante y los grupos carboxilos del Alginato (Harper et al., 2014; Papageorgiou et al., 2010; Patel et al., 2017).

En el sector cercano a 1030 cm^{-1} se encuentran las bandas correspondientes al estiramiento de los grupos C-O del Alginato (Luo et al., 2014), y al estiramiento de los grupos Si-O y Al-O existentes en la superficie de

la Zeolita (Li et al., 2018). La vibración de flexión de los grupos Fe-OH de la superficie de las nZVI fue detectada a los 1100 cm^{-1} (Bezbaruah et al., 2014; Escudero et al., 2009). Es importante notar que el ancho de estas bandas y su intensidad es mayor para el caso de Zn-Alg/Z50 posiblemente debido a una mayor concentración del hierro y sus óxidos debido a que se utilizó mayor cantidad de nanomaterial en la síntesis, tal como se indicó en la discusión de resultados entregados por SEM/EDS.

Las bandas detectadas a los 800 cm^{-1} indican presencia del grupo Fe-O (estiramiento) (Chen et al., 2011, p. 2) provenientes de los óxidos de hierro observados por XRD. En la misma región es posible notar que dichas bandas, para ambas muestras post sorción, se vuelven más anchas y de mayor intensidad en comparación a los estados de pre sorción, posiblemente debido a la aparición de la señal correspondiente a la vibración de As-Fe-O (Bezbaruah et al., 2014), proveniente de la nueva estructura formada y observada mediante XRD, FeAsO_4 (Li et al., 2018). Finalmente, se observaron bandas cercanas a 462 cm^{-1} , las cuales corresponden a la vibración de flexión de los grupos Si-O-Si de la Zeolita (Kuang et al., 2015).

3.1.4 Área BET

En la Tabla 18 se resumen las propiedades texturales obtenidas para las muestras en estudio, donde es posible notar que el área superficial para el material Zn-Alg/Z50 es mayor que Ca-Alg/Z50 en casi un 50%, mientras que el volumen y diámetro promedio de poro también es mayor para la muestra Zn-Alg/Z50.

Tabla 18. Propiedades texturales de Ca-Alg/Z50 y Zn-Alg/Z50.

Muestra	Área Superficial ($\text{m}^2\cdot\text{g}^{-1}$)	Volumen de Poro ($\text{cm}^3\cdot\text{g}^{-1}$)	Diámetro promedio de Poro (nm)
Ca-Alg/Z50	5,76	0,016	5,71
Zn-Alg/Z50	8,47	0,025	5,88

Estas disimilitudes de resultados entre ambos materiales tendrían su explicación en las diferencias de su síntesis, principalmente al tiempo de gelificación y catión gelificante utilizado. En el caso del catión gelificante, las diferencias radican principalmente en la afinidad entre los cationes divalentes y los grupos carboxilos del Alginato. En particular, debido a que el calcio ($\log(K_{\text{ass}})=1,58$) tiene una mayor afinidad que el zinc ($\log(K_{\text{ass}})=1,52$) (Ouwertx et al., 1998), formaría una estructura con mayor zonas de entrecruzamiento, generando una red del hidrogel con menor tamaño de malla que el caso del zinc, produciendo un arreglo más compacto y con poros de menor tamaño (Bajpai and Sharma, 2004; Straccia et al., 2015). Por su parte, la muestra Ca-Alginato/Z50 al ser gelificada por mayor tiempo que la muestra Zn-Alg/Z50 (4 y 3 horas respectivamente), induce un mayor intercambio de cationes con el Na-Alginato (Gudapati et al., 2014), produciendo un mayor entrecruzamiento entre las cadenas de M-Alginato y de esta forma una estructura del gel más densa, con un tamaño de poro interno menor y de menor área superficial (Gudapati et al., 2014; Gwon et al., 2015; Patel et al., 2017; Straccia et al., 2015).

Por su parte, las diferencias en el área superficial también podrían relacionarse a la distribución de Z50 observadas en el análisis microscópico (SEM) en la superficie de las esferas, donde para Zn-Alg/Z50 existe una mayor distribución y aglomeraciones de menor tamaño, aumentando su área superficial en comparación a Ca-Alg/Z50. Es importante notar que los valores obtenidos para el área superficial por el método BET no son comparables con los obtenidos en trabajos anteriores para el nanomaterial Z50 prístino ($29,1\text{ m}^2\cdot\text{g}^{-1}$ (Arancibia-Miranda et al., 2016)). Estas diferencias se deben posiblemente a que la

estructura de Alginato sufre retracción luego de liofilizarlas, disminuyendo el tamaño de sus poros y su área superficial (Berninger et al., 2016).

3.2 Cinética

En la Fig. 54 se muestran las curvas cinéticas para los materiales en estudio en sistemas batch. Se observó que si bien ambas son capaces de alcanzar el mismo equilibrio ($q_{exp} = 4$ mg), el material Ca-Alg/Z50 lo alcanza luego de los 120 minutos, mientras que el material Zn-Alg/Z50 lo alcanza posterior a los 5 minutos de cinética. A su vez, se utilizaron los modelos de PFO y PSO, sin normalizar por la masa total del material sorbente, para modelar el comportamiento cinético de ambos materiales. El modelo de PSO mostró un mayor ajuste, indicando posibles interacciones químicas entre el arsenato y los materiales sorbentes, tal como se ha reportado en trabajos similares anteriores (Arancibia-Miranda et al., 2016; Kwon et al., 2016), donde las constantes cinéticas asociadas a dicho modelo (Tabla 19) indican que el proceso de sorción de arsenato para la muestra Zn-Alg/Z50 ocurre aproximadamente 20 veces más rápido que para el caso de Ca-Alg/Z50.

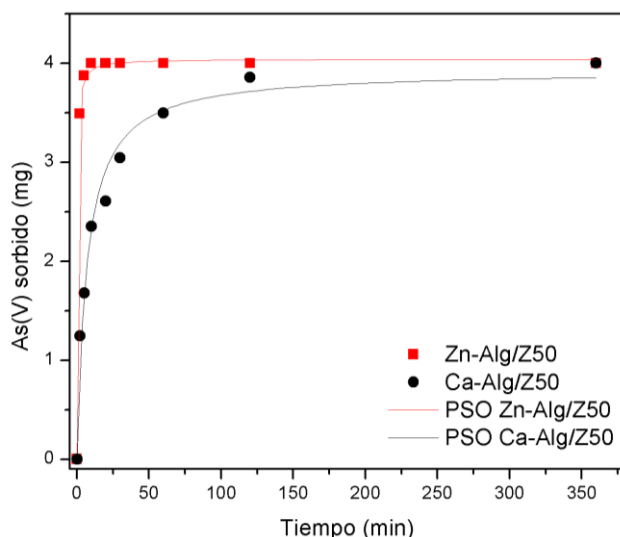


Fig. 54. Modelo cinético de PSO aplicado a los materiales Ca-Alg/Z50 y Zn-Alg/Z50.

Estos resultados evidencian una gran diferencia en la cinética de sorción entre ambos materiales, asociados a sus procesos de síntesis. Por un lado, es esperable que el material Zn-Alg/Z50 tenga una mayor reactividad que Ca-Alg/Z50 debido a que en su síntesis se utilizó 4 veces más Z50 que en el material sintetizado con Ca^{2+} , tal como se observó en los resultados EDS de las muestras. Por otro lado, la estructura de la matriz de Zn-Alginato resultó más porosa y con mayor área superficial debido a las diferencias en los tiempos de gelificación y catión gelificante utilizados en su síntesis. Un menor tiempo de gelificación y una menor afinidad del catión con el Alginato, implicaría una red de Alginato con mayor tamaño de poros y una mayor área superficial para la muestra Zn-Alg/Z50 (Bajpai and Sharma, 2004; Gudapati et al., 2014; Gwon et al., 2015; Patel et al., 2017; Straccia et al., 2015), lo cual se verificó mediante sortimetría de N_2 . De esta forma, la matriz de Zn-Alginato favorecería el transporte de la solución acuosa de arsenato hacia el interior de las esferas, en comparación a la matriz de Ca-Alginato, aumentando la probabilidad de interacción entre el arsenato y el nanomaterial encapsulado, favoreciendo la reactividad del material. Por su parte, las esferas sintetizadas de Zn-Alg/Z50 poseen un diámetro promedio de $2,0 \pm 0,3$ mm, menor al diámetro de las esferas de Ca-Alg/Z50 ($3,1 \pm 0,3$ mm), lo que implica una mayor relación

superficie/volumen de las esferas, aumentando el área superficial total de las esferas y por lo tanto la tasa de sorción de arsenato (Berninger et al., 2016; Idris and Suzana, 2006; Zamani et al., 2012).

Estas diferencias en la reactividad de los materiales, podría relacionarse con los resultados entregados por XRD, donde se observó que si bien en ambos casos el arsenato es capaz de formar una nueva estructura cristalina con el hierro de las nanopartículas, en el caso del Zn-Alg/Z50 se evidenció la presencia de Fe(II) y Fe(III), a diferencia de la muestra Ca-Alg/Z50 donde se observó sólo la presencia de Fe(III), lo que sugiere que la matriz de Zn-Alginato entrega una mayor protección a la oxidación para las nanopartículas (Kanel et al., 2005), y por lo tanto, habrá más Fe⁰ disponible para reaccionar con el As(V). Es importante mencionar que si bien la interacción del arsenato con la superficie de las nZVI es principalmente con los óxidos/hidróxidos formados en su corteza, tal como se observó en la caracterización de las muestras por FTIR, el proceso global de sorción es mucho más complejo e involucra tanto procesos de adsorción y precipitación/coprecipitación (Bezbaruah et al., 2014; Bhowmick et al., 2014), como reacciones de óxido/reducción donde el núcleo de Fe⁰ juega un rol fundamental (Bezbaruah et al., 2014; Li et al., 2014a; Yan et al., 2010b, 2013). De esta forma, una menor oxidación de las nZVI en el material Zn-Alg/Z50 aumentaría su reactividad con el arsenato.

Tabla 19. Parámetros cinéticos obtenidos por los modelos de pseudo primer y segundo orden. El error estándar para cada parámetro está incluido en los paréntesis.

Modelo	As	
	Ca-Alg/Z50	Zn-Alg/Z50
As(V) sorbido _{exp} (mg)	4,000	4,000
As(V) sorbido _{exp} %	100	100
PFO		
As(V) sorbido (mg)	3,597 (0,207)	3,968 (0,029)
k ₁ * (min ⁻¹)	0,102 (0,023)	1,049 (0,058)
r ²	0,91	0,99
PSO		
As(V) sorbido (mg)	3,929 (0,139)	4,111 (0,029)
k ₂ * (mg ⁻¹ ·min ⁻¹)	0,037 (0,007)	0,703 (0,071)
r ²	0,98	0,99

3.3 Columna

En la Fig. 55 se observan las curvas de ruptura obtenidas para ambos materiales en un sistema continuo de lecho fijo, donde este corresponde a los materiales Zn-Alg/Z50 y Ca-Alg/Z50 respectivamente.

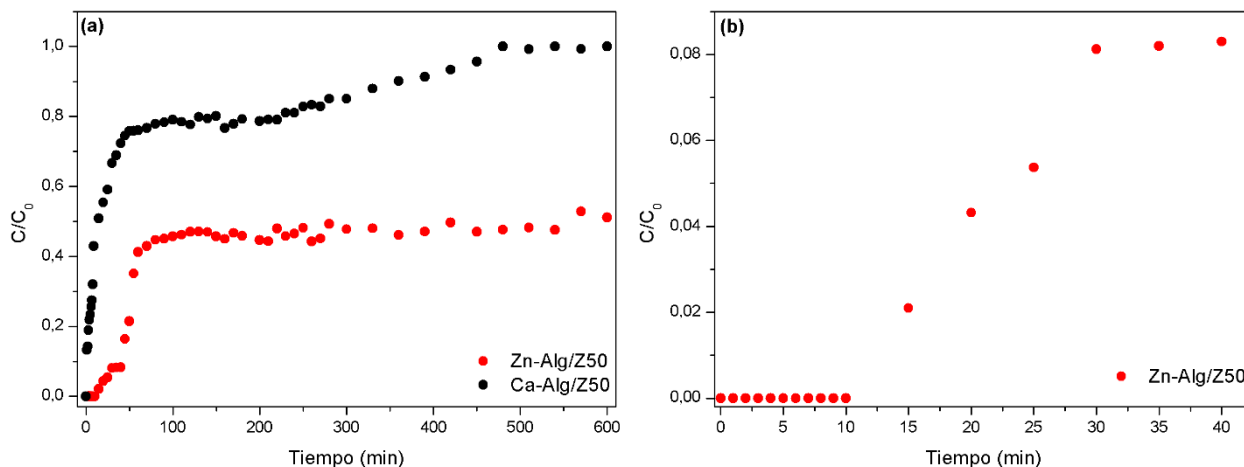


Fig. 55. Curvas de ruptura de columnas continuas de lecho fijo para tiempo total de operación (a) y tiempos iniciales (b). Ejes en diferente escala.

En la curva correspondiente al material Ca-Alg/Z50 se puede observar que rápidamente comienza la saturación del material, con un tiempo de ruptura cercano a cero, por lo que la zona de transferencia de masa se propaga rápidamente a través de todo el lecho (Knaebel, 2007; Tan and Hameed, 2017). A su vez, se observó que en los primeros minutos la pendiente de la curva es elevada, sugiriendo que en esta etapa de la operación, el proceso de sorción estaría controlado por la adsorción superficial del arsenato en las esferas de Alginato (Hodaifa et al., 2014; Nieto et al., 2010), principalmente por la interacción con el material Z50 distribuido en su superficie (Capítulo 1). Este fenómeno ocurre hasta aproximadamente los primeros 45 minutos de sorción, donde la capacidad de sorción del material disminuye hasta casi un 75%. Posteriormente, se observó que la respuesta del material en el lecho cambia, donde la pendiente de la curva de ruptura se hace cada vez más plana, indicando que los procesos de difusión y transferencia de masa dentro de las esferas de Alginato comienzan a gobernar el proceso de sorción global (Knaebel, 2007), permitiendo que el arsenato fresco del afluente comience a difundir a través de los poros del gel para interactuar principalmente con el material Z50 encapsulado dentro del mismo. Finalmente, luego de que la zona de transferencia de masa se desplaza hacia el interior de las esferas, el material Z50 encapsulado comienza a saturarse hasta que aproximadamente a los 480 minutos se logra la saturación completa del sistema, por lo que la concentración del afluente y el efluente se igualan.

Por su parte, al observar la curva de ruptura asociada al material Zn-Alg/Z50 se nota que, a diferencia del caso anterior, el soluto es completamente sorbido dentro de los primeros 10 minutos, donde no es posible detectar arsenato en el efluente de la columna. De esta forma, es posible asegurar, que la zona primaria de sorción se concentra cerca del afluente durante este período (Tan and Hameed, 2017), hasta llegar al punto de ruptura aproximadamente a los 15 minutos. Posterior a este tiempo, comienza la saturación superficial del material de forma rápida hasta llegar a un estado de pseudo equilibrio entre los 30 y 40 minutos (Fig. 55 (b)). Esta reacción rápida, es consistente con lo observado en las cinéticas de sorción en sistemas batch, donde se observó que para este material dicho proceso es rápido y casi instantáneo. Posterior a los 40 minutos, la tasa de remoción disminuye significativamente alcanzando una nueva zona

de pseudo equilibrio a los 80 minutos aproximadamente con una saturación que fluctúa entre el 45% y 50%. Esta aparición de múltiples zonas de equilibrio indicaría que el proceso de sorción en columna es controlado por diferentes mecanismos (Hodaifa et al., 2014, 2013), posiblemente dentro de las esferas de Alginato, por lo que los procesos de difusión y transferencia de masa dentro de ellas comienzan a tener mayor relevancia en el proceso global. A su vez, es posible suponer que estas distintas zonas de equilibrio, donde la transferencia de masa al interior de las esferas de Alginato podría limitar el proceso global, pueden corresponder a los distintos procesos de difusión internos dentro de las esferas. Como se mencionó en el Capítulo 1, no solo ocurre difusión a través de la matriz de Alginato, sino que también ocurre difusión del arsenato a través de la estructura porosa de la Zeolita (Arancibia-Miranda et al., 2016; Li et al., 2018) y de los óxidos formados en la superficie de las nanopartículas de hierro (Yan et al., 2010b, 2013).

Estas diferencias de la respuesta de los materiales en un sistema continuo de lecho fijo, tendrían directa relación a lo discutido para los sistemas batch, donde se indicó que la reactividad del material Zn-Alg/Z50 es mayor debido principalmente a modificaciones en la estructura física de la matriz de Alginato, al diámetro de las esferas y a una mayor disponibilidad de hierro al utilizar más Z50 en su síntesis.

4. Conclusiones

En este trabajo se sintetizó de manera exitosa el material Zn-Alg/Z50 cuyas variables de síntesis (catión gelificante, tiempo de gelificación, diámetro de esferas y carga de Z50) corresponden a las variables óptimas obtenidas en el Capítulo 2 de este trabajo, con el objetivo de aumentar la velocidad de remoción del material sorbente. En particular, al comparar su velocidad de sorción con la del material Ca-Alg/Z50, se obtuvieron constantes de velocidad 20 veces mayores de acuerdo al modelo de PSO, alcanzando el equilibrio de forma rápida a los 5 minutos. Estas diferencias parecen responder no solo a los cambios físicos de la estructura del material reflejados en el cambio de porosidad y área superficial, sino que también a una mayor protección a la oxidación por parte de la matriz de Zn-Alginato de acuerdo a los resultados obtenidos por XRD. A su vez, de acuerdo a las imágenes obtenidas por SEM, se observó una mayor dispersión y menor agregación del material Z50 en la matriz del polímero para el caso de Zn-Alg/Z50.

Por su parte, se observó que dichas propiedades en los materiales también generan un efecto en su respuesta a los sistemas continuos en columna de lecho fijo. Mientras el material Ca-Alg/Z50 se saturó completamente a los 480 minutos, para el caso de Zn-Alg/Z50 este sólo se saturó hasta aproximadamente en un 50% durante el tiempo máximo de operación (600 minutos), indicando la existencia de múltiples zonas de equilibrio posiblemente debido a que los procesos de transferencia de masa y difusión al interior de las esferas comienzan a limitar el proceso global. A su vez, se observó que el tiempo de ruptura para Zn-Alg/Z50 fue de 15 minutos aproximadamente, mientras que para Ca-Alg/Z50 este tiempo corresponde al inicial del sistema.

DISCUSIÓN GENERAL Y PROYECCIONES

En esta tesis se comprobó que el encapsulamiento en Alginato del compuesto Z50 no solo fue exitoso, sino que además mostró una mayor capacidad y velocidad de sorción de arsenato, en comparación a las nZVI encapsuladas en el polímero. Estos resultados indican que el material sintetizado podría ser de gran utilidad en su aplicación a sistemas de tratamiento de agua, tanto batch como continuos. Particularmente, podría ser de gran interés el uso del material Z50 encapsulado en Alginato en la reducción de costos para su uso a nivel industrial y/o en filtros domiciliarios, debido a que en su síntesis se utiliza una relación molar teórica de 2:1 Zeolita/nZVI, es decir, para una misma masa de material adsorbente, disminuyen los costos asociados a la cantidad de nZVI utilizado. Esta reducción de costos es fundamental para su implementación a nivel industrial, debido a que una de las principales barreras que existen actualmente para su uso es su alto costo en comparación al hierro cero valente microestructurado y granular (<1 US\$ por kilogramo (Crane and Scott, 2012).

Tabla 20. Listado de nZVI disponibles en el mercado, reportado en literatura (Stefaniuk et al., 2016).

Empresa productora	País de origen	Tamaño de las nZVI (nm)	Área Superficial (m²·g⁻¹)	Precio (US\$ kg⁻¹)
Nano Iron	República Checa	20-100	20-25	136
Mknano	Canadá	25	-	1440
Sky spring Nanomateriales, Inc.	USA	20	40-60	3370
Sky spring Nanomateriales, Inc.	USA	40-60	6-13	2440
Sky spring Nanomateriales, Inc.	USA	60-80	7	2150
Nanostructured & Amorphous Materials, Inc.	USA	25	40-60	3300

En la Tabla 20 se muestran los costos asociados a la producción de nZVI a nivel industrial de distintos proveedores, las cuales varían entre 136 y 3370 US\$ por kilogramo (Stefaniuk et al., 2016), dependiendo el tipo de síntesis, tamaño promedio de partícula y área superficial de las mismas. Estudios han indicado que el precio por kilogramo de las nZVI debiese ser menor a 10 US\$ por kilogramo para poder competir con las tecnologías actualmente utilizadas en el tratamiento de agua (Crane and Scott, 2012), por lo que si bien el uso del material Z50 encapsulado en Alginato no significa una reducción directa en el costo de la síntesis de las nZVI, implicaría un menor uso de nZVI tanto por la mayor eficiencia del material Z50/Alginato en comparación a nZVI/Alginato, como por la menor cantidad de nZVI utilizadas en la síntesis del material Z50. A su vez, el uso del compuesto encapsulado en Alginato permitiría la remoción de arsenato en sistemas continuos de columna industriales o domiciliarios, a diferencia del material nZVI o Z50 prístino, ya que estos últimos al aglomerarse debido a su tamaño nanométrico y sus propiedades magnéticas, dificultan el paso del agua en flujos continuos (Fronczyk and Pawluk, 2014). En particular, y debido a los problemas

asociados a la aglomeración de las nZVI, han sido pocos los estudios reportados de la aplicación de estas nanopartículas en sistemas piloto o reales de tratamiento de agua (Fronczyk and Pawluk, 2014; Li et al., 2014b; Noubactep, 2016).

Por otro lado, con el objetivo de poder utilizar el material Zn-Alg/Z50 (Capítulo 3) en sistemas acuosos reales, se proyectan los siguientes estudios en el futuro, asociados al comportamiento del material y su impacto ambiental.

- Estudios de remoción de soluciones acuosas con distintos tipos de aniones y cationes, evaluando los procesos de competencia e interferencia entre estos iones y el arsenato al interactuar con el material adsorbente. En particular, los RILes generados por las plantas mineras en el norte de Chile presentan altas concentraciones de NO_3^- y SO_4^{2-} , por lo que la evaluación de su interferencia en la remoción de arsenato es fundamental para su uso en el tratamiento de este tipo de aguas.
- Estudios del impacto de los iones presentes en aguas duras (Mg^{2+} y Ca^{2+} principalmente) en la estructura del Alginato, debido a posibles interacciones entre estos iones con los grupos carboxilos del Alginato no gelificado y/o procesos de intercambio iónico con los cationes de Zn^{2+} utilizados en la síntesis del polímero (Draget et al., 2005; Gwon et al., 2015; Harper et al., 2014).
- Evaluación del proceso de sorción de arsenato a distintos valores de pH, debido a que los mecanismos de sorción de arsenato por parte de las nZVI están controlados por el pH del ambiente acuoso (Kanel et al., 2005).
- Análisis toxicológico del compuesto Z50 encapsulado en Alginato, debido a que si bien distintas investigaciones han indicado que las nZVI prístinas podrían tener efectos perjudiciales en microorganismos, células vegetales y animales, han sido pocos los estudios asociados a dicha toxicidad (Stefaniuk et al., 2016).

CONCLUSIONES GENERALES

Se logró sintetizar de forma exitosa un nuevo material para la remoción de arsenato presente en matrices acuosas, que comprende el encapsulamiento del compuesto nanoestructurado Zeolita/nZVI (Z50) en esferas de Ca-Alginato. A su vez, se comprobó que dicho material mostró una mayor velocidad y capacidad de sorción de arsenato ($80,00 \text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$) que el material Z50 prístino ($67,64 \text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$), posiblemente por el efecto de la matriz de Alginato en la estabilización del material Z50 y a la interacción entre el Alginato y arsenato. Por su parte, se comprobó que el Alginato cumple un rol importante en la cinética de sorción del As(V), aumentando el tiempo necesario para llegar al equilibrio aproximadamente al doble, debido a que el analito debe atravesar una nueva barrera difusiva proveniente de la estructura porosa del Alginato.

Se comprobó que la modificación en la síntesis del material de variables como catión gelificante, tiempo de gelificación, diámetro de las esferas y carga de Z50 en las esferas, son críticas en el proceso de sorción de arsenato. En particular, se concluyó que los valores óptimos para dichas variables fueron el uso de ZnCl_2 como solución gelificante, un tiempo de residencia en la solución gelificante de 3 horas, una relación másica de Z50/Na-Alginato de 2:1 y un diámetro promedio de las esferas de $2,0 \pm 0,3 \text{ mm}$. La variable más crítica dentro de las estudiadas corresponde a la carga de Z50, sin embargo, un aumento de ésta implicaría un mayor costo asociado a la producción del material sorbente.

Finalmente, se verificó que el material Zn-Alg/Z50, cuyas variables de síntesis corresponden a las variables óptimas indicadas en el párrafo anterior, es capaz de remover arsenato tanto en sistemas batch como de columna continuos. En particular, se concluyó que la respuesta del material en un sistema de columna continuo indica la existencia de múltiples zonas de equilibrio, posiblemente debido a cambios en las etapas que limitan los procesos de transferencia de masa y difusión en el material. Estos resultados podrían tener un alto interés en la aplicación del material Zn-Alg/Z50 en sistemas ambientales de remoción continua de arsenato, como lo son las Barreras Reactivas Permeables, columnas industriales de tratamiento de agua y filtros de uso doméstico, no solo por sus mayores capacidades y velocidad de sorción obtenidas, sino que también por la reducción de costos asociada a la síntesis del material.

BIBLIOGRAFÍA

- Amanullah, M., Viswanathan, S., Farooq, S., 2000. Equilibrium, Kinetics, And Column Dynamics Of Methyl Ethyl Ketone Biodegradation. *Ind. Eng. Chem. Res.* 39, 3387–3396. <https://doi.org/10.1021/le000265m>
- Ambashta, R.D., Repo, E., Sillanpää, M., 2011. Degradation Of Tributyl Phosphate Using Nanopowders Of Iron And Iron–Nickel Under The Influence Of A Static Magnetic Field. *Ind. Eng. Chem. Res.* 50, 11771–11777. <https://doi.org/10.1021/le102121e>
- Arancibia-Miranda, N., Baltazar, S.E., García, A., Muñoz-Lira, D., Sepúlveda, P., Rubio, M.A., Altbir, D., 2016. Nanoscale Zero Valent Supported By Zeolite And Montmorillonite: Template Effect Of The Removal Of Lead Ion From An Aqueous Solution. *J. Hazard. Mater.* 301, 371–380. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2015.09.007>
- Arancibia-Miranda, N., Baltazar, S.E., García, A., Romero, A.H., Rubio, M.A., Altbir, D., 2014. Lead Removal By Nano-Scale Zero Valent Iron: Surface Analysis And pH Effect. *Mater. Res. Bull.* 59, 341–348. <https://doi.org/10.1016/j.materresbull.2014.07.045>
- Asharani, P.V., Low Kah Mun, G., Hande, M.P., Valiyaveetil, S., 2009. Cytotoxicity And Genotoxicity Of Silver Nanoparticles In Human Cells. *ACS Nano.* 3, 279–290. <https://doi.org/10.1021/nl800596w>
- Baer, D., Gaspar, D., Nachimuthu, P., Techane, S., Castner, D., 2010. Application Of Surface Chemical Analysis Tools For Characterization Of Nanoparticles. *Anal. Bioanal. Chem.* 396, 983–1002. <https://doi.org/10.1007/s00216-009-3360-1>
- Bajpai, S.K., Sharma, S., 2004. Investigation Of Swelling/Degradation Behaviour Of Alginate Beads Crosslinked With Ca^{2+} And Ba^{2+} Ions. *React. Funct. Polym.* 59, 129–140. <https://doi.org/10.1016/j.reactfunctpolym.2004.01.002>
- Baltazar, S.E., García, A., Romero, A.H., Rubio, M.A., Arancibia-Miranda, N., Altbir, D., 2014. Surface Rearrangement Of Nanoscale Zerovalent Iron: The Role Of pH And Its Implications In The Kinetics Of Arsenate Sorption. *Environ. Technol.* 35, 2365–2372. <https://doi.org/10.1080/09593330.2014.904932>
- Banerjee, A., Nayak, D., Lahiri, S., 2007. A New Method Of Synthesis Of Iron Doped Calcium Alginate Beads And Determination Of Iron Content By Radiometric Method. *Biochem. Eng. J.* 33, 260–262. <https://doi.org/10.1016/j.bej.2006.11.005>
- Berg, P.A., 2015. The World's Need For Household Water Treatment. *J. - Am. Water Works Assoc.* 107, 36–44. <https://doi.org/10.5942/jawwa.2015.107.0144>
- Berninger, T., Mitter, B., Preininger, C., 2016. The Smaller, The Better? The Size Effect Of Alginate Beads Carrying Plant Growth-Promoting Bacteria For Seed Coating. *J. Microencapsul.* 33, 127–136. <https://doi.org/10.3109/02652048.2015.1134690>
- Bezbaruah, A.N., Kalita, H., Almeelbi, T., Capecchi, C.L., Jacob, D.L., Ugrinov, A.G., Payne, S.A., 2014. Ca–Alginate-Entrapped Nanoscale Iron: Arsenic Treatability And Mechanism Studies. *J. Nanoparticle Res.* 16. <https://doi.org/10.1007/s11051-013-2175-3>
- Bezbaruah, A.N., Krajangpan, S., Chisholm, B.J., Khan, E., Elorza Bermudez, J.J., 2009. Entrapment Of Iron Nanoparticles In Calcium Alginate Beads For Groundwater Remediation Applications. *J. Hazard. Mater.* 166, 1339–1343. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2008.12.054>

- Bezbaruah, A.N., Shanbhogue, S.S., Simsek, S., Khan, E., 2011. Encapsulation Of Iron Nanoparticles In Alginate Biopolymer For Trichloroethylene Remediation. *J. Nanoparticle Res.* 13, 6673–6681. <https://doi.org/10.1007/s11051-011-0574-x>
- Bhowmick, S., Chakraborty, S., Mondal, P., Van Renterghem, W., Van Den Berghe, S., Roman-Ross, G., Chatterjee, D., Iglesias, M., 2014. Montmorillonite-Supported Nanoscale Zero-Valent Iron For Removal Of Arsenic From Aqueous Solution: Kinetics And Mechanism. *Chem. Eng. J.* 243, 14–23. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2013.12.049>
- Bhuiyan, M.H.U., Saidur, R., Amalina, M.A., Mostafizur, R.M., Islam, A., 2015. Effect Of Nanoparticles Concentration And Their Sizes On Surface Tension Of Nanofluids. *Procedia Eng.* 105, 431–437. <https://doi.org/10.1016/j.proeng.2015.05.030>
- Bissen, M., Frimmel, F.H., 2003a. Arsenic — A Review. Part I: Occurrence, Toxicity, Speciation, Mobility. *Acta Hydrochim. Hydrobiol.* 31, 9–18. <https://doi.org/10.1002/ahch.200390025>
- Bissen, M., Frimmel, F.H., 2003b. Arsenic — A Review. Part II: Oxidation Of Arsenic And Its Removal In Water Treatment. *Acta Hydrochim. Hydrobiol.* 31, 97–107. <https://doi.org/10.1002/ahch.200300485>
- Bogardi, J.J., Dudgeon, D., Lawford, R., Flinkerbusch, E., Meyn, A., Pahl-Wostl, C., Vielhauer, K., Vörösmarty, C., 2012. Water Security For A Planet Under Pressure: Interconnected Challenges Of A Changing World Call For Sustainable Solutions. *Curr. Opin. Environ. Sustain.* 4, 35–43. <https://doi.org/10.1016/j.cosust.2011.12.002>
- Bouwer, H., 2000. Integrated Water Management: Emerging Issues And Challenges. *Agric. Water Manag.* 45, 217–228. [https://doi.org/10.1016/S0378-3774\(00\)00092-5](https://doi.org/10.1016/S0378-3774(00)00092-5)
- Brachkova, M.I., Duarte, M.A., Pinto, J.F., 2010. Preservation Of Viability And Antibacterial Activity Of *Lactobacillus* Spp. In Calcium Alginate Beads. *J. Eur. Fed. Pharm. Sci.* 41, 589–596. <https://doi.org/10.1016/j.ejps.2010.08.008>
- Brennan, R.T., Mcbean, E.A., 2011. The Role Of Orthophosphate And Dissolved Oxygen In The Performance Of Arsenic-Iron Removal Plants In Bangladesh. *J. Environ. Sci. Health.* 46, 426–435. <https://doi.org/10.1080/10934529.2011.549409>
- Bundschuh, J., Litter, M., Ciminelli, V.S.T., Morgada, M.E., Cornejo, L., Hoyos, S.G., Hoinkis, J., Alarcón-Herrera, M.T., Armienta, M.A., Bhattacharya, P., 2010. Emerging Mitigation Needs And Sustainable Options For Solving The Arsenic Problems Of Rural And Isolated Urban Areas In Latin America – A Critical Analysis. *Water Res., Groundwater Arsenic: From Genesis To Sustainable Remediation.* 44, 5828–5845. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2010.04.001>
- Bundschuh, J., Litter, M.I., Parvez, F., Román-Ross, G., Nicolli, H.B., Jean, J.-S., Liu, C.-W., López, D., Armienta, M.A., Guilherme, L.R.G., Cuevas, A.G., Cornejo, L., Cumbal, L., Toujaguez, R., 2012. One Century Of Arsenic Exposure In Latin America: A Review Of History And Occurrence From 14 Countries. *Sci. Total Environ., Special Section - Arsenic In Latin America, An Unrevealed Continent: Occurrence, Health Effects And Mitigation.* 429, 2–35. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2011.06.024>
- Burghardt, D., Simon, E., Knöller, K., Kassahun, A., 2007. Immobilization Of Uranium And Arsenic By Injectable Iron And Hydrogen Stimulated Autotrophic Sulphate Reduction. *J. Contam. Hydrol.* 94, 305–314. <https://doi.org/10.1016/j.jconhyd.2007.07.006>
- Byrne, S., Amarasiriwardena, D., Bandak, B., Bartkus, L., Kane, J., Jones, J., Yañez, J., Arriaza, B., Cornejo, L., 2010. Were Chinchorros Exposed To Arsenic? Arsenic Determination In Chinchorro Mummies' Hair By

- Laser Ablation Inductively Coupled Plasma-Mass Spectrometry (LA-ICP-MS). *Microchem. J.* 94, 28–35. <https://doi.org/10.1016/j.microc.2009.08.006>
- Cáceres, V.L., Gruttner, D.E., Contreras, N.R., 1992. Water Recycling In Arid Regions: Chilean Case. *Ambio J.* 21, 138–144.
- Çelebi, O., Üzümlü, Ç., Shahwan, T., Erten, H.N., 2007. A Radiotracer Study Of The Adsorption Behavior Of Aqueous Ba²⁺ Ions On Nanoparticles Of Zero-Valent Iron. *J. Hazard. Mater.* 148, 761–767. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2007.06.122>
- Centeno, J.A., Tseng, C.-H., Van Der Voet, G.B., Finkelman, R.B., 2007. Global Impacts Of Geogenic Arsenic: A Medical Geology Research Case. *Ambio J. Hum. Environ.* 36, 78–81. [https://doi.org/10.1579/0044-7447\(2007\)36\[78:GIOGAA\]2.0.CO;2](https://doi.org/10.1579/0044-7447(2007)36[78:GIOGAA]2.0.CO;2)
- Chang, J., Woo, H., Ko, M.-S., Lee, J., Lee, Seockheon, Yun, S.-T., Lee, Seunghak, 2015. Targeted Removal Of Trichlorophenol In Water By Oleic Acid-Coated Nanoscale Palladium/Zero-Valent Iron Alginate Beads. *J. Hazard. Mater.* 293, 30–36. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2015.03.021>
- Chatterjee, A., Schiewer, S., 2014. Multi-Resistance Kinetic Models For Biosorption Of Cd By Raw And Immobilized Citrus Peels In Batch And Packed-Bed Columns. *Chem. Eng. J.* 244, 105–116. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2013.12.017>
- Chen, Zheng-Xian, Jin, X., Chen, Zuliang, Megharaj, M., Naidu, R., 2011. Removal Of Methyl Orange From Aqueous Solution Using Bentonite-Supported Nanoscale Zero-Valent Iron. *J. Colloid Interface Sci.* 363, 601–607. <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2011.07.057>
- Cho, D.-W., Jeon, B.-H., Jeong, Y., Nam, I.-H., Choi, U.-K., Kumar, R., Song, H., 2016. Synthesis Of Hydrous Zirconium Oxide-Impregnated Chitosan Beads And Their Application For Removal Of Fluoride And Lead. *Appl. Surf. Sci.* 372, 13–19. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2016.03.068>
- Choe, S., Chang, Y.-Y., Hwang, K.-Y., Khim, J., 2000. Kinetics Of Reductive Denitrification By Nanoscale Zero-Valent Iron. *Chemosphere.* 41, 1307–1311. [https://doi.org/10.1016/S0045-6535\(99\)00506-8](https://doi.org/10.1016/S0045-6535(99)00506-8)
- Choe, S., Lee, S.H., Chang, Y.Y., Hwang, K.Y., Khim, J., 2001. Rapid Reductive Destruction Of Hazardous Organic Compounds By Nanoscale Fe⁰. *Chemosphere* 42, 367–372.
- Crane, R.A., Dickinson, M., Popescu, I.C., Scott, T.B., 2011. Magnetite And Zero-Valent Iron Nanoparticles For The Remediation Of Uranium Contaminated Environmental Water. *Water Res.* 45, 2931–2942. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2011.03.012>
- Crane, R.A., Scott, T.B., 2012. Nanoscale Zero-Valent Iron: Future Prospects For An Emerging Water Treatment Technology. *J. Hazard. Mater.* 211–212, 112–125. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2011.11.073>
- Cullity, B.D., 1978. *Elements Of X-Ray Diffraction*, 2nd Ed. Addison-Wesley, Massachusetts.
- Dalla Vecchia, E., Coisson, M., Appino, C., Vinai, F., Sethi, R., 2009. Magnetic Characterization And Interaction Modeling Of Zerovalent Iron Nanoparticles For The Remediation Of Contaminated Aquifers. *J. Nanosci. Nanotechnol.* 9, 3210–3218. <https://doi.org/10.1166/Jnn.2009.047>
- Demey-Cedeño, H., Ruiz, M., Barron-Zambrano, J.A., Sastre, A.M., 2014. Boron Removal From Aqueous Solutions Using Alginate Gel Beads In Fixed-Bed Systems. *J. Chem. Technol. Biotechnol.* 89, 934–940. <https://doi.org/10.1002/jctb.4361>

- Destruel, P.-L., Zeng, N., Maury, M., Mignet, N., Boudy, V., 2017. In Vitro And In Vivo Evaluation Of In Situ Gelling Systems For Sustained Topical Ophthalmic Delivery: State Of The Art And Beyond. *Drug Discov. Today*. 22, 638–651. <https://doi.org/10.1016/j.drudis.2016.12.008>
- Donoso, E., 2002. *Microscopía Electrónica, Cuaderno De Trabajo*. Universidad de Chile, Santiago.
- Draget, K.I., Smidsrød, O., Skjåk-Bræk, G., 2005. Alginates From Algae, In: Steinbüchel, A. (Ed.), *Biopolymers Online*. Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim, Germany. <https://doi.org/10.1002/3527600035.Bpol6008>
- Du, Z., Deng, S., Bei, Y., Huang, Q., Wang, B., Huang, J., Yu, G., 2014. Adsorption Behavior And Mechanism Of Perfluorinated Compounds On Various Adsorbents—A Review. *J. Hazard. Mater.* 274, 443–454. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2014.04.038>
- Dzombak, D.A., Morel, F., 1990. *Surface Complexation Modeling: Hydrous Ferric Oxide*, 1st Ed. John Wiley & Sons, New Jersey.
- Elliott D., Lien H., Zhang W., 2009. Degradation Of Lindane By Zero-Valent Iron Nanoparticles. *J. Environ. Eng.* 135, 317–324. [https://doi.org/10.1061/\(ASCE\)0733-9372\(2009\)135:5\(317\)](https://doi.org/10.1061/(ASCE)0733-9372(2009)135:5(317))
- Emett, M.T., Khoe, G.H., 2001. Photochemical Oxidation Of Arsenic By Oxygen And Iron In Acidic Solutions. *Water Res.* 35, 649–656. [https://doi.org/10.1016/S0043-1354\(00\)00294-3](https://doi.org/10.1016/S0043-1354(00)00294-3)
- Escudero, C., Fiol, N., Villaescusa, I., Bollinger, J.-C., 2009. Arsenic Removal By A Waste Metal (Hydr)Oxide Entrapped Into Calcium Alginate Beads. *J. Hazard. Mater.* 164, 533–541. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2008.08.042>
- Fang, Y., Al-Assaf, S., Phillips, G.O., Nishinari, K., Funami, T., Williams, P.A., Li, L., 2007. Multiple Steps And Critical Behaviors Of The Binding Of Calcium To Alginate. *J. Phys. Chem.* 111, 2456–2462. <https://doi.org/10.1021/jp0689870>
- Farooq, S., Qinglin, H., Karimi, I.A., 2002. Identification Of Transport Mechanism In Adsorbent Micropores From Column Dynamics. *Ind. Eng. Chem. Res.* 41, 1098–1106. <https://doi.org/10.1021/ie0104621>
- Farrell, J., Wang, J.P., O'Day, P., Conklin, M., 2001. Electrochemical And Spectroscopic Study Of Arsenate Removal From Water Using Zero-Valent Iron Media. *Environ. Sci. Technol.* 35, 2026–2032. <https://doi.org/10.1021/Es0016710>
- Fontes, G.C., Calado, V.M.A., Rossi, A.M., Rocha-Leão, M.H.M. Da, 2013. Characterization Of Antibiotic-Loaded Alginate-Osa Starch Microbeads Produced By Ionotropic Pregelation. *Biomed Res. Int.* 2013, 1–11. <https://doi.org/10.1155/2013/472626>
- Foo, K.Y., Hameed, B.H., 2010. Insights Into The Modeling Of Adsorption Isotherm Systems. *Chem. Eng. J.* 156, 2–10. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2009.09.013>
- Foster, S.S.D., Chilton, P.J., 2003. Groundwater: The Processes And Global Significance Of Aquifer Degradation. *Philos. Trans. R. Soc. Lond. B Biol. Sci.* 358, 1957–1972. <https://doi.org/10.1098/Rstb.2003.1380>
- Freundlich, H., 1906. Over The Adsorption In Solution. *J. Phys. Chem.* 57, 385–470.
- Fronczyk, J., Pawluk, K., 2014. Hydraulic Performance Of Zero-Valent Iron And Nano-Sized Zero-Valent Iron Permeable Reactive Barriers – Laboratory Test. *Ann. Wars. Univ. Life Sci. - SGGW Land Reclam.* 46, 33–42. <https://doi.org/10.2478/Sggw-2014-0003>

- Gao, J.-F., Li, H.-Y., Pan, K.-L., Si, C.-Y., 2016. Green Synthesis Of Nanoscale Zero-Valent Iron Using A Grape Seed Extract As A Stabilizing Agent And The Application For Quick Decolorization Of Azo And Anthraquinone Dyes. *RSC Adv.* 6, 22526–22537. <https://doi.org/10.1039/C5RA26668H>
- Garbayo, I., León, R., Vílchez, C., 2002. Diffusion Characteristics Of Nitrate And Glycerol In Alginate. *Colloids Surf. B Biointerfaces.* 25, 1–9. [https://doi.org/10.1016/S0927-7765\(01\)00287-9](https://doi.org/10.1016/S0927-7765(01)00287-9)
- Gil, B., Zones, S.I., Hwang, S.-J., Bejblová, M., Čejka, J., 2008. Acidic Properties Of SSZ-33 And SSZ-35 Novel Zeolites: A Complex Infrared And MAS NMR Study. *J. Phys. Chem.* 112, 2997–3007. <https://doi.org/10.1021/Jp077687v>
- Goldstein, J. (Ed.), 2003. *Scanning Electron Microscopy And X-Ray Microanalysis*, 3rd Ed. Kluwer Academic/Plenum Publishers, New York.
- Grant, G.T., Morris, E.R., Rees, D.A., Smith, P.J.C., Thom, D., 1973. Biological Interactions Between Polysaccharides And Divalent Cations: The Egg-Box Model. *FEBS Lett.* 32, 195–198. [https://doi.org/10.1016/0014-5793\(73\)80770-7](https://doi.org/10.1016/0014-5793(73)80770-7)
- Gudapati, H., Yan, J., Huang, Y., Chrisey, D.B., 2014. Alginate Gelation-Induced Cell Death During Laser-Assisted Cell Printing. *Biofabrication* 6, 035022. <https://doi.org/10.1088/1758-5082/6/3/035022>
- Gunnasegaran, P., Abdullah, M.Z., Yusoff, M.Z., Abdullah, S.F., 2015. Optimization Of SiO₂ Nanoparticle Mass Concentration And Heat Input On A Loop Heat Pipe. *Case Stud. Therm. Eng.* 6, 238–250. <https://doi.org/10.1016/J.Csite.2015.10.004>
- Gutiérrez, M., Escudey, M., Escrig, J., Denardin, J.C., Altbir, D., Fabris, J.D., Cavalcante, L.C.D., García-González, M.T., 2010. Preparation And Characterization Of Magnetic Composites Based On A Natural Zeolite. *Clays Clay Miner.* 58, 589–595. <https://doi.org/10.1346/CCMN.2010.0580501>
- Gwon, S.H., Yoon, J., Seok, H.K., Oh, K.H., Sun, J.-Y., 2015. Gelation Dynamics Of Ionically Crosslinked Alginate Gel With Various Cations. *Macromol. Res.* 23, 1112–1116. <https://doi.org/10.1007/S13233-015-3151-9>
- Hall, A.H., 2002. Chronic Arsenic Poisoning. *Toxicol. Lett.* 128, 69–72.
- Hansson, M., Berg, G., Isaksson, M., 2009. Determination Of Iodine In Vivo And In Vitro By X-Ray Fluorescence Analysis, In: *Comprehensive Handbook Of Iodine*. Elsevier, Pp. 29–37. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-374135-6.00003-0>
- Harper, B.A., Barbut, S., Lim, L.-T., Marcone, M.F., 2014. Effect Of Various Gelling Cations On The Physical Properties Of “Wet” Alginate Films. *J. Food Sci.* 79, 562–567. <https://doi.org/10.1111/1750-3841.12376>
- Hasan, Z., Jhung, S.H., 2015. Removal Of Hazardous Organics From Water Using Metal-Organic Frameworks (Mofs): Plausible Mechanisms For Selective Adsorptions. *J. Hazard. Mater.* 283, 329–339. <https://doi.org/10.1016/J.Jhazmat.2014.09.046>
- Hassan, A.F., Abdel-Mohsen, A.M., Elhadidy, H., 2014. Adsorption Of Arsenic By Activated Carbon, Calcium Alginate And Their Composite Beads. *Int. J. Biol. Macromol.* 68, 125–130. <https://doi.org/10.1016/J.Ijbiomac.2014.04.006>
- Helweg, O.J., 2000. Water Supply And Groundwater Issues In Developing Countries. *Water Int.* 25, 33–39. <https://doi.org/10.1080/02508060008686795>
- Hill, C.B., Khan, E., 2008. A Comparative Study Of Immobilized Nitrifying And Co-Immobilized Nitrifying And Denitrifying Bacteria For Ammonia Removal From Sludge Digester Supernatant. *Water. Air. Soil Pollut.* 195, 23. <https://doi.org/10.1007/S11270-008-9724-X>

- Ho, Y.S., Ng, J.C.Y., McKay, G., 2000. Kinetics Of Pollutant Sorption By Biosorbents: Review. *Sep. Purif. Methods*. 29, 189–232. <https://doi.org/10.1081/SPM-100100009>
- Hodaifa, G., Alami, S.B.D., Ochando-Pulido, J.M., Víctor-Ortega, M.D., 2014. Iron Removal From Liquid Effluents By Olive Stones On Adsorption Column: Breakthrough Curves. *Ecol. Eng.* 73, 270–275. <https://doi.org/10.1016/j.ecoleng.2014.09.049>
- Hodaifa, G., Ochando-Pulido, J.M., Driss Alami, S.B., Rodríguez-Vives, S., Martínez-Ferez, A., 2013. Kinetic And Thermodynamic Parameters Of Iron Adsorption Onto Olive Stones. *Ind. Crops Prod.* 49, 526–534. <https://doi.org/10.1016/j.indcrop.2013.05.039>
- Horzum, N., Demir, M.M., Nairat, M., Shahwan, T., 2013. Chitosan Fiber-Supported Zero-Valent Iron Nanoparticles As A Novel Sorbent For Sequestration Of Inorganic Arsenic. *RSC Adv.* 3, 7828. <https://doi.org/10.1039/C3ra23454a>
- Hristovski, K.D., Markovski, J., 2017. Engineering Metal (Hydr)Oxide Sorbents For Removal Of Arsenate And Similar Weak-Acid Oxyanion Contaminants: A Critical Review With Emphasis On Factors Governing Sorption Processes. *Sci. Total Environ.* 598, 258–271. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2017.04.108>
- Huang, J.-F., Li, Y.-T., Wu, J.-H., Dong, X.-M., Cao, P.-Y., Liu, Y.-L., Lin, Z.-T., Jiang, G.-B., 2016. Facile Preparation Of Amorphous Iron Nanoparticles Filled Alginate Matrix Composites With High Stability. *Compos. Sci. Technol.* 134, 168–174. <https://doi.org/10.1016/j.compscitech.2016.08.018>
- Hug, S.J., Canonica, L., Wegelin, M., Gechter, D., Von Gunten, U., 2001. Solar Oxidation And Removal Of Arsenic At Circumneutral pH In Iron Containing Waters. *Environ. Sci. Technol.* 35, 2114–2121. <https://doi.org/10.1021/Es001551s>
- Idris, A., Suzana, W., 2006. Effect Of Sodium Alginate Concentration, Bead Diameter, Initial pH And Temperature On Lactic Acid Production From Pineapple Waste Using Immobilized *Lactobacillus Delbrueckii*. *Process Biochem.* 41, 1117–1123. <https://doi.org/10.1016/j.procbio.2005.12.002>
- Jahangiri-Rad, M., Jamshidi, A., Rafiee, M., Nabizadeh, R., 2014. Adsorption Performance Of Packed Bed Column For Nitrate Removal Using PAN-Oxime-Nano Fe₂O₃. *J. Environ. Health Sci. Eng.* 12, 90. <https://doi.org/10.1186/2052-336X-12-90>
- Jortner, J., Rao, C.N.R., 2002. Nanostructured Advanced Materials. Perspectives And Directions. *Pure Appl. Chem.* 74, 1491–1506. <https://doi.org/10.1351/Pac200274091491>
- Kanel, S.R., Grenèche, J.-M., Choi, H., 2006. Arsenic(V) Removal From Groundwater Using Nano Scale Zero-Valent Iron As A Colloidal Reactive Barrier Material. *Environ. Sci. Technol.* 40, 2045–2050. <https://doi.org/10.1021/Es0520924>
- Kanel, S.R., Manning, B., Charlet, L., Choi, H., 2005. Removal Of Arsenic(III) From Groundwater By Nanoscale Zero-Valent Iron. *Environ. Sci. Technol.* 39, 1291–1298. <https://doi.org/10.1021/Es048991u>
- Kara, M., Yuzer, H., Sabah, E., Celik, M.S., 2003. Adsorption Of Cobalt From Aqueous Solutions Onto Sepiolite. *Water Res.* 37, 224–232. [https://doi.org/10.1016/S0043-1354\(02\)00265-8](https://doi.org/10.1016/S0043-1354(02)00265-8)
- Karcher, S., Cáceres, L., Jekel, M., Contreras, R., 1999. Arsenic Removal From Water Supplies In Northern Chile Using Ferric Chloride Coagulation. *Water Environ. J.* 13, 164–169. <https://doi.org/10.1111/J.1747-6593.1999.Tb01029.X>
- Kavanagh, P.J., Farago, M.E., Thornton, I., Braman, R.S., 1997. Bioavailability Of Arsenic In Soil And Mine Wastes Of The Tamar Valley, SW England. *Chem. Speciat. Bioavailab.* 9, 77–81. <https://doi.org/10.1080/09542299.1997.11083291>

- Kessel, M., Liu, S.X., Xu, A., Santella, R., Hei, T.K., 2002. Arsenic Induces Oxidative DNA Damage In Mammalian Cells. *Mol. Cell. Biochem.* 234–235, 301–308.
- Khan, M.A., Jung, W., Kwon, O.-H., Jung, Y.M., Paeng, K.-J., Cho, S.-Y., Jeon, B.-H., 2014. Sorption Studies Of Manganese And Cobalt From Aqueous Phase Onto Alginate Beads And Nano-Graphite Encapsulated Alginate Beads. *J. Ind. Eng. Chem.* 20, 4353–4362. <https://doi.org/10.1016/j.jiec.2014.01.043>
- Kim, H., Hong, H.-J., Jung, J., Kim, S.-H., Yang, J.-W., 2010. Degradation Of Trichloroethylene (TCE) By Nanoscale Zero-Valent Iron (nZVI) Immobilized In Alginate Bead. *J. Hazard. Mater.* 176, 1038–1043. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2009.11.145>
- Kim, S.A., Kamala-Kannan, S., Lee, K.-J., Park, Y.-J., Shea, P.J., Lee, W.-H., Kim, H.-M., Oh, B.-T., 2013. Removal Of Pb(II) From Aqueous Solution By A Zeolite–Nanoscale Zero-Valent Iron Composite. *Chem. Eng. J.* 217, 54–60. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2012.11.097>
- Klimkova, S., Cernik, M., Lacinova, L., Filip, J., Jancik, D., Zboril, R., 2011. Zero-Valent Iron Nanoparticles In Treatment Of Acid Mine Water From In Situ Uranium Leaching. *Chemosphere.* 82, 1178–1184. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2010.11.075>
- Knaebel, K.S., 2007. A “How To” Guide For Adsorber. Adsorption Research Inc., Dublin.
- Kofa, G.P., Ndikoungou, S., Kayem, G.J., Kamga, R., 2015. Adsorption Of Arsenic By Natural Pozzolan In A Fixed Bed: Determination Of Operating Conditions And Modeling. *J. Water Process Eng.* 6, 166–173. <https://doi.org/10.1016/j.jwpe.2015.04.006>
- Kuang, Y., Du, J., Zhou, R., Chen, Z., Megharaj, M., Naidu, R., 2015. Calcium Alginate Encapsulated Ni/Fe Nanoparticles Beads For Simultaneous Removal Of Cu (II) And Monochlorobenzene. *J. Colloid Interface Sci.* 447, 85–91. <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2015.01.080>
- Kwon, O.-H., Kim, J.-O., Cho, D.-W., Kumar, R., Baek, S.H., Kurade, M.B., Jeon, B.-H., 2016. Adsorption Of As(III), As(V) And Cu(II) On Zirconium Oxide Immobilized Alginate Beads In Aqueous Phase. *Chemosphere.* 160, 126–133. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2016.06.074>
- Kyzas, G.Z., Kostoglou, M., Lazaridis, N.K., Lambropoulou, D.A., Bikiaris, D.N., 2013. Environmental Friendly Technology For The Removal Of Pharmaceutical Contaminants From Wastewaters Using Modified Chitosan Adsorbents. *Chem. Eng. J.* 222, 248–258. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2013.02.048>
- Lackovic, J.A., Nikolaidis, N.P., Dobbs, G.M., 2000. Inorganic Arsenic Removal By Zero-Valent Iron. *Environ. Eng. Sci.* 17, 29–39. <https://doi.org/10.1089/Ees.2000.17.29>
- Lagergren, S., 1898. About The Theory Of So-Called Adsorption Of Soluble Substances. *K. Sven. Vetenskapsakademiens Handl.* 24, 1–39.
- Langmuir, I., 1916. The Constitution And Fundamental Properties Of Solids And Liquids. Part I. Solids. *J. Am. Chem. Soc.* 38, 2221–2295. <https://doi.org/10.1021/Ja02268a002>
- Li, S., Wang, W., Liu, Y., Zhang, W., 2014a. Zero-Valent Iron Nanoparticles (nZVI) For The Treatment Of Smelting Wastewater: A Pilot-Scale Demonstration. *Chem. Eng. J.* 254, 115–123. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2014.05.111>
- Li, S., Wang, W., Yan, W., Zhang, W., 2014b. Nanoscale Zero-Valent Iron (nZVI) For The Treatment Of Concentrated Cu(II) Wastewater: A Field Demonstration. *Env. Sci Process. Impacts* 16, 524–533. <https://doi.org/10.1039/C3EM00578J>

- Li, X., Zhang, W., 2007. Sequestration Of Metal Cations With Zerovalent Iron Nanoparticles: A Study With High Resolution X-Ray Photoelectron Spectroscopy (HR-XPS). *J. Phys. Chem. C.* 111, 6939–6946. <https://doi.org/10.1021/jp0702189>
- Li, X., Bai, J., Liu, P., Zhu, Y., Xie, X., Zhan, Q., 2013. Coherent Ni₂(Cr, Mo) Precipitates In Ni–21Cr–17Mo Superalloy. *J. Alloys Compd.* 559, 81–86. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2013.01.098>
- Li, Z., Wang, L., Meng, J., Liu, X., Xu, J., Wang, F., Brookes, P., 2018. Zeolite-Supported Nanoscale Zero-Valent Iron: New Findings On Simultaneous Adsorption Of Cd(II), Pb(II), And As(III) In Aqueous Solution And Soil. *J. Hazard. Mater.* 344, 1–11. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2017.09.036>
- Limousin, G., Gaudet, J.-P., Charlet, L., Sznknect, S., Barthès, V., Krimissa, M., 2007. Sorption Isotherms: A Review On Physical Bases, Modeling And Measurement. *Appl. Geochem.* 22, 249–275. <https://doi.org/10.1016/j.apgeochem.2006.09.010>
- Litter, M.I., Alarcón-Herrera, M.T., Arenas, M.J., Armienta, M.A., Avilés, M., Cáceres, R.E., Cipriani, H.N., Cornejo, L., Dias, L.E., Cirelli, A.F., Farfán, E.M., Garrido, S., Lorenzo, L., Morgada, M.E., Olmos-Márquez, M.A., Pérez-Carrera, A., 2012. Small-Scale And Household Methods To Remove Arsenic From Water For Drinking Purposes In Latin America. *Sci. Total Environ., Special Section - Arsenic In Latin America, An Unrevealed Continent: Occurrence, Health Effects And Mitigation.* 429, 107–122. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2011.05.004>
- Liu, Y., Majetich, S.A., Tilton, R.D., Sholl, D.S., Lowry, G.V., 2005. TCE Dechlorination Rates, Pathways, And Efficiency Of Nanoscale Iron Particles With Different Properties. *Environ. Sci. Technol.* 39, 1338–1345. <https://doi.org/10.1021/es049195r>
- López, D.L., Bundschuh, J., Birkle, P., Armienta, M.A., Cumbal, L., Sracek, O., Cornejo, L., Ormachea, M., 2012. Arsenic In Volcanic Geothermal Fluids Of Latin America. *Sci. Total Environ., Special Section - Arsenic In Latin America, An Unrevealed Continent: Occurrence, Health Effects And Mitigation.* 429, 57–75. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2011.08.043>
- Lowell, S. (Ed.), 2010. *Characterization Of Porous Solids And Powders: Surface Area, Pore Size And Density, 1. Reprint With Some Corr. Ed, Particle Technology Series.* Springer, Dordrecht.
- Lu, F.J., 1990. Blackfoot Disease: Arsenic Or Humic Acid? *Lancet Lond. Engl.* 336, 115–116.
- Luo, S., Lu, T., Peng, L., Shao, J., Zeng, Q., Gu, J.-D., 2014. Synthesis Of Nanoscale Zero-Valent Iron Immobilized In Alginate Microcapsules For Removal Of Pb(II) From Aqueous Solution. *J. Mater. Chem. A* 2, 15463. <https://doi.org/10.1039/C4TA02920H>
- Luong, V.T., Cañas Kurz, E.E., Hellriegel, U., Luu, T.L., Hoinkis, J., Bundschuh, J., 2018. Iron-Based Subsurface Arsenic Removal Technologies By Aeration: A Review Of The Current State And Future Prospects. *Water Res.* 133, 110–122. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2018.01.007>
- Lv, X., Jiang, G., Xue, X., Wu, D., Sheng, T., Sun, C., Xu, X., 2013. Fe⁰-Fe₃O₄ Nanocomposites Embedded Polyvinyl Alcohol/Sodium Alginate Beads For Chromium (VI) Removal. *J. Hazard. Mater.* 262, 748–758. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2013.09.036>
- Margeta, K., Zabukovec, N., Siljeg, M., Farkas, A., 2013. Natural Zeolites In Water Treatment – How Effective Is Their Use, In: Elshorbagy, W. (Ed.), *Water Treatment.* Intech. <https://doi.org/10.5772/50738>
- Masciangioli, T., Zhang, W.-X., 2003. Peer Reviewed: Environmental Technologies At The Nanoscale. *Environ. Sci. Technol.* 37, 102A-108A. <https://doi.org/10.1021/es0323998>

- Matschullat, J., 2000. Arsenic In The Geosphere — A Review. *Sci. Total Environ.* 249, 297–312. [https://doi.org/10.1016/S0048-9697\(99\)00524-0](https://doi.org/10.1016/S0048-9697(99)00524-0)
- Min, J.H., Hering, J.G., 1998. Arsenate Sorption By Fe(III)-Doped Alginate Gels. *Water Res.* 32, 1544–1552. [https://doi.org/10.1016/S0043-1354\(97\)00349-7](https://doi.org/10.1016/S0043-1354(97)00349-7)
- Mørch, Y.A., Qi, M., Gundersen, P.O.M., Formo, K., Lacik, I., Skjåk-Braek, G., Oberholzer, J., Strand, B.L., 2012. Binding And Leakage Of Barium In Alginate Microbeads. *J. Biomed. Mater. Res.* 100A, 2939–2947. <https://doi.org/10.1002/jbm.a.34237>
- Mossa Hosseini, S., Ataie-Ashtiani, B., Kholghi, M., 2011. Nitrate Reduction By Nano-Fe/Cu Particles In Packed Column. *Desalination.* 276, 214–221. <https://doi.org/10.1016/j.desal.2011.03.051>
- Muñoz-Lira, D., 2015. Transformaciones Químicas Y Mineralógicas En Sistemas Binarios Del Tipo Zeolita-nZVI En La Remoción De As: Efecto Del pH, Presencia De Ca²⁺ Y Tiempo De Sorción. Universidad De Chile, Santiago, Chile.
- Naja, G., Halasz, A., Thiboutot, S., Ampleman, G., Hawari, J., 2008. Degradation Of Hexahydro-1,3,5-Trinitro-1,3,5-Triazine (RDX) Using Zerovalent Iron Nanoparticles. *Environ. Sci. Technol.* 42, 4364–4370. <https://doi.org/10.1021/es7028153>
- Ncibi, M.C., 2008. Applicability Of Some Statistical Tools To Predict Optimum Adsorption Isotherm After Linear And Non-Linear Regression Analysis. *J. Hazard. Mater.* 153, 207–212. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2007.08.038>
- Nguyen, T.V., Vigneswaran, S., Ngo, H.H., Kandasamy, J., 2010. Arsenic Removal By Iron Oxide Coated Sponge: Experimental Performance And Mathematical Models. *J. Hazard. Mater.* 182, 723–729. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2010.06.094>
- Nieto, L.M., Alami, S., Hodaifa, G., Faur, C., Rodríguez, S., Giménez, J.A., Ochando, J., 2010. Adsorption Of Iron On Crude Olive Stones. *Ind. Crops Prod.* 32, 467–471. <https://doi.org/10.1016/j.indcrop.2010.06.017>
- Noubactep, C., 2016. Designing Metallic Iron Packed-Beds For Water Treatment: A Critical Review. *CLEAN - Soil Air Water.* 44, 411–421. <https://doi.org/10.1002/clen.201400304>
- Noubactep, C., 2008. A Critical Review On The Process Of Contaminant Removal In Fe⁰-H₂O Systems. *Environ. Technol.* 29, 909–920. <https://doi.org/10.1080/09593330802131602>
- Nurmi, J.T., Tratnyek, P.G., Sarathy, V., Baer, D.R., Amonette, J.E., Pecher, K., Wang, C., Linehan, J.C., Matson, D.W., Penn, R.L., Driessen, M.D., 2005. Characterization And Properties Of Metallic Iron Nanoparticles: Spectroscopy, Electrochemistry, And Kinetics. *Environ. Sci. Technol.* 39, 1221–1230.
- Ociński, D., Jacukowicz-Sobala, I., Kociotek-Balawejder, E., 2016. Alginate Beads Containing Water Treatment Residuals For Arsenic Removal From Water—Formation And Adsorption Studies. *Environ. Sci. Pollut. Res.* 23, 24527–24539. <https://doi.org/10.1007/S11356-016-6768-0>
- Olegario, J.T., Yee, N., Miller, M., Szczepaniak, J., Manning, B., 2010. Reduction Of Se(VI) To Se(-II) By Zerovalent Iron Nanoparticle Suspensions. *J. Nanoparticle Res.* 12, 2057–2068. <https://doi.org/10.1007/S11051-009-9764-1>
- Organización Mundial de la Salud (Ed.), 2011. Guidelines For Drinking-Water Quality, 4th Ed. World Health Organization, Geneva.

- Ouwerx, C., Velings, N., Mestdagh, M., Axelos, M.A., 1998. Physico-Chemical Properties And Rheology Of Alginate Gel Beads Formed With Various Divalent Cations. *Polym. Gels Netw.* 6, 393–408. [https://doi.org/10.1016/S0966-7822\(98\)00035-5](https://doi.org/10.1016/S0966-7822(98)00035-5)
- Paredes Juárez, G.A., Spasojevic, M., Faas, M.M., de Vos, P., 2014. Immunological and Technical Considerations in Application of Alginate-Based Microencapsulation Systems. *Front. Bioeng. Biotechnol.* 2. <https://doi.org/10.3389/fbioe.2014.00026>
- Panáček, A., Kvítek, L., Pucek, R., Kolář, M., Večeřová, R., Pizúrová, N., Sharma, V.K., Nevěčná, T., Zbořil, R., 2006. Silver Colloid Nanoparticles: Synthesis, Characterization, And Their Antibacterial Activity. *J. Phys. Chem.* 110, 16248–16253. <https://doi.org/10.1021/Jp063826h>
- Papageorgiou, S.K., Kouvelos, E.P., Favvas, E.P., Sapalidis, A.A., Romanos, G.E., Katsaros, F.K., 2010. Metal–Carboxylate Interactions In Metal–Alginate Complexes Studied With FTIR Spectroscopy. *Carbohydr. Res.* 345, 469–473. <https://doi.org/10.1016/J.Carres.2009.12.010>
- Patel, M.A., Aboughaly, M.H.H., Schryer-Praga, J.V., Chadwick, K., 2017. The Effect Of Ionotropic Gelation Residence Time On Alginate Cross-Linking And Properties. *Carbohydr. Polym.* 155, 362–371. <https://doi.org/10.1016/J.Carbpol.2016.08.095>
- Peters, S.C., Blum, J.D., Klaue, B., Karagas, M.R., 1999. Arsenic Occurrence In New Hampshire Drinking Water. *Environ. Sci. Technol.* 33, 1328–1333. <https://doi.org/10.1021/Es980999e>
- Phenrat, T., Saleh, N., Sirk, K., Kim, H.-J., Tilton, R.D., Lowry, G.V., 2008. Stabilization Of Aqueous Nanoscale Zerovalent Iron Dispersions By Anionic Polyelectrolytes: Adsorbed Anionic Polyelectrolyte Layer Properties And Their Effect On Aggregation And Sedimentation. *J. Nanoparticle Res.* 10, 795–814. <https://doi.org/10.1007/S11051-007-9315-6>
- Plazinski, W., Rudzinski, W., 2010. A Novel Two-Resistance Model For Description Of The Adsorption Kinetics Onto Porous Particles. *Langmuir.* 26, 802–808. <https://doi.org/10.1021/La902211c>
- Ponder, S.M., Darab, J.G., Bucher, J., Caulder, D., Craig, I., Davis, L., Edelstein, N., Lukens, W., Nitsche, H., Rao, L., Shuh, D.K., Mallouk, T.E., 2001. Surface Chemistry And Electrochemistry Of Supported Zerovalent Iron Nanoparticles In The Remediation Of Aqueous Metal Contaminants. *Chem. Mater.* 13, 479–486. <https://doi.org/10.1021/Cm000288r>
- Pontius, F.W., Brown, K.G., Chen, C.-J., 1994. Health Implications Of Arsenic In Drinking Water. *J. - Am. Water Works Assoc.* 86, 52–63. <https://doi.org/10.1002/J.1551-8833.1994.Tb06246.X>
- Ramos, M.A.V., Yan, W., Li, X., Koel, B.E., Zhang, W., 2009. Simultaneous Oxidation And Reduction Of Arsenic By Zero-Valent Iron Nanoparticles: Understanding The Significance Of The Core–Shell Structure. *J. Phys. Chem.* 113, 14591–14594. <https://doi.org/10.1021/Jp9051837>
- Raval, N.P., Shah, P.U., Shah, N.K., 2016. Adsorptive Removal Of Nickel(II) Ions From Aqueous Environment: A Review. *J. Environ. Manage.* 179, 1–20. <https://doi.org/10.1016/J.Jenvman.2016.04.045>
- Regti, A., Laamari, M.R., Stiriba, S.-E., El Haddad, M., 2017. Use Of Response Factorial Design For Process Optimization Of Basic Dye Adsorption Onto Activated Carbon Derived From Persea Species. *Microchem. J.* 130, 129–136. <https://doi.org/10.1016/J.Microc.2016.08.012>
- Reventós, M.M., Rius, J., Amigó, J.M., 2012. Mineralogy And Geology: The Role Of Crystallography Since The Discovery Of X-Ray Diffraction In 1912. *Revista De La Sociedad Geológica De España.* 25, 133–143.

- Rosado, E.Q., 2014. *Introducción A La Fotogrametría Y Cartografía Aplicadas A La Ingeniería Civil*, 1st Ed. Universidad de Extremadura, Cáceres.
- Ross, J.R.H., 2011. *Heterogeneous Catalysis: Fundamentals And Applications*, 1st Ed. Elsevier.
- Roy, D., Goulet, J., Le Duy, A., 1987. Continuous Production Of Lactic Acid From Whey Perméate By Free And Calcium Alginate Entrapped *Lactobacillus Helveticus*. *J. Dairy Sci.* 70, 506–513. [https://doi.org/10.3168/Jds.S0022-0302\(87\)80035-8](https://doi.org/10.3168/Jds.S0022-0302(87)80035-8)
- Roy, P., Saha, A., 2002. Metabolism And Toxicity Of Arsenic: A Human Carcinogen. *Curr. Sci.* 82, 38-45.
- Sadler, R., Olszowy, H., Shaw, G., Biltoft, R., Connell, D., 1994. Soil And Water Contamination By Arsenic From A Tannery Waste. *Water. Air. Soil Pollut.* 78, 189–198. <https://doi.org/10.1007/BF00475677>
- Sancha, A.M., O’Ryan, R., 2008. Managing Hazardous Pollutants In Chile: Arsenic. *Rev. Environ. Contam. Toxicol.* 196, 123–146.
- Sepehri, S., Heidarpour, M., Abedi-Koupai, J., 2014. Nitrate Removal From Aqueous Solution Using Natural Zeolite-Supported Zero-Valent Iron Nanoparticles. *Soil Water Res.* 9, 224–232. <https://doi.org/10.17221/11/2014-SWR>
- Serrano-Aroca, Á., Ruiz-Pividal, J.-F., Llorens-Gámez, M., 2017. Enhancement Of Water Diffusion And Compression Performance Of Crosslinked Alginate Films With A Minuscule Amount Of Graphene Oxide. *Sci. Rep.* 7. <https://doi.org/10.1038/S41598-017-10260-X>
- Sherwood, T.K., Pigford, R.L., Wilke, C.R., 1975. *Mass Transfer*, 1st Ed. Mcgraw-Hill, New York.
- Shi, L., Zhang, X., Chen, Z., 2011. Removal Of Chromium (VI) From Wastewater Using Bentonite-Supported Nanoscale Zero-Valent Iron. *Water Res.* 45, 886–892. <https://doi.org/10.1016/J.Watres.2010.09.025>
- Sing, K., 2001. The Use Of Nitrogen Adsorption For The Characterisation Of Porous Materials. *Colloids Surf. Physicochem. Eng. Asp.* 187–188, 3–9. [https://doi.org/10.1016/S0927-7757\(01\)00612-4](https://doi.org/10.1016/S0927-7757(01)00612-4)
- Singh, P., Singh, S.K., Bajpai, J., Bajpai, A.K., Shrivastava, R.B., 2014. Iron Crosslinked Alginate As Novel Nanosorbents For Removal Of Arsenic Ions And Bacteriological Contamination From Water. *J. Mater. Res. Technol.* 3, 195–202. <https://doi.org/10.1016/J.Jmrt.2014.03.005>
- Skoog, D.A., Holler, F.J., Crouch, S.R., 2007. *Principles Of Instrumental Analysis*, 6th Ed. Thomson Brooks/Cole, California.
- Smedley, P., Kinniburgh, D., 2002. A Review Of The Source, Behaviour And Distribution Of Arsenic In Natural Waters. *Appl. Geochem.* 17, 517–568. [https://doi.org/10.1016/S0883-2927\(02\)00018-5](https://doi.org/10.1016/S0883-2927(02)00018-5)
- Smidsrod, O., Haug, A., 1965a. The Effect Of Divalent Metals On The Properties Of Alginate Solutions I. Calcium Ions. *Acta Chem. Scand.* 19, 329–340.
- Smidsrod, O., Haug, A., 1965b. The Effect Of Divalent Metals On The Properties Of Alginate Solutions II. Comparison Of Different Metal Ions. *Acta Chem. Scand.* 19, 341–351.
- Smidsrod, O., Skjakbrk, G., 1990. Alginate As Immobilization Matrix For Cells. *Trends Biotechnol.* 8, 71–78. [https://doi.org/10.1016/0167-7799\(90\)90139-0](https://doi.org/10.1016/0167-7799(90)90139-0)
- Smith, A.H., Goycolea, M., Haque, R., Biggs, M.L., 1998. Marked Increase In Bladder And Lung Cancer Mortality In A Region Of Northern Chile Due To Arsenic In Drinking Water. *Am. J. Epidemiol.* 147, 660–669. <https://doi.org/10.1093/Oxfordjournals.Aje.A009507>

- Stefaniuk, M., Oleszczuk, P., Ok, Y.S., 2016. Review On Nano Zerovalent Iron (nZVI): From Synthesis To Environmental Applications. *Chem. Eng. J.* 287, 618–632. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2015.11.046>
- Straccia, M.C., d'Ayala, G.G., Romano, I., Laurienzo, P., 2015. Novel Zinc Alginate Hydrogels Prepared By Internal Setting Method With Intrinsic Antibacterial Activity. *Carbohydr. Polym.* 125, 103–112. <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2015.03.010>
- Stuart, B.H., 2004. *Infrared Spectroscopy: Fundamentals And Applications*, 1st Ed. John Wiley & Sons, New Jersey.
- Sun, Y.-P., Li, X., Cao, J., Zhang, W., Wang, H.P., 2006. Characterization Of Zero-Valent Iron Nanoparticles. *Adv. Colloid Interface Sci.* 120, 47–56. <https://doi.org/10.1016/j.cis.2006.03.001>
- Swift, J., Cupper, M.L., Greig, A., Westaway, M.C., Carter, C., Santoro, C.M., Wood, R., Jacobsen, G.E., Bertuch, F., 2015. Skeletal Arsenic Of The Pre-Columbian Population Of Caleta Vitor, Northern Chile. *J. Archaeol. Sci.* 58, 31–45. <https://doi.org/10.1016/j.jas.2015.03.024>
- Szymanski, H.A., 1964. *IR, Theory And Practice Of Infrared Spectroscopy*, 2nd Ed. New York, Plenum Press.
- Tan, K.L., Hameed, B.H., 2017. Insight Into The Adsorption Kinetics Models For The Removal Of Contaminants From Aqueous Solutions. *J. Taiwan Inst. Chem. Eng.* 74, 25–48. <https://doi.org/10.1016/j.jtice.2017.01.024>
- Thompson, J.M., Chisholm, B.J., Bezbaruah, A.N., 2010. Reductive Dechlorination Of Chloroacetanilide Herbicide (Alachlor) Using Zero-Valent Iron Nanoparticles. *Environ. Eng. Sci.* 27, 227–232. <https://doi.org/10.1089/ees.2009.0147>
- Tiraferrri, A., Chen, K.L., Sethi, R., Elimelech, M., 2008. Reduced Aggregation And Sedimentation Of Zero-Valent Iron Nanoparticles In The Presence Of Guar Gum. *J. Colloid Interface Sci.* 324, 71–79. <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2008.04.064>
- Treybal, R.E., 1980. *Mass-Transfer Operations*, 3rd Ed. McGraw-Hill, New York.
- Urbano, F.J., Marinas, J.M., 2001. Hydrogenolysis Of Organohalogen Compounds Over Palladium Supported Catalysts. *J. Mol. Catal. Chem.* 173, 329–345. [https://doi.org/10.1016/S1381-1169\(01\)00157-1](https://doi.org/10.1016/S1381-1169(01)00157-1)
- Üzüm, Ç., Shahwan, T., Eroğlu, A.E., Lieberwirth, I., Scott, T.B., Hallam, K.R., 2008. Application Of Zero-Valent Iron Nanoparticles For The Removal Of Aqueous Co^{2+} Ions Under Various Experimental Conditions. *Chem. Eng. J.* 144, 213–220. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2008.01.024>
- Vauthier, C., Cabane, B., Labarre, D., 2008. How To Concentrate Nanoparticles And Avoid Aggregation? *Eur. J. Pharm. Biopharm.* 69, 466–475. <https://doi.org/10.1016/j.ejpb.2008.01.025>
- Vergili, I., Soltobaeva, G., Kaya, Y., Gönder, Z.B., Çavuş, S., Gürdağ, G., 2013. Study Of The Removal Of Pb(II) Using A Weak Acidic Cation Resin: Kinetics, Thermodynamics, Equilibrium, And Breakthrough Curves. *Ind. Eng. Chem. Res.* 52, 9227–9238. <https://doi.org/10.1021/le400630d>
- Vithanage, M., Mayakaduwa, S.S., Herath, I., Ok, Y.S., Mohan, D., 2016. Kinetics, Thermodynamics And Mechanistic Studies Of Carbofuran Removal Using Biochars From Tea Waste And Rice Husks. *Chemosphere* 150, 781–789. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2015.11.002>
- Walsh, L.M., Keeney, D.R., 1975. Behavior And Phototoxicity Of Inorganic Arsenicals In Soils, In: *Arsenical Pesticides*, ACS Symposium Series. American Chemical Society. 35–52. <https://doi.org/10.1021/bk-1975-0007.ch003>

- Wang, C.-B., Zhang, W., 1997. Synthesizing Nanoscale Iron Particles For Rapid And Complete Dechlorination Of TCE And Pcb. *Environ. Sci. Technol.* 31, 2154–2156. <https://doi.org/10.1021/Es970039c>
- Wang, Q., Lee, S., Choi, H., 2010. Aging Study On The Structure Of Fe⁰-Nanoparticles: Stabilization, Characterization, And Reactivity. *J. Phys. Chem.* 114, 2027–2033. <https://doi.org/10.1021/Jp909137f>
- Wang, W., Jin, Z., Li, T., Zhang, H., Gao, S., 2006. Preparation Of Spherical Iron Nanoclusters In Ethanol–Water Solution For Nitrate Removal. *Chemosphere.* 65, 1396–1404. <https://doi.org/10.1016/J.Chemosphere.2006.03.075>
- Wang, Y., Jiao, J.J., 2014. Multivariate Statistical Analyses On The Enrichment Of Arsenic With Different Oxidation States In The Quaternary Sediments Of The Pearl River Delta, China. *J. Geochem. Explor.* 138, 72–80. <https://doi.org/10.1016/J.Gexplo.2013.12.012>
- Waseda, Y., Matsubara, E., Shinoda, K., 2011. X-Ray Diffraction Crystallography: Introduction, Examples And Solved Problems, 1st Ed. Springer-Verlag, Berlin.
- Weber, W.J., Morris, J.C., 1963. Kinetics Of Adsorption On Carbon From Solution. *J. Sanit. Eng. Div.* 89, 31–60.
- Wilcox, J.D., Gotkowitz, M.B., Bradbury, K.R., Bahr, J.M., 2010. Using Groundwater Models To Evaluate Strategies For Drinking-Water Protection In Rural Subdivisions. *J. Am. Plann. Assoc.* 76, 295–304. <https://doi.org/10.1080/01944361003742403>
- Williams, M., 2001. Arsenic In Mine Waters: An International Study. *Environ. Geol.* 40, 267–278. <https://doi.org/10.1007/S002540000162>
- Xiong, Z., Zhao, D., Pan, G., 2007. Rapid And Complete Destruction Of Perchlorate In Water And Ion-Exchange Brine Using Stabilized Zero-Valent Iron Nanoparticles. *Water Res.* 41, 3497–3505. <https://doi.org/10.1016/J.Watres.2007.05.049>
- Xu, Y., Zhao, D., 2007. Reductive Immobilization Of Chromate In Water And Soil Using Stabilized Iron Nanoparticles. *Water Res.* 41, 2101–2108. <https://doi.org/10.1016/J.Watres.2007.02.037>
- Yan, W., Herzing, A.A., Kiely, C.J., Zhang, W.-X., 2010a. Nanoscale Zero-Valent Iron (nZVI): Aspects Of The Core-Shell Structure And Reactions With Inorganic Species In Water. *J. Contam. Hydrol.* 118, 96–104. <https://doi.org/10.1016/J.Jconhyd.2010.09.003>
- Yan, W., Lien, H.-L., Koel, B.E., Zhang, W., 2013. Iron Nanoparticles For Environmental Clean-Up: Recent Developments And Future Outlook. *Env. Sci. Process. Impacts* 15, 63–77. <https://doi.org/10.1039/C2EM30691C>
- Yan, W., Ramos, M.A.V., Koel, B.E., Zhang, W., 2012. As(III) Sequestration By Iron Nanoparticles: Study Of Solid-Phase Redox Transformations With X-Ray Photoelectron Spectroscopy. *J. Phys. Chem.* 116, 5303–5311. <https://doi.org/10.1021/Jp208600n>
- Yan, W., Ramos, M.A.V., Koel, B.E., Zhang, W., 2010b. Multi-Tiered Distributions Of Arsenic In Iron Nanoparticles: Observation Of Dual Redox Functionality Enabled By A Core–Shell Structure. *Chem. Commun.* 46, 6995. <https://doi.org/10.1039/C0cc02311f>
- Yan, X.-P., Kerrich, R., Hendry, M.J., 2000. Distribution Of Arsenic(III), Arsenic(V) And Total Inorganic Arsenic In Porewaters From A Thick Till And Clay-Rich Aquitard Sequence, Saskatchewan, Canada. *Geochim. Cosmochim. Acta.* 64, 2637–2648. [https://doi.org/10.1016/S0016-7037\(00\)00380-X](https://doi.org/10.1016/S0016-7037(00)00380-X)

- Zaldívar, R., 1974. Arsenic Contamination Of Drinking Water And Foodstuffs Causing Endemic Chronic Poisoning. *Beitr. Zur Pathol.* 151, 384–400. [https://doi.org/10.1016/S0005-8165\(74\)80047-8](https://doi.org/10.1016/S0005-8165(74)80047-8)
- Zamani, N., Noshadi, M., Amin, S., Niazi, A., Ghasemi, Y., 2012. Effect Of Alginate Structure And Microalgae Immobilization Method On Orthophosphate Removal From Wastewater. *J. Appl. Phycol.* 24, 649–656. <https://doi.org/10.1007/S10811-011-9682-3>
- Zhang, W., 2003. Nanoscale Iron Particles For Environmental Remediation: An Overview. *J. Nanoparticle Res.* 5, 323–332. <https://doi.org/10.1023/A:1025520116015>
- Zhang, X., Lin, S., Chen, Z., Megharaj, M., Naidu, R., 2011. Kaolinite-Supported Nanoscale Zero-Valent Iron For Removal Of Pb^{2+} From Aqueous Solution: Reactivity, Characterization And Mechanism. *Water Res.* 45, 3481–3488. <https://doi.org/10.1016/J.Watres.2011.04.010>
- Zhang, Y., Yang, M., Dou, X.-M., He, H., Wang, D.-S., 2005. Arsenate Adsorption On An Fe–Ce Bimetal Oxide Adsorbent: Role Of Surface Properties. *Environ. Sci. Technol.* 39, 7246–7253. <https://doi.org/10.1021/Es050775d>
- Zhou, L., Pan, S., Chen, X., Zhao, Y., Zou, B., Jin, M., 2014. Kinetics And Thermodynamics Studies Of Pentachlorophenol Adsorption On Covalently Functionalized $Fe_3O_4@SiO_2$ -MWCNTs Core–Shell Magnetic Microspheres. *Chem. Eng. J.* 257, 10–19. <https://doi.org/10.1016/J.Cej.2014.07.060>
- Zhuang, Y., Yu, F., Chen, J., Ma, J., 2016. Batch And Column Adsorption Of Methylene Blue By Graphene/Alginate Nanocomposite: Comparison Of Single-Network And Double-Network Hydrogels. *J. Environ. Chem. Eng.* 4, 147–156. <https://doi.org/10.1016/J.Jece.2015.11.014>

ANEXOS

Anexo A - Cinética para Ca-Alginato

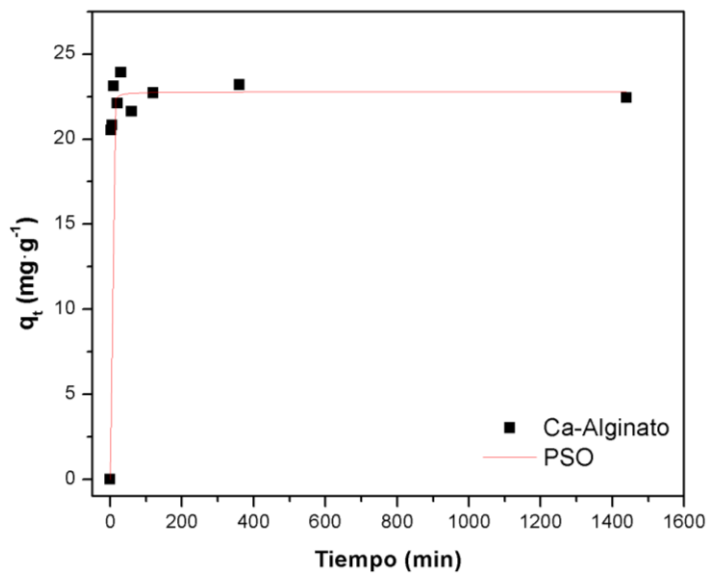


Fig. A. Modelo cinético de PSO aplicado a muestra de Ca-Alginato.

Tabla A. *Parámetros cinéticos predichos por los modelos de pseudo primero orden y segundo orden, para muestra de Ca-Alginato. El error estándar para cada parámetro está incluido entre paréntesis.*

Modelo	As
	Ca-Alginato
q_{exp} (mg·g ⁻¹)	22,43
q_{exp} %	28,04
PFO	
q_e (mg·g ⁻¹)	22,51 (0,32)
k_1 (min ⁻¹)	1,18 (0,23)
r^2	0,98
PSO	
q_e (mg·g ⁻¹)	22,79 (0,32)
k_2 (g·mg ⁻¹ ·min ⁻¹)	0,18 (0,07)
r^2	0,99