

UCH-FC  
Q. Ambiental  
M 971  
C.1



FACULTAD DE CIENCIAS

UNIVERSIDAD DE CHILE

**“Aplicación de Zeolitas Naturales modificadas en la remoción de  
Arsénico en agua. Efecto del tiempo de molienda y del recubrimiento  
con Óxido de Hierro”**

Seminario de Título entregado a la Facultad de Ciencias de la Universidad de Chile en  
cumplimiento parcial de los requisitos para optar al Título de

**QUÍMICO AMBIENTAL**

**DANIELA ERCILIA MUÑOZ LIRA**

Director de Seminario de Título: Dra. Carmen Pizarro Arriagada

Profesor Patrocinante: Dr. Antonio Galdámez Silva

Enero de 2013

Santiago – Chile



## INFORME DE APROBACIÓN SEMINARIO DE TÍTULO

Se informa a la Escuela de Pregrado de la Facultad de Ciencias de la Universidad de Chile que el Seminario de Título presentado por el o (la) candidato (a):

***DANIELA ERCILIA MUÑOZ LIRA***

**“Aplicación de Zeolitas Naturales modificadas en la remoción de Arsénico en agua. Efecto del tiempo de molienda y del recubrimiento con Óxido de Hierro”**

Ha sido aprobado por la Comisión de Evaluación, en cumplimiento parcial de los requisitos para optar al Título de Químico Ambiental

### ***COMISIÓN DE EVALUACIÓN***

*Dra. Carmen Pizarro Arriagada*  
**Director Seminario de Título**

*Dr. Antonio Galdámez Silva*  
**Profesor Patrocinante**

*Dra. Marcia Cazanga Solar*  
**Corrector**

*Dra. Marcela Urzúa Acevedo*  
**Corrector**

FACULTAD DE CIENCIAS  
BIBLIOTECA  
CENTRAL  
U. DE CHILE

Santiago de Chile, Enero de 2013

## DANIELA ERCILIA MUÑOZ LIRA



Oriunda de Santiago, nace un 23 de enero de 1989. La familia Muñoz Lira se conforma por sus amados padres Jorge y María, su hermano mayor Jorge, su inseparable hermana gemela Celeste y su pequeña Belencita. Sus estudios de enseñanza básica fueron realizados en el Colegio Miguel de Cervantes, de la comuna de El Bosque, donde adquiere valores y aprendizajes importantes que forman su carácter y personalidad como lo son el esfuerzo, la constancia y la convicción, métodos fundamentales para lograr los objetivos anhelados. Posteriormente, la enseñanza media la realizó en el Liceo Teresa Prats de Sarratea, de la comuna de Santiago, donde descubre su interés por la química y su preocupación por el medio ambiente, inquietudes que la llevan a ingresar el año 2007 a la carrera de Química Ambiental, en la Universidad de Chile. Es en la Facultad de Ciencias donde se desarrollan sus estudios por cinco años, hasta egresar en el 2011. Durante ese mismo año, comienza a desarrollar su trabajo de titulación en el Laboratorio de Físicoquímica de Suelos, de la Facultad de Química y Biología de la Universidad de Santiago de Chile, lugar donde sigue trabajando hasta el día de hoy.

## DEDICATORIA

Dedicado a mis amados padres y hermanos, por ser mi refugio y fortaleza. A Cristo, por su compañía en mi andar y a mis amigos, por alentarme y quererme incondicionalmente.





## AGRADECIMIENTOS

Agradezco a Dios por permitir llevar a cabo este Seminario de Título sin grandes inconvenientes. Extiendo mi gratitud a la Doctora Carmen Pizarro, en primer lugar por brindarme la oportunidad de ejercer esta investigación en el Laboratorio de Suelos y Medio Ambiente de la Universidad de Santiago de Chile, por el apoyo y la confianza depositada en mi trabajo al hacerme participe del Proyecto BASAL CEDENNA FB-0807, pero por sobre todo agradezco sus palabras y consejos, los cuales siempre fueron dirigidos no tan solo a formar buenos profesionales sino grandes personas.

Este trabajo no podría haberse llevado a cabo sin la ayuda y colaboración otorgada por los profesores de la Universidad de Chile, Dra. Sylvia Copaja, por su gran labor como directora de Carrera y al Dr. Antonio Galdámez por todas las mañanas dedicadas a sus correcciones y enseñanzas como profesor patrocinante de esta investigación y a los profesores de la USACH que de manera directa o indirecta influyeron en mi trabajo, de los cuales destaco al Dr, Mauricio Escudey, al Dr. Juan Enrique Förster, a la Dra. Marcia Cazanga, a la Dra. María Angélica Rubio y a Marcela Vines.

En el laboratorio encontré a muchas personas que hicieron que la rutina del trabajo fuera más llevadera, Eli, Fernanda, Geraldine y Andreita, gracias por todas las risas y situaciones compartidas. Pero quisiera destacar a una persona que sin duda se transformó en un pilar fundamental y a la cual le debo gran parte del desarrollo de esta investigación Dr. y amigo Nicolas Aráncibia, te agradezco de corazón todo lo que me enseñaste, partiendo por tu guía constante en el desarrollo de este Seminario, por involucrarte en el de manera desinteresada y por la confianza depositada en mí forma de trabajar. Pero te agradezco aun más todas las conversaciones y experiencias de vida compartidas, por tu

contención en momentos donde la carga se hacía más pesada y por sacarme una sonrisa cuando estaba enojada. Mi cariño y respeto para ti y Karen, espero poder seguir contando con su presencia en este camino que recién comienza.

Además de los conocimientos y de un título, de la Chile me llevo a un grupo de personas muy queridas: Dalaxia, mi incondicional compañera del estadio, gracias bullanguera por cada jornada compartida alentando a nuestro amado Romántico Viajero, Cami (Peli), gracias por brindarme tu amistad sincera y por esas conversaciones interminables, Vale, por tu apoyo y buenos deseos durante todo este proceso, a ti Roro, porque a pesar de todo, me acompañaste hasta el término de esta etapa, alentándome y brindándome tu cariño, Te quiero mucho. Y sin duda, a ustedes tres, les debo el poder confiar nuevamente en la amistad, gracias por ser mi fuerza constante: Víctor, agradezco tus palabras, consejos y retos, Nicole (Tapita) gracias por ser simplemente mi mejor amiga, estoy a tu lado siempre y a ti mi Sergio, agradezco por invitarme a ese lugar donde encuentro calma, paz y amor, nuestro camino. Los quiero entrañablemente.

Finalmente expreso mi gratitud, amor, respeto y admiración a las personas más importantes de mi vida, mi familia: Koke, Belencita, Cele (mi media naranja) y especialmente a ustedes Papas, les dedico todo el esfuerzo que significo sacar esta carrera universitaria, gracias infinitas por creer en mí incondicionalmente, por transmitirme todos sus valores de vida, que sin duda llevo como un baluarte a donde quiera que voy. A ustedes les debo la persona que soy y siento un orgullo genuino de ser su hija. Espero que sigamos siendo la hermosa familia unida que es capaz de superar todas las dificultades. Los amo con toda mi alma.

## ÍNDICE DE CONTENIDOS

<b>RESUMEN</b> .....	xvi
<b>ABSTRACT</b> .....	xviii
<b>I. INTRODUCCIÓN</b> .....	1
<b>1.1 Antecedentes Generales</b> .....	1
<b>1.2 Marco Teórico</b> .....	2
1.2.1 El Arsénico .....	2
1.2.1.1 Comportamiento Químico .....	3
1.2.1.2 Salud y Normativa .....	6
1.2.1.3 Minería como Fuente de Liberación de Arsénico y Su Impacto Ambiental .....	7
1.2.1.4 Técnicas de Remoción.....	9
1.2.2 Zeolitas .....	10
1.2.2.1 Mordenita .....	13
1.2.2.2 Aplicaciones .....	15
1.2.3 Modificación de Zeolitas con Magnetita.....	17
1.2.3.1 Magnetita.....	17
1.2.3.2 Proceso de Formación .....	18
1.2.3.3 Estructura Cristalina .....	18
1.2.3.4 Magnetismo .....	20
1.2.3.5 Aplicaciones .....	21
1.2.4 Adsorción .....	22
1.2.4.1 Equilibrio en el Proceso de Adsorción .....	23
1.2.4.2 Modelos de Adsorción.....	25
1.2.4.2.1 Modelo de Langmuir .....	25
1.2.4.2.2 Modelo de Freundlich.....	27

1.2.4.3 Modelos Cinéticos de Adsorción.....	28
1.2.4.3.1 Teoría de los Modelos Cinéticos .....	29
1.2.4.3.2 Modelo de Pseudo Primer Orden.....	29
1.2.4.3.3 Modelo de Pseudo Segundo Orden.....	30
<b>1.3 Hipótesis .....</b>	<b>31</b>
<b>1.4 Objetivos .....</b>	<b>32</b>
1.4.1 Objetivo General .....	32
1.4.2 Objetivos Específicos .....	32
<b>II. MATERIALES Y MÉTODOS .....</b>	<b>33</b>
2.1 Plan Experimental .....	33
2.2 Material de Análisis .....	34
2.2.1 Origen de la Muestra de Zeolita Natural .....	34
2.2.2 Cuarteo de la Muestra de Zeolita Natural .....	34
2.2.3 Lavado de la Muestra de Zeolita Natural .....	35
2.3 Obtención de Tamaño de Partícula de Zeolita Natural .....	35
2.3.1 Molienda.....	35
2.4 Preparación de Compósitos.....	36
2.5 Caracterización del Material de Análisis .....	37
2.5.1 Distribución de Tamaño de Partícula por Tamices .....	37
2.5.2 Análisis Granulométrico Estandarizado (Método de la Pipeta).....	38
2.5.3 Área Superficial (Método EGME) .....	40
2.5.4 Difracción Rayos X.....	40
2.5.5 Microscopía Electrónica de Barrido (SEM).....	41
2.6 Ensayos de Adsorción.....	42
2.6.1 Cinética de Adsorción de As .....	42
2.6.1.1 Muestras sin Molienda .....	42



2.6.1.2 Muestras con Molienda .....	43
2.6.2 Isotermas de Adsorción de As.....	44
2.6.3 Análisis de Datos.....	45
<b>III. RESULTADOS Y DISCUSIÓN.....</b>	<b>46</b>
3.1 Obtención de Tamaño de Partícula de Zeolita Natural .....	46
3.1.1 Molienda.....	46
3.2 Preparación de Compósitos.....	46
3.3 Caracterización del Material de Análisis .....	47
3.3.1 Distribución de Tamaño de Partícula por Tamices .....	47
3.3.2 Análisis Granulométrico Estandarizado (Método de la Pipeta) .....	50
3.3.3 Área Superficial (Método EGME) .....	52
3.3.4 Difracción Rayos X.....	53
3.3.5 Microscopía Electrónica de Barrido (SEM).....	57
3.4 Cinética de Adsorción de As.....	59
3.4.1 Modelo Cinético (Pseudo primer orden).....	62
3.4.1.1 Análisis por Dosis de Material Adsorbente.....	65
3.4.1.2 Análisis por Tratamiento del Material .....	67
3.5 Isotermas de Adsorción de As .....	68
3.5.1 Modelo de Isotherma (Langmuir) .....	73
<b>IV. DISCUSIÓN GENERAL .....</b>	<b>77</b>
<b>V. CONCLUSIONES.....</b>	<b>81</b>
<b>VI. REFERENCIAS.....</b>	<b>83</b>
<b>VII. ANEXOS .....</b>	<b>96</b>

## ÍNDICE DE TABLAS

<b>Tabla 1.</b> Normativa chilena referida al As como contaminante del agua .....	7
<b>Tabla 2.</b> Técnicas de remoción de As presente en el agua .....	9
<b>Tabla 3.</b> Características generales de las zeolitas naturales .....	12
<b>Tabla 4.</b> Aplicaciones y usos de las zeolitas naturales .....	15
<b>Tabla 5.</b> Características generales de la magnetita.....	17
<b>Tabla 6.</b> Diámetros de apertura de malla de los tamices utilizados en el proceso de distribución de tamaño de partícula de zeolita natural con diferentes tiempos de molienda.....	38
<b>Tabla 7.</b> Profundidad (cm) a la cual se obtienen las alícuotas correspondiente a las fracciones $< 20 \mu\text{m}$ y $< 2 \mu\text{m}$ en función de la temperatura y del tiempo de sedimentación para muestras de zeolita natural (Z-SM, Z-20 y Z-120) y compósitos (CP-SM, CP-20 y CP-120)...	39
<b>Tabla 8.</b> Concentración ( $\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ ) de material adsorbente y su equivalencia en gramos (g) presente en cada tubo de centrífuga utilizado en el estudio cinético .....	44
<b>Tabla 9.</b> Análisis granulométrico estandarizado realizado en muestras de zeolita natural y compósitos .....	51
<b>Tabla 10.</b> Área superficial por método EGME determinadas en muestras de zeolita y compósitos sin molienda y con molienda de 20 y 120 min. ....	52
<b>Tabla 11.</b> Valores de parámetros cinéticos obtenidos a partir del modelo de Pseudo primer orden para la adsorción de As(V) en $0,5 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ de material adsorbente.....	63
<b>Tabla 12.</b> Valores de parámetros cinéticos obtenidos a partir del modelo de Pseudo primer orden para la adsorción de As(V) en $5 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ de material adsorbente .....	63
<b>Tabla 13.</b> Valores de parámetros cinéticos obtenidos a partir del modelo de Pseudo primer orden para la adsorción de As(V) en $16 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ de material adsorbente .....	64
<b>Tabla 14.</b> Valores de parámetros de isothermas obtenidos a partir del modelo de Langmuir para la adsorción de As(V) en $16 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ de material adsorbente .....	74

<b>Tabla 15.</b> Distribución de tamaño de partícula por tamices utilizando 25 g de muestra de zeolita Z-SM, Z-20 y Z-120 .....	97
<b>Tabla 16.</b> Distribución de tamaño de partícula por tamices utilizando 50 g de muestra de zeolita Z-SM, Z-20 y Z-120 .....	97
<b>Tabla 17.</b> Distribución de tamaño de partícula por tamices utilizando 100 g de muestra de zeolita Z-SM, Z-20 y Z-120 .....	98
<b>Tabla 18.</b> Distribución de tamaño de partícula por tamices utilizando 200 g de muestra de zeolita Z-SM, Z-20 y Z-120 .....	98
<b>Tabla 19.</b> Datos análisis granulométrico estandarizado para muestra Z-SM.....	100
<b>Tabla 20.</b> Datos análisis granulométrico estandarizado para muestra Z-20.....	100
<b>Tabla 21.</b> Datos análisis granulométrico estandarizado para muestra Z-120.....	101
<b>Tabla 22.</b> Datos análisis granulométrico estandarizado para muestra CP-SM .....	101
<b>Tabla 23.</b> Datos análisis granulométrico estandarizado para muestra CP-20 .....	101
<b>Tabla 24.</b> Datos análisis granulométrico estandarizado para muestra CP-120 .....	102
<b>Tabla 25.</b> Datos cinética de adsorción de As(V) en 16 g·L <sup>-1</sup> de material Z-SM.....	102
<b>Tabla 26.</b> Datos cinética de adsorción de As(V) en 0,5 g·L <sup>-1</sup> de material Z-20.....	103
<b>Tabla 27.</b> Datos cinética de adsorción de As(V) en 5 g·L <sup>-1</sup> de material Z-20.....	103
<b>Tabla 28.</b> Datos cinética de adsorción de As(V) en 16 g·L <sup>-1</sup> de material Z-20.....	104
<b>Tabla 29.</b> Datos cinética de adsorción de As(V) en 0,5 g·L <sup>-1</sup> de material Z-120.....	104
<b>Tabla 30.</b> Datos cinética de adsorción de As(V) en 5 g·L <sup>-1</sup> de material Z-120.....	105
<b>Tabla 31.</b> Datos cinética de adsorción de As(V) en 16 g·L <sup>-1</sup> de material Z-120.....	105
<b>Tabla 32.</b> Datos cinética de adsorción de As(V) en 16 g·L <sup>-1</sup> de material CP-SM .....	106
<b>Tabla 33.</b> Datos cinética de adsorción de As(V) en 0,5 g·L <sup>-1</sup> de material CP-20 .....	106
<b>Tabla 34.</b> Datos cinética de adsorción de As(V) en 5 g·L <sup>-1</sup> de material CP-20 .....	107

<b>Tabla 35.</b> Datos cinética de adsorción de As(V) en 5 g·L <sup>-1</sup> de material CP-20. ....	107
<b>Tabla 36.</b> Datos cinética de adsorción de As(V) en 16 g·L <sup>-1</sup> de material CP-20 .....	108
<b>Tabla 37.</b> Datos cinética de adsorción de As(V) en 0,5 g·L <sup>-1</sup> de material CP-120.....	108
<b>Tabla 38.</b> Datos cinética de adsorción de As(V) en 5 g·L <sup>-1</sup> de material CP-120 .....	109
<b>Tabla 39.</b> Datos cinética de adsorción de As(V) en 16 g·L <sup>-1</sup> de material CP-12 .....	109
<b>Tabla 40.</b> Datos cinética de adsorción de As(V) en 0,5 g·L <sup>-1</sup> de material Mt.....	110
<b>Tabla 41.</b> Datos cinética de adsorción de As(V) en 5 g·L <sup>-1</sup> de material Mt .....	110
<b>Tabla 42.</b> Datos cinética de adsorción de As(V) en 16 g·L <sup>-1</sup> de material Mt.....	111
<b>Tabla 43.</b> Valores de parámetros cinéticos obtenidos a partir del modelo de Pseudo segundo orden para la adsorción de As(V) en 0,5 g·L <sup>-1</sup> de material adsorbente .....	111
<b>Tabla 44.</b> Valores de parámetros cinéticos obtenidos a partir del modelo de Pseudo segundo orden para la adsorción de As(V) en 5 g·L <sup>-1</sup> de material adsorbente .....	112
<b>Tabla 45.</b> Valores de parámetros cinéticos obtenidos a partir del modelo de Pseudo segundo orden para la adsorción de As(V) en 16 g·L <sup>-1</sup> de material adsorbente.....	112
<b>Tabla 46.</b> Datos isoterma de adsorción de As(V) en 16 g·L <sup>-1</sup> de material Z-SM.....	113
<b>Tabla 47.</b> Datos isoterma de adsorción de As(V) en 16 g·L <sup>-1</sup> de material Z-20 .....	113
<b>Tabla 48.</b> Datos isoterma de adsorción de As(V) en 16 g·L <sup>-1</sup> de material Z-120 .....	114
<b>Tabla 49.</b> Datos isoterma de adsorción de As(V) en 16 g·L <sup>-1</sup> de material CP-SM .....	114
<b>Tabla 50.</b> Datos isoterma de adsorción de As(V) en 16 g·L <sup>-1</sup> de material CP-20.....	115
<b>Tabla 51.</b> Datos isoterma de adsorción de As(V) en 16 g·L <sup>-1</sup> de material CP-120.....	115
<b>Tabla 52.</b> Datos isoterma de adsorción de As(V) en 16 g·L <sup>-1</sup> de material Mt .....	116
<b>Tabla 53.</b> Valores de parámetros de isotermas obtenidos a partir del modelo de Freundlich para la adsorción de As(V) en 16 g·L <sup>-1</sup> de material adsorbente. ....	117

## ÍNDICE DE FIGURAS

<b>Figura 1.</b> Concentración de arsénico y su presencia a nivel mundial .....	3
<b>Figura 2.</b> Estructuras químicas de especies oxianiones de arsénico presentes en matriz agua .....	4
<b>Figura 3.</b> Diagrama Eh-pH de especies acuosas de arsénico en el sistema As-O <sub>2</sub> -H <sub>2</sub> O a 25°C y 1 bar de presión total.....	5
<b>Figura 4.</b> Estructura general de una zeolita natural.....	11
<b>Figura 5.</b> Estructura de la Mordenita .....	14
<b>Figura 6.</b> Estructura de la magnetita. (a) Modelo poliédrico con capas alternadas de octaedros y tetraedros. (b) Modelo en celda unitaria y (c) Arreglo octaédrico y tetraédrico.....	19
<b>Figura 7.</b> Efecto ferrimagnético en cuatro celdas unitarias de la magnetita .....	21
<b>Figura 8.</b> Clasificación de las isotermas de adsorción .....	24
<b>Figura 9.</b> Tipos de isotermas de adsorción .....	25
<b>Figura 10.</b> Diagrama de bloques del trabajo experimental .....	33
<b>Figura 11.</b> Ubicación geográfica de la zona donde se obtuvo el mineral zeolita natural .....	34
<b>Figura 12.</b> Zeolita natural obtenida después de aplicar diferentes tiempos de molienda (min): (a) Z-SM, (b) Z-20 y (c) Z-120.....	46
<b>Figura 13.</b> Compósitos obtenidos después del recubrimiento de zeolitas naturales con magnetita: (a) CP-SM, (b) CP-20 y (c) CP-120.....	47
<b>Figura 14.</b> Distribución de tamaño por tamices de zeolita natural expresado como porcentajes de masa retenida aplicando distintas masas iniciales de tamizado: (a) Z-SM, (b) Z-20 y (c) Z-120. Todos los gráficos presentan la misma escala en el eje de las abscisas y ordenadas .....	48

- Figura 15.** Análisis Difracción Rayos X: (a) Difractograma muestra experimental zeolita natural, (b) Difractograma patrón de base de datos mordenita. En la parte superior derecha de la gráfica se muestra un acercamiento de las señales  $2\Theta$  ( $18^\circ$ - $27^\circ$ ) .....55
- Figura 16.** Análisis Difracción Rayos X compuesto: (a) Difractograma muestra experimental compuesto, (b) Difractograma patrón de base de datos mordenita, (c) difractograma patrón de base de datos magnetita. En ambos casos los números representan: (1) Señales de mordenita y (2) Señales de magnetita. ....56
- Figura 17.** Imágenes SEM realizadas a escala de  $1\ \mu\text{m}$ : (a) Z-SM, (b) CP-SM, (c) Z-20, (d) CP-20, (e) Z-120 y (f) CP-120. ....57
- Figura 18.** Cinéticas de adsorción ajustadas al modelo de Pseudo primer orden utilizando diferentes concentraciones de material adsorbente: (a)  $0,5\ \text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ ; (b)  $5\ \text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ ; (c)  $16\ \text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ . La simbología utilizada en todos los casos es:  $\triangle$  (Z-SM);  $\blacktriangle$  (CP-SM);  $\square$  (Z-20);  $\blacksquare$  (CP-20);  $\circ$  (Z-120);  $\bullet$  (CP-120) y  $\blacklozenge$  (Mt). El eje del gráfico (a) se encuentra a diferente escala respecto a los otros gráficos. .... 60
- Figura 19.** Tendencia de adsorción de As(V) utilizando diferentes concentraciones de material adsorbente: (1)  $0,5\ \text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ ; (2)  $5\ \text{g}\cdot\text{L}^{-1}$  y (3)  $16\ \text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ . La simbología utilizada es:  $\square$  (Z-20);  $\blacksquare$  (CP-20); y  $\blacklozenge$  (Mt). ....66
- Figura 20.** (a) Isotermas de adsorción ajustadas a modelo de Langmuir utilizando  $16\ \text{g}\cdot\text{L}^{-1}$  de material adsorbente y (b) Acercamiento de las pendientes para observar la adsorción en zonas bajas de concentración de As(V). La simbología utilizada en todos los casos es:  $\triangle$  (Z-SM);  $\blacktriangle$  (CP-SM);  $\square$  (Z-20);  $\blacksquare$  (CP-20);  $\circ$  (Z-120);  $\bullet$  (CP-120) y  $\blacklozenge$  (Mt)..... 69
- Figura 21.** Esquema de reacción para el arsenato ( $\text{AsO}_4^{3-}$ ), con los ligandos  $\text{M-OH}_2^+$  (a) y  $\text{M-OH}$  (b) de la superficie de un óxido metálico ..... 73

## ÍNDICE DE ANEXOS

<b>ANEXO 1.</b> Distribución de Tamaño de Partícula por Tamices.....	97
<b>ANEXO 2.</b> Análisis Granulométrico Estandarizado (Método de la Pipeta) .....	99
A. Determinación Fracciones Tamaño de Partícula.....	99
B. Datos Análisis Granulométrico Estandarizado .....	100
<b>ANEXO 3.</b> Cinéticas de Adsorción de As.....	102
A. Zeolita Natural.....	102
B. Compósitos .....	106
C. Magnetita .....	110
D. Ajuste Modelo Cinético de Pseudo Segundo Orden .....	111
<b>ANEXO 4.</b> Isotermas de Adsorción de As .....	113
A. Zeolita Natural.....	113
B. Compósitos .....	114
C. Magnetita .....	116
D. Ajuste Modelo de Isotherma de Freundlich .....	117
<b>ANEXO 5.</b> Trabajos exhibidos en congresos derivados del presente Seminario de Título .....	118

## RESUMEN

La contaminación por arsénico (As) en el mundo ha provocado serios problemas ambientales que afectan la salud de la población. En el norte de Chile, principalmente en la II Región de Antofagasta, la presencia natural de este metaloide, en cursos y cuerpos de agua, se ha acrecentado debido a la intensa actividad minera que se desarrolla en la zona.

En el presente Seminario de Título se realizó el estudio de la eficiencia de adsorción de arseniato (As(V)) en zeolitas modificadas, evaluando el efecto del tamaño de partícula y el recubrimiento con óxido de hierro magnético (magnetita, Mt). Los compósitos fueron preparados a partir de una zeolita natural (Z-SM), sometida a molienda por 20 (Z-20) y 120 (Z-120) minutos. Los tres sustratos se recubrieron con magnetita sintetizada *in situ* en una proporción 1:0,23 zeolita:magnetita (muestras denominadas CP-SM, CP-20 y CP-120). Tanto las muestras de zeolita natural como los compósitos, fueron caracterizadas mediante Análisis Granulométrico Estandarizado (Método de la pipeta), Área Superficial (Método EGME), Difracción de Rayos X y Microscopía Electrónica de Barrido (SEM, según sus siglas en inglés).

La capacidad de adsorción de los materiales fue monitoreada por medio de ensayos cinéticos e isotermas de adsorción tipo batch. Para los ensayos cinéticos se utilizó 0,5, 5 y 16, 0 mg de adsorbente por litro de solución de  $100 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$  de arseniato. Para las isotermas se empleó 16,0 mg de adsorbente por litro de solución conteniendo de 1 a  $300 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$  de arseniato. A partir del ajuste cinético de pseudo primer orden, se estableció que la máxima adsorción de arsénico se obtiene a partir de 1 h de equilibrio. La



adsorción en términos porcentuales fue: Z-SM (4,2%), CP-SM (9,1%), Z-20 (21,6%), Z-120(35,2%), CP-20 (60,0%), CP-120 y (82,7%). La misma secuencia se observó en los estudios de isotermas de adsorción considerando la adsorción máxima determinada a través de la aplicación del modelo de Langmuir.

La muestra CP-120 posee la mayor capacidad de adsorción de arsénico con 5,1 mg As·g<sup>-1</sup>, valor comparable a la adsorción de la magnetita pura (5,2 mg As·g<sup>-1</sup>). Estos resultados permiten establecer que la capacidad de adsorción de la zeolita natural fue favorecida con la molienda, dado que la reducción del tamaño de partícula provoca un aumento del área superficial (59,6, 108,8 y 121,3 m<sup>2</sup>·g<sup>-1</sup> para Z-SM, Z-20 y Z-120 respectivamente y una capacidad de retención de As(V) de 0,82, 1,40 y 2,25 mg As·g<sup>-1</sup>). Los compósitos presentan un área superficial algo menor que las respectivas zeolitas sin recubrir, (32,6, 39,6 y 46,7 m<sup>2</sup>·g<sup>-1</sup> para CP-SM, CP-20 y CP-120 respectivamente); sin embargo, presentan entre 47% y 126% mayor capacidad de retención de As dado que los grupos Ferrol ( $\equiv\text{Fe-OH}$  y  $\equiv\text{Fe-OH}_2^+$ ) del óxido de hierro, poseen una alta afinidad por el As(V).

Estos resultados permiten dirigir el presente estudio hacia la perspectiva de una potencial aplicación tecnológica de estos materiales, enfocada en la remediación ambiental de cuerpos y cursos de agua contaminados con especies aniónicas, como el As.

## ABSTRACT

The increasing world level As pollution results not only in environmental problems but also in a sanitary concern. In northern Chile, especially in the Antofagasta region, the natural occurrence of this metalloid in running and underground water bodies increases, because of the intensive mining activities in that geographical zone.

In the present work, the arseniate (As V) adsorption efficiency by modified zeolites was studied, considering the particle size and the magnetic iron oxides coating (magnetite, Mt). A natural zeolite (Z-SM) without any treatment and after 20 (Z-20) and 120 (Z-120) minutes of grinding were considered to prepare composites. All the starting products were coated with a synthetic magnetite prepared in situ in a 1:0,23 zeolite:magnetite ratio (samples were named CP-SM, CP-20 and CP-120). Zeolite samples and composites were characterized by standard granulometric analysis (pipet method), specific surface area (EGME method), X-ray diffraction (XRD), and scanning electron microscopy (SEM).

The adsorption capacity of all samples was followed by batch kinetics and adsorption isotherms. In kinetic studies 0.5, 5.0, and 16.0 mg of adsorber/one liter of 100 mg·L<sup>-1</sup> of arseniate were used. In the isotherms studies 16.0 mg of solid/ liter of solutions ranging from 1 to 300 mg·L<sup>-1</sup> of arseniate were mixed. From the application of the Pseudo first order kinetic model, was established that the maximum adsorption is reached after one hour. The adsorption, expressed as percentage of the original content, was Z-SM (4.2%), CP-SM (9.1%), Z-20 (21.6%), Z-120(35.2%), CP-20 (60.0%) y CP-

120 (82.7%). The same sequence was observed from the adsorption isotherms studies, considering the maximum adsorption determined by the Langmuir model.

The CP-120 sample exhibit the greater adsorption capacity ( $5.1 \text{ mg As}\cdot\text{g}^{-1}$ ), perfectly comparable with the pure magnetite adsorption ( $5.2 \text{ mg As}\cdot\text{g}^{-1}$ ). With these results, it is possible to establish that particle size reduction increases the adsorption capacity of natural zeolite, as result of the increasing of specific surface area of samples with grinding. ( $59.6, 108.8$  y  $121.3 \text{ m}^2\cdot\text{g}^{-1}$  for Z-SM, Z-20 and Z-120 respectively, and an As adsorption capacity of  $0.82, 1.40$  y  $2.25 \text{ mg As}\cdot\text{g}^{-1}$ ) Composites present a lower specific surface area compared to natural zeolites ( $32.6, 39.6$  y  $46.7 \text{ m}^2\cdot\text{g}^{-1}$  for CP-SM, CP-20 and CP-120 samples); however, composites present between 47% to 126% of a greater As adsorption capacity, due to  $\equiv\text{Fe-OH}$  and  $\equiv\text{Fe-OH}_2^+$  superficial active groups, which present a very high As(V) affinity.

Considering the results obtained, the potential technological application of these materials, focused in remediation of running and underground water bodies contaminated with As(V) can be considered.

# I. INTRODUCCIÓN

## 1.1 Antecedentes Generales

La Organización Mundial de la Salud (OMS) ha publicado recientemente que estudios epidemiológicos han detectado graves riesgos potenciales a la salud de la población y al medio ambiente por exposición a metales pesados tóxicos y metaloides (Arsénico (As), Cobre (Cu), Plomo (Pb), Zinc (Zn), entre otros) (WHO, 2004). Estos elementos químicos causan graves perjuicios a la salud al incorporarse al organismo humano principalmente a través del consumo de agua no potable, en zonas con escaso desarrollo urbano. Sumado a esto se han detectado altas concentraciones de estos contaminantes en cursos de agua tanto superficiales como subterráneos (Wang, 2005).

En el Norte de Chile la contaminación por metales pesados y metaloides alcanza valores que supera normas tanto nacionales como internacionales, un ejemplo de este problema ambiental se refleja en mediciones realizadas por la Dirección General de Aguas (DGA) durante el año 2004 donde se encontró una concentración de  $4,41 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$  de As en el sector alto del río Loa (Norte de Chile), valor que supera el orden de las 9 veces lo establecido por el Decreto Supremo N° 90/00, el cual indica que el límite máximo permitido de As descargado hacia aguas superficiales, no debe superar los  $0,5 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$  (DGA, 2004).

Bajo este escenario, el interés por el estudio de los metales pesados tóxicos ha incrementado progresivamente durante el último tiempo, centrado principalmente en la búsqueda de nuevos materiales que sean eficientes, económicos y tecnológicamente viables en la remoción de estos contaminantes presentes en la matriz agua, como el As.

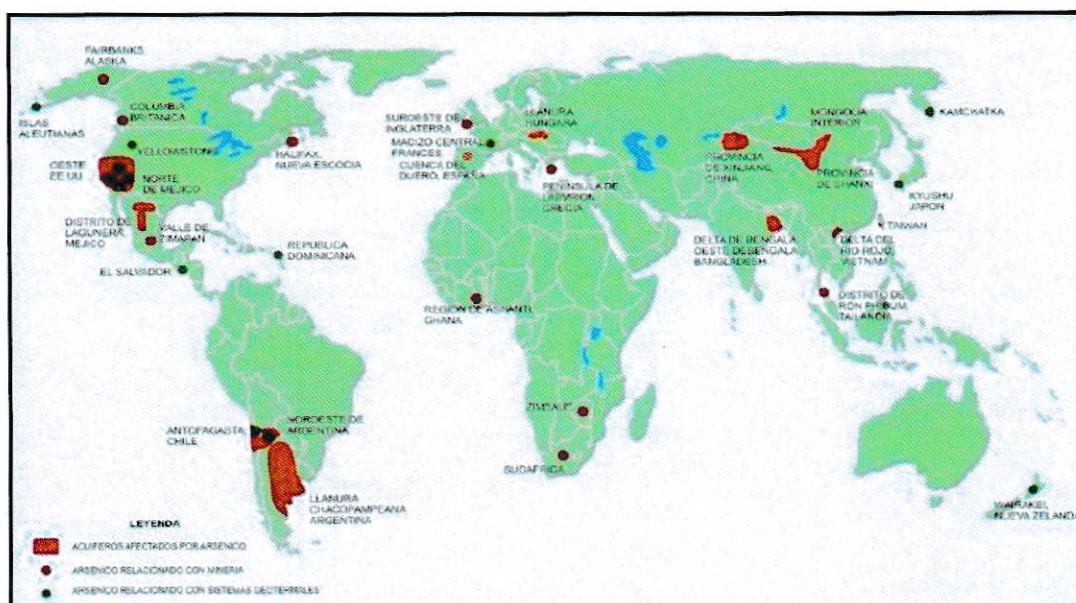
## 1.2 Marco Teórico

### 1.2.1 El Arsénico

El arsénico (del latín *arsenicum*) es un elemento natural que forma parte en un 0,00005% de la corteza terrestre. Se encuentra ampliamente distribuido en ella con una concentración media de 1,5-3,0 mg·kg<sup>-1</sup> y a pesar de ubicarse en el lugar 20° de abundancia de elementos que conforman la corteza, a nivel de toxicidad esta tercero, solo superado por el Uranio (1°) y Plutonio (2°) (Krysiak & Karczewska, 2007).

El arsénico es movilizado a las diversas matrices ambientales a través de una combinación de procesos, que incluyen tanto procesos naturales (meteorización química y física, actividad biológica, emisiones volcánicas), así como procesos antropogénicos (actividad minera, uso de combustibles fósiles, pesticidas, herbicidas, etc.) (Cáceres y col, 2005 y Ferreccio y col, 2000). Su presencia se extiende a gran escala por todo el mundo afectando países como USA, China, Bangladesh, Taiwán, México, Argentina, Canadá, Chile, Hungría, Nueva Zelanda, Japón, India, entre otros. (Smedley & Kinniburgh, 2002, Ng y col, 2003 y Mohan y col, 2007). Sin embargo, es en Sudamérica donde se han detectado altas concentraciones, particularmente, destaca la zona Centro-Norte de Argentina y la zona Norte de Chile (Fernández-Turiel, 2004), como se observa en la Figura 1. El origen de este elemento está relacionado con algunos de los diversos procesos geológicos y geoquímicos que han afectado (desde la época del cuaternario) y siguen afectando a esta región, como por ejemplo: procesos de formaciones volcánicas, formaciones volcano-sedimentarias, distritos mineros, sistemas hidrotermales actuales, cuencas aluviales, etc. (Figueroa y col, 1992, Claude, 1997 y Galindo y col, 2005).

A nivel nacional, la zona que presenta mayor contenido de arsénico natural es la II Región de Antofagasta, presencia que se acentúa en las diversas matrices ambientales con el desarrollo de una intensa actividad minera, que es la base de la economía regional, y también un aporte significativo al presupuesto del país (Sancha y col, 2000; Valenzuela, 2003).

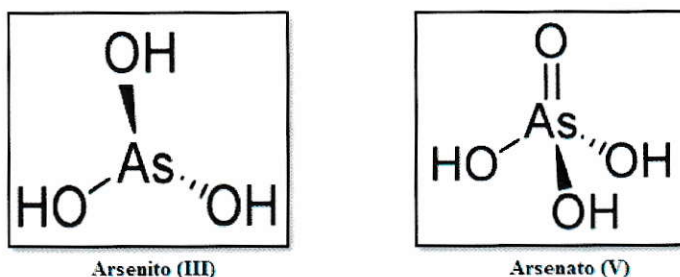


**Figura 1.** Concentración de arsénico y su presencia a nivel mundial, (Smedley & Kinniburgh, 2002).

### 1.2.1.1 Comportamiento Químico

El arsénico (As), es miembro del Grupo 15 de la tabla periódica. Es un metaloide cuyo número atómico es 33, su masa atómica 74,92 g/mol y su densidad 5,72 gr/cm<sup>3</sup>. Está presente en rocas, en más de 200 especies minerales, suelos, agua y aire (Ortiz y col, 2006) y puede formar parte de muchos minerales que constituyen la corteza terrestre como son la Arsenopirita (FeAsS), Rejalgar (As<sub>4</sub>S<sub>4</sub>), el Oropimente (As<sub>2</sub>S<sub>3</sub>), entre otros (Alloway, 1990; Luzio, 1997).

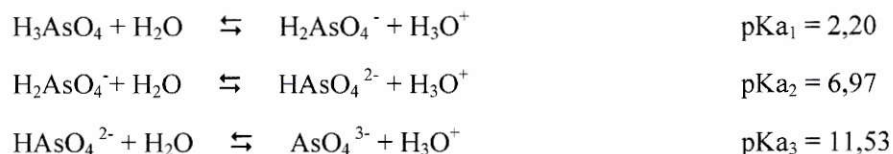
En los ambientes naturales, el As se puede encontrar en cuatro estados de oxidación; +5, +3, 0, -3, pero en particular, en la matrices acuosas, el arsénico se encuentra como especies disueltas, comúnmente oxianiones en dos estados de oxidación; arsénico trivalente [As (III), arsenito] y arsénico pentavalente [As (V), arsenato] (Mohan & Pittman, 2007; Vaclavikova y col, 2008) (Figura 2).



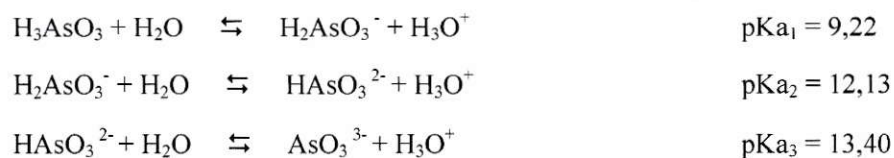
**Figura 2.** Estructuras químicas de especies oxianiones de arsénico presentes en matriz agua.

Una característica importante que presenta el As, es que puede formar el correspondiente ácido triprótico dependiendo del pH del medio y el tipo de especies predominantes. Este elemento puede formar en solución acuosa el ácido derivado del arsenito y del arsenato (Brookins, 1988; Mohan & Pittman, 2007), como se muestra a continuación:

Ácido derivado del arsenato



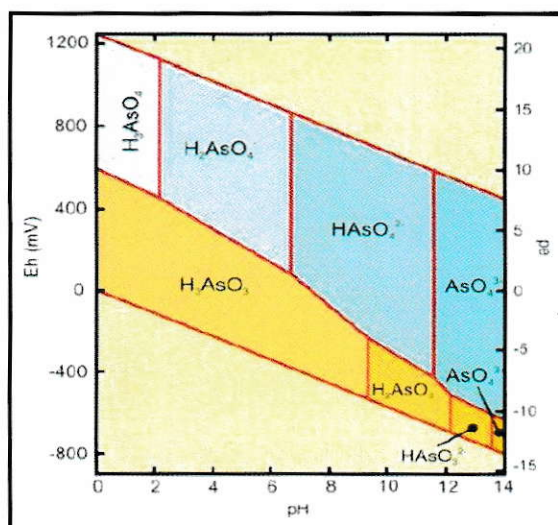
Ácido derivado del arsenito



En general, la forma pentavalente del arsénico tiende a predominar en aguas superficiales que son más oxigenadas, en comparación a la forma trivalente, la cual predomina en ambientes reductores como son las aguas subterráneas. (Kuhn & Sigg, 1993; Jain & Ali, 2000).

El estado de oxidación del arsénico, y por tanto su movilidad, están controlados fundamentalmente por las condiciones redox (potencial redox, Eh) y el pH (Figura 3). Cabe destacar que el As es un elemento singular entre los metaloides pesados y elementos formadores de oxianiones por su sensibilidad a moverse a valores de pH típicos de las aguas subterráneas (pH 6,5-8,5) (Brookins, 1988; Vaclavikov, 2008).

Aunque tanto As (III) como As (V) son móviles en el agua, el primero corresponde al estado más lábil y biotóxico (10 veces mayor en toxicidad), debido que la especie trivalente presenta una constante de disociación mayor que la especie pentavalente por lo que su remoción es más difícil, haciéndolo más persistente en el ambiente (Kuhn Sigg, 1993).



**Figura 3.** Diagrama Eh-pH de especies acuosas de arsénico en el sistema As-O<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O a 25°C y 1 bar de presión total, (Brookins, 1988).



### **1.2.1.2 Salud y Normativa**

Como se mencionó anteriormente, el As es un elemento extremadamente tóxico para el organismo humano, no solo en concentraciones altas, donde la exposición causa efectos agudos que pueden llegar a ser letales superando la dosis de 1-4 mg As/Kg (Castro de Esparza & Wong de Medina, 1998), sino que también, la exposición durante un largo período a bajas concentraciones relativas de arsénico por ejemplo, por ingestión de agua contaminada, tiene efectos negativos crónicos para la salud, los cuales se reflejan en la arsenicosis, enfermedad responsable de una serie de enfermedades cancerígenas (cáncer a la piel, pulmón, riñón o vejiga) y de otras afecciones como cambios en el color de la piel, ceguera, cojera e incluso gangrena (Jain & Ali, 2000; Kiping & Lenihan, 1997). Por lo anterior, el As en las aguas superficiales (ríos, lagos, embalses) y subterráneas (acuíferos) susceptibles de ser utilizadas para consumo, constituye una gran amenaza para la salud. Bajo estos antecedentes, la legislación chilena hace referencia a las descargas de este contaminante a los cursos de agua naturales y a su presencia en aguas de consumo, los cuales en la zona Norte de Chile son excedidos ampliamente, exponiendo a más de 500.000 habitantes de la región de Antofagasta (INE, 2010). En la Tabla 1 se resume la normativa Chilena referida al As.

**Tabla 1.** Normativa chilena referida al As como contaminante del agua.

Norma	Descripción	Límite Máximo Permitido de As (mg·L <sup>-1</sup> )
D.S. N° 609/98 <sup>1</sup>	Descargas de Residuos Industriales Líquidos (RILes) a sistemas de alcantarillado.	0,50
D.S. N° 90/00 <sup>2</sup>	Descargas de residuos líquidos a aguas marinas y continentales superficiales	0,50
D.S. N° 46/02 <sup>3</sup>	Emisión de residuos líquidos a aguas subterráneas	0,01
NCh 409/1.Of 2005 <sup>4</sup>	Requisitos de Calidad de Agua Potable	0,01
OMS <sup>5</sup>	Límite máximo permitido de arsénico agua potable.	0,01

(<sup>1</sup>(MOP, 1998), <sup>2</sup>(MINSEGPRES, 2000), <sup>3</sup>(CONAMA, 2003), <sup>4</sup>(MINSAL, 2006) y <sup>5</sup>(WHO, 2004).

### 1.2.1.3 Minería como Fuente de Liberación de Arsénico y su Impacto Ambiental

Cerca del 90% del cobre chileno se obtiene mediante pirometalurgia. La principal faena de la gran minería de la zona, en la actualidad es Chuquicamata, ubicado en la II región de Antofagasta, que explota enargita ( $\text{Cu}_3\text{AsS}_4$ ), especie mineralógica abundante en arsénico. Este sulfuro de cobre y arsénico cuando es fundido en el proceso de pirometalurgia para obtener el cobre, produce la emisión de una alta cantidad de contaminantes como dióxido de azufre ( $\text{SO}_2$ ), material particulado (MP) y trióxido de arsénico ( $\text{As}_2\text{O}_3$ ) (Gallo, 1997). Del porcentaje total de As que se libera en el proceso de función de la minería, entre el 60-80% lo hace en fase gaseosa (Wiertz & Guitierrez, 1996). Este elemento cuando llega a la atmosfera se encuentra formando parte de la fracción fina del material particulado que corresponde al  $\text{MP}_{10}$  y  $\text{MP}_{2,5}$ , (partículas que

presentan un diámetro menor a 10 y 2,5  $\mu\text{m}$ , respectivamente) (Ulriksen & Cabello, 1997). Cuando estos sólidos sufren fenómenos de deposición húmeda o seca pueden llegar a acumularse tanto en suelos como en afluentes superficiales, y de esta forma contaminarlos. Sumado a esto y por su emplazamiento en el desierto, los residuos sólidos de Chuquicamata se acumulan sin cobertura expuestos al sol, al viento y a eventuales arrastres por crecidas de cursos de agua (Luzio, 1997). La presencia de As en las diferentes matrices ambientales se ve incrementado por la extracción de los minerales de cobre al encontrarse de manera natural en los suelos debido a los procesos geológicos que han afectado la zona desértica de Chile (Ferrecio, 2000; Santolaya y col, 2002; Bissen & Frimmel, 2003). A pesar de que en la actualidad la industria de la minería ha implementado tecnología que permite la recolección y abatimiento de As, no es suficiente para evitar que una gran cantidad de este contaminante produzca afecciones tanto al medio ambiente como a la salud de la población, lo cual exacerba la presencia natural de este elemento en la zona norte de Chile (Luzio, 1997).

### 1.2.1.4 Técnicas de Remoción

En la Tabla 2 se resumen algunas de las principales técnicas de remoción de As estudiadas y aprobadas internacionalmente por la Agencia de Protección Ambiental de los Estados Unidos (USEPA, sigla en inglés) desde el año 2007.

**Tabla 2.** Técnicas de remoción de As presente en el agua.

Técnicas	Ventajas	Desventajas
<b>Procesos de precipitación<sup>1,2</sup>:</b> - Coagulación-Filtración - Coagulación-Floculación	- Método sencillo - Productos químicos fáciles de conseguir	- Operación costosa y complicada - Requiere de operadores entrenados - Problema en la disposición de efluentes
<b>Intercambio iónico<sup>1,3</sup>:</b> - Resinas de Intercambio aniónico	- Resinas selectiva de iones - Resinas químicamente Estables	- Alto costo del tratamiento - Competencia ante la presencia de sulfatos - Alta tasa de fuga de contaminantes
<b>Proceso de adsorción<sup>1,4</sup>:</b> - Alúmina activada - Carbón activado	- Técnica sencilla - Bajo costo del adsorbente - El adsorbente puede ser Regenerado	- Competencia ante la presencia de cloruros y sulfatos - Pérdida de adsorción por la regeneración - Disposición final de agua
<b>Proceso de filtración por membrana<sup>1,5</sup>:</b> - Nanofiltración - Osmosis inversa	- Alta eficiencia - Remoción por tamaño del Contaminante	- Alto costo de implementación - Preacondicionamiento del agua a tratar - Disposición final de agua

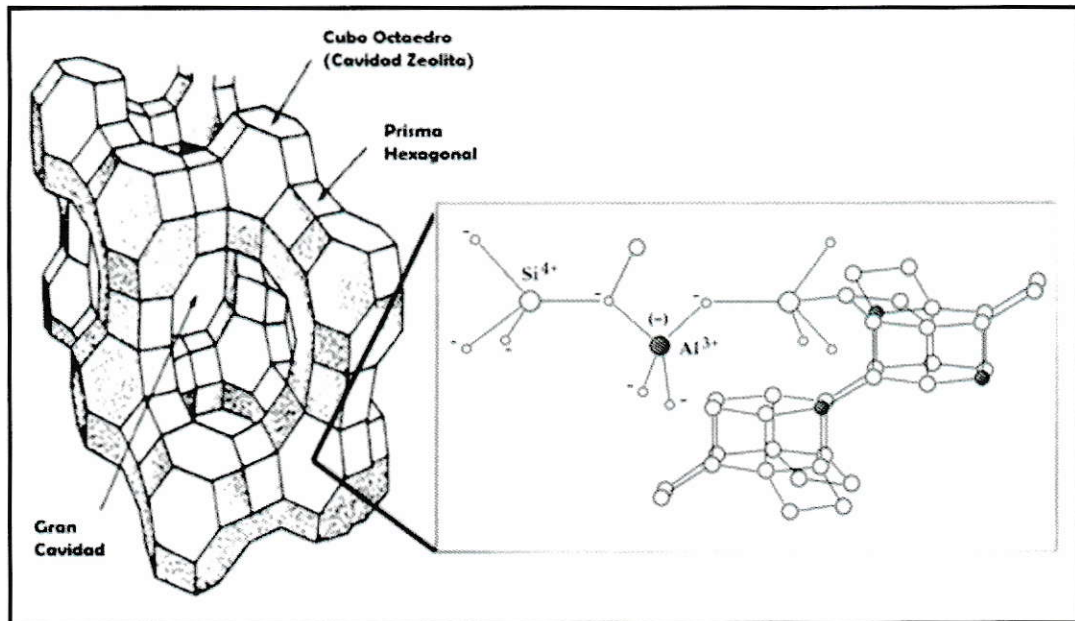
<sup>1</sup>(USEPA, 2007), <sup>2</sup>(Han y col, 2002), <sup>3</sup>(DeMarco y col, 2003), <sup>4</sup>(Mohan & Pittman, 2007) y <sup>5</sup>(D'Ambrosio, 2005).

A pesar de que todas estas técnicas de remoción presentan una eficiencia mayor al 60%, sus efectos secundarios, en muchos casos, se transforman en un problema mayor al original (D'Ambrosio, 2005). Es entonces que, como resultado de lo anterior, se ha incrementado el interés por el desarrollo de nuevas técnicas y tecnologías que consigan el abatimiento del arsénico, las cuales alcancen el compromiso costo/eficiencia y resguarden el medio ambiente y la salud de la población. En la actualidad esta búsqueda se ha centrado en nuevos materiales que pueden actuar como remediadores ambientales, como el caso de las zeolitas modificadas.

### 1.2.2 Zeolitas

Las zeolitas son aluminosilicatos hidratados altamente cristalinos que al deshidratarse desarrollan, una estructura con diámetros de poro mínimos, de entre 3 y 10 Å. Los poros y canales en su estructura (formados al deshidratarse) le confieren propiedades de tamiz molecular. Además, poseen grandes áreas superficiales internas y externas de cientos de  $\text{m}^2/\text{g}$  (Breck, 1974; Vaca-Mier y col, 2001).

Su estructura consiste en un armazón de tetraedros de  $[\text{SiO}_4]^{4-}$  y  $[\text{AlO}_4]^{5-}$  conectados el uno al otro en las esquinas por medio de átomos de oxígeno, por medio de un enlace covalente-iónico (Figura 4). La disposición de los tetraedros da lugar a unidades básicas de anillos con forma cuadrada, pentagonal, hexagonal y octogonal, que son los más comunes, aunque también puede haberlos de 10 y 12 miembros (Breck, 1974; Bish & Ming, 2001).



**Figura 4.** Estructura general de una zeolita natural, (Bish & Ming, 2001).

Los anillos más pequeños se pueden combinar para formar cavidades simples y éstas, a su vez, con anillos adicionales, pueden formar unidades más grandes de diversas complejidades. Los armazones tetraédricos pueden contener, por tanto, diversos tipos de cavidades con sus canales. El tamaño de los canales dependerá de la manera en la que los anillos de tetraedros se unan y por tanto el tamaño del canal variará según la zeolita considerada, dando lugar a sus propiedades de tamiz molecular. La localización y dimensiones de estos canales son importantes en los procesos de adsorción (Breck, 1974; Ming & Mumpton, 1989).

Las propiedades adsorbentes de las zeolitas son principalmente atribuidas a su estructura tridimensional con largos canales que contienen sitios cargados negativamente. Esta carga negativa, generada por el reemplazo del  $\text{Si}^{4+}$  por el  $\text{Al}^{3+}$ , proceso denominado “sustitución isomórfica” durante su formación, es balanceada por el

intercambio de cationes divalentes tales como  $\text{Ca}^{2+}$  y  $\text{Mg}^{2+}$  en el interior de su estructura, los cuales pueden ser intercambiados a su vez por metales (Breck, 1974; Tsitsishvili y col, 1992; Bailey y col, 1999).

Las zeolitas naturales pueden presentarse en tamaños de partícula de un milímetro o mayores, y no presentan desgaste ni expansión significativa; lo cual implica que no se produzcan pérdidas de carga hidráulica excesivas y su uso sea favorable en sistemas de filtración (Haggerty & Bowman, 1994). Además, son térmicamente estables, resistentes a la radiación (Faghihian y col, 1999) y tienen afinidad por los cationes de los metales de transición, aunque poca por aniones y moléculas orgánicas no polares (Vaca-Mier y col, 2001).

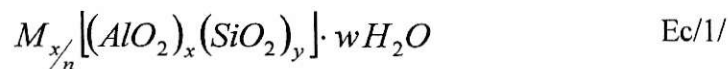
A continuación en la Tabla 3, se presentan las características generales de la zeolita natural:

**Tabla 3.** Características generales de las zeolitas naturales.<sup>1</sup>

<b>Parámetro</b>	<b>Valor</b>
<b>Diámetro de poro</b>	3-10 Å
<b>Diámetro de cavidades</b>	6-12 Å
<b>Superficie interna</b>	100-1500 m <sup>2</sup> ·g <sup>-1</sup>
<b>Capacidad de intercambio Cationico (CIC)</b>	0-6,5 meq·g <sup>-1</sup>
<b>Estabilidad Térmica</b>	200-1000 °C

<sup>1</sup>(Carretero & Pozo, 2008).

La fórmula química por celda unitaria de una zeolita natural puede escribirse como:

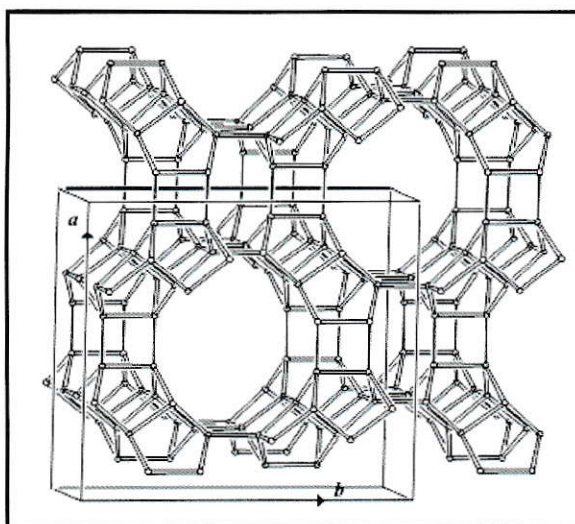


En esta fórmula, **M** corresponde al catión intercambiable y **n** a su estado de oxidación, **x** e **y** corresponden al número de tetraedros de Al y Si respectivamente presentes en la celda unitaria y **w** es el número de moléculas de agua (Inglezakis & Grigoropoulou, 2001; Vaca-Mier y col, 2001).

### 1.2.2.1 Mordenita

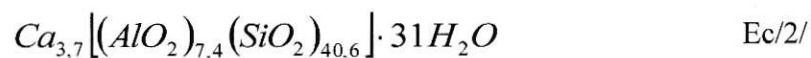
Dentro de las zeolitas naturales más abundantes en la naturaleza se encuentra la Mordenita, mineral perteneciente a la familia de la *heulandita*, la cual posee una estructura ortorrómbica (Mignoni y col, 2008). Este mineral presenta una relación molar  $Si/Al \geq 5$ , lo cual hace que sea muy resistente a cambios de temperatura y tratamientos químicos como son los medios ácidos, donde pierde cationes y adsorbe  $H^+$ , formando sustancias poliácidas de aluminio y sílice. Sin embargo, en medios fuertemente alcalinos son inestables aún a bajas temperatura (Baerlocher, 1992). Este valor de relación Si/Al, que depende del proceso de sustitución isomórfica, se asocia de manera directa a la Capacidad de Intercambio Catiónico (CIC) de la zeolita. En consecuencia, cuanto más alta es esta relación, menor es el valor de la CIC, tal como sucede en el caso de la Mordenita (CIC = 2,2-2,9 meq·g<sup>-1</sup>) (Carretero & Pozo, 2008).





**Figura 5.** Estructura de la Mordenita, (Baerlocher, 1992).

La fórmula química de la celda unitaria de la Mordenita se presenta como:



Los cationes  $Ca^{2+}$  pueden ocupar aproximadamente cuatro posiciones en su estructura, tres de ellos en pequeños canales (2,9 Å x 5,7 Å) y uno en un canal más amplio (6,7 Å x 7,0 Å). El calcio alojado en el canal más grande puede ser reemplazado fácilmente por  $Sr^{2+}$ ,  $Ba^{2+}$ ,  $K^+$  o  $Na^+$ , mientras que en los canales de menor tamaño sólo lo pueden hacer cationes que presentan un menor radio iónico hidratado, como el  $Na^+$  (Mignoni y col, 2008).

### 1.2.2.2 Aplicaciones

En la actualidad las zeolitas naturales presentan una gran cantidad de usos y aplicaciones (Misukami, 1999; Kikuchi, 1999; Reháková y col, 2004). Algunos de ellos se resumen en la Tabla 4.

**Tabla 4.** Aplicaciones y usos de las zeolitas naturales.

<b>Aplicación</b>	<b>Ejemplo</b>
<b>Acondicionamiento y fertilización del suelo</b>	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Regula liberación de <math>\text{NH}_3</math>, <math>\text{N}_2</math> y <math>\text{K}^+</math> de los fertilizantes</li> <li>- Neutraliza suelos ácidos</li> <li>- Mejora la liberación de P del suelo y su absorción por parte de la planta</li> <li>- Medio de crecimiento para plantas</li> </ul>
<b>Control de olor</b>	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Adsorción de <math>\text{NH}_3</math> y previene su formación causante del olor nocivo</li> <li>- Camas de zeolita actúan como desodorizantes de las instalaciones donde se encuentran animales confinados</li> <li>- Adsorción de la humedad</li> </ul>
<b>Control ambiental</b>	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Remoción de óxidos de nitrógeno (<math>\text{NO}_x</math>)</li> <li>- Remoción de Compuestos Orgánicos Volátiles (COVs)</li> <li>- Remoción de detergentes</li> <li>- Tratamiento de RILes para adsorción de metales pesados</li> <li>- Tratamiento de aguas contaminadas</li> </ul>
<b>Construcción</b>	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Puede sustituir hasta un 40% del cemento para obtener hormigón ligero</li> <li>- Se utiliza para hacer cerámicas, esmaltes, revestimientos de azulejos, lozas, etc.</li> </ul>
<b>Nutrición y salud animal</b>	<p>La adición de zeolita al alimento de animales produce:</p> <ul style="list-style-type: none"> <li>- Disminución del impacto del <math>\text{NH}_3</math> en el sistema digestivo</li> <li>- Facilita la adsorción de micotoxinas de alimentos</li> <li>- Disminuye la generación de enfermedades gastrointestinales</li> </ul>

A pesar de las múltiples ventajas y aplicaciones que presentan las zeolitas naturales como material adsorbente, la carga negativa permanente que se produce durante su formación en el proceso de sustitución isomórfica, dificulta la adsorción de elementos aniónicos, responsables en la actualidad de generar serios problemas de contaminación en diversas matrices ambientales como ocurre en los recursos hídricos (Bish & Ming, 2001).

En las últimas décadas, investigadores han propuesto que al modificar la carga superficial de la zeolita, esta podría incrementar considerablemente la adsorción de contaminantes aniónicos, considerando además, otras propiedades y características de las zeolitas como el efecto de tamiz molecular (Rytwo, 2001; Cortés, 2007; Bravo y col, 2011). Algunos estudios han postulado que dentro de los materiales utilizados para la modificación superficial de la zeolita, destacan los óxidos de hierro, donde sus propiedades físico-químicas permiten la adsorción de una gran variedad de especies químicas (Polati y col, 2006). Por lo tanto, al recubrir las zeolitas con estos tipos de óxidos, se modifica su carga superficial, dando lugar a una superficie con sitios activos predominantemente positivos, favoreciendo la adsorción de aniones como el arsénico en el agua (Oliveira y col, 2004; Albornoz y col, 2012).

## 1.2.3 Modificación de Zeolitas con Magnetita

### 1.2.3.1 Magnetita

Los óxidos de hierro están presentes en la naturaleza, siendo uno de los componentes principales de los suelos. Dentro de la gran gama de óxidos de hierro que existen, se destaca la magnetita, hematita, maghemita, goetita, ferrihidrita, entre otros. Estos compuestos que pueden variar por su morfología, tamaño y grado de cristalinidad, según las condiciones de formación de estos (Cornell & Schwertmann, 2003).

La magnetita puede encontrarse en diferente tipo de rocas (ígneas, metamórficas y sedimentarias). La mayoría de las rocas ígneas que se forman en las profundidades contienen una pequeña cantidad de cristales de magnetita. (Besoain, 1985; Shpak & Gorbyk, 2009).

A continuación en la Tabla 5 se resumen las características generales de la magnetita.

**Tabla 5.** Características generales de la magnetita<sup>1,2</sup>.

<b>Parámetros</b>	<b>Valores</b>
<b>Sistema Cristalino</b>	Cúbico
<b>Dimensiones de la Celda</b>	0,84 nm
<b>Densidad</b>	5,18 g·cm <sup>-3</sup>
<b>Color</b>	Negro
<b>Raya</b>	Nagra
<b>Dureza</b>	6 - 6,5 (escala de Mohs)
<b>Propiedad Magnética</b>	Ferrimagnética

<sup>1</sup>(Cornell & Schwertmann, 2003), <sup>2</sup>(Shpak & Gorbyk, 2009).

### 1.2.3.2 Procesos de Formación

Los mecanismos de formación de la magnetita han sido estudiados por muchos autores, y se tienen varias teorías. En procesos de corrosión, según estudios realizados por Morcillo (Morcillo, 1998), la formación de la magnetita se da por:

- Oxidación moderada seguida de deshidratación total en pH neutro.
- Oxidación moderada seguida de deshidratación total en pH ácido, ocurriendo en ambientes industriales.
- Reducción de lepidocrocita ( $\gamma\text{-Fe}^{3+}\text{OOH}$ ) por mecanismos catódicos y deshidratación total en pH ácido.

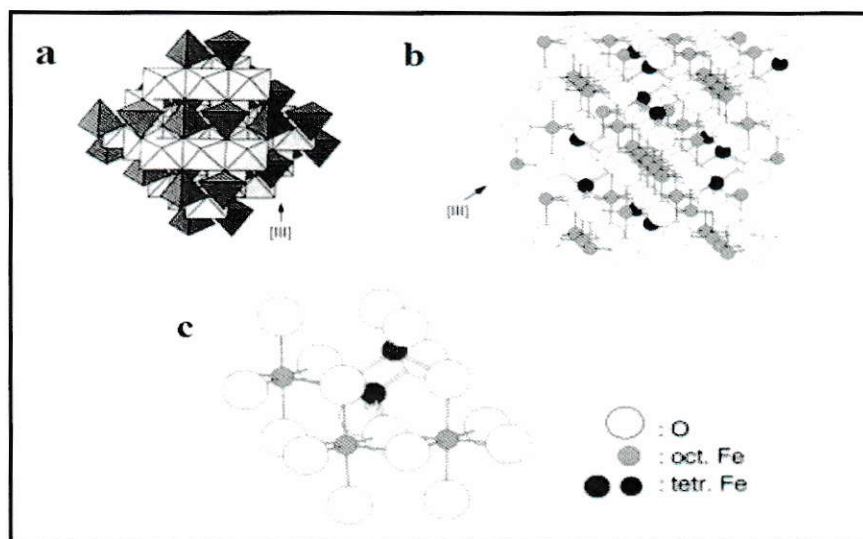
Por otro lado, Cornell & Schwertmann proponen 2 métodos de formación del óxido en el laboratorio; a partir de sistemas acuosos alcalinos por precipitación (Cornell & Schwertmann, 2003):

- Por oxidación parcial de una sal de  $\text{Fe}^{2+}$  con  $\text{KNO}_3$ , en condiciones alcalinas y a una temperatura de  $90^\circ\text{C}$ .
- Por precipitación de una mezcla de  $\text{Fe}^{2+}$  y  $\text{Fe}^{3+}$ , con una solución de  $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ , reaccionando a un pH cercano a 10.

### 1.2.3.3 Estructura Cristalina

Este mineral, de fórmula  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ , se conoce como tetróxido de trihierro u óxido ferrosférico, de manera que su fórmula general se escribe como  $(\text{Fe}^{3+})[\text{Fe}^{2+}\text{Fe}^{3+}]\text{O}_4$ , la cual es la fórmula típica de una estructura cristalina de tipo espinela invertida (Figura 6), donde el oxígeno forma la red cúbica de cara centrada, donde el paréntesis redondo denota los sitios tetraédricos (64 sitios) y el paréntesis cuadrado

representa los sitios octaédricos (32 sitios) (Cornell & Schwertmann, 2003). La celda unitaria de la magnetita que mide 0,84 nm de longitud, consta de 56 átomos, de los cuales 32 corresponden a oxígeno y 24 a cationes, estos últimos conformados por 8 átomos de  $\text{Fe}^{2+}$  y 16 átomos de  $\text{Fe}^{3+}$ . Los iones  $\text{Fe}^{2+}$  ocupan sitios octaédricos y están colocados en el centro y vértices de un cubo; los iones  $\text{Fe}^{3+}$  ocupan espacios tetraédrico y octaédricos (Besoain, 1985).



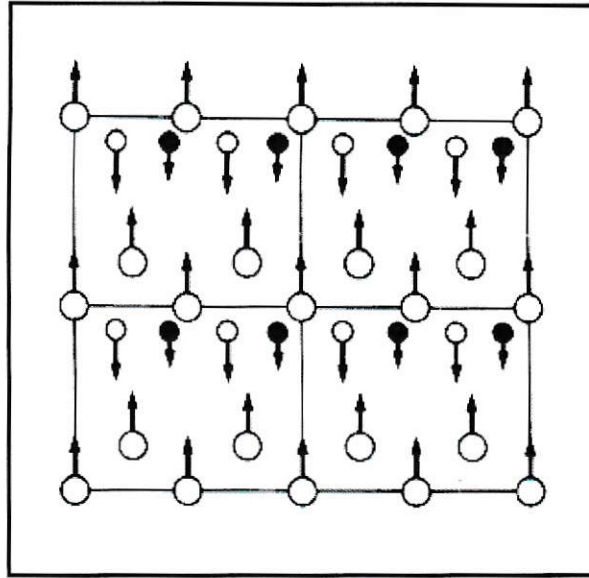
**Figura 6.** Estructura de la magnetita. (a) Modelo poliédrico con capas alternadas de octaedros y tetraedros. (b) Modelo en celda unitaria y (c) Arreglo octaédrico y tetraédrico, (Cornell & Schwertmann, 2003).

En la estructura, el oxígeno constituye el 28% y el hierro el 73% en masa del cual 31% corresponde a  $\text{Fe}^{2+}$  y 69% a  $\text{Fe}^{3+}$ . A temperatura elevada puede cambiar ligeramente debido a que la red puede aceptar un exceso de iones trivalentes. Los iones  $\text{Fe}^{2+}$  y  $\text{Fe}^{3+}$  de las posiciones octaédricas comparten los electrones de valencia, lo que permite que sea un compuesto frecuentemente no estequiométrico y de elevada conductividad eléctrica (Cornell & Schwertmann, 2003).

### 1.2.3.4 Magnetismo

La propiedad magnética de la magnetita que presenta la magnetita se debe a un fenómeno denominado ferrimagnetismo; los momentos magnéticos de las especies de hierro del sistema se encuentran fuertemente acoplados por interacciones antiferromagnéticas, pero generando en cada celda unitaria resulta un momento magnético no compensado. La suma de todos estos momentos magnéticos no compensados, fuertemente acoplados entre sí, genera que la magnetita pueda comportarse como un imán (Bauerlein, 2000).

Los momentos de espín de todos los iones  $\text{Fe}^{(3+)}$  en las posiciones octaédricas están alineados paralelos entre sí; sin embargo, están dirigidos en sentido opuesto a los iones  $\text{Fe}^{(III)}$  de las posiciones tetraédricas, los cuales también están alineados. Esto se produce como resultado del acoplamiento antiparalelo de los momentos magnéticos de los iones de hierro adyacentes. Por tanto, los momentos magnéticos de espín de todos los iones de  $\text{Fe}^{(III)}$  se anulan entre sí y no contribuyen a la magnetización del sólido. Todos los iones de  $\text{Fe}^{(II)}$  tienen sus momentos magnéticos alineados en la misma dirección y su momento total es el responsable de la magnetización neta del óxido de hierro. Por lo tanto, la magnetización de saturación de un sólido ferrimagnético, como el caso de la magnetita, se puede calcular a partir del producto del momento magnético del espín de cada ión  $\text{Fe}^{(II)}$  y el número de iones de  $\text{Fe}^{(II)}$ , esto correspondería al alineamiento mutuo de todos los momentos magnéticos de los iones  $\text{Fe}^{(II)}$  en la muestra de  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  (Bauerlein, 2000). El momento no compensado de la magnetita se ilustra a través de la Figura 7.



**Figura 7.** Efecto ferrimagnético en cuatro celdas unitarias de la magnetita, (Bauerlein, 2000).

### 1.2.3.5 Aplicaciones

Dentro de las principales aplicaciones de la magnetita se encuentra su uso como pigmento de pinturas anticorrosivas, linóleo y en la industria textil; la utilización como colorante en la producción de vidrios, en la fabricación de imanes permanentes, etc. Actualmente, el estudio de la magnetita ha permitido que sus propiedades como material magnético junto con su carga positiva superficial (por ser un óxido de hierro), sean aplicados en el abatimiento de contaminantes aniónicos como el arsénico presentes en cursos de agua (Zach-Maor y col, 2011) Para esto se elaboran compósitos de zeolita-magnetita de manera de combinar las propiedades de carga negativa del material sorbedor y de tamiz molecular de la zeolita natural, con las propiedades magnéticas y de carga positiva de la magnetita de manera de generar un potencial remediador ambiental (Albornoz y col, 2012).



#### 1.2.4 Adsorción

En el proceso de adsorción, las moléculas de adsorbato (especie que se adsorbe) llegan desde afuera de las partículas de adsorbente (sólido donde ocurre la adsorción) y se difunden dentro de las partículas para ocupar completamente los sitios de adsorción. Dependiendo de la estructura del adsorbente, diferentes mecanismos de difusión son los dominantes en el proceso, y algunas veces compiten o cooperan entre ellos. El mecanismo dominante depende también del sistema adsorbato-adsorbente en estudio, así como de las condiciones a las cuales se lleva a cabo el proceso, como la temperatura y la concentración (Susuki, 1990).

Existen cuatro pasos consecutivos principales en el proceso de adsorción sobre adsorbentes porosos (Slejko, 1985; Weber, 1972):

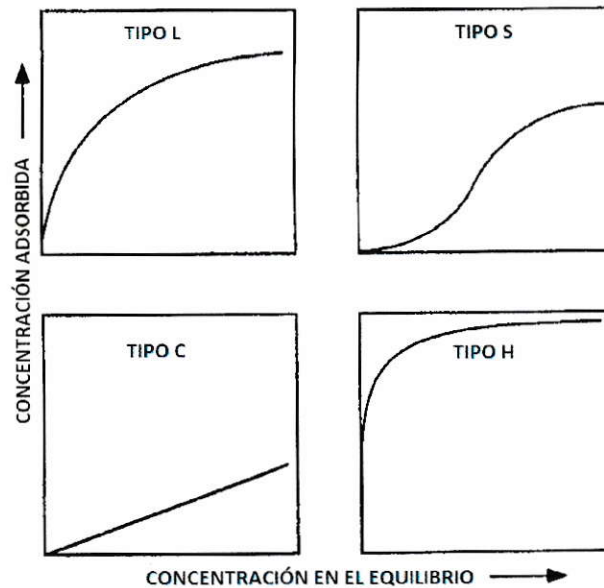
- i) El primero de ellos es el transporte del adsorbato, o soluto, en la fase líquida. Usualmente es rápido debido a la agitación.
- ii) El segundo paso es el transporte a través de la película fija o capa superficial del líquido en el exterior del adsorbente (difusión de película).
- iii) El tercer paso es la difusión del adsorbato dentro de los poros del adsorbente (difusión de poro), exceptuando la pequeña cantidad de adsorción que ocurre en la superficie externa del adsorbente después del transporte a través de la capa exterior. La difusión en el poro puede llevarse a cabo de dos maneras: difusión en el líquido dentro del poro y/o en sitios activos a lo largo de la superficie de las paredes del poro (difusión superficial).
- iv) Finalmente la adsorción del soluto en la superficie interna del adsorbente.

La adsorción puede clasificarse en fisisorción y quimisorción dependiendo de la naturaleza de las fuerzas que interactúan entre el adsorbato y el adsorbente. La fisisorción involucra fuerzas relativamente débiles como las fuerzas Van der Waals ( $<10 \text{ Kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$ ), mientras que la quimisorción ocurre cuando el adsorbato reacciona con el adsorbente formando enlaces químicos del tipo iónicos o covalentes ( $>20 \text{ Kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$ ). Este proceso se ve afectado por diversos factores como: grupos superficiales, área específica y tamaño de poro del adsorbente, forma química del adsorbato, pH, temperatura, potencial redox, concentración de iones, fuerza iónica, entre otros (Crittenden, 2005).

#### **1.2.4.1 Equilibrio en el Proceso de Adsorción**

La forma más usual de representar el equilibrio en los procesos de adsorción es expresando la cantidad de soluto adsorbido por unidad de masa de adsorbente,  $q_m$ , como función de la concentración de soluto remanente en la solución en el equilibrio,  $C$ , a una temperatura fija. Esto se conoce como “isoterma de adsorción”. Comúnmente, la cantidad de soluto adsorbido,  $q$ , se incrementa al aumentar la concentración de la solución, aunque no en proporción directa. (Susuki, 1990; Freeman, 1989)

Según Sposito, 1989 y Atkins, 1991, existen cuatro tipos de representaciones, utilizadas como modelos experimentales, para describir y clasificar las isotermas de adsorción, tal como se muestra en la Figura 8.

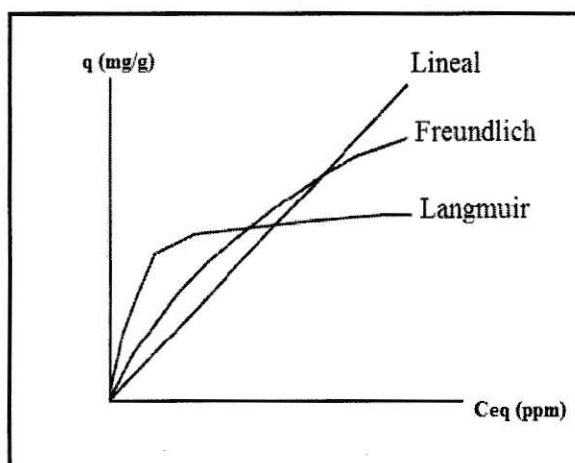


**Figura 8.** Clasificación de las isotermas de adsorción, (Atkins, 1991).

La curva tipo **L** describe una alta afinidad de adsorción entre adsorbato y adsorbente, y usualmente indica quimisorción. La curva tipo **S** describe una adsorción cooperativa, indicando que las interacciones adsorbato-adsorbato son más fuertes que las interacciones adsorbato-adsorbente, lo que favorece un agrupamiento de las moléculas de adsorbato sobre la superficie, es decir que hay una adsorción continua a pesar de alcanzar una saturación. La curva tipo **C** sugiere una afinidad relativa de las moléculas de adsorbato con el adsorbente, y es observada solo en el rango bajo de adsorción. La curva tipo **H** describe una muy fuerte quimiadsorción adsorbato-adsorbente, y principalmente se refiere a casos más extremos de la curva tipo **L**.

#### 1.2.4.2 Modelos de Adsorción

Se han desarrollado varios modelos matemáticos para describir los procesos de adsorción (Figura 9). Algunos de ellos se basan solamente en la forma gráfica de la adsorción y la desorción; mientras que otros son empíricos e intentan correlacionar los datos experimentales en ecuaciones. Entre los modelos más utilizados se encuentran los modelos de Langmuir y Freundlich (Susuki, 1990; Freeman, 1989; Weber, 1972).



**Figura 9:** Tipos de isoterma de adsorción, (Susuki, 1990).

##### 1.2.4.2.1 Modelo de Langmuir

Este modelo de isoterma fue desarrollado por Irving Langmuir (1918). El planteamiento teórico del modelo se basa en argumentos cinéticos simples correspondientes a la adsorción de gases. La isoterma de Langmuir considera los siguientes supuestos (Pujante, 2006; El-Rahman, 2006; Serrarlos, 2001):

- Las moléculas se adsorben sobre un número determinado de sitios localizados en posiciones fijas.

- Cada sitio de adsorción acepta solamente una molécula y se disponen en forma de monocapa.
- Todos los sitios son energéticamente equivalentes
- No existen interacciones laterales entre moléculas adsorbidas.
- La velocidad de adsorción es proporcional a la concentración libre y a la fracción desocupada de los sitios de adsorción. La velocidad de desorción es proporcional a la fracción ocupada de dichos sitios. Ambas velocidades, en el equilibrio, son iguales.

La ecuación propuesta por Langmuir se aplica tanto para la adsorción física y química, y puede ser usada para describir las condiciones de equilibrio para diferentes sistemas de adsorbato-adsorbente. La isoterma de Langmuir se representa gráficamente en función de la Ecuación /3/ (Langmuir, 1918; Kanel, 2005):

$$q = \frac{q_m K_L C}{1 + C K_L} \quad \text{Ec/3/}$$

La transformación lineal de la ecuación de Langmuir (Ec/2/) se expresa de la siguiente forma:

$$\frac{1}{q} = \frac{1}{q_m} + \frac{1}{K_L q_m} + \frac{1}{C} \quad \text{Ec/4/}$$

Donde:

- q : Cantidad de analito adsorbido ( $\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$ )
- $q_m$  : Capacidad máxima de adsorción ( $\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$ )
- $K_L$  : Constante de Langmuir
- C : Concentración de soluto en el equilibrio ( $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ )

#### 1.2.4.2.2 Modelo de Freundlich

La relación de equilibrio en adsorbentes se puede describir mediante la relación de Freundlich (Freundlich, 1924), siempre y cuando:

- No exista asociación o disociación de las moléculas después de ser adsorbidas en la superficie.
- Describe el equilibrio de adsorción en superficies heterogéneas.

La isoterma de Freundlich, corresponde a una distribución exponencial de los valores de adsorción,  $K_F$  y  $n$  son constantes empíricas que dependen de la naturaleza del sólido adsorbente y de la temperatura;  $K_F$  expresa la capacidad del adsorbente y  $n$  es una medida de la afinidad entre el adsorbente y adsorbato, lo que se relaciona a la intensidad o fuerza de enlace o adsorción (Ecuación /5/) (Freundlich, 1924).

$$q = K_F C^{1/n} \quad \text{Ec/5/}$$

Donde:

$q$  : Cantidad de analito adsorbido ( $\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$ )

$K_F$  y  $n$  : Constantes de Freundlich

$C$  : Concentración de soluto en el equilibrio ( $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ )

La representación gráfica de  $1/y$  en función de  $1/x$  da una línea recta que sirve para evaluar los valores de  $q_m$  y  $K_L$  en la isoterma de Langmuir. Análogamente, la representación de “log y” frente a “log x” en la isoterma de Freundlich da una línea recta que permite calcular el coeficiente de Freundlich (El-Rahman, 2006; Serrarlos, 2001).

$$\left[ \frac{1}{q} = \frac{1}{q_m} + \frac{1}{q_m K_L} \cdot \frac{1}{C} \right] \quad \text{Ec/6/}$$

$$\left[ \frac{1}{y} = a_3 + b_3 \frac{1}{x} \right] \quad \text{Ec/7/}$$

$$\log q = \log K_F + \frac{1}{n} \log C \quad \text{Ec/8/}$$

$$[\log y = a_4 + b_4 \log x] \quad \text{Ec/9/}$$

#### 1.2.4.3 Modelos Cinéticos de Adsorción

El estudio de los parámetros cinéticos puede considerar diversos modelos. Su uso permite conocer la velocidad a que se adsorbe determinado sustrato sobre una superficie y da una idea del tipo de adsorción y de las características de los sitios donde ocurre (Cheung y col, 2007). La cantidad de As adsorbida tanto en la zeolita como en el compósito se determina por diferencia entre la concentración inicial del ion y la del equilibrio, según establece la Ecuación /10/ (Banguella & Benaissa, 2002).

$$q_t = \frac{(C_0 - C_t)V}{(M)} \quad \text{Ec/10/}$$

Donde:

- $C_0$  : Concentración de As ( $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ ) iniciales
- $C_t$  : Concentraciones de As ( $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ ) a tiempo t
- V : Volumen (L)
- M : Masa del adsorbente (g)

#### **1.2.4.3.1 Teoría de los Modelos Cinéticos**

Se han descrito diferentes modelos matemáticos que pueden ser utilizados para describir y analizar el proceso de adsorción de un determinado analito en función del tiempo. Es importante destacar que estos modelos pueden describir adecuadamente el comportamiento cinético de un soluto en un determinado sustrato, sin embargo los parámetros obtenidos de cada modelo, no necesariamente pueden tener un significado físico coherente, debido a que el desarrollo teórico de estos modelos es generalmente empírico. Por este motivo resulta importante conocer las condiciones de borde que describen a los diferentes modelos cinéticos utilizados y como factores experimentales pueden afectar de manera significativa la cinética de adsorción (Madden y col, 2006; Pyrzynska, 2010).

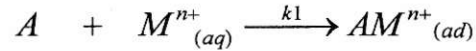
Ciertamente, es posible seleccionar *a priori* un modelo cinético que contemple, lo más correctamente posible las condiciones en las cuales se produce la adsorción de determinados analitos, considerando las características del sustrato. Para esto se evaluarán dos de los modelos más utilizados en la descripción del comportamiento cinético.

#### **1.2.4.3.2 Modelo de Pseudo Primer Orden**

El modelo de Pseudo primer orden, es el modelo cinético empírico más reconocido y utilizado para describir la adsorción de diferentes analitos en múltiples superficies en condiciones de no equilibrio y está basado en la capacidad de adsorción del sólido (Lagergren, 1898; Rudzinski & Plazinski 2008; Boparai y col, 2011).



Este modelo asume que un ion del soluto es adsorbido en un sitio superficial del adsorbente



Donde A representa un sitio de adsorción vacío en el adsorbente,  $M^{n+}_{aq}$ , es el elemento traza y  $k_1$  es la constante de Pseudo primer orden.

Este modelo cinético de Pseudo primer orden se expresa generalmente como (Lagergren, 1898):

$$\frac{dq_t}{dt} = k_1(q_e - q_t) \quad \text{Ec/11/}$$

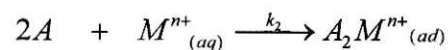
Donde:

- $q_e$  : Cantidad adsorbida en equilibrio ( $\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$ )
- $q_t$  : Cantidad adsorbida en un tiempo t ( $\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$ )
- $k_1$  : Constante de velocidad de adsorción de Pseudo primer orden ( $\text{min}^{-1}$ )  
la cual es una combinación de las constantes de adsorción ( $k_a$ ) y de desorción ( $k_d$ )

Diversas investigaciones, indican que este modelo presenta un buen ajuste cuando el tiempo de contacto se encuentra entre un intervalo de tiempo corto (50 a 200 min.) (Ho & McKay 1999; Azizian, 2004; Rudzinski & Plazinski 2008).

#### 1.2.4.3.3 Modelo de Pseudo Segundo Orden

En este modelo se postula que la adsorción del soluto ocurre en dos sitios superficiales disponibles del adsorbente y que el mejor ajuste se logra, según la siguiente expresión:



La cinética de adsorción de Pseudo segundo orden (Ho & McKay, 2000), se expresa:

$$\frac{dq_t}{dt} = k_2(q_e - q_t)^2 \quad \text{Ec /12/}$$

Donde:

- $q_e$  : Cantidad adsorbida en equilibrio ( $\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$ )  
 $q_t$  : Cantidad adsorbida en un tiempo  $t$  ( $\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$ )  
 $k_2$  : Constante de velocidad de adsorción Pseudo segundo orden ( $\text{g}\cdot\text{mg}^{-1}\text{min}^{-1}$ )

### 1.3 Hipótesis

En base a los antecedentes revisados anteriormente, se plantea la siguiente hipótesis:

La disminución del tamaño de partícula, por efecto del proceso de molienda y la posterior modificación superficial de una zeolita natural con óxido de hierro (magnetita), generaría un aumento en la capacidad de adsorción del mineral por el  $\text{H}_2\text{AsO}_4^-$ , debido al incremento del área superficial (molienda) y a la incorporación de nuevos sitios de adsorción que presentan una alta afinidad por el As (recubrimiento). Esto permitirá obtener un material (compósito) potencialmente viable de aplicar como remediador ambiental de cursos de agua contaminadas por As.

## **1.4 Objetivos**

### **1.4.1 Objetivo General**

- Determinar el efecto del tiempo de molienda y de la modificación superficial con óxido de hierro (magnetita) de una zeolita natural en la remoción de As(V) presente en agua.

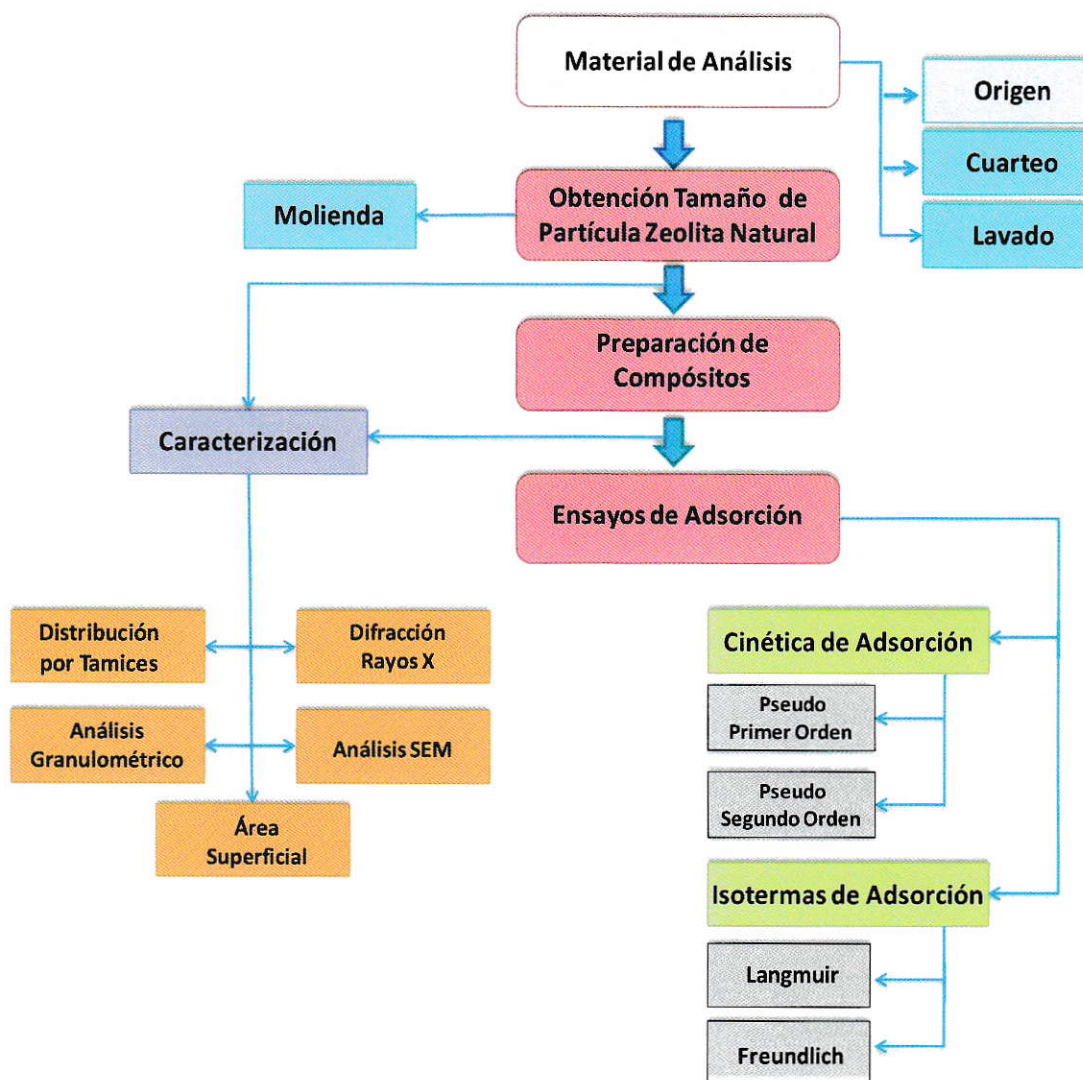
### **1.4.2 Objetivos Específicos**

- Aplicar proceso de molienda a muestra de zeolita natural utilizando dos tiempos diferentes, 20 y 120 min.
- Caracterizar muestras de zeolita natural antes y después de aplicar proceso de molienda.
- Caracterizar muestras de material magnético (compósitos) preparados con zeolita natural antes y después de aplicar proceso de molienda.
- Evaluar el efecto del tiempo de molienda y el recubrimiento superficial en la capacidad de adsorción de As(V) de la zeolita natural, a través de modelos matemáticos de cinéticas e isothermas de adsorción.

## II. MATERIALES Y MÉTODOS

### 2.1 Plan Experimental

En la Figura 10 se presenta el plan experimental realizado en este trabajo de Seminario de Título, mediante un diagrama de bloques.



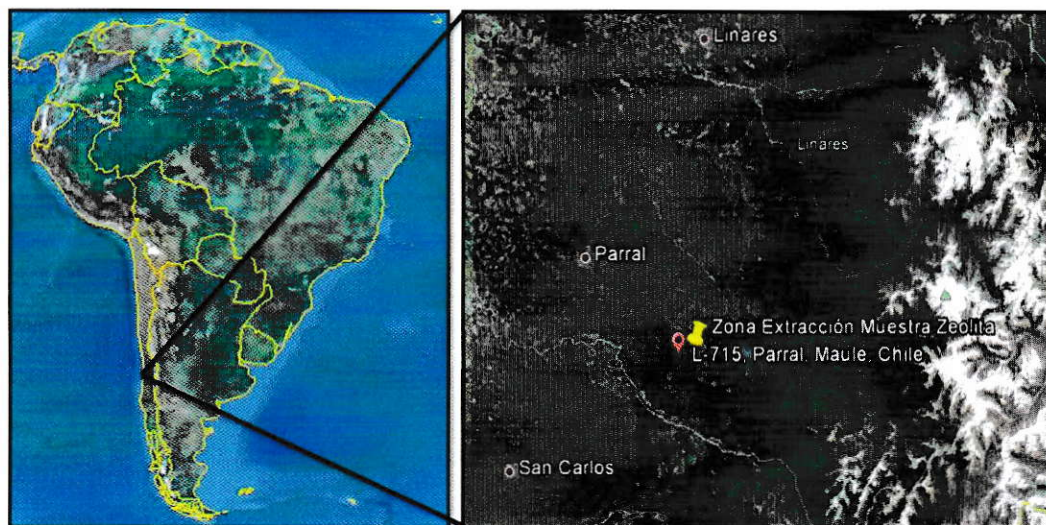
**Figura 10.** Diagrama de bloques del trabajo experimental.

## 2.2 Material de Análisis

### 2.2.1 Origen de la Muestra de Zeolita Natural

El material de análisis corresponde a una zeolita natural, la cual proviene de un yacimiento minero ubicado en la zona centro-sur de Chile, específicamente en la VII región del Maule, Localidad de Parral, cuyas coordenadas geográficas corresponden a  $36^{\circ}16' S$   $71^{\circ}40' O$ .

A continuación, en la Figura 11 se presenta la zona geográfica de donde se obtuvo el mineral.



**Figura 11.** Ubicación geográfica de la zona donde se obtuvo el mineral zeolita natural.

### 2.2.2 Cuarteo de la Muestra de Zeolita Natural

Se tomó una porción importante de zeolita y se dividió en cuatro cuadrantes bien definidos, de los cuales se tomaron dos porciones diagonales que fueron mezcladas y subdivididas en cuatro nuevos cuadrantes. Este proceso se repitió cinco veces para obtener material de zeolita natural homogéneo con el cual se trabajó durante todo el proceso experimental.

### **2.2.3 Lavado de la Muestra de Zeolita Natural**

El lavado del material se realizó para la zeolita natural sin molienda, por lo cual una vez cuarteada la muestra se tomó 250 g de ella y se lavó con agua bidestilada durante unos minutos. Posteriormente, la suspensión fue filtrada utilizando un tamiz de 2 mm de diámetro de malla, de manera de eliminar impurezas que pudiera contener como ramas, hojas, etc. Finalmente la muestra de zeolita fue secada en estufa a 105 °C y fue guardada para su posterior proceso de molienda.

## **2.3 Obtención de Tamaño de Partícula de Zeolita Natural**

### **2.3.1 Molienda**

Para el análisis de distribución de tamaño se consideraron 2 tiempos diferentes de molienda; 20 y 120 min. En cada uno de los tiempos se masaron 200 g de zeolita natural previamente cuarteada y se introdujeron en un molino de bolas de acero (EDEMET) de capacidad de 5,2 L. Posteriormente, con la masa de la zeolita en el interior del molino, se incorporaron 10 kg de bolas de acero inoxidable, se colocó la tapa del molino girando fuertemente el torniquete de seguridad y se depositó en el roller o rodillo (EDEMET) del molino, el cual permite su movimiento, a una velocidad controlada. Una vez finalizado el tiempo de molienda, el molino fue retirado del rodillo, se levantó la tapa soltando el torniquete y la muestra se dejó caer en un tamiz de arena artesanal, el cual atrapó las bolas de acero. Con movimientos horizontales del tamiz se retiró el excedente de zeolita que quedó retenido en las bolas y con ayuda de una brocha se sacó el material adherido en las paredes del molino. Finalmente cada una de las muestra fueron recolectadas y guardadas en bolsas plásticas herméticas, rotuladas con las siguientes siglas: Zeolita Sin Molienda (Z-SM), Zeolita con molienda de 20 min (Z-20) y Zeolita con molienda de

120 min (Z-120). Esta nomenclatura también fue empleada para identificar las muestras en tablas y figuras.

El proceso de molienda se realizó por duplicado para obtener cada muestra de zeolita en el laboratorio de Metalurgia Extractiva de la Facultad de Ingeniería de la USACH.

#### **2.4 Preparación de Compósitos**

La preparación de compósitos, consistió en recubrir superficialmente la zeolita natural con magnetita sintética (Mt), procedimiento que se realizó en las muestras de zeolita natural sin y con molienda de 20 y 120 min siguiendo lo propuesto por Cornell & Schwertmann, 2000. Para obtener compósitos que presenten un 23% de recubrimiento de magnetita se disolvieron 10,0 g de  $\text{FeSO}_4 \cdot 7 \text{H}_2\text{O}$  en 300 mL de agua bidestilada contenidos en un balón sumergido en un baño de agua a  $90^\circ\text{C}$  y purgado constantemente con  $\text{N}_2$  (AGAS, 99,9 % de pureza). Posteriormente, en un embudo de decantación se agregaron 40 mL de agua bidestilada junto con 0,8 g de  $\text{KNO}_3$  y 5,6 g de  $\text{KOH}$  los cuales fueron mezclados agitando vigorosamente e incorporados por goteo al balón. Luego, se adicionaron 10,0 g de muestra de zeolita previamente lavada y seca, dejando reaccionar durante 60 min en agitación constante. Finalmente, el balón fue retirado del baño de agua y se dispuso en reposo de 2 horas a temperatura ambiente. Transcurrido el tiempo, la suspensión fue filtrada utilizando papeles filtros (ADVANTEC) de 12,5 cm de diámetro y  $45 \mu\text{m}$  tamaño de poro, los cuales fueron dejados secar a temperatura ambiente. El material retenido en el filtro fue retirado y almacenado en frascos de polietileno hasta su posterior análisis, rotulados con las

siguientes siglas: Compósito Sin Molienda (CP-SM), Compósito con molienda de 20 min (CP-20) y Compósito con molienda de 120 min (CP-120). Esta nomenclatura también fue empleada para identificar las muestras en tablas y figuras.

## **2.5 Caracterización del Material de Análisis**

### **2.5.1 Distribución de Tamaño de Partícula por Tamices**

Las muestras de zeolitas natural con diferente tiempo de molienda (20 y 120 min) e incluyendo una muestra de zeolita sin molienda fue tamizada a cuatro masas iniciales distintas; 25, 50, 100 y 200 g, las cuales se obtuvieron cuarteando la muestra respectiva. Posteriormente, cada masa se introdujo al primer tamiz, de una serie de nueve, los cuales se encontraban previamente tarados y dispuestos, desde la base del tamizador, en un orden ascendente en el diámetro de apertura de malla (Retsch AS 200 Basic). El proceso de tamizado en seco se realizó durante 30 min a una amplitud de vibración promedio de 1,5 mm. Trascurrido este tiempo, la muestra se pesó en una balanza granataria (GYB JAPAN) y finalmente por diferencia de masa, se obtuvo la cantidad en gramos de cada fracción de tamaño de partícula de la zeolita analizada, incluyendo su duplicado. (Bratley, 1983).

En la Tabla 6 se presentan los diámetros de apertura de malla de los tamices utilizados en el proceso de distribución de tamaño de partículas.



**Tabla 6.** Diámetros de apertura de malla de los tamices utilizados en el proceso de distribución de tamaño de partícula de zeolita natural con diferentes tiempos de molienda.

Nº de Malla	Diámetro Apertura de Malla ( $\mu\text{m}$ )	Masa del Tamiz
50	300	375
100	150	345
140	106	335
200	75	330
230	63	360
270	53	330
325	45	335
400	38	335
Base	< 38	340

### 2.5.2 Análisis Granulométrico Estandarizado (Método de la Pipeta)

El análisis granulométrico estandarizado se realizó por duplicado para muestras de zeolita natural sin molienda, con molienda de 20 y 120 min y para los compósitos. El procedimiento experimental consistió en masar 10 g de zeolita natural previamente cuarteada y se introdujo en un frasco de centrifuga de 250 mL junto con 10 mL de disolución de pirofosfato de sodio (Riedel-de Haën) al 5%, la cual actúa como agente dispersante y se agitó durante 16 horas a 300 rpm en un agitador orbital (Lab-Line). Posteriormente y una vez alcanzado las horas de agitación, la suspensión fue pasada a través de un tamiz de 53  $\mu\text{m}$ , colocado en un embudo sobre una probeta de sedimentación de 1L. La fracción de muestra retenida en el tamiz (Fracción > 53  $\mu\text{m}$ ) se transfirió cuantitativamente con ayuda de agua bidestilada a una cápsula de porcelana y la muestra contenida en la probeta se aforó hasta 1L utilizando agua bidestilada. Tapada la probeta con tapón de goma, se agitó vigorosamente e inmediatamente después se

tomó una alícuota de 20 mL al centro de la probeta (13 cm aproximadamente) y se transfirió a una capsula de porcelana (Fracción < 53  $\mu\text{m}$ ). Luego se tapó la probeta, se agitó fuertemente, se esperó durante 5 minutos y enseguida se tomó una alícuota de 20 mL a una distancia determinada (Tabla 7) desde la superficie de la suspensión, la cual se depositó en una cápsula de porcelana (Fracción < 20  $\mu\text{m}$ ). Una vez retirada la alícuota de fracción < 20  $\mu\text{m}$ , la probeta se tapó y después de 5 ½ horas se tomó una alícuota de 20 mL a una distancia determinada (Tabla 7) desde la superficie de la suspensión, la cual se transfirió a una cápsula de porcelana (Fracción < 2  $\mu\text{m}$ ). Finalmente, todas las muestras fueron llevadas a la estufa para ser secadas durante 16 horas a 105 °C. Cabe mencionar que las profundidades a la cual las alícuotas fueron tomadas para todas las muestras se calcularon en función de la temperatura que presentó el blanco, relación basada en la ley de velocidades de sedimentación (Jackson, 2005).

**Tabla 7.** Profundidad (cm) a la cual se obtienen las alícuotas correspondiente a las fracciones < 20  $\mu\text{m}$  y < 2  $\mu\text{m}$  en función de la temperatura y del tiempo de sedimentación para muestras de zeolita natural (Z-SM, Z-20 y Z-120) y compósitos (CP-SM, CP-20 y CP-120).

<b>Muestra (Tiempo de Molienda, min)</b>	<b>Temperatura (°C)</b>	<b>Distancia (cm) 5 min (&lt; 20 <math>\mu\text{m}</math>)</b>	<b>Temperatura (°C)</b>	<b>Distancia (cm) 5 ½ (&lt; 2 <math>\mu\text{m}</math>)</b>
<b>Z-SM</b>	27,00	12,70	28,00	8,60
<b>Z-20</b>	30,00	13,60	30,00	9,00
<b>Z-120</b>	28,00	13,00	31,00	9,10
<b>CPSM</b>	21,00	11,00	22,00	7,40
<b>CP-20</b>	24,00	11,90	26,00	8,20
<b>CP-120</b>	24,00	11,90	23,00	7,60

### 2.5.3 Área Superficial (Método EGME)

Para realizar el Método de adsorción de etilenglicol monoetileter (EGME) se depositaron en el fondo de una desecadora (C&A Cientific) 200 g de  $\text{CaCl}_2$  anhidro (Merck) previamente secados a  $105\text{ }^\circ\text{C}$  durante 2 horas. Posteriormente, se depositó en el interior de la desecadora un vaso con 50 mL de etilenglicol monoetileter (EGME) (Merck), se selló el sistema y se dejó por 24 horas de manera de ambientar la desecadora con la disolución EGME. Luego de transcurrido el tiempo, se masaron 0,25 g de muestra de zeolita natural sin molienda, con molienda (20 y 120 min) y de compósitos las cuales fueron previamente secadas a  $105\text{ }^\circ\text{C}$  en estufa (Baird & Tatlock) durante 2 horas. Enseguida, a cada muestra se le adicionó 3 mL de disolución de EGME y luego de 10 min de vacío previo a la desecadora se introdujeron las muestras en ella y el sistema fue sellado por 72 horas. Una vez finalizado el tiempo, se comenzó a realizar vacío cada 30 min por intervalos de 9 horas registrando la masa de las muestras. El análisis finaliza cuando la diferencia entre las pesadas de las muestras es cercana a los 0,5 mg. Este procedimiento se realizó por triplicado para cada muestra. (Heilman y col, 1965).

El área superficial específica (SSA) se expresa en  $\text{m}^2/\text{g}$  y se obtiene utilizando la Ecuación 13:

$$SSA = W_a / (W_s \cdot 0,000286)$$

Ec/13/

Donde:

SSA : Área Superficial Específica expresada en  $\text{m}^2/\text{g}$

$W_a$  : Masa en gramos (g) de EGME retenido en la muestra de zeolita

$W_s$  : Masa en gramos (g) de muestra de zeolita seca a  $105\text{ }^\circ\text{C}$  en estufa

0,000286: Masa en gramos (g) de EGME necesario para formar una monocapa molecular por cada metro cuadrado (m<sup>2</sup>)

#### **2.5.4 Difracción Rayos X**

Esta técnica de análisis basada en la ley de Bragg permite la determinación de fases, estructuras y texturas presentes en algún material en fase cristalina. Las muestras caracterizadas fueron muestras de zeolita natural y modificada con magnetita, ambas en forma de polvo fino, que corresponden a la muestras con molienda de 120min. Para la medición se utilizó un difractómetro marca BRUKER, modelo D8 ADVANCE. La fuente de radiación acoplada al difractómetro corresponde a un ánodo de cobre (Cu) de longitud de onda de 1,54 Å, donde la temperatura fue controlada a 24°C.

La evaluación de los datos se efectuó con el programa computacional EVA, versión 15 del año 2009 y la base de datos de donde se obtuvo el patrón de difracción fue el PDF-2 del año 2003. La caracterización de rayos X se realizó en el Laboratorio de Cristalografía-Difracción de Rayos-X de la Facultad de Ciencias Físicas y Matemáticas de la Universidad de Chile.

#### **2.5.5 Microscopía Electrónica de Barrido (SEM)**

El análisis de morfología del mineral se realizó mediante microscopía electrónica de barrido (SEM, en su sigla en inglés), utilizando un microscopio de alto vacío marca ZEISS, modelo EVO/MA10. Para llevar a cabo el procedimiento, se tomaron muestras del material en polvo fino y se colocaron en portamuestras de 25 mm de diámetro para posteriormente ser cubiertas con cintas adhesivas de grafito de doble faz de manera de poder hacer las observaciones sin dificultad. Este análisis se realizó para muestras de

zeolita natural y compósitos sin y con molienda (20 y 120 min).

La caracterización de SEM se efectuó en las dependencias de la Facultad de Ciencias, Departamento de Física de la Universidad de Santiago de Chile (USACH).

## **2.6 Ensayos de Adsorción**

Para determinar el efecto de adsorción de los materiales analizados en el presente seminario de título (zeolita natural y compósitos), se desarrollaron ensayos de adsorción por medio de cinéticas e isothermas. Los resultados obtenidos en cada ensayo fueron ajustados matemáticamente utilizando el modelo de Pseudo primer orden y Pseudo segundo orden para el caso de las curvas cinéticas y el modelo de Langmuir y Freundlich para las curvas de isothermas.

### **2.6.1 Cinética de Adsorción de As**

#### **2.6.1.1 Muestras sin Molienda**

Para determinar el tiempo de equilibrio en el proceso de adsorción de As(V) en la zeolita se realizaron estudios de cinética para muestras de zeolita natural y compósitos ambos sin molienda. Para realizar lo anterior, se masó en tubos de centrífuga de 50 mL 0,4 g de muestra previamente lavada (concentración de  $16 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ ) y se agregó 25 mL de disolución de arsénico ( $\text{H}_3\text{AsO}_4$  en  $\text{HNO}_3$ , 0,5M) de concentración  $100 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ . Posteriormente, los tubos fueron agitados a 300 rpm utilizando agitador orbital (Lab-Line) a diferentes tiempos; 5, 10, 20, 30, 60, 180, 360, 540, 720, 960, 1200 y 1440 min y luego centrifugados a 6000 rpm durante 10 min por medio de una ultra centrífuga de laboratorio (SORVALL RC 50 Plus). Finalmente, los sobrenadantes de cada muestra fueron filtrados y guardados en en tubos de 50 mL para su posterior análisis.

La concentración de arsénico As(V) se determinó por espectroscopia de emisión óptica-plasma acoplado inductivamente (ICP-OES) PERKIN ELMER 2000 DV. Cabe mencionar que el procedimiento experimental se realizó por triplicado para determinar la desviación estándar de cada una de las muestras analizadas.

#### **2.6.1.2 Muestras con Molienda**

Para determinar la relación existente entre la masa de adsorbente y el tiempo de equilibrio en el proceso de adsorción de As(V), se realizaron estudios de cinética considerando muestras de zeolita y compósitos con molienda de 20 y 120 min y además una muestra de magnetita sintética (Mt), esta última para obtener valores de referencia en la adsorción. Para efectuar lo anterior, se realizaron ensayos considerando tres concentraciones distintas de adsorbente: 0,5, 5 y 16 g·L<sup>-1</sup> (Equivalencia en gramos (g) se presenta en Tabla 8) (Kanel y col, 2005). El desarrollo de cada ensayo comenzó depositando en un tubo de centrifuga 5 mL de suspensión junto a 15 mL de agua milli-Q y 5 mL de una disolución de arsénico (H<sub>2</sub>AsO<sub>4</sub><sup>-</sup> en HNO<sub>3</sub>, 0,5M) a 500 ppm, de esta manera, la concentración final presente en cada tubo de centrifuga fue de 100 ppm. Posteriormente, los tubos fueron agitados a 300 rpm utilizando un agitador orbital (Lab-Line) a diferentes tiempos; 5, 10, 20, 30, 60, 180, 360, 540, 720, 960, 1200 y 1440 min y luego fueron centrifugados a 6000 rpm durante 10 min por medio de una centrifuga de laboratorio (SORVALL RC 50 Plus). Finalmente, los sobrenadantes de cada muestra fueron filtrados y guardados en tubos de 50 mL para su posterior análisis. La concentración de As(V) se determinó por espectroscopía de emisión óptica-plasma acoplado inductivamente (ICP-OES) PERKIN ELMER 2000 DV. Cabe mencionar que

el procedimiento experimental se realizó por triplicado donde cada tubo de centrifuga fue masado en balanza analítica luego de depositar la suspensión del material adsorbente de manera de corroborar la masa.

**Tabla 8.** Concentración ( $\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ ) de material adsorbente y su equivalencia en gramos (g) presente en cada tubo de centrifuga utilizado en el estudio cinético.

Concentración del material adsorbente en tubo de centrifuga ( $\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ )	Gramos (g) de material adsorbente en tubo de centrifuga
0,5	0,01
5	0,13
16	0,40

### 2.6.2 Isoterma de Adsorción de As

Para efectuar el estudio de adsorción por medio de isotermas en muestras de zeolita natural y compósitos, ambos con y sin molienda, se masó en tubos de centrifuga de 50 mL 0,4 g de muestra (concentración de  $16 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ ) y se agregó 25 mL de disolución de arsénico ( $\text{H}_3\text{AsO}_4$  en  $\text{HNO}_3$ , 0,5M) a diferentes concentraciones: 1, 5, 10, 20, 50, 70, 100, 150, 200 y  $300 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ . Posteriormente, los tubos fueron agitados a 300 rpm utilizando un agitador orbital (Lab-Line) durante 3 hora y luego centrifugados a 6000 rpm durante 10 min, por medio de una centrifuga de laboratorio (SORVALL RC 50 Plus). Finalmente, los sobrenadantes de cada muestra fueron filtrados y guardados en tubos de 50 mL para su posterior análisis. La concentración de As(V) se determinó por espectroscopía de emisión óptica-plasma acoplado inductivamente (ICP-OES) PERKIN ELMER 2000 DV.

Cabe mencionar que el procedimiento experimental se realizó por triplicado para determinar la desviación estándar de cada una de las muestras analizadas.

### 2.6.3 Análisis de Datos

Para determinar el modelo matemático que realizó un mejor grado de ajuste tanto en curvas de cinéticas (Pseudo primer orden y Pseudo segundo orden) como de isoterms (Langmuir y Freundlich), se consideraron dos indicadores: El cuadrado de los residuos (R) y el coeficiente de correlación ( $r^2$ ).

En el caso del primer indicador se puede establecer, por medio de la Ecuación 14, la diferencia existente entre los valores experimentales y los teóricos, por lo tanto entre menor sea esta diferencia mejor será el ajuste del modelo cinético:

$$R = 1/2 \sum_{i=1} (C_{cal} - C_{exp})^2 \quad \text{Ec/14/}$$

Donde:

$C_{cal}$  : Concentración calculada por el modelo matemático

$C_{exp}$  : Concentración experimental

Si los datos obtenidos por el modelo son similares a los datos experimentales, R será  $< 1$ , si los valores son diferentes, R será  $> 1$  (Mckay y col, 2010).

Para el caso de  $r^2$ , el cual proviene de la correlación de los datos experimentales que conforman una determinada curva, el valor debe ser el más cercano a 1 para que el grado de ajuste sea el adecuado.

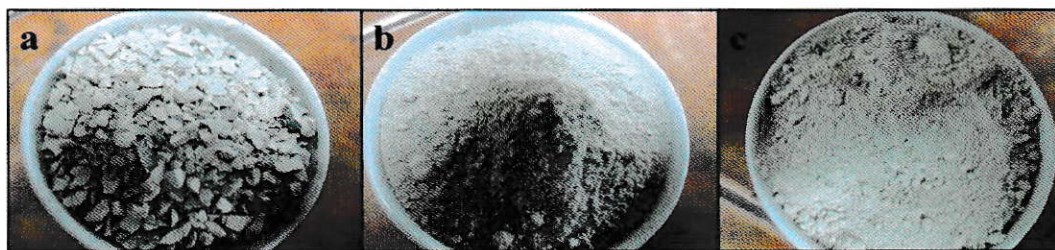


### III. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

#### 3.1 Obtención de Tamaño de Partícula Zeolita Natural

##### 3.1.1 Molienda

En la Figura 12 se muestran los resultados de la molienda, donde se observa que la zeolita obtenida después de ejercer molienda se transforma en un polvo fino, impalpable y de textura fina. A simple vista no es posible apreciar en aspecto una gran diferencia entre la zeolita obtenida con molienda de 20 y 120 min (Figura 12, (b) y (c) respectivamente). Bajo estas condiciones, el material resultante, incluyendo la zeolita sin molienda, fue utilizado para la síntesis de los compósitos y para su posterior caracterización y análisis.



**Figura 12.** Zeolita natural obtenida después de aplicar diferentes tiempos de molienda (min): (a) Z-SM, (b) Z-20 y (c) Z-120.

#### 3.2 Preparación de Compósitos

En la Figura 13 se muestran los resultados de la preparación de compósitos, donde se observa el cambio de tonalidad que ocurre en la zeolita al ser recubierta con magnetita, pasando de un color blanquecino como se presenta en la Figura 12 a un color totalmente negro, lo cual indica que se obtiene un buen recubrimiento de la zeolita.

El incluir la zeolita durante el proceso de síntesis de la magnetita, permitió un recubrimiento homogéneo del mineral, evitando que se produjera la mezcla física con el óxido de hierro. Preliminarmente, no es posible evidenciar con facilidad diferencias entre el compuesto sintetizado con zeolita con tiempo de molienda de 20 min y 120 min referido a su textura, tamaño de partícula o color (Figura 13, (b) y (c) respectivamente). Bajo estas condiciones, el material obtenido fue utilizado para su posterior caracterización y análisis.



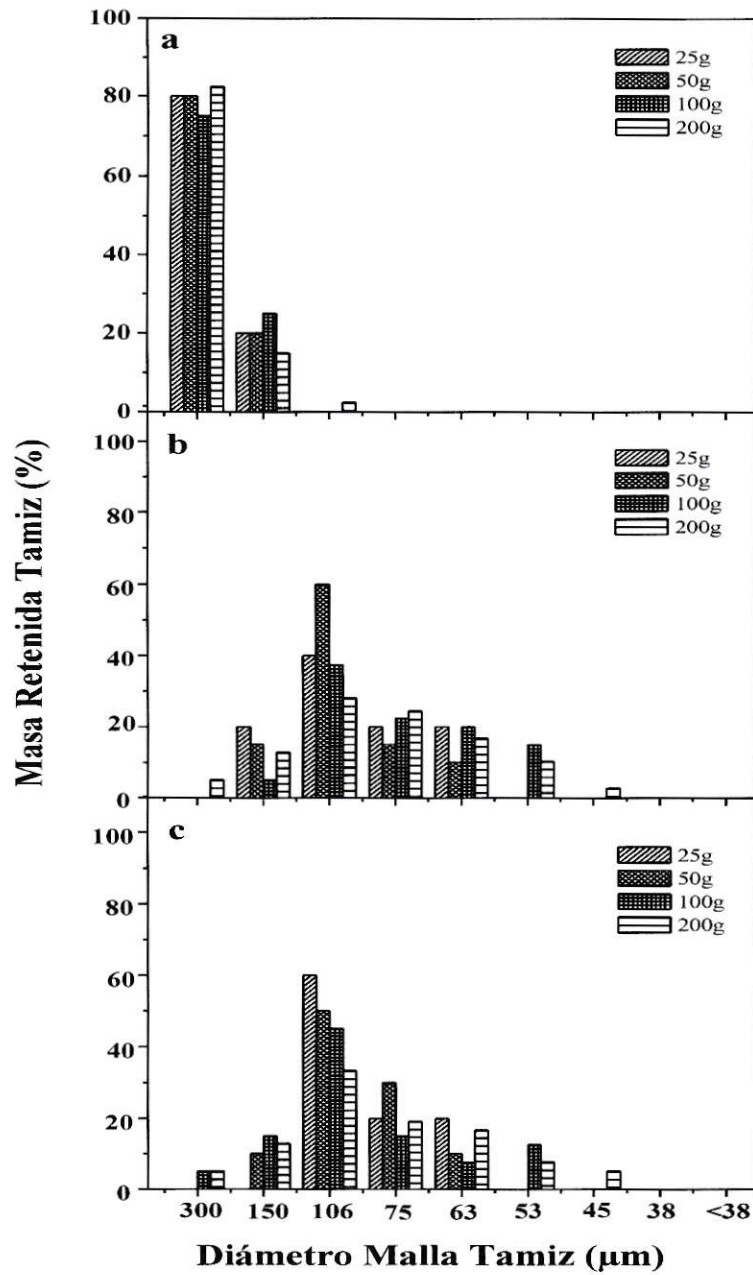
**Figura 13.** Compósitos obtenidos después del recubrimiento de zeolitas naturales con magnetita: (a) CP-SM, (b) CP-20 y (c) CP-120.

### 3.3 Caracterización del Material de Análisis

#### 3.3.1 Distribución de Tamaño de Partícula por Tamices

Para determinar, en una primera instancia, la distribución de tamaños de partícula que conforman la zeolita natural antes y después de aplicar tiempos de molienda de 20 y 120 min, se utilizó el método por tamices, el cual es aplicado actualmente en la industria para efectuar dicha determinación.

En la Figura 14 se muestran los resultados referentes a la distribución de tamaño de partícula para la zeolita natural, donde se utilizaron cuatro diferentes masas iniciales de tamizado 25, 50, 100 y 200 g. Los valores que conforman cada gráfica se presentan en el Anexo 1.



**Figura 14:** Distribución de tamaño por tamices de zeolita natural expresado como porcentajes de masa retenida aplicando distintas masas iniciales de tamizado: (a) Z-SM, (b) Z-20 y (c) Z-120. Todos los gráficos presentan la misma escala en el eje de las abscisas y ordenadas.

El proceso de tamizado se realizó a diferentes masas iniciales para descartar la posibilidad de que los tamices fueran obstruidos por grandes cantidades de masa, de manera que la determinación de cada fracción de tamaño de partícula que conforma la zeolita natural antes y después de la molienda fuera correcta.

Para el caso de la zeolita sin molienda (Figura 14 (a)), la mayor cantidad de partículas quedan retenidas en el tamiz de 300  $\mu\text{m}$ , para las cuatro masas iniciales de tamizado, solo en el caso cuando ésta es de 200 g, una fracción muy pequeña de partículas alcanza el tamiz de 106  $\mu\text{m}$ , con un porcentaje del 2,5%. En la Figura 14 (b), donde se presenta la distribución de la zeolita con molienda de 20 min, la mayor cantidad de partículas poseen un tamaño mayor a 106  $\mu\text{m}$  para las cuatro masas iniciales de tamizado. Este mismo comportamiento se repitió para el caso de la zeolita con tiempo de molienda de 120 min (Figura 14 (c)).

Las diferencias se presentan al comparar la distribución en su totalidad, ya que, para las muestras de zeolita con molienda, cuando se aplicó una masa inicial de tamizado de 200 g, se observó que las partículas alcanzaron tamices de menor tamaño, pero este fenómeno no se generaba al aplicar una masa inicial de 25 g, lo cual puede ser atribuido a la formación de aglomerados de partículas, conformados por la unión de partículas de menor diámetro, utilizando como soporte la superficie de partículas con mayor tamaño, y que al aumentar sus dimensiones, son retenidos en los tamices de mayor diámetro de poro. No obstante, cuando se aplica mayor cantidad de masa inicial de tamizado, también aumenta la presencia de partículas de menor tamaño que alcanzan tamices de menor diámetro de poro, antes de formar estos aglomerados. Por lo tanto, se puede

estimar entonces que, la masa inicial ideal para realizar una distribución de tamaño de partícula más completo es con 200 g de zeolita.

La formación de aglomerados es habitual que se presente al trabajar con material seco y de textura muy fina, por lo que este procedimiento de determinación evalúa las condiciones reales de la distribución de tamaño de partícula de la zeolita ya que en los ambientes naturales donde se encuentra el mineral pulverizado no existe la presencia de algún agente dispersante, que evite la formación de aglomerados. Para obtener una caracterización cuantitativa del tamaño de partícula, se emplean análisis estandarizados donde el material entra en contacto con una suspensión que contiene un químico dispersante y se aplica tiempo de agitación, de manera de aumentar la dispersión de las partículas.

### **3.3.2 Análisis Granulométrico Estandarizado (Método de la Pipeta)**

El análisis granulométrico estandarizado desarrollado en este seminario de título, se basa en el método propuesto por Jackson y en el principio de la Ley de Stocke (Jackson, 2005).

Los resultados obtenidos se muestran a continuación en la Tabla 9, donde se observa el contenido de partículas presentes en las diferentes fracciones de tamaño de partícula, expresadas en porcentaje, tanto para las zeolitas naturales como para los compósitos.

**Tabla 9.** Análisis granulométrico estandarizado realizado en muestras de zeolita natural y compósitos.

Proporción en % de cada Fracción			
Fracción ( $\mu\text{m}$ )	Zeolita Natural		
	Z-SM	Z-20	Z-120
> 53	91,77 $\pm$ 0,08	29,45 $\pm$ 0,03	18,10 $\pm$ 0,07
53 - 20	0,23 $\pm$ 0,02	9,02 $\pm$ 0,31	5,38 $\pm$ 0,02
20 - 2	7,22 $\pm$ 0,03	37,70 $\pm$ 0,20	44,30 $\pm$ 0,19
< 2	0,77 $\pm$ 0,01	23,83 $\pm$ 0,04	32,22 $\pm$ 0,10
Fracción ( $\mu\text{m}$ )	Compósitos		
	CP-SM	CP-20	CP-120
> 53	93,63 $\pm$ 0,00	34,15 $\pm$ 0,01	32,09 $\pm$ 0,10
53 - 20	2,32 $\pm$ 0,00	20,94 $\pm$ 0,01	13,07 $\pm$ 0,17
20 - 2	2,57 $\pm$ 0,01	42,74 $\pm$ 0,00	47,76 $\pm$ 0,01
< 2	1,48 $\pm$ 0,04	2,16 $\pm$ 0,01	7,08 $\pm$ 0,02

De acuerdo a los resultados obtenidos (Tabla 9), se puede establecer que la fracción granulométrica que predomina corresponde al rango de tamaño de partícula  $20\mu\text{m} > \phi > 2\mu\text{m}$ , tanto para la zeolita natural como para los materiales compuestos de zeolita-magnetita (compósitos) en tiempos de molienda de 20 y 120 min. Para el caso de la zeolita natural y el compósito sin molienda la fracción mayoritaria es la correspondiente al tamaño de partícula  $> 53\mu\text{m}$  con un 92 y 94% respectivamente.

En relación a la zeolita natural, se muestra claramente que al aumentar el tiempo de molienda del mineral, se obtienen menores tamaños de partícula. Este fenómeno se ejemplifica en el incremento de un 15% en la fracción de tamaño de partícula predominante ( $20\mu\text{m} > \phi > 2\mu\text{m}$ ) al aumentar el tiempo de molienda de la zeolita de 20 a 120 min

Los resultados de la síntesis de compósitos muestran que la fracción correspondiente a  $< 2 \mu\text{m}$  experimenta una disminución del 91% y del 78%, para los tiempos de 20 y 120 min de molienda, respectivamente, aumentando entonces los rangos de diámetros de partículas más grandes ( $> 53$  y  $> 20 \mu\text{m}$ ). Cabe destacar que, a pesar de que existe este incremento en el tamaño de las partículas, de todas formas existe mayor cantidad de estas con menor diámetro para compósitos sintetizados con zeolita de 120 min de molienda, representado en un incremento del 11% para la fracción predominante ( $20 \mu\text{m} > \phi > 2 \mu\text{m}$ ) al compararlo con el compósito sintetizado a partir de zeolita con menor tiempo de molienda (20 min).

### 3.3.3 Área Superficial (Método EGME)

El método utilizado para la determinación del área superficial mediante etilenglicol monoetileter (EGME) fue el descrito por Heilman y col, 1965.

**Tabla 10.** Área superficial por método EGME determinadas en muestras de zeolita y compósitos sin molienda y con molienda de 20 y 120 min.

Muestra (Tiempo de molienda, min)	Área Zeolita ( $\text{m}^2/\text{g}$ )	Área Compósito ( $\text{m}^2/\text{g}$ )
Sin Molienda	$59,64 \pm 0,93$	$32,61 \pm 1,08$
20	$108,77 \pm 1,40$	$39,55 \pm 1,08$
120	$121,32 \pm 1,40$	$46,68 \pm 1,01$

En la Tabla 10 se observa que la superficie de la zeolita experimenta un incremento aproximado del 45% y 51% después de 20 y 120min de molienda respectivamente, en relación a la zeolita sin molienda. La diferencia de superficies entre ambas muestras molidas es de un 10%, siendo mayor la que presenta un tiempo de molienda de 120min. La síntesis de compósitos resultó en una reducción significativa del área superficial de las muestras de zeolitas, superior al 60%, cuando presentan molienda y de un 45% cuando no se aplica este tratamiento. Al incrementar el tiempo de molienda del mineral de 20 a 120min el área del compósito aumenta en un 15%.

Los resultados obtenidos entregan valores de área superficial para la zeolita natural similares a los reportados por otros autores (Aguado y col, 2009, Vaca-Mier y col, 2001). En el caso en que la zeolita fue recubierta con magnetita, esta aumenta el tamaño de sus partículas, tal como se observó en los resultados de análisis granulométrico (sección 3.2.2). Este procedimiento ocasiona una disminución de la superficie de contacto del material lo cual se traduce en una reducción de los sitios disponibles de adsorción (Gutiérrez y col, 2010).

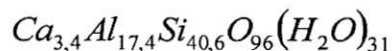
#### **3.3.4 Difracción de Rayos X**

Los resultados de la caracterización por difracción de rayos X de la zeolita natural y del compósito se presentan en la Figura 15, por medio de un difractograma “espejo”, donde las señales de la muestra analizada se encuentran en la parte superior y las señales del patrón de comparación se encuentran invertidas en la parte inferior de la gráfica.

El análisis comparativo de las señales de zeolita natural con las señales del patrón de base de datos (Figura 15 (a) y (b)), indican que el mineral corresponde a un

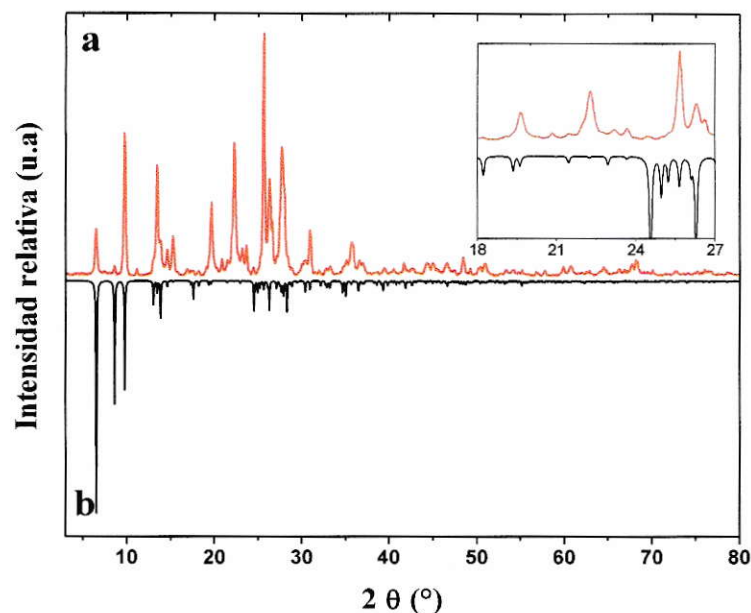


aluminosilicato del tipo “mordenita” rehidratada y con presencia de cationes  $\text{Ca}^{2+}$  intercambiable, presentando la siguiente formula estructural:



Para efectos de la comparación de las señales se utilizo como patrón de difracción la tarjeta 01-071-1033 (C) obtenido de la base de datos PDF-2 del año 2003.

Las señales de la muestra de zeolita natural (Figura 15, (a)) se correlacionan en su gran mayoría con las señales entregadas por el patrón (Figura 15, (b)) principalmente en los valores bajos de  $2\Theta$  ( $3^\circ$ - $30^\circ$  aproximadamente), la diferencia radica en las intensidades de éstas. En el rango  $2\Theta$  ( $18^\circ$ - $27^\circ$ ), no se logra apreciar con facilidad las señales de la muestra de zeolita, ya que son muy débiles, pero si existe correlación con las señales del patrón, como se muestra en el inserto adjunto en la zona derecha de la gráfica (Figura 15, (a)). La diferencia en las intensidades de las señales se puede atribuir a la presencia de moléculas de agua en la estructura interna de la zeolita natural y a otros factores como el tamaño de grano, el correcto preparado de la muestra, de la velocidad de barrido del análisis, etc.

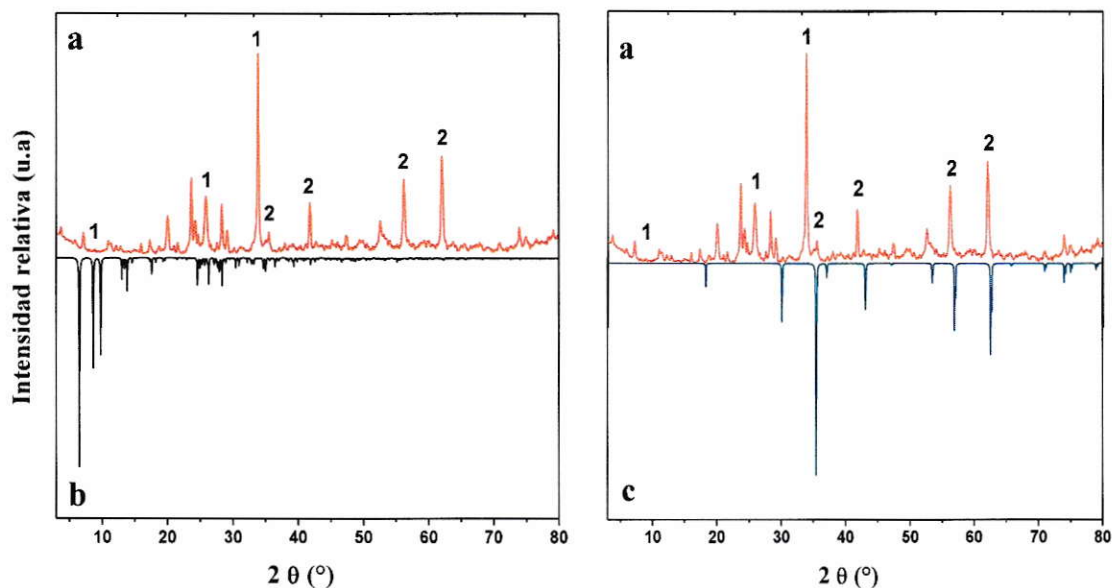


**Figura 15.** Análisis Difracción Rayos X: (a) Difractograma muestra experimental zeolita natural, (b) Difractograma patrón de base de datos mordenita. En la parte superior derecha de la gráfica se muestra un acercamiento de las señales  $2\theta$  ( $18^\circ$ - $27^\circ$ ).

Para el caso del análisis de Difracción de Rayos X del compuesto (CP-120), La Figura 16 (a)/(b) se muestran señales débiles, las cuales indican la presencia de zeolita natural de tipo mordenita (señales 1) en la zona donde los valores de  $2\theta$  son bajos ( $3^\circ$ - $30^\circ$  aproximadamente) y señales más intensas y predominantes en la zona de valores altos de  $2\theta$  ( $30^\circ$ - $80^\circ$  aproximadamente) que corresponden a un óxido de hierro con estructura de magnetita (señales 2) (Figura 16 (a)/(c)), confirmando que el recubrimiento del material zeolítico se realiza de manera satisfactoria. Esta diferencia en las intensidades y predominio de las intensidades se debe principalmente a que el contenido de óxido de hierro que recubre la superficie del mineral, recibe el haz de Rayos X que inciden en su superficie y luego los electrones reflejados son recogidos por el detector,

impidiendo que estos puedan llegar en su totalidad a la superficie de la zeolita. Este fenómeno permite suponer que el comportamiento de adsorción del compuesto estará determinado principalmente por la presencia de la magnetita y en menor medida por la zeolita.

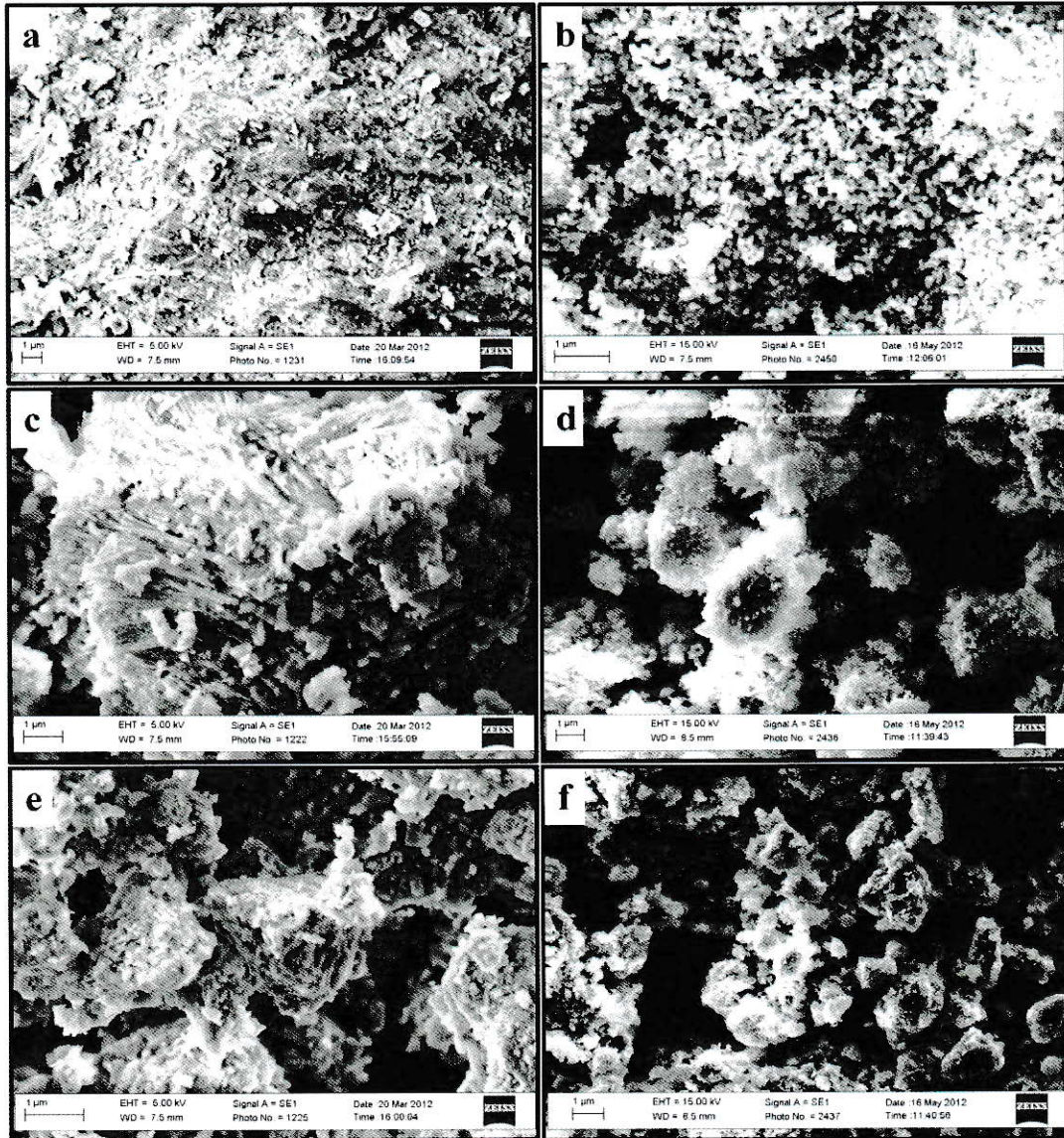
Para efectos de la comparación de las señales, se utilizó como patrón de difracción la tarjeta 01-071-1033 (C) para la zeolita natural y la tarjeta 01-089-3854 (C) para la magnetita. Ambas tarjetas de identificación se obtuvieron de la base de datos PDF-2 del año 2003.



**Figura 16.** Análisis Difracción Rayos X compuesto: (a) Difractograma muestra experimental compuesto, (b) Difractograma patrón de base de datos mordenita, (c) difractograma patrón de base de datos magnetita. En ambos casos los números representan: (1) Señales de mordenita y (2) Señales de magnetita.

### 3.3.5 Microscopía Electrónica de Barrido (SEM)

El análisis SEM, muestra a través de imágenes la morfología de la superficie de las muestras de zeolita natural y compósitos en su formato sin molienda, con molienda de 20 y 120 min. Los resultados del análisis se muestran en la Figura 17:



**Figura 17.** Imágenes SEM realizadas a escala de 1  $\mu\text{m}$ : (a) Z-SM, (b) CP-SM, (c) Z-20, (d) CP-20, (e) Z-120 y (f) CP-120.

La Figura 17 muestra las diferencias que poseen los materiales analizados tanto al aplicar el proceso de molienda como el recubrimiento con magnetita. En la zeolita sin molienda (Figura 17, (a)), se observa una superficie plana, con pocos aglomerados de partículas a diferencia de cuando se encuentra cubierta con el óxido de hierro. En este caso, las partículas de magnetita, de diámetros muy pequeños (rango de  $\mu\text{m}$  a  $\text{nm}$ ) se depositan en la superficie de la zeolita uniformemente (Figura 17 (b)). En la Figura 17 (c) se muestra que a pesar de moler por 20 min, la zeolita aun posee filamentos de mineral que no fueron completamente destruidos. En este caso, aparecen los aglomerados de partículas, que se forman por la unión de partículas con diámetros muy pequeños que se generan por el proceso de molienda. Al recubrir el material con magnetita, sus partículas se depositan en la superficie de estos aglomerados, aumentando su tamaño, tal como se muestra en la Figura 17 (d). Para el caso de la Figura 17 (e), los aglomerados son más grandes y definidos, lo cual se debe a que al aumentar el tiempo de molienda de 20 a 120 min, se genera una mayor cantidad de partículas de menor diámetro, elevando su capacidad de contacto y unión. Un comportamiento similar a los casos anteriores presenta la magnetita, ya que recubre la superficie de la zeolita, formando parte de los aglomerados (Figura 17 (f)).

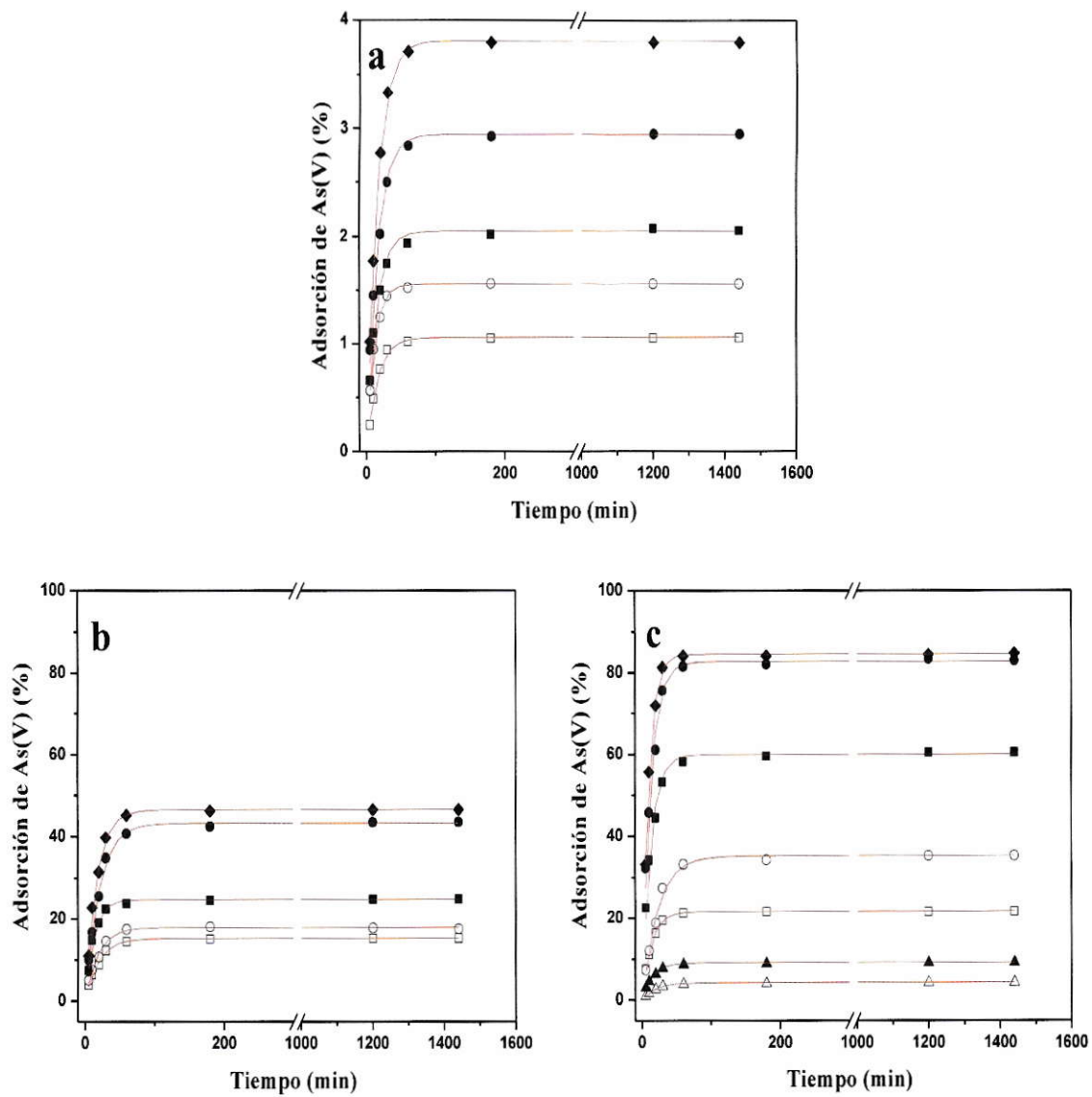
La disminución del tamaño de partícula, por el proceso de molienda, y la generación de aglomerados que se muestran en las imágenes SEM, concuerdan perfectamente con los resultados obtenidos en la caracterización del material por medio de distribución de tamaño por tamices (Sección 3.3.1) y área superficial (Sección 3.3.4). La formación de aglomerados impedía el paso de partículas de tamaños pequeños hacia

tamices de diámetro de poro menores, al realizar el análisis de distribución de tamaño a las muestras de zeolita con molienda. Al disminuir el tamaño de partícula, aumenta la superficie de contacto, por lo cual, se eleva el área del material, pero que al recubrir con magnetita, las partículas aumentan su tamaño reduciendo el área superficial.

### **3.4 Cinética de Adsorción de As**

Los experimentos de cinética de adsorción se realizaron siguiendo los procedimientos experimentales descritos en el apartado 2.6.1. Estos ensayos permitieron determinar el efecto de la masa de material adsorbente en la adsorción de As(V), utilizando 3 concentraciones distintas de material: 0,5, 5 y 16 g·L<sup>-1</sup>. El volumen de la disolución en todos los casos fue 25 mL, a una concentración de As(V) de 100 mg·L<sup>-1</sup>, pH 4,31 ± 0,28 y temperatura ambiente. El tiempo de agitación empleado se extiende en el rango de 5 a 1440 min.

Los resultados obtenidos del estudio cinético para muestras de zeolitas, compósitos y magnetita sintética (muestra control), se presentan en la Figura 18, donde las gráficas de adsorción se muestran de la forma: Adsorción de As(V) (%) vs Tiempo (min).



**Figura 18.** Cinéticas de adsorción ajustadas al modelo de Pseudo primer orden utilizando diferentes concentraciones de material adsorbente: (a)  $0,5 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ ; (b)  $5 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ ; (c)  $16 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ . La simbología utilizada en todos los casos es:  $\triangle$  (Z-SM);  $\blacktriangle$  (CP-SM);  $\square$  (Z-20);  $\blacksquare$  (CP-20);  $\circ$  (Z-120);  $\bullet$  (CP-120) y  $\blacklozenge$  (Mt). El eje del gráfico (a) se encuentra a diferente escala respecto a los otros gráficos.

De la Figura 18 se observa un creciente proceso de adsorción de As(V) para todas las muestras, alcanzándose una alta remoción de este anión en los primeros 30 min. La saturación del material adsorbente se alcanzó a partir de 1h, independiente de la masa y del tipo material adsorbente utilizado. Este comportamiento coincide con estudios realizados sobre la adsorción de As(V) en función del tiempo sobre superficies de aluminosilicatos naturales y modificados con óxidos de hierro, donde se produce una rápida adsorción en los primeros minutos de agitación, obteniendo el equilibrio en un tiempo de 3 a 4 horas (Arancibia, 2011 y Kanel y col, 2005).

A pesar de utilizar concentraciones distintas de material adsorbente, en todos los casos se presenta una conducta de adsorción característica, donde se establece el siguiente orden de velocidad de adsorción: Z-20 < Z-120 < CP-20 < CP-120 < Mt (Figura 1, (a) y (b)). Para el caso de la Figura 1 (c), al considerar las muestras de zeolita y compuesto sin molienda (muestras control) el orden en las velocidades de adsorción presentan la siguiente secuencia: Z-SM < CP-SM < Z-20 < Z-120 < CP-20 < CP120 ≤ Mt. Estos resultados indican que la velocidad de adsorción de As(V) se ve favorecida cuando el material se somete a mayores tiempos de molienda y a recubrimientos con óxido de hierro, generando además un aumento en los porcentajes de adsorción.

Al realizar un análisis en función de la dosis de adsorbente, se observa que para el caso de  $0,5 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ , solo el 3% del As(V) es adsorbido por CP-120, cuando se alcanza el equilibrio. Para el caso de Mt, la adsorción se eleva a un 4% cuando se observa el plató de la curva. Cuando se utiliza  $5 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$  de material adsorbente (Figura 1, (b)), la muestra CP-120 adsorbe un 44 % del total de As(V) ofrecido inicialmente en disolución.



También se observa que al utilizar la misma concentración pero ahora de Mt, ésta adsorbe prácticamente la misma concentración del As(V) que CP-120, siendo solo un 3% mayor. En el caso donde la concentración de adsorbente es de  $16 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$  la máxima adsorción es alcanzada por las muestra CP-120 y Mt, con un 84 y 85% respectivamente, presentando solo un 1% de diferencia, lo cual indica que el compuesto posee la misma capacidad de adsorción que la magnetita.

#### **3.4.1 Modelo Cinético (Pseudo primer orden)**

Para realizar un ajuste adecuado de los resultados obtenidos de las curvas cinéticas se determinó aplicar dos modelos cinéticos: Pseudo primer orden y Pseudo segundo orden (Ec/11/ y Ec/12/ respectivamente). Para el ajuste de los datos experimentales a cada uno de los modelos y la evaluación de sus parámetros se utilizó el programa computacional OriginPro 8.

En la Figura 18 se muestran los resultados obtenidos del análisis de regresión para el mejor ajuste del modelo de cinético, (Pseudo primer orden), y sus parámetros cinéticos se resumen en las Tablas 11, 12 y 13. Para el caso del ajuste de Pseudo segundo orden, sus resultados se encuentran en el Anexo 3, D.

**Tabla 11.** Valores de parámetros cinéticos obtenidos a partir del modelo de Pseudo primer orden para la adsorción de As(V) en  $0,5 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$  de material adsorbente.

<b>0,5 mg·L<sup>-1</sup></b>			
<b>Parámetros</b>	<b>Zeolita Natural</b>		
	<b>Z-20</b>	<b>Z-120</b>	
<b>Adsorción Max<sub>exp</sub> (%)</b>	1,02 ± 0,01	1,53 ± 0,02	
<b>Adsorción Max (%)</b>	1,06 ± 0,01	1,56 ± 0,01	
<b>k<sub>1</sub> (min<sup>-1</sup>)</b>	0,06 ± 0,00	0,09 ± 0,00	
<b>r<sup>2</sup></b>	0,994	0,996	
<b>R</b>	0,03	0,03	
<b>Parámetros</b>	<b>Compósitos</b>		
	<b>CP-20</b>	<b>CP-120</b>	<b>Mt</b>
<b>Adsorción Max<sub>exp</sub> (%)</b>	1,94 ± 0,01	2,84 ± 0,01	3,71 ± 0,04
<b>Adsorción Max (%)</b>	2,05 ± 0,02	2,94 ± 0,02	3,81 ± 0,01
<b>k<sub>1</sub> (min<sup>-1</sup>)</b>	0,08 ± 0,00	0,06 ± 0,00	0,06 ± 0,00
<b>r<sup>2</sup></b>	0,990	0,993	0,998
<b>R</b>	0,03	0,10	0,10

**Tabla 12.** Valores de parámetros cinéticos obtenidos a partir del modelo de Pseudo primer orden para la adsorción de As(V) en  $5 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$  de material adsorbente.

<b>5 mg·L<sup>-1</sup></b>			
<b>Parámetros</b>	<b>Zeolita Natural</b>		
	<b>Z-20</b>	<b>Z-120</b>	
<b>Adsorción Max<sub>exp</sub> (%)</b>	14,54 ± 0,59	17,53 ± 0,46	
<b>Adsorción Max (%)</b>	15,24 ± 0,13	17,86 ± 0,17	
<b>k<sub>1</sub> (min<sup>-1</sup>)</b>	0,05 ± 0,00	0,05 ± 0,00	
<b>r<sup>2</sup></b>	0,992	0,989	
<b>R</b>	0,70	0,33	
<b>Parámetros</b>	<b>Compósitos</b>		
	<b>CP-20</b>	<b>CP-120</b>	<b>Mt</b>
<b>Adsorción Max<sub>exp</sub> (%)</b>	23,81 ± 0,04	42,59 ± 0,55	46,33 ± 0,06
<b>Adsorción Max (%)</b>	24,74 ± 0,19	42,35 ± 0,28	46,57 ± 0,28
<b>k<sub>1</sub> (min<sup>-1</sup>)</b>	0,07 ± 0,00	0,05 ± 0,00	0,06 ± 0,00
<b>r<sup>2</sup></b>	0,989	0,996	0,996
<b>R</b>	0,93	0,24	0,24

**Tabla 13.** Valores de parámetros cinéticos obtenidos a partir del modelo de Pseudo primer orden para la adsorción de As(V) en  $16 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$  de material adsorbente.

<b><math>16 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}</math></b>				
<b>Parámetros</b>	<b>Zeolita Natural</b>			
	<b>Z-SM</b>	<b>Z-20</b>	<b>Z-120</b>	
<b>Adsorción Max<sub>exp</sub> (%)</b>	$3,96 \pm 0,01$	$21,30 \pm 0,02$	$35,36 \pm 0,10$	
<b>Adsorción Max (%)</b>	$4,23 \pm 0,03$	$21,61 \pm 0,02$	$35,21 \pm 0,32$	
<b><math>k_1</math> (<math>\text{min}^{-1}</math>)</b>	$0,05 \pm 0,01$	$0,07 \pm 0,00$	$0,04 \pm 0,00$	
<b><math>r^2</math></b>	0,996	0,995	0,993	
<b>R</b>	0,27	0,31	0,15	
<b>Compósitos</b>				
<b>Parámetros</b>	<b>CP-SM</b>	<b>CP-20</b>	<b>CP-120</b>	<b>Mt</b>
<b>Adsorción Max<sub>exp</sub> (%)</b>	$8,96 \pm 0,08$	$59,60 \pm 0,03$	$82,13 \pm 0,03$	$84,15 \pm 0,06$
<b>Adsorción Max (%)</b>	$9,07 \pm 0,07$	$59,98 \pm 0,56$	$82,67 \pm 0,70$	$84,50 \pm 0,27$
<b><math>k_1</math> (<math>\text{min}^{-1}</math>)</b>	$0,07 \pm 0,00$	$0,08 \pm 0,00$	$0,08 \pm 0,00$	$0,09 \pm 0,00$
<b><math>r^2</math></b>	0,990	0,984	0,983	0,997
<b>R</b>	0,11	0,38	0,54	0,35

Como se mencionó en la sección 2.6.3, la determinación del modelo matemático que realizó un mejor grado de ajuste de los datos experimentales de cinéticas se efectuó considerando dos indicadores: El cuadrado de los residuos (R), (Ecuación /4/) y el coeficiente de correlación (r). Según los resultados de ambos indicadores presentados en las tablas anteriores, para todos los casos de material adsorbente analizados y sus respectivas concentraciones, los valores de R son  $\ll 1$  y los de  $r^2$  se encuentran en el rango 0,98-0,99, siendo muy cercano a 1, lo cual indica que el modelo de Pseudo primer orden describe adecuadamente los datos experimentales. Diversas investigaciones indican que este modelo presenta un buen ajuste cuando el tiempo donde se alcanza el equilibrio de adsorción se encuentra entre un intervalo de tiempo corto (50 a 200 min), tal como ocurre en todos los casos analizados, donde el equilibrio se alcanza

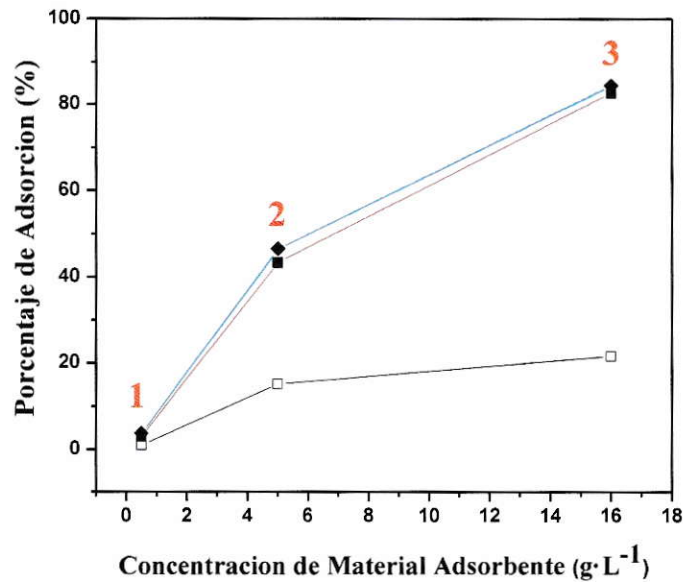
a partir de los 60 min. (Ho & McKay 1999; Azizian, 2004; Rudzinski & Plazinski 2008).

#### **3.4.1.1 Análisis por Dosis de Material Adsorbente**

Al realizar un análisis por dosis de material adsorbente, se muestra claramente que a medida que aumenta su concentración, la adsorción de As(V) se incrementa. Tal como muestra la Figura 19, al graficar la tendencia de adsorción de la muestra de CP-120 en función de las tres concentraciones estudiadas (0,5, 5 y 16 g·L<sup>-1</sup>), se observa que el porcentaje de As(V) adsorbido es 15 veces mayor al pasar de 0,5 a 5,0 g·L<sup>-1</sup> (Figura 19, Punto 1 al 2) y 28 veces mayor cuando el material aumenta de 0,5 a 16,0 g·L<sup>-1</sup> (Figura 19, Punto 1 al 3). El mismo fenómeno ocurre cuando el adsorbente pasa de 5 a 16 g·L<sup>-1</sup>, la remoción del anión es 2 veces mayor (Figura 19, Punto 2 al 3). Este comportamiento ocurre ya que al incorporar mayor cantidad de material adsorbente, incrementa el número de sitios activos de adsorción disponibles, los cuales se ubican en la superficie de este. Por lo tanto, cuando una partícula de arsenato se deposita en la superficie del adsorbente, tiene mayor posibilidad de ser adsorbido por un sitio disponible, elevando el porcentaje de remoción, según lo establecido por el modelo de Pseudo primer orden (Lagergren, 1898; Rudzinski & Plazinski 2008; Boparai y col, 2011). Es importante recalcar que, todos los materiales adsorbentes, no importando su tratamiento, aumentan su porcentaje de adsorción cuando se aplican en una concentración de 16,0 g·L<sup>-1</sup>, tal como se muestra en la Tabla 13 (Adsorción Max, (%)), posicionándolo entonces como la concentración que alcanzo mejores resultados de adsorción de As(V), de las tres concentraciones analizadas. Por esta razón se determina que los estudios de adsorción por medio de isothermas se realizaran utilizando esta concentración de sólido adsorbente.

La Figura 19 sugiere que la tendencia en la adsorción de As(V) no es completamente lineal, tal como se muestra en el cambio de pendiente de la curva (Figura 19, Punto 2). Este comportamiento podría estar condicionado por la formación de agregados de la materia a medida que aumenta la masa y disminuye el tamaño de partícula, según los resultados obtenidos en las imágenes del análisis SEM (Sección 3.3.5). Estos aglomerados podrían obstruir algunos sitios activos de adsorción lo que se traduciría en una disminución de la capacidad de adsorción del material a medida que aumenta su masa (mg de As(V)/g de material adsorbente).

A pesar de que los mejores resultados de adsorción se alcanzan utilizando  $16 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ , no se podría descartar el aplicar las otras concentraciones de material adsorbente ( $0,5$  y  $5,0 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ ) en procedimientos de remoción de As, lo cual estará sujeto a la cantidad del contaminante presente en la matriz agua.



**Figura 19.** Tendencia de adsorción de As(V) utilizando diferentes concentraciones de material adsorbente: (1)  $0,5 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ ; (2)  $5 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$  y (3)  $16 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ . La simbología utilizada es:  $\square$  (Z-20);  $\blacksquare$  (CP-20); y  $\blacklozenge$  (Mt).

### 3.4.1.2 Análisis por Tratamiento del Material

En la Figura 18 se observa que la remoción de As(V) incrementa conforme pasa el tiempo tanto en las zeolitas sin modificar ( $Z\text{-SM} < Z\text{-20} < Z\text{-120}$ ) como en las modificadas ( $CP\text{-SM} < CP\text{-20} < CP120$ ) independiente de la concentración que se utilice de estos materiales. Sin embargo, la adsorción de As(V) en los compósitos es mayor que en las muestras de zeolita sin recubrimiento debido a la presencia del óxido de hierro que modifica la superficie de la zeolita. Para ejemplificar este comportamiento, se analizaron los resultados de las cinéticas de  $16 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ , al obtener los porcentajes más altos de adsorción, resumidos en la Tabla 13.

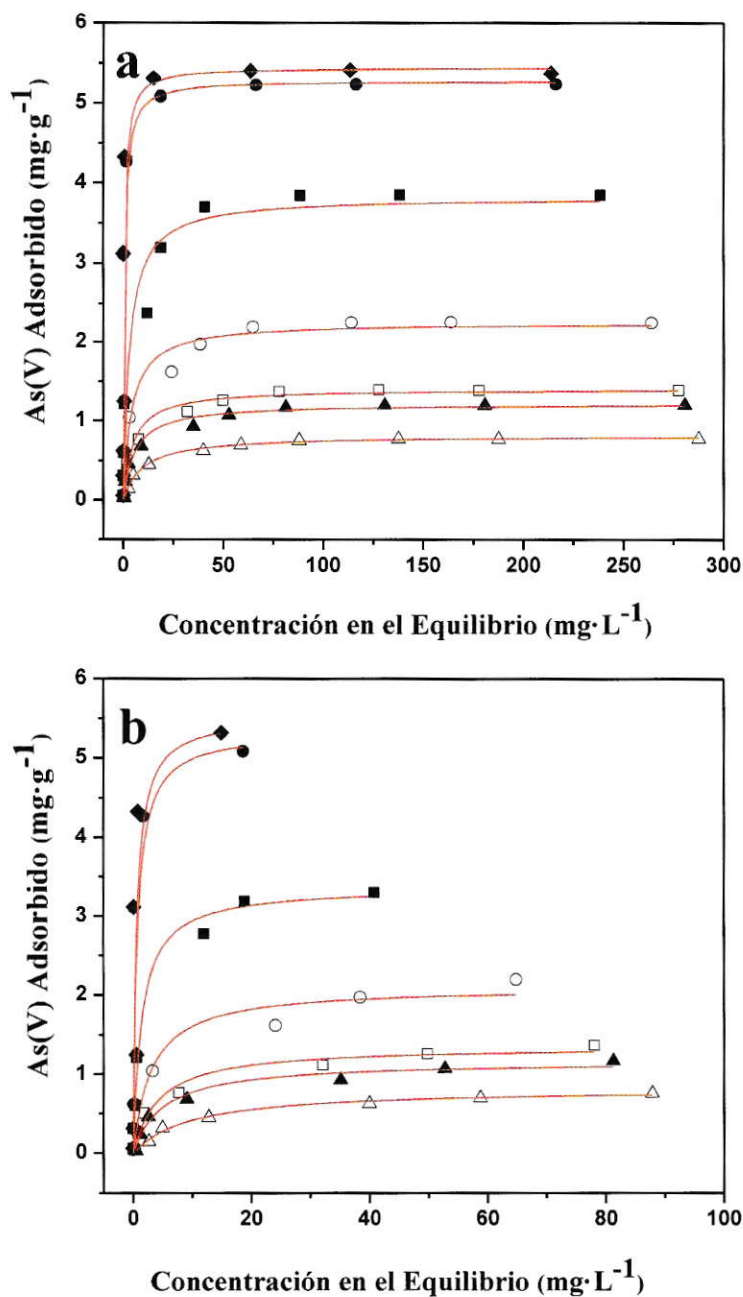
Para el caso de la zeolita natural, al aplicar tiempos de molienda de 20 y 120 min, la capacidad de adsorción máxima de As(V) se incrementa alrededor de un 17 y 31%, respecto de la muestra sin molienda. Entre ambos tiempos de molienda, la diferencia es de un 14%, siendo favorable para el de mayor tiempo. Cuando las muestras de zeolitas son modificadas superficialmente con óxido de hierro, la velocidad de adsorción aumenta considerablemente, tanto es así, que a los 10 min de comenzada la cinética las muestras CP-20 y CP-120 adsorben una cantidad mayor de As(V) (34 y 46%, respectivamente), que el alcanzado por las muestras de zeolita natural (22% para Z-20 y 35% para Z-120). Cuando se compara la adsorción de As(V) en ambos compósitos, el sintetizado con zeolita de 120 min de molienda, adsorbe un 23% más del As(V) ofrecido inicialmente a la disolución, llegando a una remoción que supera el 80%.

A pesar de la marcada diferencia de adsorción entre zeolitas y compósitos, los valores de la constante de Pseudo primer orden ( $k_1$ ) son muy similares entre sí (rango de  $0,05$  a  $0,10 \text{ min}^{-1}$ ), lo cual infiere que no importando el tratamiento al cual haya sido

sometido la zeolita, sea molienda o recubrimiento con magnetita, el equilibrio en la adsorción de As(V) se alcanzará en un tiempo similar, que en este caso comenzó a partir de una 1 hora. Este comportamiento se repite en todas las masas de material adsorbentes estudiadas. De los resultados expuestos, es posible establecer que el tratamiento más efectivo para la remoción de As(V) en las tres concentraciones analizadas, es el CP-120, lo cual se refleja en sus altos valores de adsorción expresados en porcentajes, cifras que son muy similares a las presentadas por la magnetita, tal como se muestra en la Figura 19. Situación contraria ocurre con la muestra Z-120, donde la tendencia de adsorción es muy diferente en comparación al óxido de hierro. Esto sugiere, que el comportamiento de adsorción del compuesto está determinado en su gran mayoría por la presencia de grupos Ferrol ( $\equiv\text{Fe-OH}$ ) de la magnetita que presenta una alta afinidad por el As.

### **3.5 Isotermas de Adsorción de As**

Las isotermas de adsorción se realizaron mediante el procedimiento experimental que se describe en el apartado 2.6.2. En la Figura 20 se presentan las isotermas de adsorción obtenidas del As(V) en los diferentes materiales adsorbentes a temperatura ambiente en la forma: Concentración de adsorbato retenido en el sólido ( $\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$ ) vs Concentración de la disolución en equilibrio ( $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ ). Las isotermas se determinaron utilizando una concentración de  $16\text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$  de material adsorbente. El volumen total de la suspensión que se utilizó en todos los casos fue de 25 mL, con un valor de  $\text{pH } 4,50 \pm 0,22$  y con un rango de concentraciones de As(V) que varió de 1 a  $300\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ . La determinación del As(V) se midió transcurrido un tiempo de agitación de 1 h, de manera de alcanzar el equilibrio de adsorción (según los resultados entregados por las cinéticas de adsorción, (Sección 3.4)).



**Figura 20.** (a) Isothermas de adsorción ajustadas a modelo de Langmuir utilizando 16 g·L<sup>-1</sup> de material adsorbente y (b) Acercamiento de las pendientes para observar la adsorción en zonas bajas de concentración de As(V). La simbología utilizada en todos los casos es:  $\triangle$  (Z-SM);  $\blacktriangle$  (CP-SM);  $\square$  (Z-20);  $\blacksquare$  (CP-20);  $\circ$  (Z-120);  $\bullet$  (CP-120) y  $\blacklozenge$  (Mt).



Los resultados experimentales que se muestran en la Figura 20 (a) para la adsorción de As(V), muestran curvas que presentan una pendiente decreciente al aumentar la concentración de As(V) en la fase líquida y que llega a ser constante a partir de los 100 mg·L<sup>-1</sup>, alcanzando el equilibrio. Las muestras Z-SM, CP-SM, Z-20, Z-120 y CP-20 presentan curvas de tipo “L”, lo cual se asocia a una alta afinidad de adsorción entre adsorbato y adsorbente, lo que indicaría procesos de quimisorción (>20 Kcal·mol<sup>-1</sup>). En el caso de las muestras CP-120 y Mt, la forma de las curvas señalan que son del tipo H, las cuales describe una mayor quimisorción adsorbato-adsorbente, y principalmente se refiere a casos más extremos de la curva tipo L (Atkins, 1991 y Sposito, 1989).

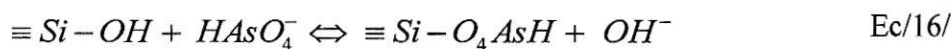
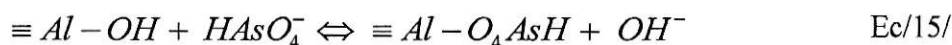
El efecto del tiempo de molienda en la adsorción de As(V), queda reflejado en un incremento del 45 y 65% después de 20 y 120 min de molienda respectivamente, en relación al mineral sin molienda. Este comportamiento también se observa al sintetizar compósitos con zeolita previamente molida, donde la adsorción aumenta en un 68% para CP-20 y en un 77% para CP-120, respecto del CP-SM. Es indudable que, el aumento en la adsorción en el caso de los compósitos está determinado por la presencia de la magnetita en la superficie de la zeolita, ya que en todos los caso este fenómeno se genera, al compararlo con el mineral sin recubrir.

Se observó una diferencia importante en el proceso de adsorción de cada material al comienzo de la curva (Figura 20 (b)), donde las pendientes son diferentes entre sí. En el caso de las materiales Z-SM, Z-20 y Z-120, las pendientes tienden a ser bajas, lo cual se

relaciona, en este caso, con una baja adsorción. Cuando se incorpora óxido de hierro a los sistemas (compósitos), las pendientes se vuelven más pronunciadas, lo cual se asocia a una rápida adsorción del As(V) ofrecido. Con estos resultados se puede señalar que el comportamiento de adsorción de los compósitos se encuentra determinado principalmente por la presencia de magnetita y en menor medida por la zeolita. El ejemplo más claro de este fenómeno se muestra en el caso del material CP-120, donde el comportamiento de la adsorción es muy similar a la de la magnetita, al comparar tanto las pendientes como las zonas donde se alcanza el equilibrio. Por lo tanto, al aumentar el tiempo de molienda y recubrir la superficie de la zeolita con magnetita, existe un sinergismo entre estos dos tratamientos, lo cual se traduce en un incremento significativo de la concentración de As(V) adsorbido, tal como sucede en el caso del material CP-120 donde la adsorción es en promedio 7 veces mayor que la presentada por la Zeolita Sin Molienda (Z-SM), posicionándola como el material que presenta mayor capacidad de adsorción de los sustratos adsorbentes analizados.

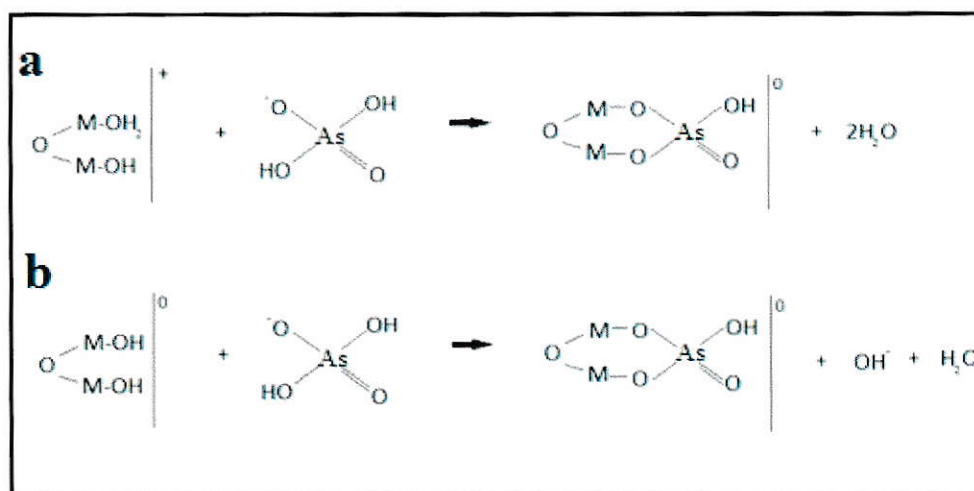
La diferencia en la capacidad de adsorción de As(V) existente entre las zeolitas y los compósitos radica en los sitios activos de adsorción de cada material. En el caso de las zeolitas, al ser estructuralmente un aluminosilicato, su superficie presenta sitios activos terminales del tipo aluminol ( $\equiv\text{Al-OH}$ ) y grupos silanoles ( $\equiv\text{Si-OH}$ ) (Johnston, 1996, Rytwo, 2008 y Jarayaman y col 2001).

Cuando la zeolita entra en contacto con la disolución, esta adsorbe el arsenato ( $\text{H}_2\text{AsO}_4^-$ , especie presente a pH 4,50 (Brookins, 1988)), por medio del mecanismo de intercambio de ligando, tal como se muestra en las Ec/15/ y Ec/16/:



La intensidad y afinidad de adsorción de estos sitios activos por el As(V) es mucho menor si se compara con los que presenta el óxido de hierro de los compósitos. Además, se debe considerar la carga negativa que presenta la zeolita al pH de trabajo ( $4,50 \pm 0,22$ ), la cual proviene principalmente de la sustitución isomórfica del  $Si^{4+}$  por el  $Al^{3+}$  (tal como se informó en la Sección 1.2.2), y de los sitios superficiales con carga variable, lo que por repulsión electrostática, se desfavorece el intercambio de ligando lo que se traduce en una disminución de la capacidad de adsorción (Hristovsk y col, 2009, Gutiérrez y col, 2010).

Un fenómeno distinto ocurre en los compósitos ya que, la rápida y creciente adsorción de As(V) observada tanto en las cinéticas (Figura 18) como en las Isotermas (Figura 20), se atribuye a la presencia de grupos ligando OH y  $OH_2^+$  de los grupos Fe ( $\equiv Fe-OH$  y  $\equiv Fe-OH_2^+$ , respectivamente) que se encuentran en la superficie del óxido (como la magnetita), los cuales poseen una alta afinidad por el  $H_2AsO_4^-$ , volviendo el proceso de adsorción más eficiente. La fuerte interacción de estos sitios activos de adsorción por el As, genera la formación de un complejo que por medio de intercambio de ligando se unen en uno o varios enlaces, los que proporcionan gran estabilidad a los complejos formados (Guo y col, 2007; Ona-Nguema y col, 2005; Sherman y col, 2003). Este fenómeno se presenta gráficamente por medio de la Figura 21.



**Figura 21.** Esquema de reacción para el arsenato ( $\text{AsO}_4^{3-}$ ), con los ligandos  $\text{M-OH}_2^+$  (a) y  $\text{M-OH}$  (b) de la superficie de un óxido metálico, (Sadzawka & Carrasco, 1985).

### 3.5.1 Modelo de Isoterma (Langmuir)

Se procedió a ajustar los datos experimentales utilizando dos modelos de isoterma: Langmuir y Freundlich (Ec/3/ y Ec/5/ respectivamente), los cuales habitualmente se utilizan para describir el comportamiento de adsorción de un solo componente. Para el ajuste de los datos experimentales a cada uno de los modelos y la evaluación de los parámetros se utilizó el programa computacional OriginPro 8.

En la Figura 20 se muestran los resultados obtenidos del análisis de regresión para el mejor ajuste del modelo de isoterma (modelo de Langmuir), y sus parámetros se resumen en la Tabla 14. Para el caso del ajuste de Freundlich, sus resultados se encuentran en el Anexo 4.D.

**Tabla 14.** Valores de parámetros de isotermas obtenidos a partir del modelo de Langmuir para la adsorción de As(V) en  $16 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$  de material adsorbente.

<b><math>16 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}</math></b>				
<b>Parámetros</b>	<b>Zeolita Natural</b>			
	<b>Z-SM</b>	<b>Z-20</b>	<b>Z-120</b>	
<b><math>q_{m \text{ exp}} (\text{mg}\cdot\text{g}^{-1})</math></b>	$0,76 \pm 0,03$	$1,37 \pm 0,01$		$2,20 \pm 0,01$
<b><math>q_m (\text{mg}\cdot\text{g}^{-1})</math></b>	$0,82 \pm 0,01$	$1,40 \pm 0,04$		$2,25 \pm 0,13$
<b><math>K_L (\text{L}\cdot\text{mg}^{-1})</math></b>	$0,10 \pm 0,01$	$0,20 \pm 0,04$		$0,24 \pm 0,11$
<b><math>r^2</math></b>	0,99	0,98		0,94
<b>R</b>	0,06	0,03		0,05
<b>Parámetros</b>	<b>Compósitos</b>			
	<b>CP-SM</b>	<b>CP-20</b>	<b>CP-120</b>	<b>Mt</b>
<b><math>q_{m \text{ exp}} (\text{mg}\cdot\text{g}^{-1})</math></b>	$1,17 \pm 0,02$	$3,70 \pm 0,01$	$5,09 \pm 0,03$	$5,32 \pm 0,04$
<b><math>q_m (\text{mg}\cdot\text{g}^{-1})</math></b>	$1,21 \pm 0,03$	$3,81 \pm 0,21$	$5,11 \pm 0,26$	$5,24 \pm 0,26$
<b><math>K_L (\text{L}\cdot\text{mg}^{-1})</math></b>	$0,17 \pm 0,03$	$0,32 \pm 0,15$	$8,01 \pm 0,96$	$11,61 \pm 0,98$
<b><math>r^2</math></b>	0,98	0,95	0,96	0,95
<b>R</b>	0,04	0,11	0,02	0,08

En la Tabla 14 se incluyó el indicador estadístico R, el cual, como se mencionó en la sección 2.6.3, permitió determinar que el grado de ajuste más adecuado se efectúa con el modelo de Langmuir. Para todos los casos de material adsorbente analizados, los valores  $r^2$  superan el 94% y los de R son  $< 1$ , lo cual indica que los valores experimentales en la cantidad de As(V) adsorbido ( $q_{m \text{ exp}}$ ) son muy similares a los valores teóricos ( $q_m$ ).

En el caso de las isotermas realizadas con zeolitas no modificadas, se observa que la máxima capacidad de adsorción ( $q_m$ ), parámetro de Lagmuir asociado a la saturación de la monocapa, fue mayor para Z-120 siendo superior en un 64% a Z-SM y en un 38% a

Z-20. De manera similar al caso anterior, la capacidad de adsorción de los compósitos será mayor al incrementar el tiempo de molienda. Es así, como el valor de  $q_m$  aumenta en un 68 y 76% cuando el compósito es sintetizado con zeolita expuesta a molienda de 20 y 120 min respectivamente, en relación al CP-SM y en un 25% si se comparan ambos compósitos con moliendas. Este comportamiento se relaciona directamente con los resultados de área superficial presentados en la Tabla (10), los cuales indican que los materiales que presentan mayores tiempos de molienda, poseen mayor área superficial, mejorando la capacidad de remoción de AS(V), debido a la existencia de mayor sitios disponibles de adsorción.

Los resultados obtenidos muestran que al recubrir el mineral con magnetita, el As es adsorbido en promedio 3 veces más por los compósitos CP-SM, CP-20 y CP-120, que por el mineral no modificado superficialmente (Z-SM, Z-20 y Z-120, respectivamente). En el caso de adsorción de CP-120 es similar al mostrado por la magnetita sintética (Mt), no presentando diferencias significativas. Estos resultados corroboran lo planteado anteriormente, en relación a que el comportamiento de los compósitos se encuentra determinado principalmente por la magnetita y en menor medida por la zeolita, a pesar de que el óxido de hierro solo corresponde al 23% de la masa total del compósito.

Por otro lado, se observa valores mayores en la constante de Langmuir ( $K_L$ ) (8,01 y 11,61  $L \cdot mg^{-1}$  en CP-120 y Mt, respectivamente). Este parámetro es un término de afinidad e indica que la energía de enlace de éste con la superficie del material adsorbente es alta, por lo cual, el proceso de desorción no es favorecido en relación al de adsorción, presentando en el equilibrio una mayor velocidad relativa de adsorción sobre

la de desorción (Serrano y col, 2005 y Molina y col, 2010). Este fenómeno se observa en las isotermas de adsorción de As(V) para ambos sustratos (Figura 20, (b)), las cuales presentan una pendiente inicial muy pronunciada (Evangelou, 1998), alcanzando rápidamente su máximo de adsorción en comparación a los otros materiales analizados, los cuales presentan pendientes y, por ende, valores del parámetro  $K_L$ , significativamente más pequeños (entre 0,10 y 0,32 L·mg<sup>-1</sup>). Los resultados permiten confirmar que el mecanismo de adsorción propuesto para el H<sub>2</sub>AsO<sub>4</sub><sup>-</sup> en los compósitos se encuentra determinado por el intercambio de ligando entre los sitios activos ≡Fe-OH y ≡Fe-OH<sub>2</sub><sup>+</sup> (presentes en la superficie de la magnetita) y el As(V) (Pierce & Moore, 1982; Goldberg & Johnston, 2001; Zhang y col, 2009).

#### IV. DISCUSIÓN GENERAL

Según los resultados obtenidos, el tiempo de molienda y la presencia del contenido de óxido de hierro provocaron cambios en el comportamiento de los compósitos en comparación a los materiales originales (zeolita natural y magnetita).

Al aplicar tiempos de molienda a la zeolita natural se produjo una reducción en el tamaño de la zeolita, siendo aun más evidente cuando el tiempo de molienda era mayor. A partir del análisis granulométrico estandarizado, se estableció que la distribución del material sometido a una molienda de 120 min, presentaba una mayor cantidad de partículas bajo los  $<2 \mu\text{m}$  (32,2%), mientras que a los 20 min de molienda esta distribución varió a 23,8% (Tabla 9). La disminución en el tamaño de la partícula provocó un aumento de la superficie de contacto del material, acrecentando su área superficial, tal como se mostró en los ensayos de área EGME (Tabla 10), donde la zeolita con mayor tiempo de molienda (Z-120), posee un área superficial 10% mayor al de la zeolita con menor tiempo de molienda (Z-20). Aplicando el modelo de Pseudo primer orden en los ensayos cinéticos, se pudo observar (Figura 18, (c)) que los cambios en el tamaño de partícula y área superficial de la zeolita, aumentaron su capacidad de adsorción de As(V), ya que cuando se aplicó una molienda de 20 y 120 min, la adsorción máxima del mineral se incremento cerca de un 17 y 30% respectivamente, mientras que en el caso de la zeolita sin molienda, la adsorción solo alcanzó un valor cercano al 4,0%. Esta diferencia en la capacidad de adsorción no tuvo implicancias significativas en el tiempo de equilibrio del proceso de adsorción, en donde este fue alcanzado a los 60 minutos de contacto, independiente del tiempo de molienda al que fuera sometido la zeolita, tal como fue indicado por la constante  $k_1$  que se desprende del ajuste del modelo cinético de Pseudo primer orden, donde sus valores fueron similares para



las muestras Z-SM, Z-20 Y Z-120 (Tabla 13). Los estudios de isothermas fueron concordantes con lo observado en las cinéticas, observándose que la adsorción más alta fue alcanzada por la zeolita con mayor tiempo de molienda, presentando una concentración máxima según el parámetro de Langmuir  $q_m$  de  $2,3 \text{ mg g}^{-1}$ , el cual indica que existe una mayor saturación de la monocapa, por parte de la zeolita Z-120.

Sin embargo, cuando se incorporó la presencia de magnetita en la zeolita considerando los dos tiempos de molienda, los cambios en sus características fueron significativos. Es así como se puede observar que el proceso de recubrimiento de la zeolita con magnetita (Mt) altera el tamaño del mineral, tal como lo evidencia el análisis granulométrico (Tabla 9), donde existe una disminución del porcentaje de partículas con diámetro  $<2 \mu\text{m}$ , siendo cercana a un 22 y 25% para los compósitos preparados de zeolita con molienda de 20 y 120 min respectivamente, en función de sus análogos sin recubrir (Z-20 y Z-120 respectivamente). Este aumento del tamaño de partícula llevó sin duda a una disminución del área de los compósitos en relación a la zeolita, lo cual podría sugerir una disminución de la capacidad de adsorción del material. Sin embargo, este efecto no fue observado, debido a que la funcionalización con magnetita, se generó una superficie nueva donde se incorporaron nuevos sitios activos, como los grupos Ferrol ( $\equiv\text{Fe-OH}$  y  $\equiv\text{Fe-OH}_2^+$ ) poseen una alta afinidad con el As(V) formando complejos que por medio de intercambio de ligando se unen por uno o varios enlaces (Guo y col, 2007; Ona-Nguema y col, 2005; Sherman y col, 2003), lo cual compensa una potencial disminución de la capacidad de adsorción por efecto a la disminución del área superficial. Este incremento en la remoción de As(V) se evidenció en los ensayos de adsorción, ya que por medio del ajuste de Pseudo primer orden realizado a las curvas cinéticas, fue posible establecer una adsorción máxima que superó el 59 y 82% para las muestras CP-20 y CP-120 respectivamente. Esta diferencia

de adsorción que presentaron ambos compósitos se debe principalmente al cambio de área superficial que genera el tiempo de molienda (Tabla 10), por lo cual nuevamente se evidencia que al existir un menor tamaño de partícula, el área superficial será mayor, aumentando los sitios disponibles de adsorción, lo que finalmente se traduce en un incremento de la remoción de As(V). En el caso de las isoterma se demostró, por medio del ajuste de Langmuir (Figura 20), que la presencia de magnetita genera un aumento en la adsorción de As(V) y que a pesar de que a la zeolita natural se le aplique un tiempo de molienda de 120 min, su capacidad de adsorción no se compara con la que presenta incluso el compósito preparado con zeolita de 20 min de molienda, por lo que se pudo inferir que el comportamiento de adsorción de los compósitos está sujeto en mayor medida por la presencia de la magnetita. Este fenómeno también se observó mediante las isoterma de adsorción, donde Mt y CP-120 presentaron una capacidad de adsorción prácticamente similar (5,11 y 5,24 ).

A partir de los estudios realizados en el presente trabajo de Seminario de Título, fue posible obtener compósitos a escala de laboratorio potencialmente viables de aplicar como remediadores ambientales de cursos de agua contaminadas por As. Por lo tanto, al considerar una situación real, como se presenta en la II región de Antofagasta (Chile), donde aguas superficiales y subterráneas poseen un alto contenido de As, es posible realizar el siguiente análisis:

- Mediciones realizadas por la DGA en pozos de agua subterránea que siguen la trayectoria del río San Pedro, ubicado en el desierto de Atacama, mostraron valores que superan los  $2,50 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$  de As. (DGA, 2004). De acuerdo a este valor, el compósito CP-20 lograría abatir el As presente, dado que adsorbe hasta  $3,70 \text{ mg}$  de As por gramo de compósito, como lo muestra el máximo planteado según el ajuste del modelo de Langmuir

(Tabla XIV). Aunque el compósito CP-120 remueve mayor cantidad de As ( $5,09 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$ ), en términos de costos, es más conveniente sintetizar el compósito CP-20, dado que para este último se necesita menor cantidad de reactivos, en comparación con la preparación del compósito CP-120.

- Por otra parte, en el sector alto del río Loa, se encontró un valor de  $4,41 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$  de As presente en el curso de agua (DGA, 2004). Considerando esta concentración, el compósito CP-120 sería el indicado para realizar la remoción del contaminante al adsorber  $5,09 \text{ mg}$  de As por gramo de compósito. En este caso, el compósito CP-20 no podría aplicarse para el abatimiento del As, ya que la adsorción máxima que presenta es de  $3,70 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$ .

Considerando este análisis, la elección del compósito para su aplicación como potencial remediador ambiental estará sujeta a las características que presente el lecho contaminado por As, es decir, si se trata de un cuerpo o curso de agua, de las concentraciones de As presentes en la matriz ambiental y también de la relación costo/eficiencia en función de la preparación del compósito y su capacidad de remoción.

Dentro de las ventajas que se puede destacar de los materiales obtenidos es que el compósito CP-120 presenta una adsorción prácticamente igual a la de la magnetita, por lo que desde una perspectiva económica es más conveniente la preparación del compósito ya que dentro de su composición posee zeolita, el cual es un mineral abundante en Chile y su extracción no es compleja y además porque solo se utiliza un 23% de óxido de hierro. Además, a pesar de que la síntesis del compósito requiere un proceso de molienda que podría aumentar los costos en la preparación del material, serían menores en relación a la cantidad de reactivos que se necesitarían para sintetizar la misma masa de magnetita, que la utilizada por el compósito en los ensayos de isotermas ( $16,0 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ ).

## V. CONCLUSIONES

1. Tiempo de Molienda. La caracterización de las muestras de zeolita natural sometida a 20 y 120 min de molienda permitió establecer los siguientes aspectos:

a). Al ejercer tiempo de molienda se produce una disminución del tamaño de partícula de la zeolita natural, aumentando en un 23 y 32% las partículas con tamaño  $< 2\mu\text{m}$  cuando se ejerce un tiempo de 20 y 120 min respectivamente, en relación al mineral sin molienda (cerca al 1%).

b). La disminución del tamaño de partícula se relaciona directamente con el aumento del área superficial que experimentó la zeolita, elevándose en un 10% cuando el tiempo de molienda cambia de 20 a 120 min, a pesar de la formación de aglomerados de partículas.

2. Recubrimiento con Óxido de Hierro. La caracterización de los compósitos permitió establecer los siguientes aspectos:

a). El recubrimiento superficial de la zeolita natural con magnetita, produce un aumento del tamaño de partícula y una reducción del área superficial mayor al 60% cuando la arcilla es sometida a proceso de molienda y en un 45% cuando no se aplica este tratamiento.

3. Ensayos de Adsorción. Los resultados de la caracterización estructural y superficial mostraron diferencias entre las muestras de zeolita natural y los compósitos, por lo que los ensayos de adsorción aplicados a estos materiales establecieron lo siguiente:

a). El proceso de molienda, favorece la adsorción de As (V) en las zeolitas, ya que las muestras Z-20 y Z-120 aumentan alrededor de un 17 y 31% la remoción del contaminante en relación a la muestra sin molienda (superior al 4% Z-SM). Este comportamiento se relaciona a la disminución del tamaño de partícula y al aumento del área superficial

b). Los valores del parámetro cinético de Pseudo primer orden,  $k_1$ , no presentaron una diferencia significativa entre las muestras de zeolita y compósitos analizadas. Esto indica que, independiente del tratamiento al cual haya sido sometido la zeolita, sea molienda o recubrimiento con magnetita, el equilibrio en la adsorción de As(V) se alcanzará en un tiempo similar, que en este caso comenzó a partir de una 1 hora.

c). La presencia de magnetita como recubrimiento mejora y condiciona la capacidad de adsorción de la zeolita natural. Los resultados de las isothermas por medio del ajuste de Langmuir determinaron que la máxima remoción de As(V) sigue la secuencia CP-120>CP-20>Z-120>Z-20. Este comportamiento se justifica por la incorporación de grupos Ferrol ( $\equiv\text{Fe-OH}$  y  $\equiv\text{Fe-OH}_2^+$ ) de la magnetita, los cuales poseen una alta afinidad por el As, lo que se representa en valores altos de la constante de Langmuir,  $K_L$ .

d). Al aumentar el tiempo de molienda y recubrir la superficie de la zeolita con magnetita, existe un sinergismo entre estos dos procesos, lo cual provoca un incremento significativo de la concentración de As(V) adsorbido, tal como sucede en el caso del material CP-120 donde la adsorción es en promedio 7 veces mayor que la presentada por la zeolita Z-SM, posicionándola como el material que presenta mayor capacidad de adsorción de los sustratos adsorbentes analizados.

4. La elección del compósito para su aplicación como potencial remediador ambiental, siendo CP-20 o CP-20, estará sujeta a las características que presente el lecho contaminado por As, es decir, si se trata de un cuerpo o curso de agua, de las concentraciones de As presentes en la matriz ambiental y también de la relación costo/eficiencia en función de la preparación del compósito y su capacidad de remoción.

## VI. REFERENCIAS

**Aguado, J., Serrano, D.P., Escola, J.M. y Peral, A.** (2009). Catalytic cracking of polyethylene over zeolite mordenite with enhanced textural properties. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*. **85**, Pp 352-358.

**Albornoz, M.F.** (2012). Efecto del contenido de óxido de hierro como recubrimiento de zeolitas naturales en el abatimiento de arsénico en cursos de agua. Tesis de pregrado. Universidad de Santiago de Chile, Facultad de Química y Biología.

**Alloway, B.J.** (1990). Heavy Metals in Soils, Ed. John Wiley & Sons Inc, New York.

**Atkins, P. W.** (1991). Adsorción en Superficies. En: Físicoquímica. Tercera edición. Oxford University Press, Walter Street, Oxford Inglaterra. Pp 900-904.

**Azizian, S.** (2004). Kinetic models of sorption: a theoretical analysis. *Journal of Colloid Interface Science*. **276**, Pp 47-52.

**Baerlocher, W. M. y Meier, D. H.** (1992). Zeolites and properties. *Applied Clay Science*. **16**, Pp 145.

**Baeuerlein, E.** (2000). Single magnetic crystals of magnetite ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ) synthesized in intracytoplasmic vesicles of magnetospirillum gryphiswaldense. In: Baeuerlein, E. (ed) Biomineralization. Wiley-VCH. Pp. 61-80.

**Bailey, S. E., Olin, T. J., Bricka, R. M. y Adrian, D.** (1999). "A review of potentially low-cost sorbentes for heavy metals". *Water Research* **33**, Pp 2469-2479.

**Banguella, B. y Benaissa H.** (2002). Cadmium removal from aqueous solutions by chitin: kinetic and equilibrium studies. *WaterResearch*, **36**, Pp 2643-2474.

**Besoain, E.** (1985). Mineralogía de arcillas de suelos. Instituto Interamericano de Cooperación para la agricultura (IICA). Capítulo VI. Pp. 684-687. San José, Costa Rica.

**Bish, M. D. y Ming D. W.** (2001). Natural Zeolites: Occurrence, Properties, Applications.

**Bissen, M. y Frimmel, F.H.** (2003). Arsenic-a Review. Parte II: oxidation of arsenic and its removal in water treatment. *Acta Hydrochim. Hydrobiol.* **31**(2), Pp 97-107.

**Boparai, H.K., Joseph, M. y O'Carroll, D.M.** (2011). Kinetics and thermo-dynamics of cadmium ion removal by adsorption onto nanozerovalent iron particles. *Journal of Hazardous Material.* **186**, Pp 458-465.

**Bratley, P., Fox, V.L., Linus, E., y Schrage, A.** (1983). Guide to Simulation, Springer, New York,

**Bravo, C., Pizarro, C., Förster, J.E. y Escudey, M.** (2011). Caracterización y modificación superficial de una zeolita natural mediante polimerizaciones para su uso como remediador ambiental de contaminantes aniónicos. VI Congreso Iberoamericano de Física y Química Ambiental. (CIFYQA-2011), Cancún, México. 25-29 de Abril.

**Breck, D. W.** (1974). Zeolite molecular sieve: structure, chemistry and uses. Wiley InterScience, New York. Pp 262-275, 314, y 245-300.

**Cáceres, D.D., Pino, P., Montesino, N., Atalah, E., Amigo, H. y Loomis, D.** (2005). Exposure to inorganic arsenic in drinking water and total urinary arsenic concentration in a Chilean population. *Environ. Res.*, **98**(2), Pp 151-159.

**Carretero, M.L. y Pozo, M. R.** (2008). Mineralogía Aplicada: Salud y Medio ambiente. 1ª ed. THOMSON. Capítulo 6. Pp. 140-144. Madrid, España.

**Castro de Esparza, M. L. y Wong de Medina, M.** (1998). Abatimiento de arsénico en aguas subterráneas para zonas rurales. XXVI Congreso Interamericano de Ingeniería Sanitaria y Ambiental. AIDIS

**Chatjigakis, A.K., Pappas, C., Proxenia, N., Kalantzi, O. y Rodis, P.** (1998). M. *FT-IR* spectroscopic determination of the degree of esterification of cell wall pectins from stored peaches and correlation to textural changes. *Carbohydrate Polymers* **37**, Pp 395-408.

**Cheung, W.H., Szetos, Y.S. y Mckay, G.** (2007). Intraparticle diffusion processes during acid dye adsorption onto chitosan. *Bioresource Technology*. **98**(15), Pp 2897-2904.

**Claude, M.** (1997). Una vez más la Minería: ¿Es Chile un País Sustentable? Ed LOM Ltda. Chile.

**Comisión Nacional del Medio Ambiente (CONAMA).** (2003). D.S. N° 46/02. Norma de emisión de residuos líquidos a aguas subterráneas. Manual de aplicación.

**Cornell, R. M. y Schwertmann, U.** (2003). The Iron Oxides, Structure, Properties, Reactions, Occurrences and Uses, Wiley-VCH, 2nd Edition. Pp. 33-46.

**Cortés, R.** (2007). Efecto de la Modificación de una zeolita natural Mexicana en la adsorción de cadmio y 4-clorofenol. Tesis doctoral, Universidad Autónoma del Estado de México. Facultad de Ingeniería, Centro Interamericano de Recursos del Agua.

**Crittenden, J.** (2005). Water treatment principles and desing. John Wiley & Sons, New Jersy. Pp 1245-1357.

**D'Ambrosio, C.** (2005). Evaluación y selección de tecnologías disponibles para remoción de arsénico. Taller. II Seminario Hispano-Latinoamericano sobre temas actuales de hidrología subterránea- IV Congreso Hidrogeológico Argentino. Río Cuarto, 25-28 de octubre. Argentina..



**DeMarco, M.J., Sengupta, A.K., John, E. y Greenleaf, J.E.** (2003). Arsenic removal using a polymeric/inorganic hybrid sorbent. *Water research*, 37, Pp 164-176.

**Dirección General de Aguas (DGA).** (2004). Diagnostico y clasificación de los cursos y cuerpos de agua según objetivos de calidad. Cuenca del rio Loa. Capítulo 5. Pp 132. Chile.

**El-Rahman.** (2006). Modeling the sorption kinetics of cesium and strontium ions on zeolita A. *Journal of Nuclear and Radiochemical Sciences*, 7 (2), Pp 21-27.

**Evangelou, V. P.** (1998). Sorption and Exchange Reactions. En: Environmental Soil and Water Chemistry. Principles and Applications. *Wiley & Sons Publication*. Capítulo 4, Pp 167-224.

**Faghihian, M., Ghannadi Marageh, M. y Kazemian, H.** (1999). The use of clinoptilolite and its sodium form for removal of radioactive cesium and strontium from nuclear wastewater and  $Pb^{2+}$ ,  $Ni^{2+}$ ,  $Cd^{2+}$ ,  $Ba^{2+}$  from municipal wastewater. *Applied Radiation and Isotopes*. 50, Pp 655-660.

**Fernández-Turiel, J.L., Gimeno, D., García-Valles, M.T.** (2004). Geochemical modelling of El Tatio geothermal system (northern Chile): implications for the génesis of borates, arsenic sulphides and halides. IAVCEI General Assembly. Pucón, Chile.

**Ferreccio, C., González, C., Milosavjlevic, V., Marshall, G., Sancha, A.M. y Smith, A.H.** (2000). Lung cáncer and arsenic concentrations in drinking wáter in Chile. *Epidemiology*, 11(6), Pp 673-679.

**Figuroa, L., Razmilic, B. y Gonzales, M.** (1992). Corporal distribution of arsenic in mummied bodies owned to an arsenical hábitat. In: Proceeding of the International Seminar on Arsenic in the Environment and its Incidence on Health, 25-29 May, Santiago, Chile (Sancha FAM, ed). Santiago, Chile: Universidad de Chile, Facultad de Ciencias Físicas y Matemáticas. Pp 77-82.

**Freeman, H.M.** (1989). *Standard Handbook of Hazardous Waste Treatment and Disposal*. 1<sup>a</sup> ed., McGraw-Hill. Nueva York.

**Freundlich, H.** (1924). *The Elements of Colloidal Chemistry*, translated by George Barger. Dutton and Company Publishers, New York, Pp. 58-61.

**Gallo, R.H.** (1997). "Estimación de las Emisiones actuales y futuras de Arsénico en las Fundiciones Chilenas, Soluciones propuestas para disminuirlas, Sus inversiones y Costos de Operación y las Emisiones que se esperan". Proyecto FONDEF/U. de Chile. Mayo, Santiago, Chile.

**Galindo, G., Fernández-Turiel, J.L., Parada, M.A. y Torrente, G.** (2005). Arsénico en aguas: origen, movilidad y tratamiento. Taller. II Seminario Hispano-Latinoamericano sobre temas actuales de hidrología subterránea - IV Congreso Hidrogeológico Argentino. Río Cuarto, 25-28 octubre. Argentina, 182 Pp. ISBN 987-05-0058-7

**Goldberg, S. y Johnston, C.T.** (2001). Mechanisms of arsenic adsorption on amorphous oxides evaluated using macroscopic measurements, vibrational spectroscopy, and surface complexation modeling. *Journal of Colloid Interface Science*. **234**: Pp 204–216.

**Gou, X., Du, Y., Chen, F., Park, H.S., Xie, Y.** (2007). Mechanism of removal of arsenic by bead cellulose loaded with iron oxyhydroxide ( $\beta$ -FeOOH): EXAFS study. *Journal of Colloid and interface science*. Pp 427-433.

**Gutiérrez, M., Escudey, M., Escrig, J., Denardin, J.C., Altbir, D., Fabris, J.D. Cavalcante, L.C.D. y García-González, M.T.** (2010). Preparation and characterization of magnetic composites based on a natural zeolite. *Clays and Clay Minerals*. **58**, Pp 589-595.

**Haggerty, G.M. y Bowman, R.S.** (1994). Sorption of chromate and other inorganic anions by organozeolite. *Environmental Science and Technology*. **28**(10), Pp 452-458.

**Han, B., Runnells, T., Zimbron, J. y Wickramasinghe, R.** (2002). Arsenic removal from drinking water by flocculation and microfiltration, *Desalination*. 145, Pp 293-298.

**Heilman, M.D., Carter, D.L. y González, C.L.** (1965). The Ethylene Glycol Monoethyl Ether (EGME) Technique for determining soil-surface area. *Soil Sci.*, **100**, (6), Pp 409-413.

**Ho, Y.Sh. y McKay, G.** (1999). Pseudo-second order model for sorption processes. *Process Biochemistry*. **34**, Pp 451-465.

**Ho, Y.Sh. and McKay, G.** (2000). The kinetics of sorption of divalent metal ions 270 onto sphagnum moss peat. *Water Research*. **34**, Pp 735-742.

**Hristovski, K.D., Westerhoff, P.K., Möller, T., Sylvester, P.** (2009). Effects of synthesis conditions on nano-iron (hydr)oxide impregnated granulated activated carbon. *Chemical Engineering Journal*. **146**, Pp 237-243.

**INE-CEPAL CHILE.** (2010). Proyecciones y Estimaciones de Población. Total País, 1950-2050, Santiago de Chile, abril. Serie de la publicación (CEPAL) OI N° 208.

**Inglezakis, V.J. y Grigoropoulou, H.P.** (2001). Applicability of simplified models for the estimation of ion exchange diffusion coefficients in zeolites. *Journal of Colloid and Interface Science*. **234**, Pp 434-441.

**Izquierdo, F.S., Cunill, F., Iborra, M. y Fité, C.** (2004). Cinética de las reacciones químicas. Universidad de Barcelona (Ediciones). Pp 164-165. España.

**Jackson, M.L.** (2005). Soil Chemical Analysis. Chapter 3: Mineral Fractionation for soils, Pp 110-126. Wisconsin.

**Jain, C.K. y Ali, L.** (2000). Arsenic: occurrence toxicity and speciation techniques. *Water Research*. **34**(17), Pp 4304-4312.

**Jayaraman, S., Jayaramachandran, S. y Vaidhyanathan, R.** (2008). Organic Photochemistry Within Zeolites: Selectivity Through Confinement. *Tulane University, New Orleans, Louisiana, U.S.A.*

**Johnston, C.T.** (1996). Sorption of Organic Compounds on Clay Minerals: A Surface Functional Group Approach, in CMS Workshop Lectures, Vol. 8, Organic Pollutants in the Environment, Sahwney, B. ed. The Clay Mineral Society, Boulder CO pp. 1-44

**Kanel, S. R., Manning, B., Charlet, L., Choi, H.** (2005). Removal of Arsenic(III) from Groundwater by Nano Scale Zero-Valent Iron. *Environmental Science and Technology*. **39**, Pp 1291-1298.

**Kikuchi, R.** (1999). Application of coal ash to environmental improvement: Transformation into zeolite, potassium fertilizer, and FGD absorbent. *Resources, Conservation and Recycling*. **27**(4), Pp 333-346.

**Kiping, M.D. y Lenihan, J.** (1997). Arsenic, the Chemical Environment, Environment and Man. W.W. Fletcher (Eds.), vol. 6, Glasgow, Pp 93–110.

**Krysiak, A., Karczewska, A.** (2007). Arsenic extractability in soils in the areas of former arsenic mining and smelting, SW Poland. *Sci. Total Environ.* **79**, Pp 190–200.

**Kuhn, A.; Sigg, L.** (1993). Arsenic cycling in eutrophic Lake Greifen, Switzerland influence of seasonal redox processes. *Limnol. Oceanog.* **38**: 1052-1059.

**Lagergren, S.** (1898). Zur theorie der sogenannten adsorption gelöster stoffe, K. *Sven. Vetenskapsakad. Handl.* **24**, Pp 1–39.

**Langmuir, I.** (1918). The adsorption of gases on plane surfaces of glass, mica and platinum. *Journal of the American Chemical Society*. **40**(9), Pp 1361-1403.

**Liu, Y. y Liu, Y-J.** (2008). Biosorption isotherms, kinetics and thermodynamics. *Separation and Purification Technology*. **61**, Pp 229–242.

**Luzio, W.** (1997). “Recursos Edaficos del Altiplano”. Actas del II Simposio Internacional de Estudios Altiplánicos, Universidad de Chile, Chile.

**Madden, A.S., Hochella, M.F. and Luxton, T.P.** (2006). Insights for size-dependent reactivity of hematite nanomineral surfaces through  $\text{Cu}^{2+}$  sorption. *Geochimica et Cosmochimica Acta*. **70**, Pp 4095–4104.

**Mckay, G., Hadi, M., Samadi, T., Rahmani, A., Solaimany, M. y Nazemi, F.** (2010). Adsorption of reactive dye from aqueous solutions by compost. *Desalination and Water Treatment*. **20**, Pp 164-173.

**Mignoni, M. L., Petkowicz, D., Fernandes, R.C. y Pergher, S.** (2008). Synthesis of mordenite using kaolin as Si and Al source. *Applied Clay Science* **41**, Pp 99–104.

**Ming, D.W. y Mumpton, F.A.** (1989). Zeolites in soils. *In*: J. B. Dixon and S. B. Weed (eds.). Minerals in soil environments. SSSA Book Series 1. Madison, WI, USA. Pp 873-911.

**Ministerio de Obras Públicas (MOP).** (1998). D. S. N° 609. Norma de emisión para la regulación de contaminantes asociados a las descargas de residuos industriales líquidos a sistemas de alcantarillado.

**Ministerio de Salud (MINSAL).** (2006). NCh 409/1. Of 2005. Norma de requisitos de calidad del agua potable.

**Ministerio Secretaría General de la Presidencia de la República (MINSEGPRES).** (2000). D. S. N° 90. Norma de emisión para la regulación de contaminantes asociados a las descargas de residuos líquidos a aguas marinas y continentales superficiales.

**Misukami, F.** (1999). Application of zeolite membranes, films and coatings. *Studies in Surface Science and Catalysis*. **125**, Pp 1-12.

**Mohan, Denesh. y Pittman, C.U.** (2007). Arsenic removal from wáter/wasterwater using adsorbents-A critical review. *Journal Hazardous Materials*. **142**, Pp 1-53.

**Molina, M., Manquian-Cerda, K. y Escudey, M.** (2010). Sorption and selectivity sequences of Cd, Cu, Ni, Pb, and Zn in single- and multi-component systems in a cultivated Chilean mollisol. *Soils and Sediments Contamination*. **19**, Pp 405-418

**Morcillo, M.** (1998). Corrosión y Protección de Metales en la atmósfera de Iberoamérica. Parte I. Mapas de Iberoamérica de corrosividad atmosférica. Pp. 320-321.

**Ng, J.C., Wang, A.J. y Shraim, A.** (2003). A global health problem caused by arsenic from natural sources, *Chemosphere*. **52**(9), Pp 1353–1359.

**Oliveira, L., Petkowicz, D.I., Smaniotto, A. y Sibeles, B.C.** (2004). Magnetic zeolites: a new adsorbent for removal of matallic contaminants from water. *Water Research*. **38**, Pp 3699-3704.

**Ona-anguema, G., Morin, G., Juillot, F., Calas, G., Brown, G.E.** (2005). EXAFS analysis of arsenite adsorption onto two-line ferrhydrite, hematite, goethite and lepidocrocite. *Envirom. Sci. Technol.* Pp 9147-9155.

**Ortiz, M.E., Hue, N.V y Cutler, W.G.** (2006). Recent Developments on Arsenic: Contamination and Remediation, *In* S. G. Pandalai (ed.) Recent Research Developments in Bioenergetics (in press).

**Pierce, M.L. y Moore, C.B.** (1982). Adsorption of As(III) and As(V) on amorphous iron hydroxide. *Journal of Water Research*. **16**, Pp 1247-1253.

**Pujante Rosell, Isaac.** (2006). Adsorción de Paraquat. PFC, UPC, Departamento de Ingeniería química. Biblioteca EPSEVG.

**Pyrzyska, K.** (2010). Sorption of Cd(II) onto carbon-based materials: a comparative study. *Microchimica Acta*. **169**, Pp 7–13.

**Reháková, M., Čuvanová, S., Dživák, M., Rimár, J. y Gaval'ová, Z.** (2004). Agricultural and agrochemical uses of natural zeolite of the clinoptilolite type. *Current Opinion in Solid State and Materials Science*. **8**(6), Pp 397-404.

**Rudzinski, W. y Panczyk, T.** (2000). Kinetics of isothermal adsorption on energetically heterogeneous solid surfaces: a new theoretical description based on the statistical rate theory of interfacial transport. *Journal Physical Chemistry B*. **104**, Pp 9149–9162.

**Rudzinski, W. y Plazinski, W.** (2008). Kinetics of solute adsorption at solid/aqueous interfaces: searching for the theoretical background of the modified pseudo-first-order kinetic equation. *Langmuir*. **24**, Pp 5393-5399.

**Rytwo, G.** (2001). Clay Minerals as an Ancient Nanotechnology: historical uses of clay organic interactions and future possible perspectives. *Environmental Sciences Department, Tel Hai Academic College, Upper Galilee.* (Israel).

**Sadzawka, R. A. y Porte, O.** (1985). Aluminio activo y hierro en suelos volcánicos. *Agricultura Técnica (Chile)* **45**(4), Pp 329-334.

**Sadzawka, R. A.** (1990). Métodos de análisis de suelos. Instituto Nacional de Investigaciones Agropecuarias (INIA) Serie La Platina N°16.

**Sancha, A.M., O’Ryan, R. y Pérez, O.** (2000). The removal of arsenic from drinking water and associated costs: the Chilean case. *Interdisciplinary Perspectives on Drinking Water Risk Assessment and Management (Proceeding of the Santiago (Chile) Symposium, Septiembre 1998).* IAHS Publ.

**Santolaya, B.R., Corco, S.L., Santolaya, C.R., Sandoval, M.M. y Alfaro, T.R.** (2002-2003). "Arsénico. Impacto sobre el hombre y su entorno. II Región de Chile (Antofagasta) Programa Ambiente 02. Centro de Investigaciones Ecobiológicas y Médicas de Altura (CIEMA). División Chuquicamata-CODELCO Chile.

**Schwertmann U. y Cornell R.M.** (2000). Iron Oxides in the Laboratory. Preparation and Characterization. Editorial Wiley-VCH, second edition. Pp 11.

**Serrarlos Font, J.** (2001). Adsorció of the zinc or amb Resines impregnades XAD-2. Surface equilibria, for a nou concepte to the adsorció. Doctoral Thesis, UdG. Departament IMA (i Matemàtica Informàtica Aplicada).

**Serrano, S., Garrido, F., Campbell, C., y García-González, M.** (2005). Competitive sorption of cadmium and lead in acid soils of central Spain. *Geoderma*. **124**, Pp 91-104.

**Sherman, D.M. y Randall, S.R.** (2003). Surface complexation of arsenic (V) to iron (III) (hydr)oxides: Structural mechanism from ab initio molecular geometries and EXAFS spectroscopy. *Geochimical et Cosmochimica*. Pp 4223-4230.

**Shpak, A.P. y Gorbyk, P.P.** (2009). Nanomaterials and supramolecular structures: Physics, Chemistry, and Applications. Springer (Ed). Ntional Academy of Sciences of Ukraine. Pp 213-214.

**Smedley, P.L. y Kinniburgh, D.G.** (2002). A review of the source, behavior and distribution of arsenic in natural waters. *Appl. Geochem.* **17**(5), Pp 517-568.

**Slejko, F.L.** (1985). Adsorption Technology: A step-step approach to process evaluation and application. Marcel Dekker inc. New York and Basel.

**Sposito, G.** (1989). The Chemistry of Soils, Oxford University Press, New York, USA.



- Suzuki, M.** (1990). Adsorption Engineering. 1ª ed. Editoriales Kodansha y Elsevier, Tokio.
- Tsitsishvili, G.V., Andronikashvili, T.G., Kirov, G.N. y Filizova, L.D.** (1992). Natural Zeolites. 1ª ed. Ellis Horwood, Gran Bretaña.
- Ulriksen, P. y Cabello, A.** (1997). “Concentraciones de Arsénico en Material Particulado Atmosférico en Chile”. Informe Proyecto FONDEF 2-24. FONDEF/CONICYT/U. de Chile/CIMM, Chile.
- Vaca-Mier, M., López-Callejas, R., Gehr, R., Jiménez-Cisneros, B.E. y Álvarez, P.J.J.** (2001). Heavy metal removal with Mexican clinoptilolite: multicomponent ionic exchange. *Water Research*. **35**(2), Pp 373-378.
- USEPA.** (2007). Treatment Technologies for Arsenic Removal.
- Vaclavik, M., Gallios, G.P., Hredzak, S. y Jakabsky, S.** (2008). Removal of arsenic from water streams: an overview of available techniques. *Clean Techn Environ Policy*, Pp 89-95.
- Valenzuela, I.** (2003). “Chile Exporta Minería”. Ed. EDITEC Ltda., Chile.
- Wang, J. S. y Wai, C. M.** (2005). Arsenic in Drinking Water—A Global Environmental Problem. *J. Chem. Educ.* **81**(2), Pp 207-215.
- Weber, W.J.** (1972). Physicochemical Processes for Water Quality Control. 1ªed., Editorial Wiley Interscience. USA.
- WHO (World Health Organization).** (2004). Arsenic and arsenic compounds, EHC (Environmental Health Criteria), nº 224. ipcs (international programme on chemical safety). (WHO/SDE/WSH/03.04/80).

**Wiertz, J. y Gutiérrez, M.** (1996). "Arsenic: a Chilean Approach". Mining Environmental Management, Decembre.

**Zach-Maor, A., Semiat, R. and Shemer, H.** (2011). Synthesis, performance, and modeling of immobilized nano-sized magnetite layer for phosphate removal. *Journal of Colloid and Interface Science*, **357**, Pp 440–44.

**Zhang, G., Liua, H., Liua, R., y Qu. J.** (2009). Adsorption behavior and mechanism of arsenate at Fe–Mn binary oxide/water interface. *Journal of Hazardous Materials*. **168**, Pp 820-825.

## **VII. ANEXOS**

**ANEXO 1. Distribución de Tamaño de Partícula por Tamices**

**Tabla 15.** Distribución de tamaño de partícula por tamices utilizando 25 g de muestra de zeolita Z-SM, Z-20 y Z-120.

Nº de Malla	Diámetro de Apertura de Malla	Masa Retenida en el Tamiz (%)		
		Z-SM	Z-20	Z-120
50	300	80	0,0	0,0
100	150	20	0,0	0,0
140	106	0	60,0	60,0
200	75	0	20,0	15,0
230	63	0	20,0	25,0
270	53	0	0,0	0,0
325	45	0	0,0	0,0
400	38	0	0,0	0,0
base	<38	0	0,0	0,0

**Tabla 16.** Distribución de tamaño de partícula por tamices utilizando 50 g de muestra de zeolita Z-SM, Z-20 y Z-120.

Nº de Malla	Diámetro de Apertura de Malla	Masa Retenida en el Tamiz (%)		
		Z-SM	Z-20	Z-120
50	300	80,0	0,0	0,0
100	150	20,0	15,0	10,0
140	106	0,0	60,0	50,0
200	75	0,0	15,0	30,0
230	63	0,0	10,0	10,0
270	53	0,0	0,0	0,0
325	45	0,0	0,0	0,0
400	38	0,0	0,0	0,0
base	<38	0,0	0,0	0,0

**Tabla 17.** Distribución de tamaño de partícula por tamices utilizando 100 g de muestra de zeolita Z-SM, Z-20 y Z-120.

Nº de Malla	Diámetro de Apertura de Malla	Masa Retenida en el Tamiz (%)		
		Z-SM	Z-20	Z-120
50	300	75,0	0,0	5,0
100	150	25,0	5,0	15,0
140	106	0	37,5	45,0
200	75	0	22,5	15,0
230	63	0	20,0	7,5
270	53	0	15,0	12,5
325	45	0	0,0	0,0
400	38	0	0,0	0,0
base	<38	0	0,0	0,0

**Tabla 18.** Distribución de tamaño de partícula por tamices utilizando 200 g de muestra de zeolita Z-SM, Z-20 y Z-120.

Nº de Malla	Diámetro de Apertura de Malla	Masa Retenida en el Tamiz (%)		
		Z-SM	Z-20	Z-120
50	300	82,5	5,1	5,1
100	150	15,0	12,8	12,8
140	106	2,5	28,2	33,3
200	75	0	24,4	19,2
230	63	0	16,7	16,7
270	53	0	10,3	7,7
325	45	0	2,7	5,1
400	38	0	0,0	0,0
base	<38	0	0,0	0,0

## ANEXO 2. Análisis Granulométrico Estandarizado (Método de la Pipeta)

### A. Determinación Fracciones Tamaño de Partícula

A continuación se presentan las formulas que permiten obtener la masa en gramos (g) y en porcentajes (%) de las fracciones presentes en las muestras de zeolitas naturales con molienda de 20 y 120 min para el análisis granulométrico estandarizado :

$$\text{Arcilla (< 2 } \mu\text{m)} = (D \times 50) - 1,000^* \quad (\text{masa E}) \quad \text{Ec/17/}$$

$$\text{Limo (20-2 } \mu\text{m)} = (C \times 50) - 1,000^* - E \quad (\text{masa F}) \quad \text{Ec/18/}$$

$$\text{Limo (53-20 } \mu\text{m)} = (B \times 50) - 1,000^* - E - F \quad (\text{masa G}) \quad \text{Ec/19/}$$

$$\text{Arena (> 53 } \mu\text{m)} = A \quad (\text{masa H}) \quad \text{Ec/20/}$$

\*Corrección por el agente dispersante

Donde:

A: gramos (g) obtenidos en la alícuota de fracción >53  $\mu\text{m}$

B: gramos (g) obtenidos en la alícuota de fracción <53  $\mu\text{m}$

C: gramos (g) obtenidos en la alícuota de fracción <20  $\mu\text{m}$

D: gramos (g) obtenidos en la alícuota de fracción <2  $\mu\text{m}$

E: gramos (g) obtenidos en la fracción arcilla (< 2  $\mu\text{m}$ )

F: gramos (g) obtenidos en la fracción limo (2-20  $\mu\text{m}$ )

G: gramos (g) obtenidos en la fracción limo (20-50  $\mu\text{m}$ )

H: gramos (g) obtenidos en la fracción arena (50-2000  $\mu\text{m}$ )

Entonces:

$$\text{Masa de la Muestra} = E+F+G+H \text{ (todos las masas en gramos)}$$

Las proporción (en %) de las fracciones es:

$$\% \text{ Arcilla } (< 2 \mu\text{m}) = \frac{E}{\text{Masa de la Muestra}} \cdot 100 \quad \text{Ec/21/}$$

$$\% \text{ Limo } (20-2 \mu\text{m}) = \frac{F}{\text{Masa de la Muestra}} \cdot 100 \quad \text{Ec/22/}$$

$$\% \text{ Limo } (53-20 \mu\text{m}) = \frac{G}{\text{Masa de la Muestra}} \cdot 100 \quad \text{Ec/23/}$$

$$\% \text{ Arena } (>53 \mu\text{m}) = \frac{H}{\text{Masa de la Muestra}} \cdot 100 \quad \text{Ec/24/}$$

## B. Datos Análisis Granulométrico Estandarizado

**Tabla 19.** Datos análisis granulométrico estandarizado para muestra Z-SM.

Fracción n (μm)	Masa obtenida por alícuota (g)	Simbología	Masa obtenida por fracción (g)	Simbología	Porcentaje e (%)
> 53	8,92 ± 0,09	A	8,92 ± 0,09	E	91,77
53-20	0,02 ± 0,02	B	0,02 ± 0,02	F	0,23
20-2	0,02 ± 0,03	C	0,70 ± 0,03	G	7,23
< 2	0,01 ± 0,01	D	0,08 ± 0,01	H	0,77
<b>Total</b>			9,72		100,00

**Tabla 20.** Datos análisis granulométrico estandarizado para muestra Z-20.

Fracción (μm)	Masa obtenida por alícuota (g)	Simbología	Masa obtenida por fracción (g)	Simbología	Porcentaje (%)
> 53	2,65 ± 0,04	A	2,65 ± 0,04	E	29,45
53-20	0,15 ± 0,01	B	0,81 ± 0,31	F	9,02
20-2	0,13 ± 0,04	C	3,40 ± 0,20	G	37,70
< 2	0,06 ± 0,01	D	2,15 ± 0,04	H	23,83
<b>Total</b>			9,01		100,00

**Tabla 21.** Datos análisis granulométrico estandarizado para muestra Z-120.

Fracción ( $\mu\text{m}$ )	Masa Obtenida por Alicuota (g)	Simbología	Masa Obtenida por Fracción (g)	Simbología	Porcentaje (%)
> 53	1,61 $\pm$ 0,08	A	1,61 $\pm$ 0,08	E	18,10
53 - 20	0,17 $\pm$ 0,01	B	0,48 $\pm$ 0,02	F	5,38
20 - 2	0,16 $\pm$ 0,03	C	3,94 $\pm$ 0,19	G	44,30
< 2	0,08 $\pm$ 0,02	D	2,86 $\pm$ 0,10	H	32,22
<b>Total</b>			<b>8,88</b>		<b>100,00</b>

**Tabla 22.** Datos análisis granulométrico estandarizado para muestra CP-SM.

Fracción ( $\mu\text{m}$ )	Masa obtenida por alicuota (g)	Simbología	Masa obtenida por fracción (g)	Simbología	Porcentaje (%)
> 53	8,38 $\pm$ 0,01	A	8,38 $\pm$ 0,00	E	93,60
53-20	0,031 $\pm$ 0,01	B	0,21 $\pm$ 0,00	F	2,30
20-2	0,027 $\pm$ 0,01	C	0,23 $\pm$ 0,01	G	2,60
< 2	0,003 $\pm$ 0,02	D	0,13 $\pm$ 0,04	H	1,50
<b>Total</b>			<b>8,95</b>		<b>100,00</b>

**Tabla 23.** Datos análisis granulométrico estandarizado para muestra CP-20.

Fracción ( $\mu\text{m}$ )	Masa obtenida por alicuota (g)	Simbología	Masa obtenida por fracción (g)	Simbología	Porcentaje (%)
> 53	2,68 $\pm$ 0,01	A	2,68 $\pm$ 0,01	E	34,20
53-20	0,12 $\pm$ 0,00	B	1,65 $\pm$ 0,01	F	20,90
20-2	0,09 $\pm$ 0,00	C	3,36 $\pm$ 0,00	G	42,70
< 2	0,02 $\pm$ 0,01	D	0,17 $\pm$ 0,01	H	2,20
<b>Total</b>			<b>7,53</b>		<b>100,00</b>



**Tabla 24.** Datos análisis granulométrico estandarizado para muestra CP-120.

Fracción ( $\mu\text{m}$ )	Masa Obtenida por Alícuota (g)	Simbología	Masa Obtenida por Fracción (g)	Simbología	Porcentaje (%)
> 53	2,87 $\pm$ 0,10	A	2,87 $\pm$ 0,10	E	32,10
53 - 20	0,14 $\pm$ 0,00	B	1,17 $\pm$ 0,17	F	13,10
20 - 2	0,12 $\pm$ 0,01	C	4,27 $\pm$ 0,01	G	47,79
< 2	0,03 $\pm$ 0,03	D	0,63 $\pm$ 0,02	H	7,10
<b>Total</b>			<b>8,93</b>		<b>100,00</b>

**ANEXO 3. Cinéticas de Adsorción de As****A. Zeolita Natural****Tabla 25.** Datos cinética de adsorción de As(V) en 16 g·L<sup>-1</sup> de material Z-SM.

Tiempo (min)	Conc. Ofrecida (mg·L <sup>-1</sup> )	Conc. Equilibrio (mg·L <sup>-1</sup> )	Conc. Adsorbida (mg·L <sup>-1</sup> )	% Adsorbido	SD ( $\pm$ )
5	100,00	99,05	0,95	0,95	0,05
10	100,00	98,34	1,66	1,66	0,04
20	100,00	97,29	2,71	2,71	0,82
30	100,00	96,57	3,43	3,43	0,06
60	100,00	96,05	3,96	3,96	0,05
180	100,00	95,88	4,12	4,12	0,01
360	100,00	95,83	4,17	4,17	0,08
540	100,00	95,77	4,23	4,23	0,06
720	100,00	95,76	4,25	4,25	0,18
960	100,00	95,71	4,29	4,29	0,23
1200	100,00	95,73	4,27	4,27	0,08
1440	100,00	95,67	4,34	4,34	0,19

**Tabla 26.** Datos cinética de adsorción de As(V) en 0,5 g·L<sup>-1</sup> de material Z-20.

<b>Tiempo (min)</b>	<b>Conc. Ofrecida (mg·L<sup>-1</sup>)</b>	<b>Conc. Equilibrio (mg·L<sup>-1</sup>)</b>	<b>Conc. Adsorbida (mg·L<sup>-1</sup>)</b>	<b>% Adsorbido</b>	<b>SD (±)</b>
5	100,00	99,75	0,25	0,25	0,02
10	100,00	99,51	0,49	0,49	0,13
20	100,00	99,24	0,76	0,76	0,03
30	100,00	99,06	0,94	0,94	0,03
60	100,00	98,98	1,02	1,02	0,01
180	100,00	98,95	1,05	1,05	0,01
360	100,00	98,95	1,05	1,05	0,01
540	100,00	98,95	1,05	1,05	0,01
720	100,00	98,95	1,05	1,05	0,01
960	100,00	98,95	1,05	1,05	0,01
1200	100,00	98,95	1,05	1,05	0,01
1440	100,00	98,95	1,05	1,05	0,01

**Tabla 27.** Datos cinética de adsorción de As(V) en 5 g·L<sup>-1</sup> de material Z-20.

<b>Tiempo (min)</b>	<b>Conc. Ofrecida (mg·L<sup>-1</sup>)</b>	<b>Conc. Equilibrio (mg·L<sup>-1</sup>)</b>	<b>Conc. Adsorbida (mg·L<sup>-1</sup>)</b>	<b>% Adsorbido</b>	<b>SD (±)</b>
5	100,00	96,1	3,90	3,90	0,66
10	100,00	93,5	6,53	6,53	0,56
20	100,00	91,1	8,91	8,91	0,54
30	100,00	87,7	12,30	12,30	0,22
60	100,00	85,5	14,54	14,54	0,59
180	100,00	84,8	15,18	15,18	0,18
360	100,00	84,7	15,37	15,37	0,21
540	100,00	84,8	15,26	15,26	0,18
720	100,00	84,7	15,27	15,27	0,29
960	100,00	84,7	15,29	15,29	0,40
1200	100,00	84,7	15,26	15,26	0,49
1440	100,00	84,7	15,28	15,28	0,32

**Tabla 28.** Datos cinética de adsorción de As(V) en 16 g·L<sup>-1</sup> de material Z-20.

<b>Tiempo (min)</b>	<b>Conc. Ofrecida (mg·L<sup>-1</sup>)</b>	<b>Conc. Equilibrio (mg·L<sup>-1</sup>)</b>	<b>Conc. Adsorbida (mg·L<sup>-1</sup>)</b>	<b>% Adsorbido</b>	<b>SD (±)</b>
5	100,00	92,35	7,65	7,65	0,08
10	100,00	88,79	11,21	11,21	0,45
20	100,00	83,62	16,38	16,38	0,08
30	100,00	80,50	19,50	19,50	0,23
60	100,00	78,70	21,30	21,30	0,02
180	100,00	78,39	21,61	21,61	0,09
360	100,00	78,36	21,64	21,64	0,07
540	100,00	78,37	21,63	21,63	0,10
720	100,00	78,42	21,58	21,58	0,06
960	100,00	78,33	21,67	21,67	0,04
1200	100,00	78,37	21,63	21,63	0,10
1440	100,00	78,32	21,68	21,68	0,03

**Tabla 29.** Datos cinética de adsorción de As(V) en 0,5 g·L<sup>-1</sup> de material Z-120.

<b>Tiempo (min)</b>	<b>Conc. Ofrecida (mg·L<sup>-1</sup>)</b>	<b>Conc. Equilibrio (mg·L<sup>-1</sup>)</b>	<b>Conc. Adsorbida (mg·L<sup>-1</sup>)</b>	<b>% Adsorbido</b>	<b>SD (±)</b>
5	100,00	99,43	0,57	0,57	0,76
10	100,00	99,05	0,95	0,95	0,02
20	100,00	98,75	1,25	1,25	0,10
30	100,00	98,55	1,45	1,45	0,08
60	100,00	98,47	1,53	1,53	0,01
180	100,00	98,44	1,56	1,56	0,01
360	100,00	98,44	1,56	1,56	0,03
540	100,00	98,44	1,56	1,56	0,05
720	100,00	98,44	1,56	1,56	0,08
960	100,00	98,44	1,56	1,56	0,01
1200	100,00	98,44	1,56	1,56	0,05
1440	100,00	98,44	1,56	1,56	0,07

**Tabla 30.** Datos cinética de adsorción de As(V) en 5 g·L<sup>-1</sup> de material Z-120.

<b>Tiempo (min)</b>	<b>Conc. Ofrecida (mg·L<sup>-1</sup>)</b>	<b>Conc. Equilibrio (mg·L<sup>-1</sup>)</b>	<b>Conc. Adsorbida (mg·L<sup>-1</sup>)</b>	<b>% Adsorbido</b>	<b>SD (±)</b>
5	100,00	94,86	5,14	5,14	0,12
10	100,00	92,34	7,66	7,66	0,33
20	100,00	89,22	10,78	10,78	0,21
30	100,00	85,36	14,64	14,64	0,09
60	100,00	82,47	17,53	17,53	0,46
180	100,00	81,90	18,10	18,10	0,32
360	100,00	82,04	17,96	17,96	1,04
540	100,00	82,22	17,78	17,78	0,34
720	100,00	82,09	17,91	17,91	1,07
960	100,00	82,36	17,64	17,64	0,41
1200	100,00	82,14	17,86	17,86	0,32
1440	100,00	82,39	17,61	17,61	0,24

**Tabla 31.** Datos cinética de adsorción de As(V) en 16 g·L<sup>-1</sup> de material Z-120.

<b>Tiempo (min)</b>	<b>Conc. Ofrecida (mg·L<sup>-1</sup>)</b>	<b>Conc. Equilibrio (mg·L<sup>-1</sup>)</b>	<b>Conc. Adsorbida (mg·L<sup>-1</sup>)</b>	<b>% Adsorbido</b>	<b>SD (±)</b>
5	100,00	92,57	7,43	7,43	0,11
10	100,00	87,89	12,11	12,11	0,07
20	100,00	81,12	18,88	18,88	0,06
30	100,00	72,50	27,50	27,50	0,23
60	100,00	66,74	33,26	33,26	0,02
180	100,00	65,64	34,36	34,36	0,10
360	100,00	65,30	34,70	34,70	0,55
540	100,00	64,67	35,33	35,33	0,03
720	100,00	64,67	35,33	35,33	0,02
960	100,00	64,63	35,37	35,37	0,10
1200	100,00	64,65	35,35	35,35	0,08
1440	100,00	64,63	35,37	35,37	0,01

## B. Compósitos

**Tabla 32.** Datos cinética de adsorción de As(V) en 16 g·L<sup>-1</sup> de material CP-SM.

Tiempo (min)	Conc. Ofrecida (mg·L <sup>-1</sup> )	Conc. Equilibrio (mg·L <sup>-1</sup> )	Conc. Adsorbida (mg·L <sup>-1</sup> )	% Adsorbido	SD (±)
5	100,00	96,92	3,09	3,09	0,01
10	100,00	95,39	4,61	4,61	0,23
20	100,00	93,61	6,39	6,39	0,03
30	100,00	92,15	7,86	7,86	0,04
60	100,00	91,26	8,75	8,75	0,19
180	100,00	91,04	8,96	8,96	0,04
360	100,00	90,91	9,10	9,10	0,02
540	100,00	90,90	9,11	9,11	0,09
720	100,00	90,89	9,11	9,11	0,03
960	100,00	90,88	9,13	9,13	0,04
1200	100,00	90,85	9,15	9,15	0,17
1440	100,00	90,78	9,22	9,22	0,24

**Tabla 33.** Datos cinética de adsorción de As(V) en 0,5 g·L<sup>-1</sup> de material CP-20.

Tiempo (min)	Conc. Ofrecida (mg·L <sup>-1</sup> )	Conc. Equilibrio (mg·L <sup>-1</sup> )	Conc. Adsorbida (mg·L <sup>-1</sup> )	% Adsorbido	SD (±)
5	100,00	99,34	0,66	0,66	0,02
10	100,00	98,90	1,10	1,10	0,07
20	100,00	98,50	1,50	1,50	0,03
30	100,00	98,25	1,75	1,75	0,03
60	100,00	98,06	1,94	1,94	0,01
180	100,00	97,98	2,02	2,02	0,01
360	100,00	97,93	2,07	2,07	0,02
540	100,00	97,92	2,08	2,08	0,01
720	100,00	97,93	2,07	2,07	0,01
960	100,00	97,93	2,07	2,07	0,02
1200	100,00	97,93	2,07	2,07	0,02
1440	100,00	97,95	2,05	2,05	0,02

**Tabla 34.** Datos cinética de adsorción de As(V) en 5 g·L<sup>-1</sup> de material CP-20.

<b>Tiempo (min)</b>	<b>Conc. Ofrecida (mg·L<sup>-1</sup>)</b>	<b>Conc. Equilibrio (mg·L<sup>-1</sup>)</b>	<b>Conc. Adsorbida (mg·L<sup>-1</sup>)</b>	<b>% Adsorbido</b>	<b>SD (±)</b>
5	100,00	92,51	7,49	7,49	0,03
10	100,00	85,15	14,85	14,85	0,02
20	100,00	80,88	19,12	19,12	0,07
30	100,00	77,50	22,50	22,50	0,05
60	100,00	76,19	23,81	23,81	0,04
180	100,00	75,36	24,64	24,64	0,04
360	100,00	75,05	24,95	24,95	0,03
540	100,00	75,10	24,90	24,90	0,03
720	100,00	75,09	24,91	24,91	0,04
960	100,00	75,16	24,84	24,84	0,02
1200	100,00	75,11	24,89	24,89	0,05
1440	100,00	75,12	24,88	24,88	0,07

**Tabla 35.** Datos cinética de adsorción de As(V) en 5 g·L<sup>-1</sup> de material CP-20.

<b>Tiempo (min)</b>	<b>Conc. Ofrecida (mg·L<sup>-1</sup>)</b>	<b>Conc. Equilibrio (mg·L<sup>-1</sup>)</b>	<b>Conc. Adsorbida (mg·L<sup>-1</sup>)</b>	<b>% Adsorbido</b>	<b>SD (±)</b>
5	100,00	92,51	7,49	7,49	0,03
10	100,00	85,15	14,85	14,85	0,02
20	100,00	80,88	19,12	19,12	0,07
30	100,00	77,50	22,50	22,50	0,05
60	100,00	76,19	23,81	23,81	0,04
180	100,00	75,36	24,64	24,64	0,04
360	100,00	75,05	24,95	24,95	0,03
540	100,00	75,10	24,90	24,90	0,03
720	100,00	75,09	24,91	24,91	0,04
960	100,00	75,16	24,84	24,84	0,02
1200	100,00	75,11	24,89	24,89	0,05
1440	100,00	75,12	24,88	24,88	0,07

**Tabla 36.** Datos cinética de adsorción de As(V) en 16 g·L<sup>-1</sup> de material CP-20.

Tiempo (min)	Conc. Ofrecida (mg·L <sup>-1</sup> )	Conc. Equilibrio (mg·L <sup>-1</sup> )	Conc. Adsorbida (mg·L <sup>-1</sup> )	% Adsorbido	SD (±)
5	100,00	77,35	22,65	22,65	0,09
10	100,00	65,75	34,25	34,25	0,04
20	100,00	55,40	44,60	44,60	0,11
30	100,00	46,77	53,23	53,23	0,04
60	100,00	41,76	58,24	58,24	0,03
180	100,00	40,40	59,60	59,60	0,03
360	100,00	39,47	60,53	60,53	0,05
540	100,00	39,44	60,56	60,56	0,04
720	100,00	39,49	60,51	60,51	0,02
960	100,00	39,46	60,54	60,54	0,04
1200	100,00	39,43	60,57	60,57	0,07
1440	100,00	39,47	60,53	60,53	0,01

**Tabla 37.** Datos cinética de adsorción de As(V) en 0,5 g·L<sup>-1</sup> de material CP-120.

Tiempo (min)	Conc. Ofrecida (mg·L <sup>-1</sup> )	Conc. Equilibrio (mg·L <sup>-1</sup> )	Conc. Adsorbida (mg·L <sup>-1</sup> )	% Adsorbido	SD (±)
5	100,00	99,06	0,94	0,94	0,02
10	100,00	98,55	1,45	1,45	0,03
20	100,00	97,97	2,03	2,03	0,02
30	100,00	97,50	2,50	2,50	0,16
60	100,00	97,16	2,84	2,84	0,01
180	100,00	97,07	2,93	2,93	0,01
360	100,00	97,03	2,97	2,97	0,02
540	100,00	97,04	2,96	2,96	0,04
720	100,00	97,05	2,95	2,95	0,03
960	100,00	97,03	2,97	2,97	0,02
1200	100,00	97,05	2,95	2,95	0,03
1440	100,00	97,05	2,95	2,95	0,04

**Tabla 38.** Datos cinética de adsorción de As(V) en 5 g·L<sup>-1</sup> de material CP-120

Tiempo (min)	Conc. Ofrecida (mg·L <sup>-1</sup> )	Conc. Equilibrio (mg·L <sup>-1</sup> )	Conc. Adsorbida (mg·L <sup>-1</sup> )	% Adsorbido	SD (±)
5	100,00	89,90	10,10	10,10	0,53
10	100,00	83,19	16,81	16,81	0,59
20	100,00	74,38	25,62	25,62	0,31
30	100,00	65,07	34,93	34,93	0,01
60	100,00	59,20	40,80	40,80	0,55
180	100,00	57,41	42,59	42,59	0,60
360	100,00	56,42	43,58	43,58	0,60
540	100,00	56,77	43,23	43,23	0,04
720	100,00	56,42	43,58	43,58	0,55
960	100,00	56,75	43,25	43,25	0,03
1200	100,00	56,43	43,57	43,57	0,56
1440	100,00	56,40	43,60	43,60	0,60

**Tabla 39.** Datos cinética de adsorción de As(V) en 16 g·L<sup>-1</sup> de material CP-120.

Tiempo (min)	Conc. Ofrecida (mg·L <sup>-1</sup> )	Conc. Equilibrio (mg·L <sup>-1</sup> )	Conc. Adsorbida (mg·L <sup>-1</sup> )	% Adsorbido	SD (±)
5	100,00	67,68	32,32	32,32	0,05
10	100,00	54,15	45,85	45,85	0,11
20	100,00	38,78	61,22	61,22	0,61
30	100,00	24,25	75,75	75,75	0,02
60	100,00	18,38	81,62	81,62	0,01
180	100,00	17,87	82,13	82,13	0,01
360	100,00	16,85	83,15	83,15	0,03
540	100,00	16,87	83,13	83,13	0,11
720	100,00	17,10	82,90	82,90	0,61
960	100,00	17,19	82,81	82,81	0,62
1200	100,00	16,57	83,43	83,43	0,29
1440	100,00	16,98	83,02	83,02	0,84



### C. Magnetita

**Tabla 40.** Datos cinética de adsorción de As(V) en  $0,5 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$  de material Mt.

Tiempo (min)	Conc. Ofrecida ( $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ )	Conc. Equilibrio ( $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ )	Conc. Adsorbida ( $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ )	% Adsorbido	SD ( $\pm$ )
5	100,00	98,98	1,02	1,02	0,01
10	100,00	98,22	1,78	1,78	0,01
20	100,00	97,23	2,77	2,77	0,04
30	100,00	96,67	3,33	3,33	0,21
60	100,00	96,29	3,71	3,71	0,04
180	100,00	96,20	3,80	3,80	0,10
360	100,00	96,20	3,80	3,80	0,10
540	100,00	96,20	3,80	3,80	0,10
720	100,00	96,20	3,80	3,80	0,10
960	100,00	96,17	3,83	3,83	0,08
1200	100,00	96,20	3,80	3,80	0,10
1440	100,00	96,20	3,80	3,80	0,10

**Tabla 41.** Datos cinética de adsorción de As(V) en  $5 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$  de material Mt.

Tiempo (min)	Conc. Ofrecida ( $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ )	Conc. Equilibrio ( $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ )	Conc. Adsorbida ( $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ )	% Adsorbido	SD ( $\pm$ )
5	100,00	88,93	11,07	11,07	0,56
10	100,00	77,15	22,85	22,85	0,63
20	100,00	68,47	31,53	31,53	0,13
30	100,00	60,17	39,83	39,83	0,10
60	100,00	54,69	45,31	45,31	0,07
180	100,00	53,67	46,33	46,33	0,06
360	100,00	53,52	46,48	46,48	0,42
540	100,00	53,37	46,63	46,63	0,52
720	100,00	53,39	46,61	46,61	0,55
960	100,00	53,38	46,62	46,62	0,56
1200	100,00	53,36	46,64	46,64	0,50
1440	100,00	53,34	46,66	46,66	0,58

**Tabla 42.** Datos cinética de adsorción de As(V) en 16 g·L<sup>-1</sup> de material Mt.

Tiempo (min)	Conc. Ofrecida (mg·L <sup>-1</sup> )	Conc. Equilibrio (mg·L <sup>-1</sup> )	Conc. Adsorbida (mg·L <sup>-1</sup> )	% Adsorbido	SD (±)
5	100,00	66,71	33,29	33,29	0,06
10	100,00	44,32	55,68	55,68	0,09
20	100,00	27,97	72,03	72,03	0,03
30	100,00	18,65	81,35	81,35	0,03
60	100,00	15,85	84,15	84,15	0,06
180	100,00	15,85	84,15	84,15	0,02
360	100,00	15,19	84,81	84,81	0,58
540	100,00	15,53	84,47	84,47	0,60
720	100,00	15,50	84,50	84,50	0,57
960	100,00	15,52	84,48	84,48	0,62
1200	100,00	15,52	84,48	84,48	0,57
1440	100,00	15,19	84,81	84,81	0,60

#### D. Ajuste Modelo Cinético de Pseudo Segundo Orden

**Tabla 43.** Valores de parámetros cinéticos obtenidos a partir del modelo de Pseudo segundo orden para la adsorción de As(V) en 0,5 g·L<sup>-1</sup> de material adsorbente.

0,5 mg·L <sup>-1</sup>			
Zeolita Natural			
Parámetros	Z-20	Z-120	
Adsorción Max <sub>exp</sub> (%)	1,02 ± 0,01	1,53 ± 0,02	
Adsorción Max (%)	1,09 ± 0,02	1,60 ± 0,01	
k <sub>2</sub> (g·mg <sup>-1</sup> ·min <sup>-1</sup> )	0,05 ± 0,01	0,09 ± 0,00	
r <sup>2</sup>	0,94	0,95	
R	0,07	0,07	
Compósitos			
Parámetros	CP-20	CP-120	Mt
Adsorción Max <sub>exp</sub> (%)	1,94 ± 0,01	2,84 ± 0,01	3,71 ± 0,04
Adsorción Max (%)	2,12 ± 0,02	3,04 ± 0,04	3,94 ± 0,08
k <sub>2</sub> (g·mg <sup>-1</sup> ·min <sup>-1</sup> )	0,03 ± 0,00	0,02 ± 0,00	0,01 ± 0,01
r <sup>2</sup>	0,98	0,97	0,95
R	0,18	0,20	0,23

**Tabla 44.** Valores de parámetros cinéticos obtenidos a partir del modelo de Pseudo segundo orden para la adsorción de As(V) en  $5 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$  de material adsorbente.

<b>5 mg·L<sup>-1</sup></b>			
<b>Zeolita Natural</b>			
Parámetros	Z-20	Z-120	
Adsorción Max <sub>exp</sub> (%)	14,54 ± 0,59	17,53 ± 0,46	
Adsorción Max (%)	15,62 ± 0,10	18,46 ± 0,39	
k <sub>2</sub> (g·mg <sup>-1</sup> ·min <sup>-1</sup> )	0,02 ± 0,01	0,02 ± 0,00	
r <sup>2</sup>	0,97	0,95	
R	0,44	0,36	
<b>Compósitos</b>			
Parámetros	CP-20	CP-120	Mt
Adsorción Max <sub>exp</sub> (%)	23,81 ± 0,04	42,59 ± 0,55	46,33 ± 0,06
Adsorción Max (%)	25,56 ± 0,46	44,98 ± 0,88	48,19 ± 0,98
k <sub>2</sub> (g·mg <sup>-1</sup> ·min <sup>-1</sup> )	0,03 ± 0,00	0,01 ± 0,00	0,01 ± 0,01
r <sup>2</sup>	0,95	0,97	0,96
R	0,92	2,39	1,86

**Tabla 45.** Valores de parámetros cinéticos obtenidos a partir del modelo de Pseudo segundo orden para la adsorción de As(V) en  $16 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$  de material adsorbente.

<b>16 mg·L<sup>-1</sup></b>				
<b>Zeolita Natural</b>				
Parámetros	Z-SM	Z-20	Z-120	
Adsorción Max <sub>exp</sub> (%)	3,96 ± 0,01	21,30 ± 0,02	35,36 ± 0,10	
Adsorción Max (%)	4,40 ± 0,08	22,28 ± 0,38	36,61 ± 0,84	
k <sub>2</sub> (g·mg <sup>-1</sup> ·min <sup>-1</sup> )	0,08 ± 0,05	0,01 ± 0,01	0,01 ± 0,00	
r <sup>2</sup>	0,97	0,96	0,96	
R	1,07	0,67	1,25	
<b>Compósitos</b>				
Parámetros	CP-SM	CP-20	CP-120	Mt
Adsorción Max <sub>exp</sub> (%)	8,96 ± 0,08	59,60 ± 0,03	82,13 ± 0,03	84,15 ± 0,06
Adsorción Max (%)	9,37 ± 0,13	61,89 ± 0,71	85,17 ± 0,89	86,96 ± 1,60
k <sub>2</sub> (g·mg <sup>-1</sup> ·min <sup>-1</sup> )	0,09 ± 0,02	0,03 ± 0,00	0,03 ± 0,00	0,03 ± 0,00
r <sup>2</sup>	0,97	0,97	0,96	0,93
R	0,41	2,29	3,04	2,81

## ANEXO 4. Isotermas de Adsorción de As

### A. Zeolita Natural

**Tabla 46.** Datos isoterma de adsorción de As(V) en  $16 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$  de material Z-SM.

<b>Conc. Ofrecida</b> ( $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ )	<b>Conc. Equilibrio</b> ( $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ )	<b>Conc. Adsorbida</b> ( $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ )	<b>Masa Adsorbida</b> (mg)	<b>Conc. Adsorbida</b> (mg/g)	<b>SD</b> ( $\pm$ )
1	0,51	0,50	0,01	0,03	0,01
5	2,62	2,38	0,06	0,15	0,03
10	4,93	5,08	0,13	0,32	0,03
20	12,78	7,23	0,18	0,45	0,01
50	39,95	10,05	0,25	0,63	0,02
70	58,76	11,24	0,28	0,70	0,05
100	87,87	12,13	0,30	0,76	0,03
150	137,58	12,42	0,31	0,78	0,04
200	187,60	12,41	0,31	0,78	0,04
300	287,58	12,43	0,31	0,78	0,04

**Tabla 47.** Datos isoterma de adsorción de As(V) en  $16 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$  de material Z-20.

<b>Conc. Ofrecida</b> ( $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ )	<b>Conc. Equilibrio</b> ( $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ )	<b>Conc. Adsorbida</b> ( $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ )	<b>Masa Adsorbida</b> (mg)	<b>Conc. Adsorbida</b> (mg/g)	<b>SD</b> ( $\pm$ )
1	0,25	0,75	0,02	0,05	0,04
5	0,82	4,18	0,10	0,26	0,10
10	1,86	8,14	0,20	0,51	0,03
20	7,74	12,27	0,31	0,77	0,04
50	32,10	17,90	0,45	1,12	0,07
70	49,81	20,20	0,50	1,26	0,18
100	78,06	21,95	0,55	1,37	0,04
150	127,67	22,33	0,56	1,40	0,03
200	177,77	22,24	0,56	1,39	0,12
300	277,70	22,31	0,56	1,39	0,04

**Tabla 48.** Datos isoterma de adsorción de As(V) en  $16 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$  de material Z-120.

Conc. Ofrecida ( $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ )	Conc. Equilibrio ( $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ )	Conc. Adsorbida ( $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ )	Masa Adsorbida (mg)	Conc. Adsorbida (mg/g)	SD ( $\pm$ )
1	0,08	0,92	0,02	0,06	0,01
5	0,10	4,91	0,12	0,31	0,04
10	0,10	9,90	0,25	0,62	0,07
20	3,29	16,72	0,42	1,04	0,18
50	24,08	25,92	0,65	1,62	0,10
70	38,42	31,58	0,79	1,97	0,37
100	64,83	35,17	0,88	2,20	0,11
150	113,87	36,13	0,90	2,26	0,11
200	163,80	36,20	0,91	2,26	0,27
300	263,87	36,13	0,90	2,26	0,11

**B. Compósitos****Tabla 49.** Datos isoterma de adsorción de As(V) en  $16 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$  de material CP-SM.

Conc. Ofrecida ( $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ )	Conc. Equilibrio ( $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ )	Conc. Adsorbida ( $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ )	Masa Adsorbida (mg)	Conc. Adsorbida (mg/g)	SD ( $\pm$ )
1	0,28	0,72	0,02	0,05	0,10
5	1,19	3,81	0,10	0,24	0,20
10	2,58	7,43	0,19	0,46	0,32
20	9,06	10,94	0,27	0,68	0,01
50	35,10	14,90	0,37	0,93	0,10
70	52,76	17,24	0,43	1,08	0,81
100	81,24	18,76	0,47	1,17	0,24
150	130,77	19,23	0,48	1,20	0,25
200	180,74	19,27	0,48	1,20	0,21
300	280,68	19,33	0,48	1,21	0,33

**Tabla 50.** Datos isoterma de adsorción de As(V) en  $16 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$  de material CP-20.

<b>Conc. Ofrecida</b> <b>(<math>\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}</math>)</b>	<b>Conc. Equilibrio</b> <b>(<math>\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}</math>)</b>	<b>Conc. Adsorbida</b> <b>(<math>\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}</math>)</b>	<b>Masa Adsorbida</b> <b>(mg)</b>	<b>Conc. Adsorbida</b> <b>(mg/g)</b>	<b>SD</b> <b>(<math>\pm</math>)</b>
1	0,00	1,00	0,03	0,06	0,00
5	0,00	5,00	0,13	0,31	0,00
10	0,37	9,63	0,24	0,60	0,01
20	0,57	19,43	0,49	1,21	0,17
50	12,00	38,01	0,95	2,38	0,62
70	18,92	51,09	1,28	3,19	0,04
100	40,81	59,19	1,48	3,70	0,20
150	88,52	61,48	1,54	3,84	0,24
200	138,37	61,63	1,54	3,85	0,11
300	238,43	61,57	1,54	3,85	0,23

**Tabla 51.** Datos isoterma de adsorción de As(V) en  $16 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$  de material CP-120.

<b>Conc. Ofrecida</b> <b>(<math>\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}</math>)</b>	<b>Conc. Equilibrio</b> <b>(<math>\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}</math>)</b>	<b>Conc. Adsorbida</b> <b>(<math>\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}</math>)</b>	<b>Masa Adsorbida</b> <b>(mg)</b>	<b>Conc. Adsorbida</b> <b>(mg/g)</b>	<b>SD</b> <b>(<math>\pm</math>)</b>
1	0,00	1,00	0,03	0,06	0,00
5	0,00	5,00	0,13	0,31	0,00
10	0,00	10,00	0,25	0,63	0,00
20	0,00	20,00	0,50	1,25	0,00
50	0,18	49,83	1,25	3,11	0,06
70	1,69	68,32	1,71	4,27	0,29
100	18,64	81,37	2,03	5,09	0,40
150	66,34	83,67	2,09	5,23	0,25
200	116,24	83,77	2,09	5,24	0,26
300	216,19	83,82	2,10	5,24	0,12

### C. Magnetita

**Tabla 52.** Datos isoterma de adsorción de As(V) en  $16 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$  de material Mt.

<b>Conc. Ofrecida (<math>\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}</math>)</b>	<b>Conc. Equilibrio (<math>\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}</math>)</b>	<b>Conc. Adsorbida (<math>\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}</math>)</b>	<b>Masa Adsorbida (mg)</b>	<b>Conc. Adsorbida (<math>\text{mg}/\text{g}</math>)</b>	<b>SD (<math>\pm</math>)</b>
1	0,00	1,00	0,03	0,06	0,00
5	0,00	5,00	0,13	0,31	0,00
10	0,00	10,00	0,25	0,63	0,00
20	0,00	20,00	0,50	1,25	0,00
50	0,10	49,90	1,25	3,12	0,04
70	0,80	69,20	1,73	4,33	0,01
100	14,93	85,07	2,13	5,32	0,03
150	63,51	86,50	2,16	5,41	0,22
200	113,35	86,66	2,17	5,42	0,15
300	213,93	86,08	2,15	5,38	0,08

#### D. Ajuste Modelo de Isotherma de Freundlich

**Tabla 53.** Valores de parámetros de isothermas obtenidos a partir del modelo de Freundlich para la adsorción de As(V) en  $16 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$  de material adsorbente.

$16 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$				
Parámetros	Zeolita Natural			
	Z-SM	Z-20	Z-120	
$q_{m \text{ exp}} (\text{mg}\cdot\text{g}^{-1})$	$0,76 \pm 0,03$	$1,37 \pm 0,01$	$2,20 \pm 0,01$	
$K_F$	$0,21 \pm 0,04$	$0,44 \pm 0,08$	$0,81 \pm 0,12$	
$n$	$3,88 \pm 0,69$	$4,33 \pm 0,72$	$4,79 \pm 0,72$	
$r^2$	0,87	0,89	0,92	
$R$				
Parámetros	Compósitos			
	CP-SM	CP-20	CP-120	Mt
$q_{m \text{ exp}} (\text{mg}\cdot\text{g}^{-1})$	$1,17 \pm 0,02$	$3,70 \pm 0,01$	$5,09 \pm 0,03$	$5,32 \pm 0,04$
$K_F$	$0,36 \pm 0,06$	$1,52 \pm 0,23$	$3,90 \pm 0,34$	$4,11 \pm 0,33$
$n$	$4,20 \pm 0,67$	$5,18 \pm 0,93$	$15,48 \pm 5,27$	$16,38 \pm 5,41$
$r^2$	0,90	0,93	0,93	0,94
$R$				



**ANEXO 5** Trabajos exhibidos en congresos derivados del presente Seminario de Titulo.

**Pizarro, C., Muñoz, D., Escudey, M., Nascimento, C.K. and Fabris, J.D. (2012).** Effect of preparation procedure on particle sizes distribution of magnetite:zeolite composites regarding their use in environmental remediation. International Symposium on the Industrial Applications of the Mössbauer Effect (ISIAME 2012). Dalian, China. September.

**Muñoz, D., Pizarro, C., Rubio, M.A., Nascimento, C.K. and Fabris, J.D. (2012).** Effect of milling time on arsenate sorption of magnetite:zeolite composites. XIII Latin American Conference on the Applications of the Mössbauer Effect (LACAME 2012). Medellín, Colombia. November.