

UCH-FC  
MAG-Q  
M 971  
C.1



UNIVERSIDAD DE CHILE  
FACULTAD DE CIENCIAS

**“Transformaciones Químicas y Mineralógicas en Sistemas Binarios del  
Tipo Zeolita-nZVI en la Remoción de As: Efecto del pH, Presencia de  
Ca<sup>2+</sup> y Tiempo de Sorción”**

Tesis entregada a la Universidad de Chile en cumplimiento parcial de los requisitos para  
optar al grado de

**MAGÍSTER EN CIENCIAS QUÍMICAS**

**DANIELA ERCILIA MUÑOZ LIRA**

Director de Tesis: Dr. Antonio Galdámez Silva

Co-Director de Tesis: Dra. María Angélica Rubio Campos

Diciembre 2015

Santiago-Chile

**FACULTAD DE CIENCIAS**  
**UNIVERSIDAD DE CHILE**  
**INFORME DE APROBACIÓN**  
**TESIS DE MAGISTER**

Se informa a la Escuela de Postgrado de la Facultad de Ciencias de la Universidad de Chile que la Tesis de magister presentada por la candidata:

**DANIELA ERCILIA MUÑOZ LIRA**

Ha sido aprobada por la comisión de Evaluación de la tesis como requisito para optar al grado de Magister en Ciencias Químicas con mención Analítica Ambiental, en el examen de Defensa Privada de Tesis rendido el día 26 de Noviembre del 2015.

**Director de Tesis.**

Dr. Antonio Galdámez Silva.

**Co-Director de Tesis.**

Dra. María Angélica Rubio Campos.

**Comisión Evaluadora de Tesis**

Dra. María Inés Toral Ponce.

**Presidenta de la Comisión.**


Dra. Inés Ahumada Torres.

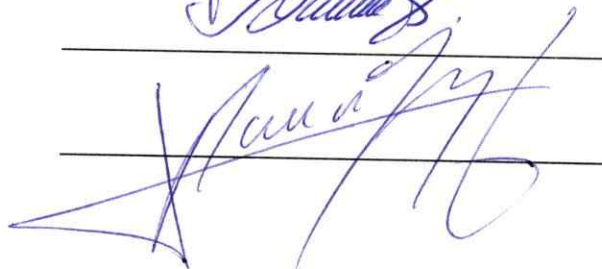
Dr. Víctor Manríquez Castro.

Santiago de Chile, Diciembre de 2015.

  
\_\_\_\_\_  


  
\_\_\_\_\_

  
\_\_\_\_\_

  
\_\_\_\_\_

*Queridos Padres, hermanos, Sergio y amigos, este trabajo está dedicado a ustedes, que siempre han sido la motivación y compañía más verdadera que me ha entregado la vida.*

## AGRADECIMIENTOS

Quiero agradecer a Cristo, por permitirme llevar a cabo esta tesis de manera tranquila y en completa normalidad.

No podría comenzar expresando mi gratitud si no es al Proyecto INNOVA CORFO 12IDL2-16251, el cual no solo permitió desarrollarme profesionalmente en la labor de Jefa Técnica de investigación en el Laboratorio de Fisicoquímica de Suelos de la Facultad de Química y Biología de la Universidad de Santiago, sino que además, financió este trabajo de tesis. Obviamente, esto no podría haber sido posible sin el apoyo y confianza brindada por la Dra. María Angélica Rubio y el Dr. Nicolás Arancibia. A usted profesora, mi cariño y profundo agradecimiento por toda su experiencia y enseñanzas transmitidas hacia mi persona, las guardaré y pondré en práctica siempre. Para ti Nicolás, solo tengo palabras de admiración. Eres un excelente profesional y persona, valoro cada palabra que me entregas y sin duda, eres de las personas que más he aprendido estos últimos años, agradezco infinitamente la apuesta que hiciste por mí, solo espero haber respondido de la mejor forma.

Sin duda, otra persona que aportó enormemente en la realización de esta investigación fue su director, el Dr. Antonio Galdámez, el cual una vez más confió en mis capacidades y me ayudó incondicionalmente. Para usted profesor mi respeto y cariño pero por sobre todo, mi reconocimiento a la gran labor que realiza como docente, un verdadero ejemplo.

También quisiera agradecer a la Directora del Magister en Ciencias Químicas de la Universidad de Chile, Dra. María Inés Toral, por darme la oportunidad de cursar este programa de postgrado, también al Proyecto Basal CEDENNA (FB0807-6) por aportar económicamente al desarrollo de esta investigación y a todos los académicos y profesionales que de manera directa o indirecta influyeron en mi trabajo, de los cuales destaco al Dr.



Mauricio Escudey, la Dr. Carmen Pizarro y a los profesores que forman parte de la comisión evaluadora de esta tesis; el Dr. Victor Manríquez y la Dra. Inés Ahumada.

Mi querido Team CORFO, compañeros de trabajo como ustedes es difícil de encontrar. Andreita, no te imaginas cuán importante fue tu ayuda, te agradezco en el alma todo el tiempo que dedicaste en esta tesis. Espero poder retribuirte de la misma forma cuando estés en tu proceso de titulación. Jonita, gracias por tu cariño, sentido del humor y por todas esas conversaciones que tuvimos, y a ti Pame, solo puedo entregarte mi cariño y gratitud, eres una tremenda mujer, profesional y amiga, que ha podido vencer sus miedos para seguir creciendo académicamente y eso es digno de admiración. Gracias por toda tu contención en los momentos difíciles y brindarme tu compañía y apoyo, espero que el destino nos mantenga trabajando por mucho tiempo más juntas, tengo la certeza que conseguiremos cosas importantes. Gracias Team, los quiero mucho.

Mi reconocimiento a las personas que en lo cotidiano, transmitieron fuerza y aliento durante toda esta etapa. Galaxía y Mari, gracias por esas interminables tertulias cerveceras de los miércoles y a mis más fieles camaradas, Victor y Nicole, para ustedes mi cariño y fidelidad incondicional, les agradezco de corazón su amistad por todos estos años, solo espero seguir aprendiendo y compartiendo con ustedes todo lo que la vida nos quiera regalar. Los adoro.

Finalmente, quisiera terminar de agradecer a mi núcleo familiar, por supuesto a mis padres por su amor, a los padres de Sergio por brindarme su cariño y acogerme en su hogar durante todo este tiempo, los quiero mucho. Pero en especial, este trabajo va dedicado a ustedes hermanos: Koke, Cele y Belencita, a sus ganas de soñar y a su lucha constante por ser felices, nunca pierdan eso y siempre recuerden que los amo entrañablemente. Y por supuesto, a ti Sergio, por ser mi leal compañero, pero también está dedicado a nosotros como pareja, ya que todo lo realizado he invertido en este trabajo lo hice pensando en nuestro futuro como familia, Te amo mi vida.

## ÍNDICE DE CONTENIDOS

RESUMEN.....	xviii
ABSTRACT .....	xx
<b>I. INTRODUCCIÓN.....</b>	<b>1</b>
1.1. Antecedentes Generales .....	1
1.2. Marco Teórico.....	2
1.2.1. El Arsénico .....	2
1.2.1.1. Técnicas de Remoción.....	7
1.2.1.2. Estabilización de Residuos de Arsénico.....	8
1.2.1.3. Disposición Final de Residuos de As en Chile.....	12
1.2.2. Nanomateriales.....	15
1.2.2.1. Nanopartículas Hierro Cero Valente (nZVI).....	17
1.2.3. Zeolita.....	19
1.2.4. Modelos de Adsorción .....	22
1.2.4.1. Pseudo Primer Orden.....	22
1.2.4.2. Pseudo Segundo Orden.....	23
1.3. Hipótesis.....	25
1.4. Objetivos .....	25
1.4.1 Objetivo General .....	25
1.4.2 Objetivos Específicos .....	25
<b>II. MATERIALES Y MÉTODOS .....</b>	<b>26</b>
2.1. Procedimiento Experimental.....	26
2.2. Materiales de Estudio .....	27
2.2.1. Zeolita Natural.....	27
2.2.2. Nanopartículas Hierro Cero Valente (nZVI).....	27
2.2.3. nZVI Soportado en Zeolita Natural (Compósito ZN-50%) .....	28
2.3. Caracterización del Material .....	28
2.3.1. Difracción de Rayos X (DRX).....	28
2.3.2. Microscopía Electrónica de Barrido (SEM).....	29

2.3.3. Carga Superficial (Punto Isoeléctrico) .....	29
2.4. Método de Cuantificación de As Total ( $As_t$ ) .....	30
2.4.1. Validación Método Analítico .....	30
2.4.1.1. Condiciones del Equipo.....	30
2.4.1.2. Curva de Calibrado.....	31
2.4.1.3. Cifras de Mérito Analítico.....	32
2.4.1.3.1. Precisión .....	33
2.4.1.3.2. Límite de Detección (LOD).....	33
2.4.1.3.3. Límite de Cuantificación (LOQ) .....	34
2.4.1.3.4. Rango Lineal.....	34
2.4.1.3.5. Sensibilidad.....	35
2.4.1.3.6. Exactitud.....	35
2.5. Cinética de Sorción .....	36
2.5.1. Análisis Estadístico .....	39
2.6. Estudios de Desorción .....	39
<b>III. RESULTADOS Y DISCUSIÓN.....</b>	<b>41</b>
3.1. Materiales de Estudio.....	41
3.2. Caracterización de Materiales.....	42
3.2.1. Difracción de Rayos X (DRX).....	42
3.2.2. Microscopía Electrónica de Barrido (SEM).....	43
3.2.3. Carga Superficial (Punto Isoeléctrico) .....	45
3.3. Método de Cuantificación de As Total ( $As_t$ ) .....	46
3.3.1. Validación Método Analítico .....	46
3.3.1.1. Curva de Calibrado.....	46
3.3.1.2. Cifras de Mérito Analítico.....	47
3.4. Cinética de Sorción .....	49
3.4.1. Análisis General .....	50
3.4.2. Análisis por Tramo.....	61
3.4.2.1. Tramo I.....	63
3.4.2.2. Tramo II.....	72

3.4.2.3. Tramo III .....	79
3.5. Estudios de Desorción.....	85
<b>IV. DISCUSIÓN GENERAL.....</b>	<b>90</b>
<b>V. CONCLUSIONES.....</b>	<b>94</b>
<b>VI. FUTURAS PERSPECTIVAS DE INVESTIGACIÓN .....</b>	<b>96</b>
<b>VII. PUBLICACIONES CIENTÍFICAS Y TRABAJOS A CONGRESOS .....</b>	<b>98</b>
<b>VIII. REFERENCIAS .....</b>	<b>101</b>
<b>IX. ANEXOS .....</b>	<b>113</b>
ANEXO 1. Validación Método Analítico .....	114
A. Curva de Calibrado .....	114
B. Análisis Estadístico Regresión Lineal .....	115
C. Exactitud .....	116
ANEXO 2. Estudios Cinéticos de Remoción de As.....	119
A. Cinéticas de Sorción ZN-50% .....	119
B. Ajuste Modelo de Pseudo Primer Orden .....	123
C. Parámetros $pH_F$ y $Eh_F$ .....	124
ANEXO 3. Estudios de Desorción.....	137

## ÍNDICE DE TABLAS

<b>Tabla 1.</b> Técnicas de remoción de elementos trazas presente en el agua.....	7
<b>Tabla 2.</b> Condiciones del equipo absorción atómica de llama utilizados durante la cuantificación de $As_t$ .....	31
<b>Tabla 3.</b> Composición de los Tratamientos utilizados en los ensayos cinéticos, aplicados a las muestras Zeolita, nZVI y ZN-50%. .....	37
<b>Tabla 4.</b> Análisis estadístico de Precisión para método analítico de cuantificación de $As_t$ .....	47
<b>Tabla 5.</b> Cifras de mérito correspondiente al método analítico de cuantificación de $As_t$ .....	48
<b>Tabla 6.</b> Análisis estadístico de Exactitud para método analítico de cuantificación de $As_t$ .....	48
<b>Tabla 7.</b> Valores iniciales de pH y Eh de los tratamientos utilizados en los ensayos cinéticos de remoción de As. ....	49
<b>Tabla 8.</b> Puntos seleccionados en la cinética de adsorción de As para los materiales Zeolita, nZVI y ZN-50% considerando los tratamientos E, F, G y H.....	52
<b>Tabla 9.</b> Concentración de As sorbido por Zeolita, nZVI y ZN-50% de los puntos seleccionados en las cinéticas para los tratamientos E, F, G y H. La desviación estándar para cada parámetro se incluye entre paréntesis. ....	53
<b>Tabla 10.</b> Parámetros cinéticos obtenidos a partir de la aplicación del modelo de pseudo segundo orden en los materiales Zeolia, nZVI y ZN-50% considerando los tratamientos E, F, G y H. La desviación estándar para cada parámetro se incluye entre paréntesis ....	66
<b>Tabla 11.</b> Valores obtenidos del proceso de desorción de As aplicado al material ZN-50%, considerando el punto inicial (P1) y final (P5) de la cinética, correspondiente a los E, F, G y H. Concentración inicial de As de $1000 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ ( $400 \text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$ ).....	86
<b>Tabla 12.</b> Valores de Absorbancia medidas a cada patrón de As ( $As_2O_3$ en $H_2O$ ) pertenecientes a la curva de calibrado. Se incluye el valor de cada réplica.....	114

<b>Tabla 13.</b> Valores de Absorbancia correspondientes al blanco, utilizadas en la determinación del LOD y LOQ, considerando 10 réplicas.....	114
<b>Tabla 14.</b> Análisis estadístico de la Regresión lineal aplicada a la curva de calibrado de As. ....	115
<b>Tabla 15.</b> Análisis de varianza regresión lineal.....	115
<b>Tabla 16.</b> Análisis de los residuos regresión lineal .....	115
<b>Tabla 17.</b> Valores de Absorbancia y concentración correspondientes a la cuantificación del Estándar certificado de As, considerando 6 réplicas.....	116
<b>Tabla 18.</b> Datos cinéticas de remoción de ZN-50% correspondientes al tratamiento E .....	119
<b>Tabla 19.</b> Datos cinéticas de remoción de ZN-50% correspondientes al tratamiento F .....	120
<b>Tabla 20.</b> Datos cinéticas de remoción de ZN-50% correspondientes al tratamiento G .....	121
<b>Tabla 21.</b> Datos cinéticas de remoción de ZN-50% correspondientes al tratamiento H .....	122
<b>Tabla 22.</b> Parámetros cinéticos obtenidos a partir de la aplicación del modelo de pseudo primer orden en los materiales Zeolia, nZVI y ZN-50% considerando los tratamientos E, F, G y H. La desviación estándar para cada parámetro se incluye entre paréntesis.....	123
<b>Tabla 23.</b> Valores de pH y potencial redox finales ( $pH_F$ y $Eh_F$ respectivamente) correspondiente a los puntos seleccionados de la curva cinética para los tratamiento E, F, G y H. ....	124
<b>Tabla 24.</b> Valores de pH y potencial redox finales ( $pH_F$ y $Eh_F$ respectivamente) correspondiente al tratamiento A (blanco) aplicado al material Zeolita. ....	125
<b>Tabla 25.</b> Valores de pH y potencial redox finales ( $pH_F$ y $Eh_F$ respectivamente) correspondiente al tratamiento B (blanco) aplicado al material Zeolita. ....	126
<b>Tabla 26.</b> Valores de pH y potencial redox finales ( $pH_F$ y $Eh_F$ respectivamente) correspondiente al tratamiento C (blanco) aplicado al material Zeolita. ....	127

<b>Tabla 27.</b> Valores de pH y potencial redox finales ( $pH_F$ y $Eh_F$ respectivamente) correspondiente al tratamiento D (blanco) aplicado al material Zeolita. ....	128
<b>Tabla 28.</b> Valores de pH y potencial redox finales ( $pH_F$ y $Eh_F$ respectivamente) correspondiente al tratamiento A (blanco) aplicado al material nZVI. ....	129
<b>Tabla 29.</b> Valores de pH y potencial redox finales ( $pH_F$ y $Eh_F$ respectivamente) correspondiente al tratamiento B (blanco) aplicado al material nZVI. ....	130
<b>Tabla 30.</b> Valores de pH y potencial redox finales ( $pH_F$ y $Eh_F$ respectivamente) correspondiente al tratamiento C (blanco) aplicado al material nZVI. ....	131
<b>Tabla 31.</b> Valores de pH y potencial redox finales ( $pH_F$ y $Eh_F$ respectivamente) correspondiente al tratamiento D (blanco) aplicado al material nZVI. ....	132
<b>Tabla 32.</b> Valores de pH y potencial redox finales ( $pH_F$ y $Eh_F$ respectivamente) correspondiente al tratamiento A (blanco) aplicado al material ZN-50%. ....	133
<b>Tabla 33.</b> Valores de pH y potencial redox finales ( $pH_F$ y $Eh_F$ respectivamente) correspondiente al tratamiento B (blanco) aplicado al material ZN-50%. ....	134
<b>Tabla 34.</b> Valores de pH y potencial redox finales ( $pH_F$ y $Eh_F$ respectivamente) correspondiente al tratamiento C (blanco) aplicado al material ZN-50%. ....	135
<b>Tabla 35.</b> Valores de pH y potencial redox finales ( $pH_F$ y $Eh_F$ respectivamente) correspondiente al tratamiento D (blanco) aplicado al material ZN-50%. ....	136
<b>Tabla 36.</b> Estudio de desorción secuencial de As, considerando la aplicación del primer (1°) agente extractante ( $H_2O$ Milli-Q) al material ZN-50%. ....	137
<b>Tabla 37.</b> Estudio de desorción secuencial de As, considerando la aplicación del segundo (2°) agente extractante ( $SO_4^{2-}$ ) al material ZN-50%. ....	137
<b>Tabla 38.</b> Estudio de desorción secuencial de As, considerando la aplicación del tercer (3°) agente extractante ( $PO_4^{3-}$ ) al material ZN-50%. ....	138

## ÍNDICE DE FIGURAS

<b>Figura 1.</b> Minerales de Cu-As presentes en la Zona Norte de Chile: (a) Enargita ( $\text{Cu}_3\text{AsS}_4$ ), (b) Lemanskiita ( $\text{NaCaCu}_5(\text{AsO}_4)_4\text{Cl}\cdot 5\text{H}_2\text{O}$ ) y (c) Conicalcita ( $\text{CaCuAsO}_4(\text{OH})$ ).....	2
<b>Figura 2.</b> Diagrama de Pourbaix (Eh-pH) para arsénico inorgánico en medio acuoso a $25^\circ\text{C}$ y 1 bar de presión total.....	4
<b>Figura 3.</b> Efecto del As en procesos metabólicos (glucólisis): (a) El $\text{As}^{\text{V}}$ desacopla la oxidación de la fosforilación en el paso catalizado por la gliceraldehído 3-fosfato deshidrogenasa. (b) Formación de complejo ácido lipoico-arsenito ( $\text{As}^{\text{III}}$ ).....	5
<b>Figura 4.</b> Infografía descriptiva del número de tranques de relaves emplazados desde la ciudad de Copiapó hasta la localidad de Tierra Amarilla. Los colores representan la clasificación y cantidad de cada tipo de relave existente en las cercanías de Copiapó ..	13
<b>Figura 5.</b> Reacciones durante proceso de adsorción de As por nanopartículas nZVI.....	18
<b>Figura 6.</b> Características Estructurales de la Zeolita: (a) Ordenamiento tetraédrico y (b) Sustitución isomórfica.....	20
<b>Figura 7.</b> Distribución de $\text{As}^{\text{V}}$ (●) y $\text{As}^{\text{III}}$ (●) en diferentes zonas del material nZVI, según el tiempo (t) en el proceso de remoción: (a) Tiempo inicial ( $t \rightarrow 0$ ) y (b) Tiempo avanzado ( $t \rightarrow \infty$ ) .....	22
<b>Figura 8.</b> Diagrama de bloques del procedimiento experimental .....	26
<b>Figura 9.</b> Materiales utilizados en el estudio: (a) Zeolita natural; (b) nZVI sintético y (c) Compósito ZN-50% .....	41
<b>Figura 10.</b> Patrones de Difracción de Rayos X: (a) Zeolita, (b) nZVI y (c) ZN-50%. Líneas segmentadas corresponden a: ---: Reflexiones de bragg de Zeolita y ----: Reflexiones de bragg de $\text{Fe}^0$ .....	43
<b>Figura 11.</b> Imágenes SEM realizadas a una escala de 400nm y $1\mu\text{m}$ : (a) Zeolita, (b) nZVI y (c) ZN-50%.....	44
<b>Figura 12.</b> Curvas de movilidad electroforética <i>versus</i> pH: ●: Zeolita, ■: nZVI y ▲: ZN-50%.....	45



<b>Figura 13.</b> Curva de calibrado para método de cuantificación de $As_t$ .....	46
<b>Figura 14.</b> Cinéticas de sorción utilizando diferentes materiales: (a) Zeolita; (b) nZVI; (c) Compósito ZN-50%. La simbología utilizada para los tratamientos aplicados a los materiales es: ■: (Tratamiento E; $pH_{inicial}$ 3); ○: (Tratamiento F; $pH_{inicial}$ 8), ▲: (Tratamiento G; $pH_{inicial}$ 3 + $Ca^{2+}$ ) y □: (Tratamiento H; $pH_{inicial}$ 8 + $Ca^{2+}$ ). Los ejes de las gráficas de cada material se encuentran a diferentes escalas.....	51
<b>Figura 15.</b> Interacción del ion $Ca^{2+}$ con sitios activos superficiales (-S) de los materiales adsorbentes .....	55
<b>Figura 16.</b> Tramos seleccionados en la cinética de remoción de As.....	62
<b>Figura 17.</b> Gráficas Tramo I correspondientes para Zeolita: (a) Cinética de sorción de $As_t$ y (b) ---: $pH_F$ , —: $Eh_F$ vs Tiempo (h) . ○ : P1 (5 min) y ● : PS (45 min).....	63
<b>Figura 18.</b> Gráficas Tramo I correspondientes para nZVI: (a) Cinética de sorción de $As_t$ y (b)---: $pH_F$ , —: $Eh_F$ vs Tiempo (h). ○ : P1 (5 min) y ● : PS (360 min).....	64
<b>Figura 19.</b> Gráficas Tramo I correspondientes para ZN-50%: (a) Cinética de sorción de $As_t$ y (b) ---: $pH_F$ , —: $Eh_F$ vs Tiempo (h). ○ : P1 (5 min) y ● : PS (1440 min)..	64
<b>Figura 20.</b> Interacción de $As^{III}$ con sitios activos superficiales (-S) de $Ca^{2+}$ de los materiales adsorbentes .....	71
<b>Figura 21.</b> Gráficas Tramo II correspondientes para Zeolita: (a) Cinética de sorción de $As_t$ y (b)---: $pH_F$ , —: $Eh_F$ vs Tiempo (h) . ● : PS (45 min), ○ : P2 ((E y F (8 sem); G (45 min); H (720 min)) y ● : P3 (2 sem) .....	73
<b>Figura 22.</b> Gráficas Tramo II correspondientes para nZVI: (a) Cinética de sorción de $As_t$ y (b)---: $pH_F$ , —: $Eh_F$ vs Tiempo (h). ● : PS (360 min), ○ : P2 (E (720 min); F-G-H (1440 min)) y ● : P3 (1 sem).. .....	73
<b>Figura 23.</b> Gráficas Tramo II correspondientes para ZN-50%: (a) Cinética de sorción de $As_t$ y (b)---: $pH_F$ , —: $Eh_F$ vs Tiempo (h) . ● : PS (1440 min), ○ : P2 (1 sem) y ● :No identificado.....	74
<b>Figura 24.</b> Gráficas Tramo III correspondientes para Zeolita: (a) Cinética de sorción de As y (b) ---: $pH_F$ , —: $Eh_F$ vs Tiempo (h) . ● : P3 (2 sem), ● : P5 (24 sem). .....	80
<b>Figura 25.</b> Gráficas Tramo III correspondientes para nZVI: (a) Cinética de sorción de As y (b) ---: $pH_F$ , —: $Eh_F$ vs Tiempo (h) . ● : P3 (1 sem), ● : P5 (24 sem) .....	80

**Figura 26.** Gráficas Tramo III correspondientes para ZN-50%: (a) Cinética de sorción de As y (b) -- :  $pH_F$ , — :  $Eh_F$  vs Tiempo (h) . ○ : P5 (24 sem) ..... 81

**Figura 27.** Estudios de desorción de As aplicado al material ZN-50%, considerando el punto inicial (P1) y final (P5) de la cinética, correspondiente a los cuatro tratamientos: (a) E, (b) F, (c) G y (d) H. Los porcentajes indicados en la parte superior de cada barra corresponden al As desorbido después de aplicar secuencialmente tres agentes extractantes: ■:  $H_2O$ , ■:  $SO_4^{2-}$ , ■:  $PO_4^{3-}$ . La barra ■ corresponde a la concentración total de As sorbido en P1 y P5..... 85

**Figura 28.** Esquema del proceso de desorción de  $As_t$  (●) utilizando diferentes agentes extractantes: (a): En etapas tempranas de remoción ( $t \rightarrow 5$  min), el  $PO_4^{3-}$  (Agente extractante fuerte) favorece la desorción de enlaces de alta intensidad (—) generados entre la superficie del material (ZN-50%) y el  $As_t$ , (b): En tiempo avanzado de remoción, el  $SO_4^{2-}$  (Agente extractante medio) favorece la desorción del  $As_t$  unido a la superficie del material por enlaces de intensidad media (-----) y (c): En periodos prolongados de remoción ( $t \rightarrow 6$  meses), el  $H_2O$  (Agente extractante débil) solo es capaz de extraer el  $As_t$  que se encuentra más débilmente unido a la superficie del material (.....) ..... 89

**Figura 29.** Certificado Estándar de referencia trazable para absorción atómica (AA) ( $1000 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$  de As ( $As_2O_3$ ) en 2%  $HNO_3$ , FLUKA, MERCK) página 1 ..... 117

**Figura 30.** Certificado Estándar de referencia trazable para absorción atómica (AA) ( $1000 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$  de As ( $As_2O_3$ ) en 2%  $HNO_3$ , FLUKA, MERCK) página 2 ..... 118

## LISTADO DE ABREVIATURAS

$[\text{AlO}_4]^{5-}$ :	Tetraedro de Aluminio.
Al:	Aluminio.
As:	Arsénico.
$\text{AsH}_3$ :	Arsina
As <sub>t</sub> :	Arsénico total.
Au:	Oro.
BET:	Brunauer–Emmett–Teller.
BRP:	Barreras Reactivas Permeables.
$\text{C}_2\text{H}_2$ :	Acetileno.
$\text{Ca}(\text{OH})_2$ :	Cal Hidratada.
$\text{Ca}_3(\text{AsO}_4)_2$ :	Arsenato de calcio
$\text{CaCO}_3$ :	Calcita.
$\text{CaSO}_4$ :	Anhidrita.
Cd:	Cadmio.
CEDENNA:	Centro para el Desarrollo de la Nanociencia y Nanotecnología.
-CH <sub>3</sub> :	Metilo.
$\text{CH}_3\text{AsH}_2$ :	Metilarsina.
$(\text{CH}_3)_2\text{AsH}$ :	Dimetil-arsina.
$\text{CH}_3)_3\text{As}$ :	Trimetil-arsina.
CNT:	Nanotubos de carbono.
COCHILCO:	Comisión Chilena del Cobre.
CODELCO:	Corporación Nacional del Cobre.
CONAMA:	Comisión Nacional del Medio Ambiente.
Cu:	Cobre.
$\text{Cu}_4\text{SO}_4(\text{OH})_6 \cdot \text{H}_2\text{O}$ :	Posnjakite.
CV%:	Coefficiente de variación.

D.S.:	Decreto Supremo.
DAM:	Drenaje Ácido Minero.
DHHS:	Department of Health and Human Services.
DRX:	Difracción de Rayos X.
Eh <sub>F</sub> :	Potencial de Oxidación Final.
Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> :	Magnetita.
FeCl <sub>3</sub> .6H <sub>2</sub> O:	Cloruro de Hierro.
h:	Hora.
H <sub>2</sub> AsO <sub>4</sub> <sup>-</sup> :	Arsenato.
HAP:	Hidrocarburos Aromáticos Policíclicos.
HAsO <sub>3</sub> <sup>2-</sup> :	Arsenito.
Hg:	Plata.
HR-XPS:	High Resolution X-Ray Photoelectron Spectroscopy.
HSeO <sub>3</sub> <sup>-</sup> :	Selenito.
HSeO <sub>4</sub> <sup>-</sup> :	Selenato.
ICP:	Espectroscopía de emisión atómica (sigla en inglés).
ISO:	International Organization for Standardization
ISP:	Instituto de Salud Pública.
LOD:	Límite de Detección (sigla en inglés).
LOQ:	Límite de Cuantificación (sigla en inglés).
MINSAL:	Ministerio de Salud.
MINSEGPRES:	Ministerio Secretaría General de la República.
mm:	Milímetros.
MOP:	Ministerio de Obras Públicas.
Mt:	Mega tonelada (1·10 <sup>6</sup> tonelada).
N <sub>2</sub> O:	Óxido Nitroso.
Na <sub>2</sub> S:	Sulfuro de Sodio.
NaAsO <sub>2</sub> :	Arsenito de Sodio.
NaBH <sub>4</sub> :	Borohidruro de Sodio.
NaOH:	Soda Cáustica.

NCh:	Norma Chilena.
NNI:	National Nanotechnology Initiative.
nZVI:	Nanopartículas de hierro cero Valente.
OD:	Oxígeno Disuelto.
OMS:	Organización Mundial de la Salud.
P1:	Primer Punto Cinética.
P2:	Punto de Máxima Remoción.
P3:	Punto de Descenso.
P4:	Punto de Control.
P5:	Punto Último Cinética.
Pb:	Plomo.
pH <sub>F</sub> :	pH Final.
Pi:	Grupo Fosfato.
PIE:	Punto Isoeléctrico
PO <sub>4</sub> <sup>3-</sup> :	Ión Fosfato.
PPO:	Pseudo Primer Orden.
PS:	Punto de Saturación.
PSO:	Pseudo Segundo Orden.
PTP:	Planta de Tratamientos de Polvos.
PZ:	Potencial Zeta.
q <sub>e</sub> :	Capacidad de Remoción de As Teórico.
q <sub>t</sub> :	Cantidad de As adsorbido en un tiempo t.
q <sub>exp</sub> :	Capacidad de Remoción de As Experimental.
r <sup>2</sup> :	Coefficiente de Correlación.
RILes:	Residuos Industriales Líquidos.
RMSE:	Raíz Cuadrada del Error Cuadrático Medio (sigla en inglés).
S <sub>B</sub> :	Desviación estándar del blanco.
SEM:	Microscopía electrónica de barrido (sigla en inglés).
SEN:	Sensibilidad analítica.
SERNAGEOMIN:	Servicio Nacional de Minería y Geología.

-SH:	Grupo Sulfidrilo
Si:	Silicio.
[SiO <sub>4</sub> ] <sup>4-</sup> :	Tetraedro de Silicio.
SISS:	Superintendencia de Servicios Sanitarios.
SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> :	Ión Sulfato.
Tratamiento E:	Solución Ajustada inicialmente a pH 3 (As).
Tratamiento F:	Solución Ajustada inicialmente a pH 8 (As).
Tratamiento G:	Solución Ajustada inicialmente a pH 3 (As + CaCl <sub>2</sub> ).
Tratamiento H:	Solución Ajustada inicialmente a pH 8 (As + CaCl <sub>2</sub> ).
USACH:	Universidad de Santiago de Chile.
USEPA:	Agencia de Protección Ambiental de los Estados Unidos (sigla en inglés).
ZVI:	Hierro Cero Valente.
$\gamma$ -Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> :	Maghemita.
$\gamma$ -FeOOH:	Lepidocrocita.
$\alpha$ -FeOOH:	Goetita.
$\sigma$ :	Desviación estándar.
$\bar{x}$ :	Promedio Aritmético.
$\chi^2$ :	Chi-cuadrado Pearson.

## RESUMEN

El presente trabajo de investigación evaluó los cambios mineralógicos y estructurales del compuesto del tipo *Zeolita-nZVI* (ZN-50%), sintetizado a partir de una relación másica 2:1, por acción del pH, contenido de  $\text{Ca}^{2+}$  y tiempos prolongados de remoción de As, durante estudios de sorción en batch.

Tanto los materiales prístinos (Zeolita y nZVI) como el compuesto fueron caracterizados mediante técnicas estructurales y morfológicas (DRX y SEM). Además, se determinó su carga superficial a través de la medición del punto isoeléctrico (PIE).

La capacidad de remoción de los materiales por el As fue monitoreada por medio de ensayos cinéticos de largo plazo (6 meses), donde se aplicaron 4 tratamientos distintos de manera de evaluar el efecto del pH y la presencia de  $\text{Ca}^{2+}$  en los cambios químicos y estructurales de los sustratos durante el proceso de remoción: E ( $\text{pH}_{\text{inicial}} 3$ ), F ( $\text{pH}_{\text{inicial}} 8$ ), G ( $\text{pH}_{\text{inicial}} 3 + \text{Ca}^{2+}$ ) y H ( $\text{pH}_{\text{inicial}} 8 + \text{Ca}^{2+}$ ). La concentración de arsenito utilizada en las cinéticas fue de  $1000 \text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$ , la cual es acorde a los niveles de este elemento en aguas provenientes de faenas mineras.

Al considerar la extensión completa de las cinéticas de los tratamientos aplicados a los sustratos, se identificaron 6 puntos (P1, P2, P3, P4, P5 y PS), donde los materiales mostraron cambios importantes en su capacidad de remoción de As. Considerando el comportamiento total del proceso de sorción, fue posible segmentar en 3 tramos de manera de realizar un análisis detallado de los fenómenos que ocurren en cada uno de ellos.

Los resultados en el Tramo I indicaron que a partir del ajuste cinético de pseudo segundo orden, se estableció que los sustratos Zeolita, nZVI y ZN-50% alcanzaron el equilibrio o punto de saturación (PS) a los 45, 360 y 1440 min respectivamente. La capacidad de remoción en el equilibrio ( $q_e$ ) mostró la secuencia: Zeolita  $\ll$  nZVI  $<$  ZN-50%, donde los valores más altos, para el caso del compuesto, se obtuvieron en lo

tratamientos con presencia de  $\text{Ca}^{2+}$  ( $177,6 \text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$  (G) >  $172,8 \text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$  (H)). En el Tramo II, se registraron, en la mayoría de los tratamientos, descensos en la capacidad de remoción (punto P3) para los materiales Zeolita y nZVI (mayor al 60 y 40% respectivamente), atribuido a la baja reactividad de la nueva fase mineral, posiblemente formada en la superficie de los sustratos. En el compuesto, no se observó esta disminución, debido a que el proceso de funcionalización pudo haber atenuado, inhibido o retardado las transformaciones mineralógicas superficiales, las cuales estuvieron condicionadas por las variaciones de pH-Eh y por la concentración de As removido. Finalmente en el Tramo III, los materiales alcanzaron valores similares en la remoción, considerando los 4 tratamientos, mostrando porcentajes cercanos a 8, 30 y 60% correspondiente a Zeolita, nZVI y ZN-50% respectivamente, por lo que el control inicial del pH y el  $\text{Ca}^{2+}$  en este tramo, no fueron factores críticos al momento de intervenir en la capacidad de remoción de los sustratos. Los parámetros de pH y Eh también fueron similares en los cuatro tratamientos en estudio (pH cercano a 4,5 y Eh entre 205 y 294 mV), comportamiento atribuidos a la estabilización de las nuevas formas mineralógicas y estructurales formadas en la superficie de los sustratos.

Los estudios de desorción aplicados al compuesto ZN-50% indicaron que el material posee una capacidad de estabilización del As mayor al 90%, existiendo un porcentaje de desorción mínimo en relación al total del analito retenido ( $35 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$  el mayor de los casos (P5-Tratamiento H)).

Estos resultados permiten, desde una nueva perspectiva, proyectar el material ZN-50%, hacia aplicaciones tecnológicas enfocada no solo a la remediación ambiental de matrices acuosas contaminadas por especies aniónicas, como el As, sino que también a la generación de residuos estabilizados que faciliten el manejo responsable y sustentable de este tipo de desechos, de manera de contribuir a resguardar el bienestar del medio ambiente y la población.



## ABSTRACT

The mineralogical and structural changes of a Zeolite-nZVI (ZN-50%) composite synthesized with an 2:1 mass ratio were evaluated considering the effect of equilibrium pH, the  $\text{Ca}^{2+}$  content of equilibrating solution and the long term reaction with As in batch adsorption studies.

Both, the starting materials (Zeolite y nZVI) and the composite were characterized through structural and morphological techniques (XRD, SEM); additionally, their surface charge was determined by electrophoretic measurements and the isoelectric point (IEP) was established. The As removal capacity of the materials was followed by long term kinetic studies (6 months). Four different treatments were applied to evaluate if structural and chemical changes of substrates occur due to pH changes and the presence of Ca in the equilibrating solution during the As removal: E ( $\text{pH}_{\text{initial}} 3$ ), F ( $\text{pH}_{\text{initial}} 8$ ), G ( $\text{pH}_{\text{initial}} 3 + \text{Ca}^{2+}$ ) y H ( $\text{pH}_{\text{initial}} 8 + \text{Ca}^{2+}$ ). In the kinetic experiments a concentration of  $1000 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$  of arsenite was used, in agreement with its concentration in effluent coming from mining activities.

From the kinetic experiments, six points (P1, P2, P3, P4, P5 y SP) where important changes in As removal capacity of materials occur were identified. Considering the experimental results, the adsorption process was divided in three segments to carry out a detailed analysis of the phenomena occurring in each one of them.

In the first segment, Zeolite, nZVI and ZN-50% reached the equilibrium or saturation point (SP) at 45, 360 and 1440 minutes respectively, after the pseudo second order kinetic model adjustment. The removing capacity at equilibrium ( $q_e$ ) follow the sequence Zeolite  $\ll$  nZVI  $<$  ZN-50%, where the highest values were obtained in the presence of  $\text{Ca}^{2+}$  ( $177,6 \text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$  (G)  $>$   $172,8 \text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$  (H)). In the second segment a lower

removing capacity (point P3), for Zeolite and nZVI was observed, which was attributed to a lower reactivity of a new mineralogical phase possibly formed on the surface of substrates. For the composite the reduction in reactivity was not observed, probably due to an inhibition or retardation of the superficial mineralogical transformation as result of the surface functionalization procedure. The mineralogical transformation were controlled by changes of pH, Eh and the concentration of As removed. Finally, in the third segment all the materials reached similar levels of As removing with respect to segment one, with 8, 30 and 60% of removing for Zeolite, nZVI and ZN-50% respectively for the four treatments considered being the control of initial pH, the presence of Ca no critical factors affecting the removing capacity of substrates. Similar values of pH and Eh were observed in the four treatments (pH about 4.5 and Eh between 205 and 294 mV), attributed to the stabilization of the structure of the new mineralogical species formed on the surface of substrates.

The desorption studies carried out on the ZN-50% composite showed that this material has an stabilization capacity of As higher than 90% with a minimum desorption in relation with the total adsorbed (the highest observed desorption was  $35 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$  for P5-Treatment H).

Considering all the results, it is possible to visualize the ZN-50% as a promising new material focusing its applications toward environmental remediation of aqueous systems polluted with anionic species, as As, with a secondary advantage in the obtaining of very stable residues, which can be easy, sustainable and responsibly handled, contributing to the welfare and protection not only of the environment but also of the society.

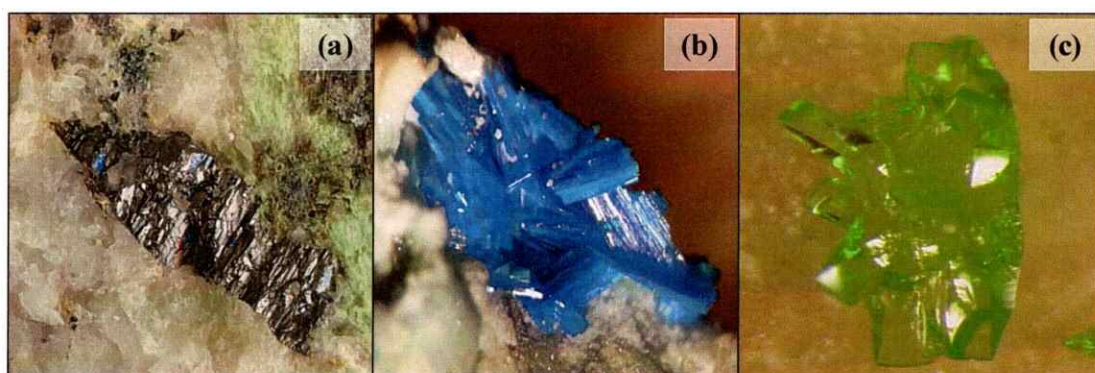
## I. INTRODUCCIÓN

### 1.1. Antecedentes Generales.

El impacto ambiental generado por la industria minera es un problema que ha alcanzado dimensiones globales, afectando a una gran cantidad de países (Canadá, Chile, China, Estados Unidos, Indonesia, Perú, Rusia, etc.), los cuales han basado su estabilidad y fortalecimiento económico en el crecimiento sostenido de este sector industrial (Consejo Minero, 2015). Sin embargo, han provocado importantes perjuicios a la salud de la población y graves alteraciones en los ecosistemas naturales y biodiversidad (Coelho y col., 2007). La principal intervención al medio ambiente se relaciona con el proceso de extracción de los recursos utilizados como materias primas, la formación de contaminantes, disposición final de residuos y la utilización de grandes volúmenes de agua durante el proceso productivo minero, en desmedro de su uso para el consumo humano, situación que se puede tornar crítica en zonas desérticas como el Norte de Chile, donde este recurso es escaso y se concentra gran parte de la actividad minera del país (COCHILCO, 2013).

Los principales contaminantes derivados de la minería son los elementos trazas, los cuales llegan al medio ambiente por múltiples vías durante el proceso de extracción y refinación del mineral, ya sea, siendo liberados directamente a la atmósfera, (90% de la extracción de cobre es pirometalúrgica) (COCHILCO, 2013), por deposición seca y/o húmeda de material particulado, por el vertido directo de los productos líquidos de la actividad minera y metalúrgica a cursos y cuerpos de agua o por la infiltración de productos de lixiviación del entorno minero como aguas de drenaje ácido de minería (DAM), tranques de relave o disposición de materiales sobre el suelo: escombreras,

talleres de la mina u otras edificaciones (Murad & Rojík, 2005; Concas y col, 2006). Estudios nacionales indican que los elementos trazas asociados a la actividad minera son As, Cd, Cu, Pb y Zn (Andrade, 2006), destacando el As, ya que su presencia en las diferentes matrices ambientales se ve incrementado durante la extracción de los minerales de Cobre, al encontrarse naturalmente en altas concentraciones en los suelos de la zona desértica de Chile, formando parte de minerales como Enargita ( $\text{Cu}_3\text{AsS}_4$ ), Lemanskiita ( $\text{NaCaCu}_5(\text{AsO}_4)_4\text{Cl}\cdot 5\text{H}_2\text{O}$ ), Conicalcita ( $\text{CaCuAsO}_4(\text{OH})$ ) (Figura 1(a), (b) y (c) respectivamente), entre otros (Bissen & Frimmel, 2003).



**Figura 1.** Minerales de Cu-As presentes en la Zona Norte de Chile: (a) Enargita ( $\text{Cu}_3\text{AsS}_4$ ), (b) Lemanskiita ( $\text{NaCaCu}_5(\text{AsO}_4)_4\text{Cl}\cdot 5\text{H}_2\text{O}$ ) y (c) Conicalcita ( $\text{CaCuAsO}_4(\text{OH})$ ) (AMCSD, 2015).

## 1.2. Marco Teórico.

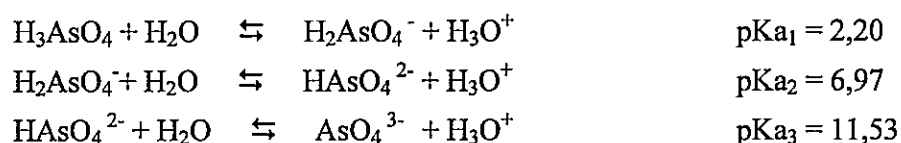
### 1.2.1. El Arsénico.

El arsénico (As), es miembro del Grupo 15 de la tabla periódica. Es un metaloide cuyo número atómico es 33, su masa atómica  $74,92 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$  y su densidad  $5,72 \text{ gr}\cdot\text{cm}^{-3}$ . En los ambientes naturales, este elemento se presenta en cuatro estados de oxidación; +5, +3, 0, -3, pero en particular, en las matrices acuosas, el As se encuentra como

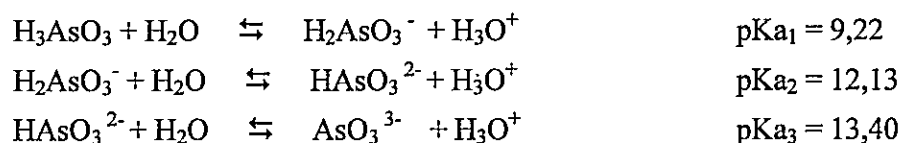
especies disueltas, comúnmente oxianiones en dos estados de oxidación; arsenito ( $\text{As}^{\text{III}}$ ) y arsenato ( $\text{As}^{\text{V}}$ ), (Vaclavikova y col., 2008).

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 (Mohan & Pittman, 2007) como se muestra a continuación:

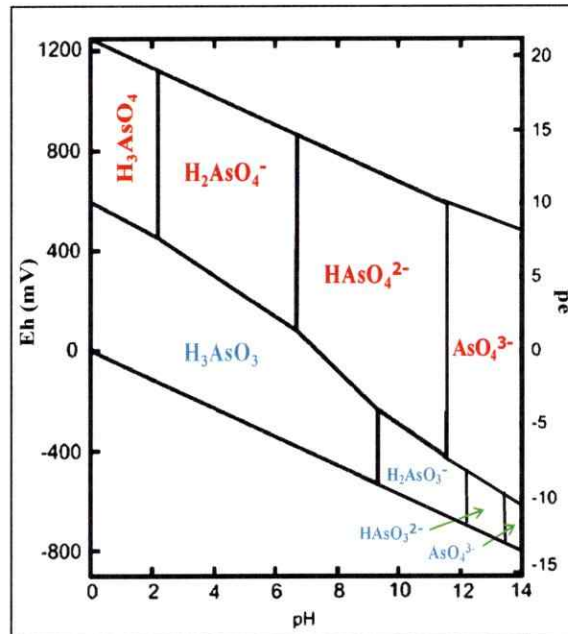
#### Ácido derivado del arsenato



#### Ácido derivado del arsenito



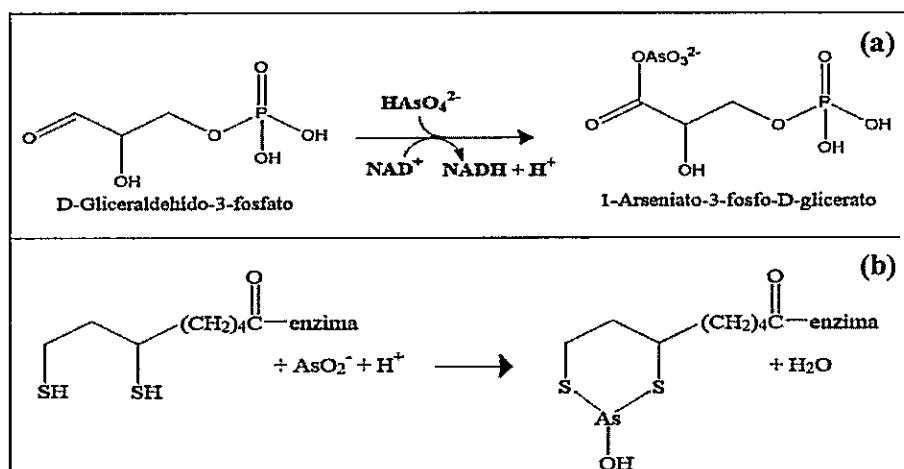
El estado de oxidación del arsénico, y por tanto su movilidad, están controlados fundamentalmente por las condiciones redox (potencial redox, Eh) y el pH (Figura 2), por lo que en general, la forma pentavalente del arsénico tiende a predominar en aguas superficiales que son más oxigenadas, en comparación a la forma trivalente, la cual predomina en ambientes reductores como son las aguas subterráneas (Larios y col., 2011).



**Figura 2.** Diagrama de Pourbaix (Eh-pH) para arsénico inorgánico en medio acuoso a 25°C y 1 bar de presión total (Larios y col., 2011; Wang & Jiao, 2014).

Aunque tanto  $\text{As}^{\text{III}}$  como  $\text{As}^{\text{V}}$  son móviles en el agua, el primero corresponde al estado más lábil y tóxico (10 veces mayor en toxicidad (Rader y col., 2004; Kaila & Khambholja, 2015)), debido a que la especie trivalente presenta una mayor solubilidad en organismos mamíferos (incluidos el ser humano), acumulándose principalmente en hígado, riñón, pulmón y bazo (Larios y col., 2011). La toxicidad asociada para cada especie de arsénico, difiere en su mecanismo, en el caso del  $\text{As}^{\text{V}}$  puede sustituir a los grupos fosfatos (Pi) en las reacciones biológicas catalizadas por enzimas, generando una disminución en la producción de ATP (Arsenólisis) (Figura 3(a)). El  $\text{As}^{\text{III}}$  funciona mediante un mecanismo completamente diferente que implica la formación de un complejo estable con el ácido lipoico ligado a la enzima, uniéndose a los grupos sulfidrilos (-SH) (Figura 3(b)). En su mayor parte, el envenenamiento por  $\text{As}^{\text{III}}$  se explica por la inhibición de aquellas enzimas que requieren ácido lipoico como

coenzima, ya sea piruvato deshidrogenasa,  $\alpha$ -cetoglutarato deshidrogenasa y  $\alpha$ -cetoácido deshidrogenasa. (Heck y col., 2012; Kaila & Khambholja, 2015). La presencia de As en las aguas superficiales (ríos, lagos, embalses) y subterráneas (acuíferos) susceptibles de ser utilizadas para consumo, constituye una gran amenaza para la salud.



**Figura 3.** Efecto del As en procesos metabólicos (glucólisis): (a) El  $\text{As}^{\text{V}}$  desacopla la oxidación de la fosforilación en el paso catalizado por la gliceraldehído 3-fosfato deshidrogenasa. (b) Formación de complejo ácido lipoico-arsenito ( $\text{As}^{\text{III}}$ ) (Devlin, 2000).

Bajo estos antecedentes, la legislación chilena hace referencia a las descargas de As total a los cursos de agua naturales a través de D.S. N° 90/00 el cual fija el límite máximo para descarga de residuos líquidos a aguas marinas y continentales superficiales correspondientes a  $0,5 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$  (MINSEGPRES, 2000). Por otro lado, el D.S. N° 609/98 fija un límite máximo para descarga de Residuos Industriales Líquidos (RILEs) a redes de alcantarillado de  $0,5 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$  (MOP, 1998), mientras que el D.S. N° 46/02 referido a la emisión hacia aguas subterráneas fija valores de  $0,01 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$  (CONAMA, 2003). Para el caso del agua potable el límite máximo permitido de arsénico es  $0,01 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$  según lo

estipulado en la NCh 409/1.Of2005 (MINSAL, 2006) y lo recomendado por la Organización Mundial de la Salud (OMS).

Sin embargo, a pesar de que existen estas normativas, la población igualmente sigue estando expuesta a este contaminante. Así lo demostró la Superintendencia de Servicios Sanitarios (SISS) en su reporte de fiscalización del año 2012, donde se expuso que las aguas de nueve localidades del Norte grande del país excedían en hasta tres veces los límites máximos permitidos por la norma de arsénico en agua potable. Algunas de las zonas afectadas fueron Pozo Almonte, Tierra Amarilla, Alto Hospicio, entre otras, donde el problema sigue en la actualidad (SISS, 2012; Diario electrónico U. de Chile, 2015). Pero el caso más reciente de contaminación fue dado a conocer a la luz pública a fines del año 2014 por el Instituto de Salud Pública (ISP), entidad que realizó exámenes de sangre a 107 niños pertenecientes a los jardines "Semillita" y "Pollitos", ubicados en la cercanía del puerto de Antofagasta (II Región) (utilizado principalmente por las mineras regionales para el acopio y carguío de mineral), de los cuales 36 de ellos presentaban concentraciones de arsénico y plomo en su sangre por sobre lo establecido por la OMS (entre  $1\text{-}2\text{ mg}\cdot\text{Kg}^{-1}$ ). En abril del 2015, al realizar el ISP un análisis al polvo de distintos puntos cercanos al terminal portuario, descubrió que 5 elementos trazas de los 16 analizados poseían un nivel alto, siendo el arsénico uno de los contaminantes de mayor concentración  $1.492,1\text{ mg}\cdot\text{Kg}^{-1}$ . Pese a que en Chile no existe una norma regulatoria sobre los metales en tierra, el Dr. Enrique Paris informó que en Estados Unidos y Europa por sobre  $20\text{ mg}\cdot\text{Kg}^{-1}$  de arsénico en tierra, se considera dañino para la población (ISP, 2015; Cooperativa, 2015).



### 1.2.1.1. Técnicas de Remoción de Arsénico.

Algunas de las técnicas de remediación de As total y otros elementos trazas más utilizadas en la actualidad, estudiadas y aprobadas internacionalmente por la Agencia de Protección Ambiental de los Estados Unidos (USEPA, sigla en inglés) desde el año 2007, se resumen en la Tabla 1.

Tabla 1. Técnicas de remoción de elementos trazas presente en el agua.

Técnicas	% de Eficiencia
<b>Procesos de precipitación<sup>1,2</sup>:</b>	
- Coagulación-Filtración	40 -70%
- Coagulación-Floculación	
<b>Intercambio iónico<sup>1,3</sup>:</b>	60 -70%
- Resinas de Intercambio aniónico	
<b>Proceso de adsorción<sup>1,4</sup>:</b>	60 -70%
- Alúmina activada	
<b>Proceso de filtración por membrana<sup>1,5</sup>:</b>	70 -80%
- Osmosis inversa	

<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, debido a la generación de grandes cantidades de desechos, los cuales son tóxicos y difíciles de almacenar (D'Ambrosio, 2005). En el caso de las técnicas de intercambio iónico, adsorción y filtración, estas generan residuos líquidos ricos en sales de  $\text{Na}_2\text{HAsO}_4$  y  $\text{H}_3\text{AsO}_4$ , mientras que las técnicas de precipitación, al utilizar compuestos coagulantes/floculantes como  $\text{FeCl}_3$  y  $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ , producen residuos sólidos denominados lodos conformados principalmente de  $\text{Fe}(\text{H}_2\text{AsO}_4)_3$  y  $\text{Al}(\text{H}_2\text{AsO}_4)_3$  (USEPA, 2007). Por lo tanto, las técnicas de remoción no solo deben apuntar a la

confinación del As, si no que también deben preocuparse de generar residuos estables de manera de disminuir o evitar la reincorporación y exposición del contaminante al medio ambiente y la población.

#### **1.2.1.2. Estabilización de Residuos de Arsénico.**

La mayoría de las técnicas de abatimiento de As, muestra una mayor eficiencia de remoción por el  $\text{As}^{\text{V}}$ , por sobre  $\text{As}^{\text{III}}$ , por lo que al existir una mayor cantidad de arsenito en solución, este debe ser oxidado para ser eliminado (Clancy y col., 2013). Por lo tanto, los residuos generados posterior al proceso de remediación, se producen en condiciones químicas de oxidación, lo cual se debe tener presente al momento de elegir la técnica de estabilización que se desea aplicar a dichos residuos de As.

Los procesos de estabilización de residuos de  $\text{As}^{\text{V}}$  más utilizados son:

##### **- Neutralización.**

Consiste en un ajuste ácido o alcalino del residuo en un rango de pH entre 6 y 9, para que éste pueda ser desechado. Sin embargo, si se requiere realizar una precipitación de iones metálicos, es necesario elevar aun más el pH realizando una titulación del residuo para determinar la cantidad de reactivo que se requiere para que éste alcance el pH deseado (Moon, 2004).

##### **- Precipitación.**

Cuando los residuos son líquidos, el As puede ser precipitado mediante un proceso que involucra la alteración del equilibrio iónico del elemento traza para producir un precipitado insoluble. A pesar de que en algunos casos es necesario reducir el ión metálico para lograr su precipitación, lo que generalmente se utiliza son agentes

alcalinos como cal hidratada ( $\text{Ca}(\text{OH})_2$ ) y soda cáustica ( $\text{NaOH}$ ) y sulfuro de sodio ( $\text{Na}_2\text{S}$ ) obteniendo complejos insolubles como hidroxidos (donde se adsorbe el As y coprecipita (precipitación asistida) con otros iones en solución), arsenato de calcio  $\text{Ca}_3(\text{AsO}_4)_2$  y carbonatos, los cuales se depositan en picinas formando lodos químicamente más estables. La desventaja de este proceso de estabilización es la generación de grandes volúmenes de lodos, lo cual dificulta su almacenamiento (Moon, 2004; Manahan, 2007).

#### **- Fijación Química.**

El proceso de fijación consiste en reducir el potencial de peligrosidad de un residuo, transformando el contaminante en su forma menos soluble, tóxica o móvil. La naturaleza física del residuo y sus características de manejo no tienen porque ser alteradas por esta técnica, por lo que la estabilización de los residuos permite la fijación química y/o física de los contaminantes que contenga el desecho (Shaw y col., 2008).

Esta técnica es muy utilizada para tratar los lodos resultantes de los procesos de precipitación o coagulación/floculación, ya que al añadir cal hidratada ( $\text{Ca}(\text{OH})_2$ ), los microorganismos que intervienen en la descomposición son fuertemente inhibidos o destruidos al provocar un medio fuertemente alcalino. Este proceso permite una reducción en la generación de malos olores (por descomposición de materia orgánica) y permite la fijación del As a los lodos ya que interviene en el proceso de metilación del As, disminuyendo la liberación de gases tóxicos como arsina ( $\text{AsH}_3$ ) y dimetil-arsina ( $(\text{CH}_3)_2\text{AsH}$ ) (Clancy y col., 2013).

#### **- Biotransformación.**

De manera de estimular la biotransformación que sufre el As durante el proceso de metilación microbiana (arsénico reducido de  $\text{As}^{\text{V}}$  a  $\text{As}^{\text{III}}$  se adicione a un grupo metilo ( $-\text{CH}_3$ )), los lodos que contienen As se mezclan con estiércol, generalmente de vaca, para generar metilarsina ( $\text{CH}_3\text{AsH}_2$ ) (Clancy y col., 2013). Esta técnica de estabilización de residuos ha sido impulsada durante el último tiempo, ya que estudios han determinado que existe una fuerte disminución del As presente en los lodos, debido su volatilización. A pesar de que existe una reducción de As inorgánico, la generación de gases tóxicos como arsina ( $\text{AsH}_3$ ), dimetil-arsina ( $(\text{CH}_3)_2\text{AsH}$ ) y trimetil-arsina ( $(\text{CH}_3)_3\text{As}$ ), dificulta la aplicación masiva de esta técnica, sobre todo en zonas que no cuentan con un sistema de ventilación y captura de gases adecuado (Visoottivisetth y col., 2008). Por lo tanto, el riesgo asociado a la utilización de esta técnica, referido a la generación de gases tóxicos, hace poco seguro y eficiente la estabilización real de As (Clancy y col., 2013).

#### **- Solidificación con Cemento.**

El proceso de solidificación permite revestir o encapsular el residuo sólido, creando una estructura de alta rigidez estructural. La solidificación no involucra necesariamente una interacción química entre el residuo y el agente solidificante, pero retiene mecánicamente al residuo dentro del sólido obtenido. La técnica de solidificación más común es utilizando cemento Portland, el cual está compuesto por roca caliza y arcilla, que fragua muy despacio y es muy resistente. Al secarse, adquiere un color semejante al de la piedra de las canteras inglesas de Portland (NCh 148 Of/1968, MOP, 1968). Al mezclar los lodos de desechos con este tipo de cemento, estos pueden

reaccionar químicamente, provocando una disminución de la solubilidad del As inorgánico. Sin embargo, la mayoría de los residuos se sostienen físicamente en la matriz rígida del cemento, con lo que están sujetos a lixiviación. Como matriz de solidificación, el cemento Portland es muy aplicable a lodos inorgánicos que contienen iones de metales trazas que forman hidróxidos y carbonatos insolubles en el medio básico del carbonato proporcionado por el cemento. La estabilidad del sólido formado, depende mucho de si los residuos afectan o no adversamente la fuerza y resistencia del cemento, por lo que no es posible descartar que se produzca lixiviación de contaminantes (Paria & Yuet, 2006; Manahan, 2007).

A pesar de que los residuos de As son potencialmente estabilizados, estos aun se consideran desechos peligrosos y con un alto grado de toxicidad, por lo cual deben ser dispuestos en zonas y lugares que minimicen su potencial impacto. Actualmente, la disposición final de los residuos se realiza en vertederos o rellenos sanitarios, Tranques de relave y confinamiento directamente en el suelo. (Clancy y col., 2013). Con el avance de la tecnología, estas técnicas han mejorado sus sistemas de control de lixiviado, generando nuevos recubrimientos impermeables y sistemas que permiten el control de líquidos percolados. Sin embargo, cuando no se considera la química tanto de los residuos como del lugar final donde se dispondrán dichos desechos y la geología e impermeabilidad del suelo, se provocan problemas de contaminación, afectando principalmente napas subterráneas y acuíferos (Manahan, 2007). Los desafíos que presentan estas técnicas de confinamiento de residuos, se relacionan principalmente a los planes de recuperación de las zonas utilizadas para la instalación tanto de rellenos sanitarios como vertederos, ya que al tener una vida útil de más de 30 años, aun no es

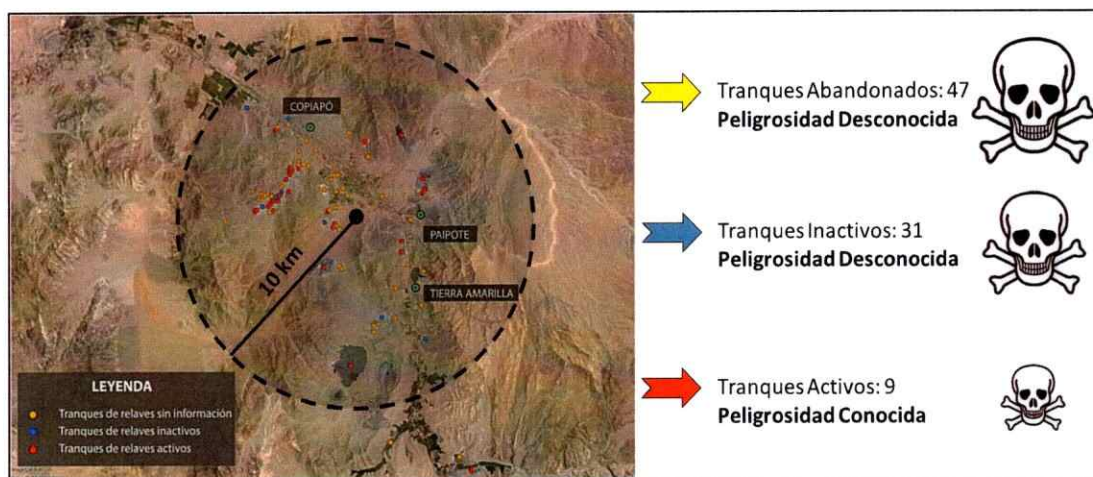
posible observar con claridad los potenciales efectos de mantener por largos periodos de tiempo contaminantes, principalmente elementos trazas, en el medio ambiente.

### **1.2.1.3. Disposición Final de Residuos de As en Chile.**

En Chile, la industria extractiva del cobre es el sector minero que produce la mayor cantidad de desechos o relaves con un alto contenido de As. En la actualidad, la producción de cobre fino alcanza 5,8 Mt, equivalente al proceso de 700 y 800 Mt de mineral extraído. El material resultante es considerado residuo, al cual generalmente no se le aplica ninguna técnica de estabilización, depositándose en tranques de relave que cubren extensas áreas y albergan centenas de millones de toneladas de este tipo de desecho (SERNAGEOMIN, 2015 b). Según el catastro de depósitos de relaves realizado por el SENAGEOMIN, hasta el primer semestre del año 2015, en Chile existe un total de 651 tranques de relave, los cuales se distribuyen, mayoritariamente, entre las regiones II y Metropolitana. Del total existente, 158 se encuentran activos, 359 inactivos, 95 abandonados y 39 no presentan información que permita establecer el estado del tranque de relave (SERNAGEOMIN, 2015 a). A pesar de que la legislación Chilena posee normativa referente al manejo de planes de cierre de faenas mineras (Ley 20.551), esta solo entró en vigencia el 11 de Noviembre del 2014, por lo que muchos depósitos de relaves pudieron haber enfrentado fases de cierre o abandono sin medidas que garantizaran su estabilidad física y química, convirtiéndose en un foco de peligro tanto para el medio ambiente como para las poblaciones circundantes a las zonas de depósito.

El abandono y nulo conocimiento de los tranques de relaves en Chile, quedó en evidencia durante el temporal que afectó la zona Norte del país en Marzo del año 2015, donde las abundantes precipitaciones en altura (30 mm en 24 h), desencadenaron

escurrimientos superficiales de flujos de rocas y barro desde la cordillera hacia el mar, lo cual provocó deterioros serios en depósitos de relaves mineros que se encontraban en mal estado por su situación de abandono. La localidad que se vio más perjudicada fue Copiapó, ya que en un radio de 10 Km entre esta ciudad y Tierra Amarilla, existe un centenar de tranques de relaves, de los cuales, más de la mitad están abandonados, presentando una peligrosidad desconocida al no tener certeza de la cantidad y condiciones químicas de los contaminantes que lo conforman (Figura 4) (SERNAGEOMIN, 2015 a). Estos desechos fueron arrastrados hacia la ciudad durante los aluviones, entrando en contacto con la población, la cual se vio expuesta a altas concentraciones de As, Cu, Pb y Cd (Diario electrónico Resumen, 2015).



**Figura 4.** Infografía descriptiva del número de tranques de relaves emplazados desde la ciudad de Copiapó hasta la localidad de Tierra Amarilla. Los colores representan la clasificación y cantidad de cada tipo de relave existente en las cercanías de Copiapó (Elaboración propia).

Considerando el aumento de la extracción de minerales de Cu en nuestro país, la acumulación de relaves seguirá incrementándose a lo largo del tiempo, lo que obliga al sector minero a mejorar sus técnicas de manejo y disposición de los desechos de relave.

Es así como desde el año 2012, CODELCO y su filial Ecometales implementaron una planta industrial que elimina el arsénico y el antimonio presente en el mineral de cobre, estabilizando el residuo generado (CODELCO, 2012). Según datos de CODELCO, la planta de tratamientos de polvos (PTP), se encuentra capacitada para recuperar más de 25 mil toneladas de cobre anuales, por medio del método de lixiviación de polvos de fundición y estabilizar hasta 10 mil toneladas de As al año. Para esto, la solución rica en cobre proveniente de la lixiviación ácida de polvos y efluentes de refinería, se somete a tres tratamientos consecutivos: Etapa de oxidación del As, etapa de ajuste de pH y etapa de precipitación con sulfato férrico. Los residuos arsenicales estabilizados son enviados a un depósito autorizado, que cumple estrictas normas ambientales (Ecometales, 2012).

Al ser el primer complejo mundial enfocado a estabilizar residuos de As provenientes de procesos mineros, demandó una inversión de más de 70 millones de dólares (CODELCO, 2012), por lo cual no es una tecnología que pueda ser fácilmente replicada por otros complejos mineros, sobre todo si se trata de mediana y pequeña minería, por lo gran mayoría de los residuos generados por este sector industrial, seguirán siendo depositados directamente en tranques de relaves. Como resultado de lo anterior, el interés por el desarrollo de nuevas técnicas que consigan la remoción del arsénico ha incrementado fuertemente, sobre todo de aquellas tecnologías que permitan obtener residuos de As estabilizados, de manera de resguardar el medio ambiente y la salud de la población. En este contexto, la irrupción de la nanotecnología ha permitido mejorar diferentes procesos mineros. Recientemente investigadores de la universidad de McMaster desarrollaron una tecnología basada en nanopartículas de poliestireno, que permiten mejorar la separación de minerales de Oro (Au), Plata (Ag) y Cobre (Cu). Estas nanopartículas se adhieren a los minerales mejorando la flotabilidad de éstos,



permitiendo un mejor desempeño de los agentes extractantes, alcanzando una recuperación de los diferentes elementos cercana al 100% (Songtao, 2012). Sin embargo la aplicación de nanomateriales para la estabilización de residuos es escasa, debido principalmente a factores económicos, legislativos y a las condiciones extremas de pH que poseen los relaves. Por este motivo, cobra una gran relevancia el desarrollo y aplicación de diferentes nanomateriales, que permitan abordar de manera novedosa y segura la disposición final de los residuos generados en la minería metálica y no metálica.

### **1.2.2. Nanomateriales.**

Los nanomateriales son estructuras conformadas por partículas que presentan un diámetro entre 1 y 100 nm, según lo estipulado por la International Organization for Standardization (ISO, 2008) y la National Nanotechnology Initiative (NNI, 2015). Se pueden identificar 3 tipos de nanopartículas: las naturales, de formación accidental y de ingeniería. Dentro de las nanopartículas de origen natural se destacan las arcillas, minerales degradados y materia orgánica (Klaine y col., 2008). Las nanopartículas de origen accidental se generan de una manera relativamente incontrolada y pueden ocurrir como un subproducto del proceso de combustión, actividad agrícola, del fenómeno de vaporización y emisiones fugitivas al ambiente de las instalaciones de producción de nanopartículas (DHHS, 2009). Las nanopartículas de ingeniería, se encuentran diseñadas y fabricadas con propiedades específicas en relación a su tamaño, la forma, propiedades químicas y área superficial. Ejemplo de éstas son: óxidos metálicos, polímeros orgánicos, sílices mesoporosas, entre otros (DHHS, 2009).

La característica que hace que la mayoría de los nanomateriales sean diferentes a los de mayor tamaño es su gran área superficial en relación con sus reducidos volúmenes. Al disminuir el tamaño de las partículas se produce un aumento de la superficie de contacto del material, lo que se traduce en un incremento de los sitios de reacción ubicados en su superficie (Tratnyek & Johnson, 2006). En otras palabras, el área superficial de las partículas es inversamente proporcional al tamaño de las partículas (NNI, 2014).

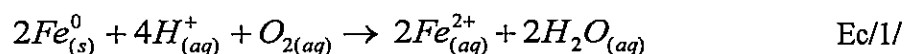
Una gran variedad de nanopartículas se utilizan actualmente en productos dentro del campo científico, industrial y médico, como lo son: productos farmacéuticos, cosmética, electrónica, línea blanca, industria automotriz, textil, etc (Balbus, 2006; Loos, 2015). Pero es el área medio ambiental donde la nanotecnología se presenta y destaca como una alternativa real a una potencial solución a las problemáticas que enfrenta nuestro planeta. En un estudio realizado por Keane, 2009, se dividió las áreas de impacto potenciales de la nanotecnología en tres categorías: Prevención, Detección y Tratamiento-Remediación de la contaminación, siendo esta última categoría en donde se han sentido los primeros beneficios de la revolución de la nanotecnología. Las aplicaciones de remediación más usuales se aplican a sistemas de agua residual, superficial y subterránea contaminadas principalmente con disolventes orgánicos clorados, pesticidas, hidrocarburos aromáticos policíclicos (HAP), iones metálicos, etc. Es así como surge el interés por estudiar nanopartículas de óxidos de hierro como magnetita, nanotubos de carbono (CNT, siglas en inglés), nanopartículas de hierro cero valente (nZVI, siglas en inglés), entre otras, ya que investigaciones recientes han determinado que poseen la capacidad de adsorber una serie de metales trazas presentes

en sistemas acuosos (Ahmadzadeh & Mohammadi, 2011; Muñoz, 2013; Boporai & Joseph, 2013, Arancibia-Miranda y col., 2014 a, b).

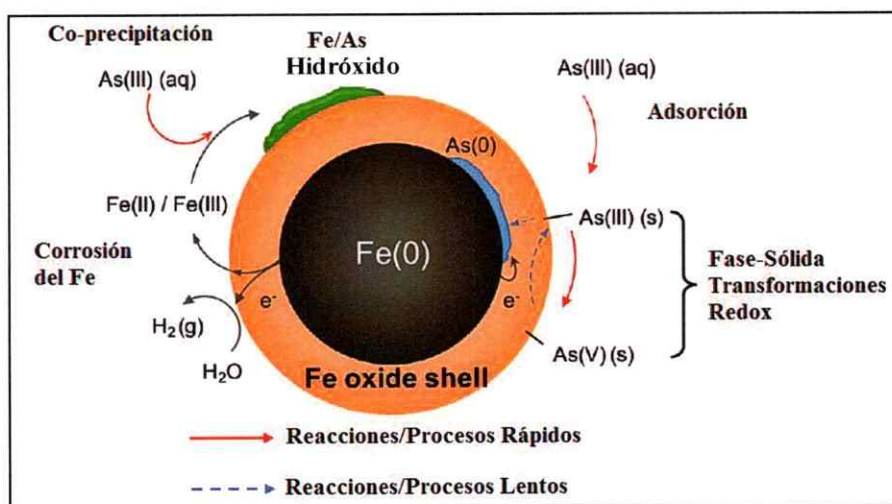
### 1.2.2.1. Nanopartículas Hierro Cero Valente (nZVI).

El Hierro Cero Valente ( $Fe^0$ ) (ZVI), como lo indica su nombre, es el estado donde el hierro metálico se encuentra totalmente reducido. Desde principios de la década de 1990, la química de corrosión del hierro ha permitido el uso de ZVI para la remediación de sistemas acuosos, gracias al descubrimiento realizado por Gillham & O'Hannesin en 1994. La principal aplicación de este material fue como relleno de zanjas en la construcción de Barreras Reactivas Permeables (PRB, siglas en inglés) utilizadas para el tratamiento de aguas subterráneas contaminadas (EPA, 2008). Posteriormente y considerando las ventajas de la nanotecnología, se introdujo el uso de nanopartículas de ZVI (nZVI), lo cual ha permitido realizar el mismo trabajo de remediación que el material en macro escala, pero de manera más rápida, eficiente y con menor costo (Chang & Kang, 2009).

El nZVI consiste en un núcleo cristalino de  $Fe^0$  el cual genera una capa delgada o cáscara superficial de óxido de hierro amorfo. Esta estructura “core-shell” o “núcleo-corteza” es una propiedad intrínseca de este material y se produce en el momento en que las nanopartículas entran en contacto con el oxígeno disuelto (OD) y el agua, generando reacciones electroquímicas de corrosión que oxidan al hierro (Yan y col., 2012). Como se muestra en la Ec/1/, el  $Fe^0$  se oxida a iones de  $Fe^{2+}$  y los electrones que son liberados quedan disponibles para reducir otros compuestos en solución. Este proceso puede ser acelerado o inhibido por el cambio de la química de la solución (Kim y col., 2013).



Estudios han informado que el nZVI puede reaccionar con una gran variedad de contaminantes presentes en sistemas acuosos, mostrando una alta afinidad por iones metálicos ( $\text{Pb}^{2+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Cd}^{2+}$ , entre otros) (Arancibia-Miranda y col., 2014 b; Tosco y col., 2014; Zhang y col., 2014), así como por oxianiones ( $\text{H}_2\text{AsO}_4^-$ ,  $\text{HAsO}_3^{2-}$ ,  $\text{HSeO}_4^-$  y  $\text{HSeO}_3^-$ ) (Manning y col., 2002; Suazo, 2014) debido a sus propiedades fisico-químicas como reducido tamaño de diámetro, superficie altamente reactiva y capacidad redox condiciones que permiten un aumento en la eficiencia de sorción en comparación con los métodos convencionales (Sun y col., 2011; Grieger y col., 2010). Además de estas ventajas, destaca el hecho de que el nZVI puede ser aplicados directamente en un acuífero o suelo contaminado realizando una remoción *in situ* del contaminante, evitando por ejemplo la necesidad de cavar una zanja para la instalación de Barreras Reactivas Permeables (BRP), facilitando y optimizando el proceso de remediación (EPA, 2008; Grieger y col., 2010).

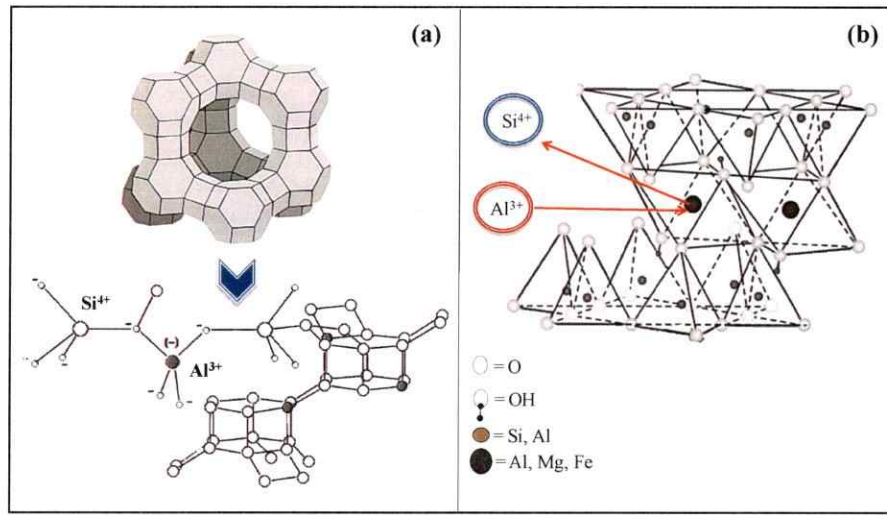


**Figura 5.** Reacciones durante proceso de adsorción de As por nanopartículas nZVI (Yan y col., 2012).

Desafortunadamente, las partículas de nZVI generalmente forman agregados, debido a las fuerzas de Van der Waals, magnéticas, además de la formación de puentes de hidrógeno entre los grupos -OH, los cuales se ven fuertemente influenciadas por su reducido tamaño, lo que disminuye la eficiencia de adsorción mediante la reducción del área superficial, de la resistencia mecánica y del potencial de oxidación-reducción (Wei y col., 2012). Para resolver este problema, varias técnicas de inmovilización se están desarrollando para la estabilización de nZVI como por ejemplo uso resinas de intercambio iónico (Fu y col., 2013), nanotubos de carbono (Lv y col., 2011) y una serie de arcillas naturales como Kaolinita (Üzüm y col., 2009), Montmorillonita (Arancibia-Miranda y col., 2016) y Zeolita (Kim y col., 2013), entre otras.

### 1.2.3. Zeolitas.

Las zeolitas son aluminosilicatos hidratados altamente cristalinos que al deshidratarse desarrollan una estructura con diámetros de poro en un rango de 3 a 10 Å (Flanigen y col., 2010). Su estructura consiste en un ordenamiento de tetraedros de  $[\text{SiO}_4]^{4-}$  y  $[\text{AlO}_4]^{5-}$  los cuales se unen entre sí, por medio de vértices, a un átomo de oxígeno (Johnson & Arshad, 2014) (Figura 6(a)). Las propiedades adsorbentes de las zeolitas son principalmente atribuidas a su estructura tridimensional con largos canales que contienen sitios cargados negativamente. Esta carga superficial permanente negativa es consecuencia del proceso de *Sustitución Isomórfica* que ocurre durante la formación de la arcilla, donde un átomo de  $\text{Al}^{3+}$  reemplaza a un átomo de  $\text{Si}^{4+}$  en la estructura, lo cual genera que la zeolita posea una mayor afinidad para la adsorción de especies catiónicas (Flanigen y col., 2010) (Figura 6(b)).

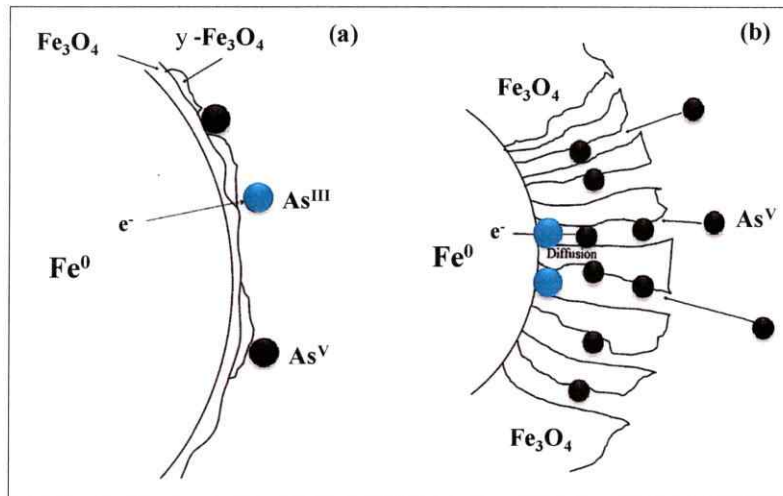


**Figura 6.** Características Estructurales de la Zeolita: (a) Ordenamiento tetraédrico y (b) Sustitución isomórfica (Elaboración propia).

El utilizar soportes como zeolitas naturales, genera múltiples ventajas para el nZVI, ya que reduce su potencial oxidación (con el oxígeno del ambiente) y permite su estabilización estructural (evitando su aglomeración), favoreciendo un aumento en el área superficial. También se ha reportado que la utilización de arcillas impide que las nanopartículas, por su reducido diámetro, puedan lixiviar y moverse hacia matrices de suelo y/o agua contaminándolos, por lo que se optimiza un apropiado manejo del material (Grieger y col., 2010). Pero la característica más relevante que entrega la funcionalización del nZVI con la arcilla, es que se produce un aumento en la eficiencia de remoción, ya que ambos materiales combinan sus propiedades físico-químicas de sorción. Estudios dan cuenta que compósitos de Zeolita-nZVI presentan una capacidad de adsorción superior a los materiales sin soportar (Kim y col., 2013).

Por las ventajas mencionadas anteriormente, es que la utilización de sistemas binarios Zeolita-nZVI, como opciones reales de nanotecnología de abatimiento se ven

potenciados, ya que, además de involucrar una sencilla síntesis, requieren de una menor cantidad de masa para conseguir altos resultados de remoción, por lo que la generación de residuos secundarios también es menor. Pero, una vez confinado el contaminante aparece una nueva problemática ambiental con la cual deben lidiar la gran mayoría de las técnicas de abatimiento; ¿Qué hacer con el nuevo material de desecho generado? Si el principio de remediación es adsorción; ¿El contaminante permanece retenido en el material adsorbente por largos periodos de tiempo? Antecedentes relevan que la inmovilización de especies de  $\text{As}^{\text{III}}$  y  $\text{As}^{\text{V}}$  en materiales de nZVI en sistemas acuosos se debe como resultado de los procesos de corrosión del  $\text{Fe}^0$ , donde la capa de óxidos de hierro generada en la superficie del material permite la transferencia de electrones a través de ella generando un comportamiento redox que permite la remoción por procesos de adsorción, óxido/reducción y co-precipitación (Kanel y col., 2005; 2006; Sun y col., 2011 y Yan y col., 2012). Estos fenómenos redox se mantendrán, hasta que se produzca la corrosión del núcleo del nZVI, generando un aumento del grosor de la capa de óxidos de hierro, lo cual estará condicionado por los parámetros fisicoquímicos de la solución (Sun y col., 2011 y Yan y col., 2012). La química del As con el nZVI es tan particular, que por medio de avanzadas técnicas de caracterización (HR-XPS) se ha detectado que los estados de valencia de este oxianión se distribuyen en diferentes regiones de la nanopartícula, donde el  $\text{As}^{\text{V}}$  se encuentra predominantemente en el óxido de superficie, el  $\text{As}^{\text{III}}$  se difunde a través de la capa de óxidos y el  $\text{As}^0$  reside en región más profundas cercas del  $\text{Fe}^0$  encapsulado en el núcleo del material. Esta distribución preferencial de los estados de oxidación del As se debe a la estructura “núcleo-corteza” que presenta el nZVI (Figura 7) (Sun y col., 2011).



**Figura 7.** Distribución de  $As^V$  (●) y  $As^{III}$  (●) en diferentes zonas del material nZVI, según el tiempo (t) en el proceso de remoción: (a) Tiempo inicial ( $t \rightarrow 0$ ) y (b) Tiempo avanzado ( $t \rightarrow \infty$ ) (Sun y col., 2011).

Los cambios que experimenta el nZVI durante la remoción de As, también pueden generarse en el compuesto Zeolita-nZVI, los cuales podrían variar según las diferentes condiciones de pH (ambientes ácidos/básicos), presencia de cationes como  $Ca^{2+}$  y/o prolongados tiempos de agitación, lo cual podría intervenir en su capacidad de remoción y condicionar la desorción de As, factor relevante al momento de evaluar la disposición final de estos materiales, posterior al proceso de remediación, impidiendo la generación de residuos potencialmente contaminantes y perjudiciales para la salud de la población y el medioambiente, ya que el As se encontraría altamente estabilizado formando minerales de Fe-As.

#### 1.2.4. Modelos de Adsorción.

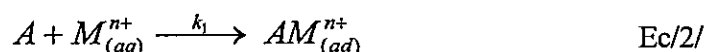
A pesar de que la adsorción es uno de los tantos procesos que intervienen en la remoción de As utilizando nZVI, es el que ha sido estudiado más extensamente. En



términos generales, la adsorción corresponde a la disminución de la concentración de un ion que se encuentra en solución como consecuencia de la relación y afinidad existente entre adsorbato y adsorbente (Myers, 2004). Los fenómenos que ocurren durante el proceso de adsorción de un analito en función del tiempo se modelan tradicionalmente a través del empleo de modelos cinéticos, donde los más utilizados corresponden a los de pseudo primer orden y pseudo segundo orden (Arancibia-Miranda y col., 2014 b).

#### 1.2.4.1. Pseudo Primer Orden.

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



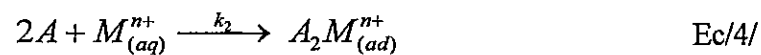
Donde A representa un sitio de adsorción vacío en el adsorbente,  $M_{(aq)}^{n+}$  es el elemento traza y  $k_1$  es la constante de pseudo primer orden. La expresión matemática de este modelo es (Lagergren, 1898):

$$\frac{dq_t}{dt} = k_1(q_e - q_t) \quad \text{Ec/3/}$$

Donde  $q_e$  corresponde a la cantidad adsorbida en equilibrio ( $\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$ ),  $q_t$  a la cantidad adsorbida en un tiempo  $t$  ( $\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$ ) y  $k_1$  a la constante de velocidad de adsorción de pseudo primer orden ( $\text{min}^{-1}$ ).

#### 1.2.4.2. 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 se expresa:

$$\frac{dq_t}{dt} = k_2(q_e - q_t)^2 \quad \text{Ec/5/}$$

Donde  $q_e$  corresponde a la cantidad adsorbida en equilibrio ( $\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$ ),  $q_t$  a la cantidad adsorbida en un tiempo  $t$  ( $\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$ ) y  $k_2$  a la constante de velocidad de adsorción pseudo segundo orden ( $\text{g}\cdot\text{mg}^{-1}\text{min}^{-1}$ ).

### **1.3. Hipótesis.**

La remoción de Arsénico (As) en sistemas binarios del tipo Zeolita-nZVI provocaría cambios en la fase de Fe (nZVI) del compuesto, mientras que el pH, la presencia de iones  $\text{Ca}^{2+}$  y el tiempo de sorción de As modificarían química y estructuralmente las fases minerales del material, condicionando la disponibilidad del elemento al medioambiente.

### **1.4. Objetivos.**

#### **1.4.1. Objetivo General.**

- Evaluar los cambios mineralógicos y estructurales de sustratos del tipo Zeolita-nZVI por acción del As, pH (ácido/básico), presencia de  $\text{Ca}^{2+}$  y tiempo de sorción.

#### **1.4.2. Objetivos Específicos.**

- Sintetizar nanopartículas de nZVI y compuesto Zeolita-nZVI con un recubrimiento másico teórico del 50% (con nZVI).
- Caracterizar muestras Zeolita, nZVI y compuesto ZN-50% previo a los estudios de sorción, por medio de técnicas estructurales y/o morfológicas.
- Determinar el comportamiento cinético y los efectos del pH y  $\text{Ca}^{2+}$  en el proceso de remoción de As total ( $\text{As}_t$ ).
- Evaluar la labilidad y disponibilidad de  $\text{As}_t$  mediante estudios de desorción tipo *Batch*.

## II. MATERIALES Y MÉTODOS

### 2.1. Procedimiento Experimental.

En la Figura 8 se muestra el procedimiento experimental realizado en esta investigación, mediante un diagrama de bloques.

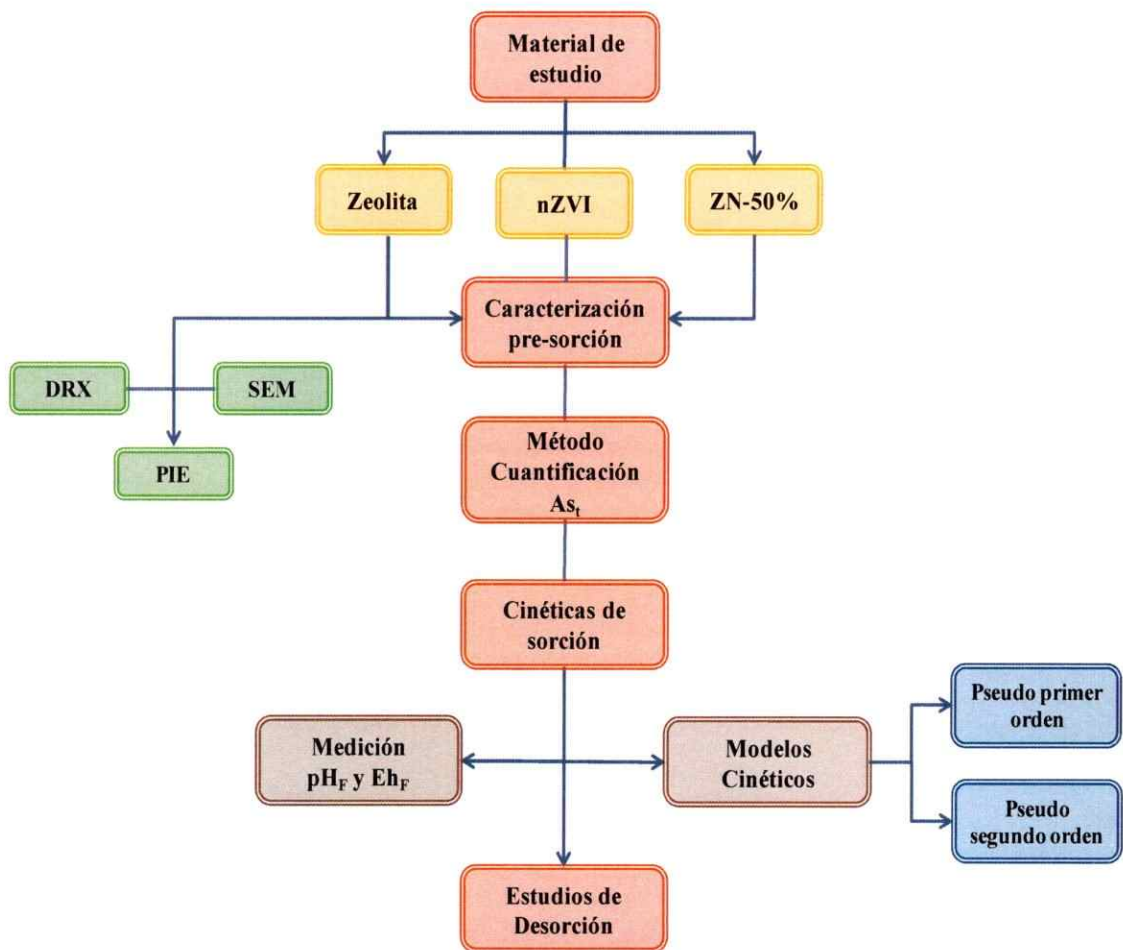


Figura 8. Diagrama de bloques del procedimiento experimental.

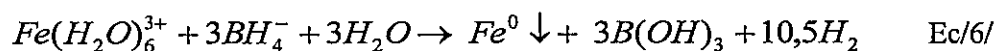
## 2.2. Materiales de Estudio.

### 2.2.1. Zeolita Natural.

EL material Zeolita natural, proviene de un yacimiento minero ubicado en la zona centro-sur de Chile, en la VII Región del Maule, Localidad de Parral, cuyas coordenadas geográficas corresponden a 36°16' S 71°40' O. Antes de ser utilizada en los estudios, la muestra de Zeolita fue tamizada (2 mm) y homoionizada con una solución de KNO<sub>3</sub> 0,1M, durante 72 h, para reducir la presencia de iones metálicos (Ca<sup>2+</sup> y Mg<sup>2+</sup>, principalmente), que impidieran la adsorción de Fe<sup>3+</sup>, utilizado durante el proceso de funcionalización.

### 2.2.2. Nanopartículas de Hierro Cero Valente (nZVI).

La síntesis de este material se realizó basada en la metodología propuesta por Whang y Zhang, (1997) y Kanel y col., (2005). Esta preparación comenzó con la adición de una solución de 1,6 M de Borohidruro de Sodio (NaBH<sub>4</sub>, MERCK) a un balón de reacción de vidrio, el cual contenía una solución acuosa de Cloruro de Hierro (FeCl<sub>3</sub>·6H<sub>2</sub>O, MERCK) 1,0 M. La mezcla de ambas soluciones se realizó a temperatura ambiente, con agitación mecánica y purgando constantemente con N<sub>2</sub> (AGAS 99,9 % de pureza) para mantener una atmósfera reductora. El hierro Fe<sup>3+</sup> fue reducido de acuerdo a la Ecuación /6/.



Después de 30 min de agitación, la solución fue centrifugada a 7000 rpm durante 10 min. Posteriormente, el sobrenadante fue descartado y el sólido lavado con una solución de etanol/agua Milli-Q desgasificada (1:1). Este procedimiento se repitió 5

veces de manera de evitar la oxidación del nZVI. Finalmente, el sólido obtenido fue secado, utilizando un liofilizador LABCONCO y luego refrigerado a 0°C hasta su utilización.

### **2.2.3. nZVI soportado en Zeolita Natural (Compósito ZN-50%).**

La síntesis del compuesto se basó en el mismo procedimiento experimental descrito anteriormente para nZVI y se realizó en proporciones 1:0,5 para un recubrimiento másico teórico de 50%. Para obtener dicha relación másica, se añadió, en un balón de reacción de vidrio 24,2 g de  $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  (MERCK) y 10,0 g de Zeolita natural, los cuales fueron disueltos en 250 mL de agua milli-Q y fueron mezclados aplicando agitación (agitador mecánico de varilla) durante 30 min purgando constantemente con  $\text{N}_2$  (AGAS 99,9 % de pureza). De manera de asegurar el óptimo proceso de recubrimiento de la arcilla, la suspensión anterior fue traspasada a un frasco de polivinilo donde fue agitada por 3 horas en un agitador orbital (LAB LINE), luego, se agregó 100 mL de una solución acuosa de  $\text{NaBH}_4$  1,6 M y posteriormente se reanudó la agitación mecánicamente durante 30 min, purgando nuevamente con  $\text{N}_2$ . Trascurrido este tiempo, se aplicaron los procedimientos de lavado, filtrado y guardado de las muestras descrito anteriormente.

## **2.3. Caracterización del Material.**

A continuación se describen las técnicas de caracterización que fueron aplicadas a los materiales Zeolita, nZVI y ZN-50% antes del proceso de remoción de As.

### **2.3.1. Difracción de Rayos X (DRX).**

Esta técnica de análisis basada en la ley de Bragg permite la determinación de fases y estructuras presentes en un material cristalino. En la caracterización se utilizó un

difractómetro BRUKER D8 ADVANCE. La fuente de radiación acoplada al difractómetro correspondió a un ánodo de cobre (Cu) de longitud de onda de 1,5418 Å, donde la temperatura fue controlada a 24°C. La evaluación de los datos se efectuó con el programa computacional EVA (2009), utilizando la base de datos de patrón de difracción PDF-2 del año 2003.

### **2.3.2. Microscopía Electrónica de Barrido (SEM).**

El análisis morfológico de los materiales se realizó mediante microscopía electrónica de barrido (SEM, en su sigla en inglés), utilizando un microscopio de alto vacío ZEISS EVO/MA10. El tratamiento de la muestra consistió en incorporar el material (polvo fino) en un porta-muestras de 25 mm de diámetro y cubrirlas con cintas adhesivas de grafito de doble faz de manera de asegurar una adecuada observación a través del microscopio.

### **2.3.3. Carga Superficial (Punto Isoeléctrico).**

La carga superficial de los materiales Zeolita, nZVI y ZN-50% fue determinada por la obtención del Punto Isoeléctrico (PIE). Las muestras fueron suspendidas en una solución de 200 mL de NaCl  $1 \times 10^{-3}$  M, donde el pH fue ajustado utilizando soluciones de HCl y NaOH  $10^{-2}$  M. Las medidas de movilidad electroforética se realizaron en un equipo ZETA-METER (ZM-4.0) con sistema automático de transferencia de muestra. El PIE se obtiene de la gráfica, potencial zeta (mV) vs pH.

## **2.4. Método de Cuantificación de As Total ( $As_t$ ).**

La cuantificación de  $As_t$  en esta investigación, se realizó utilizando la técnica de espectroscopía de absorción atómica con atomizador de llama, ya que las concentraciones estimadas del analito se encontraban en un rango de 10 a 150  $mg \cdot L^{-1}$ . A pesar que investigaciones han reportado, que la determinación de As se debe realizar por medio de espectroscopia de emisión atómica de plasma acoplado inductivamente (ICP-AES, siglas en inglés) o espectroscopía de absorción atómica con generación de hidruros ( $AsH_3$ ), estas técnicas son recomendadas cuando las concentraciones del analito se encuentran en ordenes de  $\mu g \cdot L^{-1}$  (Skoog y col., 2008; Hall, 2010).

Por lo tanto, para asegurar la calidad de los datos obtenidos durante el proceso de cuantificación de  $As_t$  por espectroscopía de absorción atómica de llama, el método analítico fue validado, donde su procedimiento experimental se describe a continuación.

### **2.4.1. Validación Método Analítico.**

#### **2.4.1.1. Condiciones del Equipo.**

El equipo utilizado en la cuantificación de  $As_t$  fue un espectrofotómetro de absorción atómica con atomizador de llama marca THERMO, modelo MSeries ICE 3300, el cual posee un monocromador de red (Czerney-Turney) y una lámpara de Deuterio que permite corregir interferentes espectrales. El software utilizado en el tratamiento de datos es SOLAAR SERIES.

Las condiciones empleadas durante la medición de  $As_t$ , se resumen en la Tabla 2:



**Tabla 2.** Condiciones del equipo absorción atómica de llama utilizados durante la cuantificación de As<sub>t</sub>.

Parámetro	Valores
Longitud de onda ( $\lambda$ ) lámpara de As (nm)	193,7
Volumen (mL)	2,0
Mezcla de gases (combustible/oxidante)	Acetileno/Óxido nitroso (C <sub>2</sub> H <sub>2</sub> /N <sub>2</sub> O)
Flujo de gases (mL/min)	4,3
Corriente (mA)	12,0
Altura del mechero (cm)	4,5
Temperatura de la llama (°C)	2600-2800

El uso de C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>/N<sub>2</sub>O como mezcla de gases para la atomización de la muestra en llama y la longitud de onda de la lámpara de As (Tabla 2) fueron seleccionados, ya que estos parámetros otorgan una mayor sensibilidad en la cuantificación del As<sub>t</sub> en relación al uso de otras mezclas de gases como aire/C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>, donde se genera mayores interferencias espectrales u otro valor de  $\lambda$  que posee la lámpara de As (189,0 y 197,2 nm) (Gómez y col., 2000; Hall, 2010).

#### 2.4.1.2. Curva de Calibrado.

Para la elaboración de la curva de calibrado, se estableció el intervalo de concentraciones de As, considerando 8 patrones: 10, 15, 30, 50, 80, 100, 120 y 150 mg·L<sup>-1</sup>, los cuales fueron preparados a base de un estándar de As(III) de 1000 mg·L<sup>-1</sup> (As<sub>2</sub>O<sub>3</sub> en H<sub>2</sub>O TITRISOL<sup>®</sup>, MERCK), utilizando H<sub>2</sub>O extra pura (milli-Q, 18.2 M $\Omega$ .cm, Filtro 0,22  $\mu$ m) para las diluciones correspondientes. Cada patrón fue ingresado al equipo de absorción atómica, realizando 4 mediciones consecutivas de la respuesta analítica y para el blanco se midió 10 veces, donde el valor reportado correspondió al

promedio de las mismas. Los valores de cada una de las medidas y réplicas se muestran en la Tabla 12, Anexo 1.A.

De este procedimiento se obtiene una curva de calibrado absoluta de As, la cual se grafica de la forma Absorbancia v/s Concentración ( $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ ), siendo medida cada vez que se realizó la cuantificación de As durante el desarrollo de la investigación, manteniendo las condiciones del equipo mencionadas anteriormente en la Tabla 2.

La ecuación de la recta correspondiente para la curva de calibrado de As, fue calculada por medio de la regresión lineal de los datos y su descripción general es de la forma:

$$y = a + bx \quad \text{Ec/7/}$$

Donde  $a$  corresponde al intercepto y  $b$  es la pendiente de la recta.

La regresión lineal aplicada a la curva de calibrado, se obtuvo por medio del programa computacional ORIGIN PRO 8.0, donde su análisis estadístico detallado se muestra en el Anexo 1.B.

#### **2.4.1.3. Cifras de Mérito Analítico.**

Las cifras de mérito analítico corresponden a los criterios de calidad estadísticos que permiten caracterizar un método analítico. Estos criterios se denominan estadísticos porque la verificación de los mismos en procedimientos de ensayo, constituye una aplicación importante de la estadística descriptiva y de la inferencia estadística (Olivieri & Escandar, 2014).

La obtención de cada cifra de mérito en la validación del método analítico aplicado en este estudio se presenta a continuación.

#### 2.4.1.3.1. Precisión.

La precisión es una medida del tamaño del error aleatorio y desde el punto de vista estadístico mide la dispersión de los resultados alrededor de la media (Olivieri & Escandar, 2014). Una de las medidas de precisión es la Repetibilidad, la cual se obtiene en función de los parámetros Desviación estándar ( $\sigma$ ) y Coeficiente de variación (CV%). En este ensayo, los valores de ambos parámetros estadísticos fueron obtenidos para la Absorbancia (respuesta de la señal analítica entregada por el equipo), considerando las 4 medidas consecutivas realizadas de cada estándar de As de la curva de calibrado, aplicando las Ecuaciones /8/ y /9/ respectivamente (Skogg y col, 2015).

$$\sigma = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^N (x_i - \bar{x})^2}{N-1}} \quad \text{Ec/8/}$$

Donde, N es el número de réplicas,  $x_i$  corresponde a la señal analítica asociada a cada réplica del patrón de calibrado analizado y  $\bar{x}$  es el promedio aritmético de las señales asociada a cada réplica.

$$CV(\%) = \frac{\sigma}{\bar{x}} \cdot 100 \quad \text{Ec/9/}$$

Donde  $\sigma$  corresponde a la Desviación estándar y  $\bar{x}$  es el promedio aritmético de las señales asociada a cada réplica del patrón de calibrado analizado.

#### 2.4.1.3.2. Límite de Detección (LOD).

El LOD, es la mínima concentración detectable de manera confiable por el método, es decir, es la mínima concentración de analito que proporciona una señal significativamente diferente de la media de las señales del blanco (Olivieri & Escandar,

2014). En este estudio, la cuantificación del LOD se realizó a partir de la curva de calibrado del método analítico y la desviación estándar del blanco ( $S_B$ ), según la aplicación de la Ecuación /10/. Para la obtención de  $S_B$ , se midió 10 veces la señal analítica del blanco (en absorbancia). (IUPAC, 1995; Olivieri y col, 2007).

$$LOD = \frac{3 \cdot s_B}{b} \quad \text{Ec/10/}$$

Donde  $S_B$  corresponde a la desviación del blanco y  $b$  es la pendiente de la curva de calibrado.

#### 2.4.1.3.3. Límite de Cuantificación (LOQ).

El LOQ, se entiende como la cantidad o concentración de analito a partir de la cual es confiable realizar determinaciones cuantitativas, siendo la menor cantidad de analito cuya señal puede ser distinguida de la del ruido (Olivieri & Escandar, 2014). El nivel que se considera como la máxima desviación estándar relativa es del 10%, por lo que, para la cuantificación de LOQ, se estimó que corresponde a 10 veces el valor del cociente entre  $S_B$  y  $b$  (en unidades de concentración), según la Ecuación /11/ (IUPAC, 1995; Olivieri y col, 2007).

$$LOQ = \frac{10 \cdot s_B}{b} \quad \text{Ec/11/}$$

Donde  $S_B$  corresponde a la desviación del blanco y  $b$  es la pendiente de la curva de calibrado.

#### 2.4.1.3.4. Rango Lineal.

La determinación de la linealidad del método analítico se obtiene por medio del rango lineal que corresponde al intervalo de concentraciones de analito para las cuales el

método brinda resultados proporcionales a la concentración, manteniendo la sensibilidad analítica (SEN) aproximadamente constante (Olivieri y col, 2007). En este estudio, el rango lineal se determinó utilizando la curva de calibrado de As, el cual va desde el límite inferior correspondiente a la menor concentración que puede determinarse (LOQ), hasta el límite superior correspondiente a la concentración máxima detectada por el equipo, la cual está sujeta a la pérdida de la linealidad.

#### 2.4.1.3.5. Sensibilidad.

La sensibilidad de calibración (SEN) de un método analítico corresponde a la pendiente de la recta de calibrado (Ecuación/12/), la cual indica la variación de respuesta producida por una unidad de variación de concentración del analito. Las unidades de  $b$  se expresan de la forma: Señal analítica (Absorbancia) · Concentración<sup>-1</sup> (mg·L<sup>-1</sup>).

$$SEN = b \quad \text{Ec/12/}$$

#### 2.4.1.3.6. Exactitud.

La exactitud, es el grado de concordancia entre el resultado de un ensayo y un valor de referencia aceptado. De acuerdo a este concepto, el término exactitud describe una combinación de componentes de error aleatorio y sistemático, los cuales están asociados a la veracidad y precisión del método analítico (Skogg y col, 2015).

Para estimar el error relativo porcentual del método analítico utilizado en esta investigación, se consideró el siguiente material de referencia certificado y la Ecuación /13/:

- Traceable Certified Reference Materials (TraceCERT<sup>®</sup>) 1000 mg·L<sup>-1</sup> de As (As<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) en 2% HNO<sub>3</sub> (Preparado NaOH TraceSELECT<sup>®</sup>, HNO<sub>3</sub>, TraceSELECT<sup>®</sup>, y Agua TraceSELECT<sup>®</sup> Ultra pura (18.2 MΩ. cm, Filtro 0.22 μm), FLUKA, MERCK).

$$E = \frac{x_i - \mu}{\mu} \cdot 100\% \quad \text{Ec/13/}$$

Donde  $x_i$  corresponde a la concentración del material de referencia medido en el equipo de absorción atómica (valor medido, en  $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ ) y  $\mu$  es la concentración reportada por el certificado (valor real, en  $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ ).

Considerando la curva de calibrado descrita anteriormente, se realizaron 6 mediciones consecutivas de la respuesta analítica del material de referencia, donde el dato reportado correspondió al promedio aritmético de las mismas, con su respectivo valor de desviación estándar ( $\sigma$ , Ec/8/). El resultados obtenido, se comparó con la concentración de As reportados en el certificado (concentración  $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$  y  $\sigma$ ) del estándar de referencia, obteniendo el error. Este certificado se encuentra documentado en el Anexo 1.C.

Es importante mencionar que, para la cuantificación del estándar certificado de As, fue necesario su dilución utilizando un factor de 10 veces, ya que su concentración de  $1000 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$  se encontraba fuera del rango lineal de la curva de calibrado utilizada. El detalle de dilución y cuantificación de las mediciones ( $n=6$ ) realizadas al estándar certificado de As, se muestran en la Tabla 17, Anexo 1.C.

## 2.5. Cinética de Sorción.

Para estudiar los cambios estructurales y mineralógicos de los materiales Zeolita, nZVI y ZN-50% durante la remoción de As, se realizaron ensayos cinéticos tipo *Batch* considerando el efecto de 3 parámetros: **pH**, **presencia de  $\text{Ca}^{2+}$**  y **tiempo de agitación**, por lo que, se realizaron 8 soluciones diferentes denominados **Tratamientos**, los cuales fueron diferenciados utilizando letras mayúsculas, siguiendo el respectivo orden alfabético.

A continuación, se describe la condición y composición de cada tratamiento:

**Tabla 3.** Composición de los Tratamientos utilizados en los ensayos cinéticos, aplicados a las muestras Zeolita, nZVI y ZN-50%.

Tratamiento	pH inicial	CaCl <sub>2</sub> (mg·L <sup>-1</sup> )	As (mg·L <sup>-1</sup> )
A	3	---	---
B	8	---	---
C	3	100	---
D	8	100	---
E	3	---	1000
F	8	---	1000
G	3	100	1000
H	8	100	1000

---: Ausencia del compuesto.

En todos los tratamientos se utilizó agua milli-Q como disolvente y para mantener la fuerza iónica constante se usó como electrolito soporte una solución acuosa de NaCl (MERCK) 0,1M.

Por lo tanto, para llevar a cabo los estudios cinéticos, los materiales Zeolita, nZVI y ZN-50% fueron sometidos a estas 8 soluciones, siguiendo el mismo procedimiento experimental, el cual consistió en mezclar, en tubos de centrifuga, 40 mL de uno de estos tratamientos (según corresponda) con 100 mg de material. Posteriormente, los tubos fueron agitados a 300 rpm utilizando un agitador orbital (LAB LINE) considerando 19 tiempos, los cuales fueron ser divididos en dos períodos: *Corto plazo*: 5, 10, 20, 45, 60, 90, 120, 150, 180, 360, 720, 1440 (1 día), 4329 min (3 días) y *Largo plazo*: 1, 2, 4, 8, 16 y 24 semanas (6 meses). Transcurrido el tiempo de agitación, cada muestra fue centrifugada a 7000 rpm durante 10 min por medio de una centrifuga

de laboratorio (SORVALL RC 50 Plus). Finalmente, los sobrenadantes y sólidos de cada muestra fueron filtrados y guardados para su posterior análisis. Este procedimiento experimental se realizó por triplicado.

Paralelamente, se midió el pH y Eh de las muestras finalizado el tiempo de agitación correspondiente, de manera de identificar las variaciones de estos parámetros en relación al valor inicial. Estos valores se identificaron como pH final ( $\text{pH}_F$ ) y potencial redox final ( $\text{Eh}_F$ ).

Es importante mencionar que la concentración de  $1000 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$  de As incorporada a los diferentes tratamientos, utilizando como estándar una sal  $\text{As}^{\text{III}}$  ( $\text{NaAsO}_2$ , LOBA CHEMIE), fue estimada considerando que los desechos mineros que se depositan, por ejemplo en una piscina de relave, contienen cantidades de este contaminante que superan en 6 órdenes de magnitud la concentración estipulada por la normativa Chilena (Información confidencial obtenida en marco del Proyecto CORFO 12IDL2-16251). Además, estudios indican que para examinar y determinar las reacciones del Arsénico en el material removedor es necesario utilizar altas concentraciones, de manera de garantizar la presencia del analito en toda la superficie de los sólidos que van a ser caracterizados posterior al proceso de sorción (Yan y col., 2012).

Por último, como lo indica la Tabla 3, los 4 primeros tratamientos, es decir A, B, C y D, no contienen  $\text{As}^{\text{III}}$ , ya que éstos corresponden a los tratamientos blancos, por lo que para fines de esta investigación, los resultados de los ensayos cinéticos reportados y analizados serán de los tratamientos E, F, G y H, donde la concentración de As total ( $\text{As}_t$ ) se determinó por espectroscopia de absorción atómica con atomizador de llama (THERMO). Los valores de  $\text{pH}_F$  y  $\text{Eh}_F$  de los tratamientos blancos aplicados a cada material se muestran en el Anexo 2.C.



### 2.5.1. Análisis Estadístico.

Para determinar el mejor grado de ajuste entre los modelos cinéticos de pseudo primer orden y pseudo segundo orden, se consideraron los siguientes indicadores estadísticos: coeficiente de correlación ( $r^2$ ), raíz cuadrada del error cuadrático medio (RMSE) y chi-cuadrado pearson ( $\chi^2$ ).

En el caso de  $r^2$ , el cual proviene de la correlación de los datos experimentales, el valor debe ser el más cercano a 1 para que el grado de ajuste sea el adecuado. Tanto RMSE como  $\chi^2$  se utilizaron como una medida para estimar las diferencias entre los valores predichos por los modelos (valores calculados) y los valores observados a partir de los datos experimentales. Las ecuaciones matemáticas que definen estos indicadores estadísticos se definen como:

$$RMSE = \sqrt{\frac{1}{N} \sum_{i=1}^N (qe_{exp} - qe_{cal})^2} \quad \text{Ec/14/}$$

$$\chi^2 = \sum_{i=1}^N \frac{(qe_{exp} - qe_{cal})^2}{qe_{cal}} \quad \text{Ec/15/}$$

Cuanto mejor sea el ajuste de los modelos cinéticos a los datos experimentales, menor serán los valores de RMSE (Mckay y col., 2010) y  $\chi^2$  (Arancibia-Miranda y col., 2016). Los subíndices "exp" y "calc" representan los valores experimentales y calculados respectivamente y N es el número total de datos experimentales.

### 2.6. Estudios de Desorción.

Se evaluó la desorción de As en el compósito ZN-50%, utilizando diferentes agente extractantes, tales como H<sub>2</sub>O, Sulfato (SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>) y Fosfato (PO<sub>4</sub><sup>3-</sup>), los cuales fueron

aplicados de manera secuencial a una determinada masa del material obtenido post-sorción. Describiendo el procedimiento empleado, en un tubo de centrifuga de 50 mL se masó 100 mg de ZN-50%, considerando el punto inicial (5 min, P1) y final (6 meses, P5) de las cinéticas de remoción de los 4 tratamientos aplicados (E, F, G y H). Posteriormente, se añadió 40 mL de agua milli-Q (sin control de pH), dejando la suspensión en agitación orbital durante 24 h (LAB LINE). Luego las muestras fueron centrifugadas a 7000 rpm durante 10 min y el sobrenadante fue almacenado para su posterior medición y se registró la masa de material obtenido. Al sólido resultante se adicionó 40 mL de una solución acuosa (pH 5,0) de  $\text{SO}_4^{2-}$  1000  $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$  ( $\text{Na}_2\text{SO}_4$ , MERCK), realizando el mismo procedimiento descrito anteriormente. La última etapa de desorción se utilizó 40 mL de una solución de 1000  $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$  de  $\text{PO}_4^{3-}$  ( $\text{Na}_2\text{HPO}_4$ , MERCK) a pH 5,0. Las soluciones de sulfato y fosfato contenían NaCl 0,1 M como electrolito soporte. El ensayo fue desarrollado por triplicado, donde la cuantificación del  $\text{As}_t$  desorbido se realizó por medio de espectroscopía de absorción atómica de llama.

Los datos de masas registrados en cada uno de las desorciones de los agentes extractantes utilizados ( $\text{H}_2\text{O}$  milli-Q,  $\text{SO}_4^{2-}$  y  $\text{PO}_4^{3-}$ ) permitieron obtener el coeficiente de corrección en las pérdidas de material, valores que son mostrados en el Anexo 3. Los agentes extractantes utilizados en los ensayos de desorción, fueron seleccionados considerando la afinidad variable con la superficie y la competencia con el As, pudiendo ser ordenados de manera creciente según la siguiente secuencia  $\text{H}_2\text{O}$  milli-Q  $\lll$   $\text{SO}_4^{2-}$   $\ll$   $\text{PO}_4^{3-}$ . Finalmente, la concentración de 1000  $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$  de los iones  $\text{SO}_4^{2-}$  y  $\text{PO}_4^{3-}$  fue determinada considerando la misma concentración ofrecida de As en las cinéticas de remoción.

### III. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

#### 3.1. Materiales de Estudio.

En la Figura 9 se muestran los materiales utilizados en el presente estudio, posterior al proceso de síntesis. La diferencia más evidente que se puede apreciar entre los materiales es relacionada al color, donde la tonalidad blanquecina de la Zeolita (Figura 9(a)) contrasta con el negro del nZVI (Figura 9(b)). Sin embargo, en ambos materiales la apariencia física es la un polvo fino impalpable, donde el área superficial externa, determinada en estudios anteriores a través del método Brunauer–Emmett–Teller (BET) fue de 31,0 y 30,0  $\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$  para Zeolita y nZVI respectivamente (Arancibia-Miranda y col., 2016).

En el compuesto ZN-50% (Figura 9(c)) se observa que, a pesar de presentar una tonalidad oscura similar al nZVI, el área superficial aumenta, mostrando un valor de 48,7  $\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ , lo que puede ser atribuido a una disminución en la formación de agregados del nZVI durante su proceso de funcionalización con la arcilla (Arancibia-Miranda y col., 2016).

Bajo estas condiciones, los 3 materiales fueron caracterizados y utilizados para los posteriores ensayos de remoción de As.



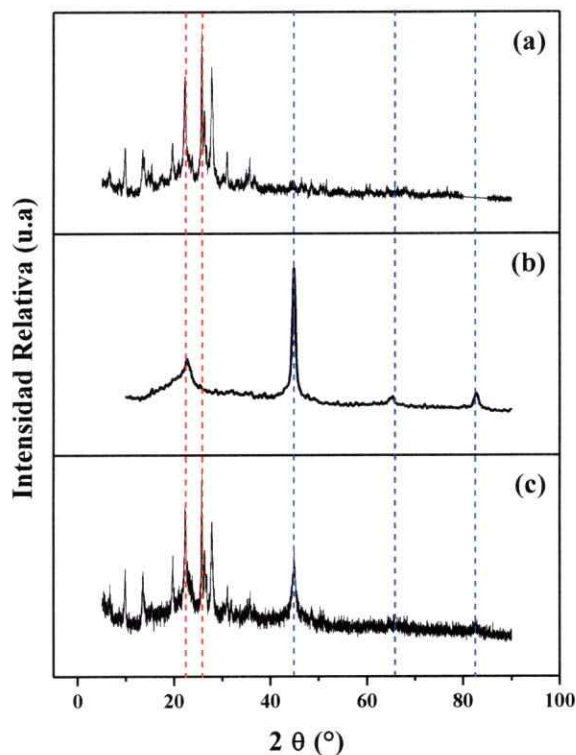
**Figura 9.** Materiales utilizados en el estudio: (a) Zeolita natural, (b) nZVI sintético y (c) Compósito ZN-50%.

### **3.2. Caracterización de Materiales.**

A continuación se muestran los resultados de las caracterizaciones a los que fueron sometidas las muestras Zeolita, nZVI y ZN-50% previo a la remoción de As.

#### **3.2.1. Difracción de Rayos X (DRX).**

La Figura 10 muestra los patrones de difracción de los materiales Zeolita, nZVI y compuesto ZN-50%. Para el caso de la Zeolita utilizada (Figura 10(a)) esta correspondió a una zeolita del tipo Al-Mordenita (según el patrón de difracción base de datos PDF: 00-049-0924), donde se destacan señales agudas (líneas segmentadas color rojo) correspondientes a los  $2\Theta = 22,4; 25,5$  y  $27,9$ . El análisis de DRX para nZVI mostró una estructura cristalina, con máximos de difracción (destacadas con líneas segmentadas color azul) a los  $2\Theta = 44,7, 65,0,$  y  $82,4$ , los cuales corresponden al  $\text{Fe}^0$  (Figura 10(b)). Estas señales han sido reportadas como características para nZVI (Kanel y col., 2005; Kim y col., 2013; Arancibia-Miranda y col., 2014 b). Para el compuesto ZN-50% (Figura 10(c)), al ser un sistema binario del tipo Zeolita-nZVI se observaron reflexiones de bragg asociados a ambos componentes (líneas segmentadas de color rojo y azul), donde los máximos correspondientes a los materiales prístinos presentan una menor intensidad como en el caso de la señal de  $\text{Fe}^0$  en los  $2\Theta = 44,7$ , el cual pierde intensidad en relación a la alcanzada en la muestra de nZVI.



**Figura 10.** Patrones de Difracción de Rayos X: (a) Zeolita, (b) nZVI y (c) ZN-50%. Líneas segmentadas corresponden a: ---: Reflexiones de bragg de Zeolita y ----: Reflexiones de bragg del Fe<sup>0</sup>.

### 3.2.2. Microscopía Electrónica de Barrido (SEM).

El análisis morfológico de los materiales utilizados en este estudio fue realizado mediante Microscopía Electrónica de Barrido (SEM) En las Figuras 11(a) y (b) se observan las morfologías de una arcilla del tipo Al-Mordenita y de nZVI en su estado prístino, donde el diámetro de las nZVI se encuentra en un rango de 50 a 120 nm. La formación de óxido/hidróxidos de Fe, los cuales forman estructuras del tipo cadena debido a las interacciones electrostáticas y magnéticas que caracterizan a este tipo de materiales, generan una alta aglomeración, teniendo como consecuencia una

disminución en el área superficial (Kanel y col., 2005; Arancibia-Miranda y col., 2014

b)

En el caso del compuesto ZN-50% se estableció que el proceso de funcionalización, tuvo como resultado una menor formación de agregados y una disminución en los tamaños del nZVI, lo cual se condice con el aumento del área superficial externa (determinado por el método BET) que experimentó el compuesto ( $48,7 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ ) en relación al material prístino ( $30,0 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ ) (sección 3.1.). En la Figura 11(c), se observa la presencia de nanopartículas de  $\text{Fe}^0$  en forma de cadenas en la superficie de la arcilla, donde el 78% de las pequeñas nanopartículas poseen un tamaño medio entre los 44 y 78 nm, mientras que el 22% restante alcanzaron tamaños entre los 33 y 40 nm. Estas cadenas se encuentran homogéneamente distribuidas sobre la superficie de la Zeolita donde se encuentra soportado, lo cual genera un aumento de sitios superficiales de alta afinidad para la remoción de As.



**Figura 11.** Imágenes SEM realizadas a una escala de 400nm y 1µm: (a) Zeolita, (b) nZVI y (c) ZN-50%.



### 3.2.3. Carga Superficial (Punto Isoeléctrico).

El comportamiento superficial de los materiales en estudio fue descrito a través de medidas de potencial zeta (PZ), técnica sensible a los cambios que pueden generarse superficialmente, siendo el punto isoelectrico (PIE) (Figura 12), un buen parámetro indicativo de lo que ocurre en la superficie de la zeolita, por efecto del recubrimiento con nZVI.

La zeolita tiene una carga negativa en un amplio rango de pH y su PIE se encuentra en valores de pH ácido ( $PIE=2,6 \pm 0,3$ ), lo que indica que esta arcilla tiene una alta afinidad de adsorber cationes. En el caso del PIE de la nZVI alcanzó un valor de  $7,7 \pm 0,2$ , el cual es característico de este tipo de materiales (Kanel et al., 2005; Arancibia-Miranda et al., 2014). El PIE del compuesto ZN-50%, tiene un comportamiento más cercano al de la nZVI, alcanzando un valor de  $6,0 \pm 0,1$ , lo cual sugiere que superficialmente el compuesto, tiene una mayor semejanza al nZVI, lo que explicaría su alto valor de PIE.

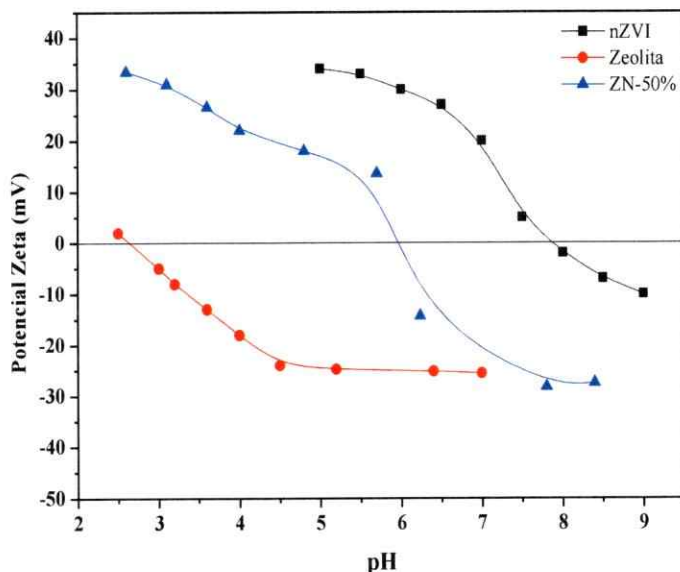


Figura 12. Curvas de movilidad electroforética versus pH: ●: Zeolita, ■: nZVI y ▲: ZN-50%.

### 3.3. Método de Cuantificación de As Total ( $As_t$ ).

#### 3.3.1. Validación Método Analítico.

En esta sección se muestran los resultados obtenidos para la validación del método analítico para la cuantificación de  $As_t$  por espectroscopía de absorción atómica, según el procedimiento descrito en la sección 2.4.1.

##### 3.3.1.1. Curva de Calibrado.

En la Figura 13, se muestra la curva de calibrado de As ( $As_2O_3$ ), la cual se grafica de la forma: Absorbancia vs Concentración de As ( $mg \cdot L^{-1}$ ) y la ecuación de la recta correspondiente ( $y = a + bx$ ), obtenida a partir de la regresión lineal de los datos.

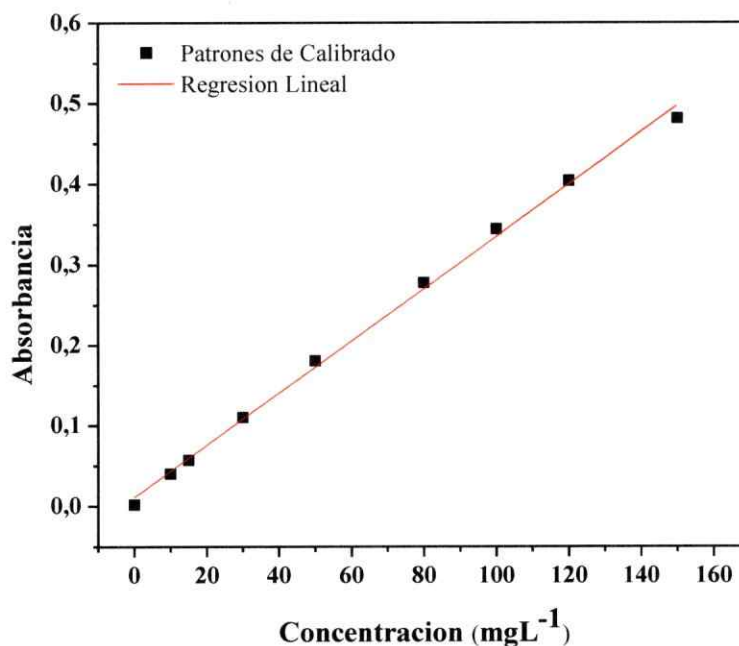


Figura 13. Curva de calibrado para método de cuantificación de  $As_t$ .

Donde:

- Ecuación de la recta:  $y = 0,01435 + 0,00321x$  ;  $r^2 = 0,99712$



### 3.3.1.2. Cifras de Mérito Analítico.

A partir de los datos de la curva de calibrado de As y de la aplicación de las Ecuaciones /8/ y /9/, se obtuvieron respectivamente, los resultados de **Desviación estándar ( $\sigma$ )** y **Coefficiente de variación (CV%)** correspondientes a la Absorbancia, obtenidos de la medición en cuadruplicado de cada patrón de As. En el caso del blanco, se midió 10 veces la señal analítica. Estos valores se resumen en la Tabla 4.

Tabla 4. Análisis estadístico de Precisión para método analítico de cuantificación de As.

Patrones de Calibrado ( $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ )	Absorbancia promedio	$\sigma$	CV (%)
Blanco	0,002	0,000	---
10	0,040	0,001	2,0%
15	0,057	0,002	3,8%
30	0,110	0,002	1,9%
50	0,181	0,001	0,8%
80	0,278	0,002	0,9%
100	0,344	0,003	0,9%
120	0,404	0,004	1,1%
150	0,481	0,003	0,5%

En la Tabla 5, se resumen los valores de **LOD (Ec/10/)**, **LOQ (Ec/11/)**, **Rango Lineal** y **Sensibilidad (Ec/12/)** correspondiente al método analítico de cuantificación de As utilizado en esta investigación. Estos resultados fueron obtenidos utilizando la ecuación de la recta generada a partir de la regresión lineal aplicada a la curva de calibrado (Figura 12).

**Tabla 5.** Cifras de mérito correspondiente al método analítico de cuantificación de As<sub>t</sub>.

Parámetro	Valor
LOD (mg·L <sup>-1</sup> )	0,99
LOQ (mg·L <sup>-1</sup> )	3,29
Rango Lineal (mg·L <sup>-1</sup> )	3,29 - 150
Sensibilidad (Absorbancia·(mg·L <sup>-1</sup> ) <sup>-1</sup> )	3,21·10 <sup>-3</sup>

Finalmente, los resultados de **Exactitud** del método analítico, relacionados al error existente entre la concentración de As reportada por el estándar de referencia certificado (TraceCERT<sup>®</sup>, As<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) (valor real) y su concentración cuantificada por el equipo de absorción atómica (valor medido), se muestran en la Tabla 6. El valor del error relativo porcentual, se obtuvo aplicando la Ecuación /13/, mostrada en la sección 2.4.1.8.

**Tabla 6.** Análisis estadístico de Exactitud para método analítico de cuantificación de As<sub>t</sub>.

Parámetro	Valor
Absorbancia (valor medido)	0,35 ± 0,01
Concentración (Valor medido, mg·L <sup>-1</sup> )	101,98 ± 0,32
Concentración (Valor medido, mg·L <sup>-1</sup> ) (Factor de dilución = 10)	1019,80 ± 3,16
Concentración certificada (valor real) (mg·L <sup>-1</sup> )	999,00 ± 4,00
Error Relativo (%)	2,08

Con el uso de un estándar de referencia certificado, fue posible asegurar la calidad de los datos obtenidos de las cinéticas de largo plazo de As<sub>t</sub> para cada tratamiento desarrollado durante la realización de esta tesis.

### 3.4. Cinéticas de Sorción.

Las condiciones iniciales de pH y Eh obtenidos en los tratamientos utilizados en los ensayos cinéticos de remoción de As se muestran a continuación:

**Tabla 7.** Valores iniciales de pH y Eh de los tratamientos utilizados en los ensayos cinéticos de remoción de As.

Tratamiento	pH <sub>inicial</sub>	Eh <sub>inicial</sub>
A	3,0	437,2
B	8,0	187,5
C	3,0	409,0
D	8,0	234,5
E	3,0	422,3
F	8,0	68,4
G	3,0	380,2
H	8,0	58,8

Las cinéticas de sorción para las muestras de Zeolita, nZVI y compuesto ZN-50%, se realizaron siguiendo los procedimientos experimentales descritos en el apartado 2.3.1. Este ensayo permitió determinar el efecto del tiempo de agitación en la remoción de As, considerando 19 puntos en total, los cuales se extendieron en un rango de 5 min a 6 meses de agitación.

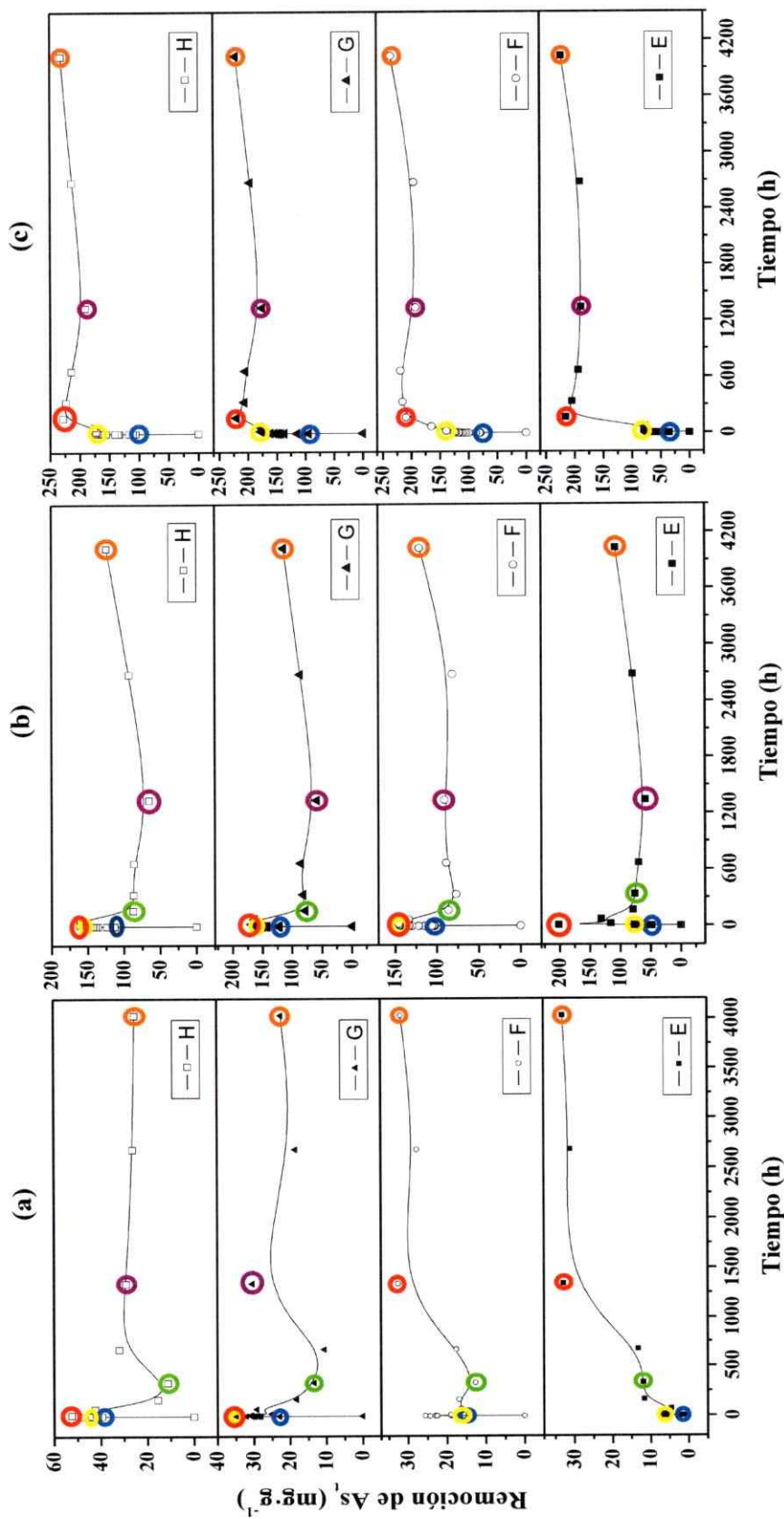
Es importante recordar que los resultados de los ensayos cinéticos sólo consideran los tratamientos que poseen As, los cuales corresponden a:

- Tratamiento E: Ajustada inicialmente a pH 3 (As).
- Tratamiento F: Ajustada inicialmente a pH 8 (As).
- Tratamiento G: Ajustada inicialmente a pH 3 (As + CaCl<sub>2</sub>).
- Tratamiento H: Ajustada inicialmente a pH 8 (As + CaCl<sub>2</sub>).

Las proporciones y concentraciones de cada componente de los tratamientos se encuentran detalladas en la Tabla 3, sección 2.5.

#### **3.4.1. Análisis General.**

Los resultados obtenidos del estudio cinético para las muestras de Zeolita, nZVI y ZN-50%, se presentan en la Figura 14 (gráficas verticales), donde las curvas de remoción de los tratamientos a los que fueron sometidos (gráficas horizontales), se muestran de la forma: Remoción de As total ( $As_t$ ) ( $mg \cdot g^{-1}$ ) vs Tiempo (h).



**Figura 14.** Cinéticas de sorción utilizando diferentes materiales: (a) Zeolita; (b) nZVI; (c) Composito ZN-50%. La simbología utilizada para los tratamientos aplicados a los materiales es: ■: (Tratamiento E; pH<sub>inicial</sub> 8), ○: (Tratamiento F; pH<sub>inicial</sub> 3), ▲: (Tratamiento G; pH<sub>inicial</sub> 3 + Ca<sup>2+</sup>) y □: (Tratamiento H; pH<sub>inicial</sub> 8 + Ca<sup>2+</sup>). Los ejes de las gráficas de cada material se encuentran a diferentes escalas.

Al observar en la Figura 14 la extensión total de las 4 curvas que posee cada material y que representan a un tipo de tratamiento (E, F, G y H), se destacan con círculos de colores 6 puntos de la curva que describen de forma general el comportamiento de cada cinética.

A continuación en la Tabla 8 se detalla el significado de cada uno de estos puntos:

**Tabla 8.** Puntos seleccionados en la cinética de adsorción de As para los materiales Zeolita, nZVI y ZN-50% considerando los tratamientos E, F, G y H.

	<b>Descripción Puntos</b>	<b>Zeolita</b>	<b>nZVI</b>	<b>ZN-50%</b>
<b>P1</b>	Primer punto cinética	5 min	5 min	5min
<b>P2</b>	Punto de máxima remoción	E(8 sem); F(8 sem); G(45 min); H(720 min)	E (720 min); F, G y H (1440 min)	1 semana
<b>P3</b>	Punto de descenso	2 semanas	1 semana	---
<b>P4</b>	Punto de control	8 semanas	8 semanas	8 semanas
<b>P5</b>	Punto último cinética	24 semanas	24 semanas	24 semanas
<b>PS</b>	Punto de Saturación	45 min	360 min	1440 min

Los valores de la concentración de As sorbida por los materiales relacionados a los puntos seleccionados se resumen en la Tabla 9.

**Tabla 9.** Concentración de As sorbido por Zeolita, nZVI y ZN-50% de los puntos seleccionados en las cinéticas para los tratamientos E, F, G y H. La desviación estándar para cada parámetro se incluye entre paréntesis.

Tratamiento	P 1	P 2	P 3	P 4	P 5	PS
<b>Zeolita (mg·g<sup>-1</sup>)</b>						
E	2,4 (0,7)	32,9 (2,1)	12,0 (5,8)	32,9 (2,1)	33,0 (4,3)	6,3 (3,4)
F	15,7 (3,3)	32,5 (2,5)	12,6 (5,2)	32,5 (2,5)	31,9 (2,8)	15,8 (1,1)
G	22,9 (2,9)	34,7 (1,21)	13,4 (2,3)	30,4 (3,5)	22,4 (1,24)	34,7 (1,21)
H	46,1 (2,3)	52,4 (2,5)	11,0 (4,1)	29,1 (0,8)	25,3 (1,7)	34,3 (4,3)
<b>nZVI (mg·g<sup>-1</sup>)</b>						
E	47,9 (4,0)	201,6 (2,8)	79,1 (3,2)	58,9 (1,5)	108,0 (1,0)	76,8 (2,2)
F	102,6 (2,0)	145,8 (2,0)	86,0 (1,8)	90,7 (3,3)	120,3 (1,2)	144,7 (5,3)
G	121,4 (4,0)	168,6 (2,2)	78,1 (1,7)	58,6 (3,2)	114,4 (3,0)	163,2 (2,5)
H	113,5 (1,9)	161,3 (5,02)	87,4 (2,0)	65,4 (1,0)	124 (0,9)	155,7 (1,9)
<b>ZN-50% (mg·g<sup>-1</sup>)</b>						
E	35,2 (1,0)	216,0 (1,5)	---	188,8 (1,6)	222,7 (5,1)	79,4 (1,7)
F	79,6 (0,8)	209,1 (1,0)	---	192,1 (1,1)	235,9 (1,0)	138,6 (1,8)
G	94,3 (3,05)	220,2 (1,2)	---	175,6 (1,1)	221,0 (5,3)	177,6 (2,3)
H	106,6 (1,3)	228,3 (3,4)	---	191,0 (0,8)	231,5 (0,8)	172,8 (2,1)

Los resultados entregados en la Figura 14 y Tabla 9, indican que el comportamiento general en la gran mayoría de los puntos seleccionados en los materiales adsorbentes presentan la siguiente secuencia de remoción en relación a los tratamientos a los cuales fueron sometidos:  $E(\text{pH}_{\text{inicial}} 3) < F(\text{pH}_{\text{inicial}} 8) < G(\text{pH}_{\text{inicial}} 3 + \text{Ca}^{2+}) < H(\text{pH}_{\text{inicial}} 8 + \text{Ca}^{2+})$ . Esto muestra, en una primera instancia, que la capacidad de sorción de Zeolita, nZVI y compuesto ZN-50% aumenta cuando las soluciones se encuentran a pH alcalinos, siendo aún más favorecidos con la presencia de  $\text{Ca}^{2+}$ . Sin embargo, a pesar de que los materiales con  $\text{Fe}^0$  presentan una mayor capacidad de remoción que la Zeolita, es en este

último material donde el efecto del pH y  $\text{Ca}^{2+}$  es crítico, generando las mayores diferencias de magnitud entre los tratamientos. Esto se observa claramente en el punto P1, donde en los primeros 5 minutos de agitación, la remoción de As en la arcilla aumenta casi 20 veces al comparar el tratamiento E con el H y sólo crece cerca de 2 veces la sorción para el caso de nZVI y ZN-50%.

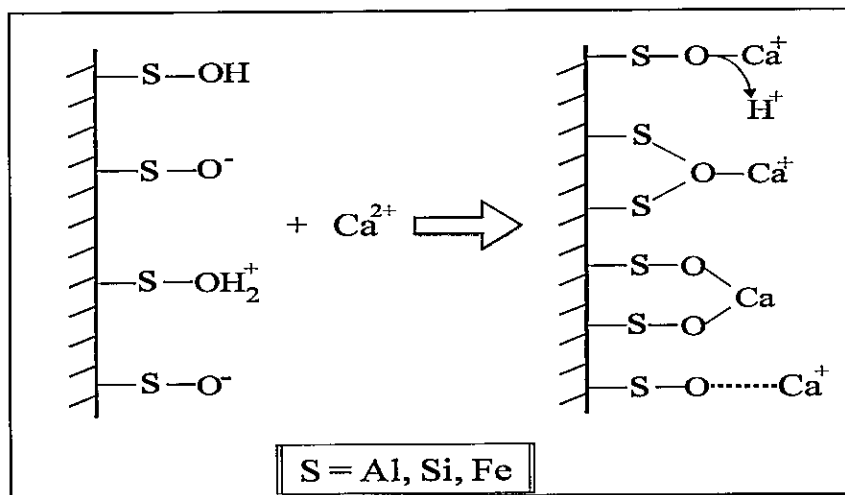
Este comportamiento en la Zeolita se debe principalmente a los cambios que experimenta su carga superficial, generados por la presencia de  $\text{Ca}^{2+}$  en un ambiente alcalino (tratamiento H). Los grupos hidroxilos ( $-\text{OH}^-$ ) presentes en los extremos de las partículas de esta arcilla, se coordinan con el Silicio ( $\text{Si}^{4+}$ ) y el Aluminio ( $\text{Al}^{3+}$ ) de las capas tetraédrica estructurales, formando sitios activos terminales denominados silanol ( $\equiv\text{Si}-\text{OH}$ ) y aluminol ( $\equiv\text{Al}-\text{OH}$ ) respectivamente (Sposito 1989; Jarayaman y col., 2001 y Rytwo, 2008). Debido al estado de oxidación del  $\text{Si}^{4+}$ , los grupos silanoles sólo pueden desprotonarse, por lo que al disociarse, adquieren carga negativa a valores de  $\text{pH} > 6,8$  (Porta y col., 2013):



Para el grupo aluminol, al ser menor el estado de oxidación del aluminio puede desprotonarse o bien captar protones (Ec/17/ y Ec/18/), pero como la Zeolita experimenta naturalmente durante su formación el proceso de sustitución isomórfica del  $\text{Si}^{4+}$  por el  $\text{Al}^{3+}$ , adquiere principalmente carga superficial negativa, la que por repulsión electrostática desfavorece la adsorción de  $\text{As}^{\text{III}}$  (Muñoz, 2013) ( $\text{H}_3\text{AsO}_3$  es la especie presente a  $\text{pH}_F 7,9 \pm 0,0$  y  $\text{Eh}_F 59 \text{ mV} \pm 5,0$  según el diagrama de Eh-pH para el arsénico (Brookins, 1988, Wang & Jiao, 2014), (el valor de  $\text{pH}_F$  y  $\text{Eh}_F$  se encuentran reportados en Tabla 23, Anexo 2.C.). Pero al agregar  $\text{Ca}^{2+}$  a la solución, se produce un cambio en la



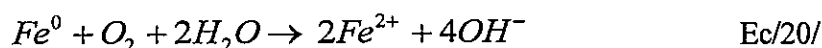
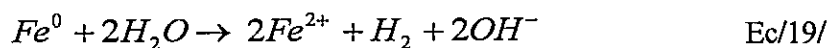
carga superficial, ya que este catión divalente no solo neutraliza los grupos superficiales negativos de la Zeolita, por medio de interacciones principalmente químicas y también intermoleculares, sino que también generaría nuevos sitios activos de adsorción de As, favoreciendo electrostáticamente la unión entre la superficie del material adsorbente y el analito (Figura 15), lo que se traduce en un aumento considerable de la capacidad de remoción de la arcilla.



**Figura 15.** Interacción del ion  $Ca^{2+}$  con sitios activos superficiales (-S) de los materiales adsorbentes (Elaboración propia).

La inmovilización de As utilizando como material nZVI, se produce principalmente por la sorción del analito en la superficie de  $Fe^0$  y por la formación de co-precipitados con  $Fe^{2+}$  y  $Fe^{3+}$  (óxidos/hidróxidos) que se generan *in-situ* durante la

oxidación del nZVI (Manning y col., 2002; Kanel y col., 2005). Tal como se muestra en las Ecuaciones Ec/19/ y Ec/20/, el proceso de corrosión espontáneo que sufre la superficie de  $Fe^0$  al entrar en contacto con el agua y el oxígeno disuelto (OD), genera iones  $Fe^{2+}$ :



Estos iones de  $Fe^{2+}$  reaccionan con grupos hidroxilos ( $OH^-$ ) formando como producto hidróxido ferroso ( $Fe(OH)_2$ ), el cual al oxidarse ( $Fe^{2+}/Fe^{3+}$ ) origina una fase mixta de óxidos de hierros (Manning y col., 2002, Kanel y col., 2005). Estos coprecipitados o también denominados “productos de corrosión” permiten la formación de fuertes complejos de adsorción con el As, por medio de grupos ligando del tipo  $\equiv Fe-OH$  y  $\equiv Fe-OH_2^+$ . La condición de estos grupos hidroxilos de superficie para protonarse o desprotonarse dependerá del pH del medio y de las especies en solución (Porta y col., 2013), por lo que la afinidad relativa de los  $H^+$  y  $OH^-$  viene dada por el PIE del material, que corresponde al pH donde la carga superficial neta es 0 (medida por migración electroforética) (Torres Sánchez y col., 2001, Kosmulki, 2009).

El PIE del nZVI es de 7,7 (valor determinado en la sección 3.2.3.) por lo que a pH alcalinos, existen sitios superficiales que estarían cargados negativamente, pero con la presencia de  $Ca^{2+}$ , se generaría un cambio en la superficie de la nZVI, debido a la neutralización de la carga negativa por parte del Ca y un posterior aumento de los sitios superficiales positivos, tal como se muestra en la Figura 15, favoreciendo la sorción de As. En el caso del compuesto ZN-50%, al tener Zeolita y nZVI como componentes de su estructura, los grupos ligando de este sustrato serían del tipo,  $\equiv Si-OH$ ,  $\equiv Al-OH$  y  $\equiv Fe-OH$

y  $\equiv\text{Fe-OH}_2^+$ , por lo que la neutralización de las cargas negativas superficiales y la generación de nuevos sitios activos de adsorción de As se realizaría de forma similar a la mencionada anteriormente para los materiales prístinos.

Debido a que las cinéticas de los materiales en estudio fueron graficadas en su extensión completa, en la zona donde comienza el proceso de sorción, se concentra una gran cantidad de puntos, destacándose dos de importancia; el punto P2 (color rojo) y el PS (color amarillo). La diferencia entre ambos puntos es que el P2 se relaciona al tiempo de agitación donde el material alcanzó la máxima remoción, sin necesidad de seguir un comportamiento cinético normal o teórico, el cual fue específico para cada tratamiento (ver Tabla 8). En cambio, el punto PS es el último tiempo donde se detecta una sorción constante del material (saturación del material) por lo que es posible realizar una óptima modelación matemática de los datos (cinéticas de sorción), lo cual es visto en detalle en la sección 3.4.2.1.

El material que mostró mayores valores en P2 fue el compósito, alcanzando una remoción cercana al 50% tanto en los tratamientos sin presencia (E-pH<sub>inicial</sub> 3 y F-pH<sub>inicial</sub> 8) y con presencia (G-pH<sub>inicial</sub> 3 y H-pH<sub>inicial</sub> 8) de  $\text{Ca}^{2+}$ , por lo que en este punto, la capacidad de adsorción del ZN-50% no sería sensible a los cambios de pH y a la presencia de  $\text{Ca}^{2+}$ . Para el sustrato nZVI si se observa un efecto del pH, ya que al someter este material a una solución ácida como el tratamiento E (pH<sub>inicial</sub> 3), se favoreció la obtención de un valor de remoción en P2 mayor que en comparación al tratamiento F (pH<sub>inicial</sub> 8) (E51% > F37%). Sin embargo al incluir  $\text{Ca}^{2+}$  en la solución, la influencia del pH en el nZVI se minimiza, lo cual se ve reflejado en los valores similares que alcanzó el material en los tratamientos G (pH<sub>inicial</sub> 3 +  $\text{Ca}^{2+}$ ) y H (pH<sub>inicial</sub> 8 +  $\text{Ca}^{2+}$ ) (168 y 161  $\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$  respectivamente).

Un comportamiento similar se observó en el punto PS, donde por un porcentaje cercano al 9%, nuevamente la muestra ZN-50% alcanzó una remoción de As mayor que nZVI considerando los 4 tratamientos. La diferencia entre ambos sustratos radica en el tiempo de saturación, ya que tal como se indicó en la Tabla 8, el tiempo de saturación determinado para nZVI y el compósito fue de 360 y 1440 min respectivamente, por lo que el material prístino alcanzaría la saturación más rápidamente que el material modificado, lo cual puede ser atribuido a que el compósito al estar conformado por nZVI y Zeolita posee sitios de adsorción de ambos sustratos, por lo que al combinar sus propiedades fisicoquímicas aumenta la eficiencia de remoción del compósito por As, fenómeno que fue reportado por Kim y col., 2013, donde además la carga superficial del nuevo material (compósito), podría favorecer el proceso de adsorción. Sin embargo, los sitios activos aportados por la arcilla pueden encontrarse en su estructura interna conformada por canales y poros, por lo que el acceso y la disponibilidad del analito a estos sitios se ven restringida, aumentando el tiempo de saturación de ZN-50%, lo que sugiere que los procesos de remoción podrían estar gobernados por la difusión del arsenito, en los canales internos del compósito (Zeolita).

Una secuencia parecida en la remoción de As mostraron los tratamientos en los puntos P2 y PS de la Zeolita  $E(\text{pH}_{\text{inicial}} 3) < F(\text{pH}_{\text{inicial}} 8) < G(\text{pH}_{\text{inicial}} 3 + \text{Ca}^{2+}) < H(\text{pH}_{\text{inicial}} 8 + \text{Ca}^{2+})$  pero, en el caso del punto de máxima sorción (P2), los tratamientos E y F lo alcanzaron a las 8 semanas de agitación a diferencia de los tratamientos G y H que lo hicieron a los 45 y 720 min respectivamente (Tabla 8), debido a la formación de nuevos sitios generados por la interacción arcilla- $\text{Ca}^{2+}$  (Figura 15), lo cual permitió alcanzar una mayor remoción del analito en cortos períodos de agitación. A pesar de que el tiempo de

saturación (PS) de la Zeolita fue menor (45 min) en comparación a los sustratos con  $\text{Fe}^0$  (360 y 1440 min para nZVI y ZN-50% respectivamente, Tabla 8), su capacidad de adsorción es limitada, mostrando valores que no superaron el 15% de remoción, rendimiento inferior al conseguido por ZN-50% y nZVI, debido a que los grupos  $\equiv\text{Si-OH}$  y  $\equiv\text{Al-OH}$  de la arcilla poseen una menor afinidad de sorción por el  $\text{As}^{\text{III}}$  que los grupos  $\equiv\text{Fe-OH}$  y  $\equiv\text{Fe-OH}_2^+$  presentes en los productos de corrosión de los materiales con  $\text{Fe}^0$ , donde se generan diferentes mecanismos de remoción (corrosión, reducción, coprecipitación y adsorción). Este comportamiento también fue reportados para nZVI y compósitos utilizando como analito  $\text{Pb}^{2+}$  y  $\text{As}^{\text{V}}$  (Arancibia-Miranda y col., 2014 b y Bhowmick y col., 2014, respectivamente).

Después del punto P2, se observó que los materiales prístinos presentaron un fuerte descenso (mayor al 60 y 40% para Zeolita y nZVI respectivamente) en la remoción de As. Este punto denominado P3, alcanza valores cercanos al 20% de sorción para nZVI y de 3% para la Zeolita siendo estos porcentajes, en ambos casos, similares en los 4 tratamientos, a excepción de los E y F de la Zeolita donde este descenso no se produce. Posteriormente, el comportamiento de ambos materiales varía, ya que la Zeolita, experimenta un ascenso en la remoción de As hasta alcanzar un valor de 8% en el punto de control P4 (8 semanas de agitación) para todos los tratamientos. Cabe recordar que en los tratamientos E ( $\text{pH}_{\text{inicial}}$  3) y F ( $\text{pH}_{\text{inicial}}$  8) de la arcilla, el punto P4 también corresponde al punto de máxima remoción (P2) (por eso se encuentra marcado de color morado y rojo en Figura 13(a)). En el caso de nZVI, se mantiene un leve descenso en la remoción del contaminante, manteniéndose relativamente constante hasta el punto P4. Fenómenos similares en las curvas de cinéticas fueron reportados por González y col., durante el año

2010, donde se observó una fuerte disminución en la sorción de  $\text{Cu}^{2+}$ , utilizando ceniza volante como material removedor. Al momento de caracterizar la zona anterior y posterior al descenso, se determinó la presencia de calcita ( $\text{CaCO}_3$ )/anhidrita ( $\text{CaSO}_4$ ) y posnjakite ( $\text{Cu}_4\text{SO}_4(\text{OH})_6 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ) respectivamente, concluyendo que durante el proceso de remoción se produjo la precipitación del  $\text{Cu}^{2+}$ , formando una nueva fase mineral en la superficie de la ceniza la cual presentó una afinidad menor por el analito (González y col., 2010). Un fenómeno de las mismas características es lo que ocurre en el material nZVI, ya que investigaciones han determinado que la corrosión que experimenta este material durante la remoción del As, genera procesos de co-precipitación, los cuales tienen como resultados la formación de productos de corrosión del tipo magnetita ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ), maghemita ( $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ), lepidocrocita ( $\gamma\text{-FeOOH}$ ) y goetita ( $\alpha\text{-FeOOH}$ ) (Manning y col., 2002, Kanel y col., 2005, Yan y col., 2012). Por lo tanto la formación de una nueva fase superficial en Zeolita y nZVI generaría potenciales cambios químicos y estructurales en el material adsorbente, los cuales podrían afectar la capacidad de remoción de As en el punto P3.

Debido a que la funcionalización del nZVI sobre la arcilla pudo generar una inhibición en las posibles transformaciones mineralógicas que experimentaron los materiales prístinos, las cinéticas de los tratamientos a los cuales fue sometido el compuesto ZN-50% (Figura 14(c)) no mostraron descensos en la concentración sorbida de As (no identificándose el punto P3 (Punto de descenso)), sino más bien, las curvas de este material mantuvieron un comportamiento estable de remoción, obteniendo en las 8 semanas de agitación (Punto P4) concentraciones cercanas a los  $185 \text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$  en los 4 tratamientos.

El comportamiento observado en la última parte de las cinéticas (desde P4 a P5), indica que la capacidad de sorción de As de los materiales en estudio, no fue afectada por la presencia de  $\text{Ca}^{2+}$  y a pesar que, en el último punto de la curva (P5, 24 semanas) de los tratamientos aplicados, se registraron valores cercanos de remoción, atribuido a la estabilización de la nueva fase mineral superficial, fueron en los tratamientos inicialmente básicos (F y H) donde los materiales nZVI y ZN-50% registraron la mayor sorción de As con porcentajes cercanos a los 30 y 60% respectivamente. Para la Zeolita, la mayor remoción del analito se registró en los tratamientos sin  $\text{Ca}^{2+}$  (E≈F = 8%), indicando que tanto el control del pH inicial como la presencia del catión divalente no serían factores críticos en el proceso de remoción, después de 6 meses de agitación.

#### **3.4.2. Análisis por Tramo.**

Después de revisar el comportamiento general de las cinéticas de los materiales Zeolita, nZVI y compuesto ZN-50% e identificar las zonas donde se produjeron cambios en la remoción de As, se determinó segmentar las curvas en 3 tramos (como se observa en la Figura 16), de manera de realizar un análisis detallado de los fenómenos que ocurren en cada uno de ellos.

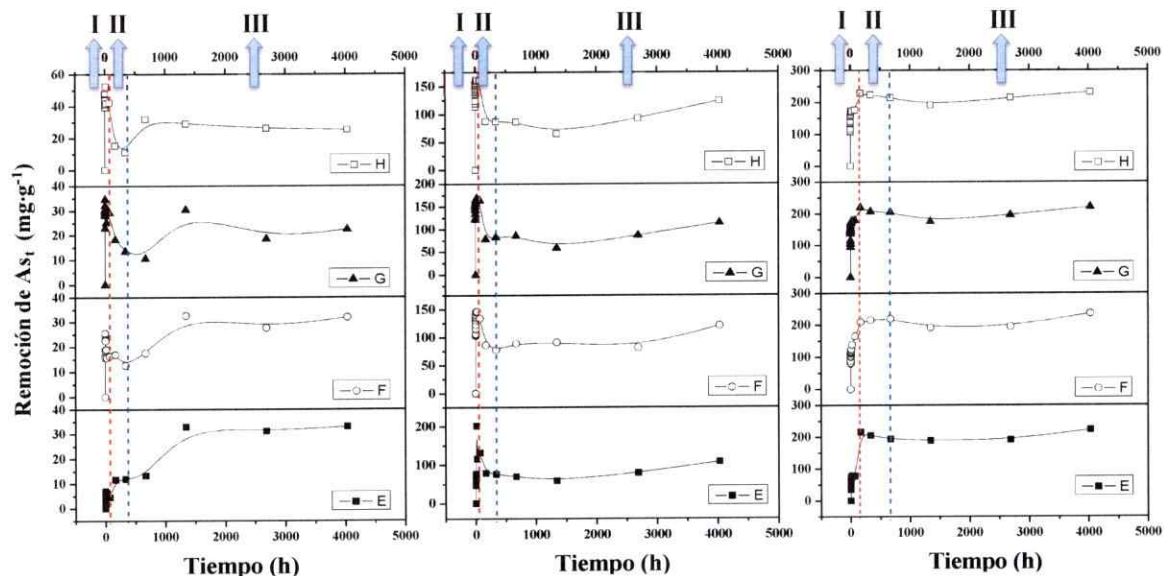


Figura 16. Tramos seleccionados en la cinética de remoción de As.

Según lo indicado en la Figura 16, los puntos que conforman cada tramo son:

- **Tramo I:** Desde los 5 min de agitación (P1) hasta el tiempo donde la saturación del material es constante (PS) (ver tiempo de cada material en Tabla 8). Zona demarcada desde el eje de la abscisa (y) hasta línea segmentada color rojo.
- **Tramo II:** Desde el punto PS (color amarillo) hasta el punto de descenso (P3). Zona demarcada desde línea segmentada color rojo hasta línea segmentada color azul.
- **Tramo III:** Desde el punto P3 hasta el último punto de la cinética (P5). Zona demarcada desde línea segmentada color azul hasta final de la gráfica.

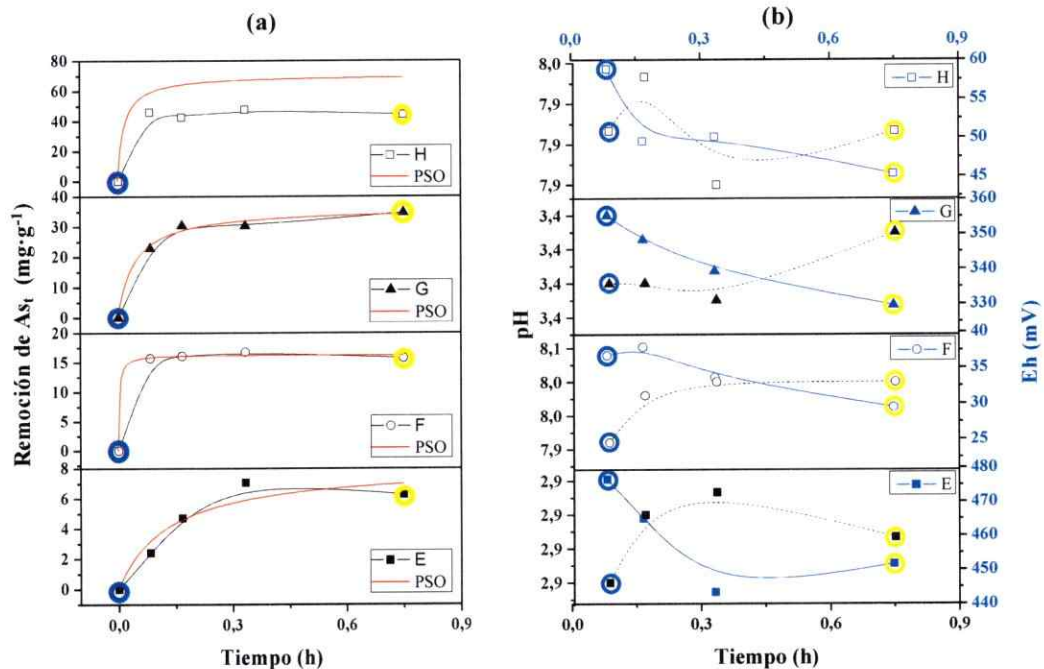
Los puntos P1, PS, P2, P3 y P5 serán resaltados en las gráficas utilizando el mismo color indicado en la Tabla 8.

A continuación se muestra el análisis detallado de los 3 tramos identificados en los materiales en estudio.

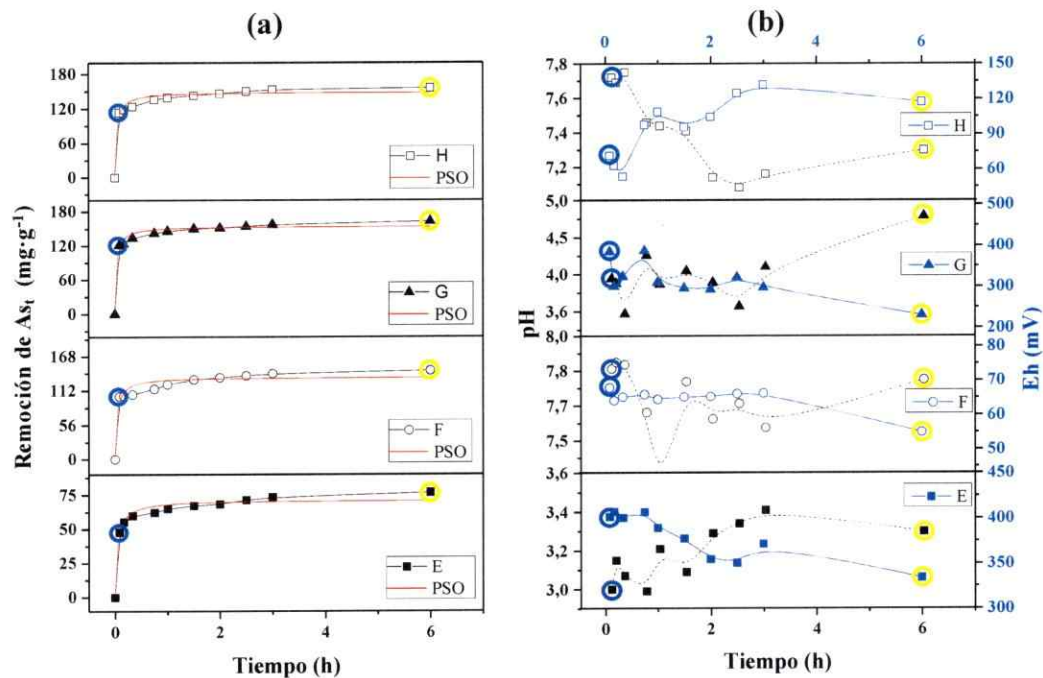


### 3.4.2.1. Tramo I.

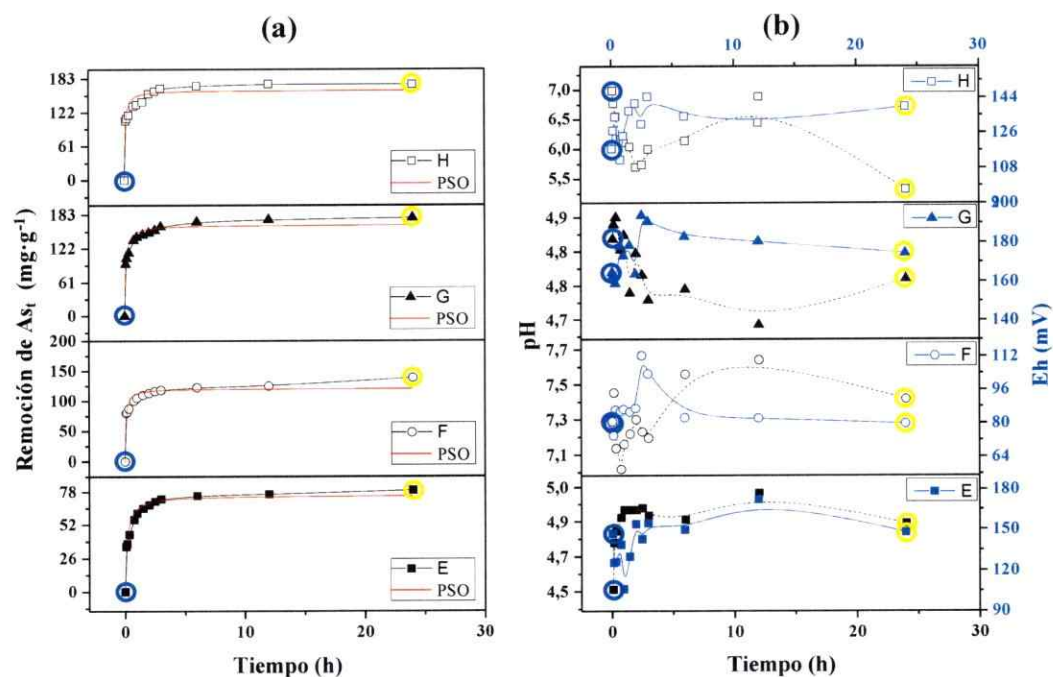
Los resultados obtenidos por los materiales Zeolita, nZVI y ZN-50% en el Tramo I, que corresponde a la primera parte de la cinética de remoción de As, se observan en la Figura 17(a), Figura 18(a) y Figura 19(a) respectivamente, donde las gráficas se muestran de la forma: Remoción de As total ( $As_t$ ) ( $mg \cdot g^{-1}$ ) vs Tiempo (h). Las Figura 17(b), Figura 18(b) y Figura 19(b) se muestra los parámetros de  $pH_F$  y  $Eh_F$  que presentaron las muestras finalizado el tiempo de agitación respectivo.



**Figura 17.** Gráficas Tramo I correspondientes para Zeolita: (a) Cinética de sorción de  $As_t$  y (b) --:  $pH_F$ , —:  $Eh_F$  vs Tiempo (h).  $\bigcirc$ : P1 (5 min) y  $\bigcirc$ : PS (45 min).



**Figura 18.** Gráficas Tramo I correspondientes para nZVI: (a) Cinética de sorción de  $As_t$  y (b) ---:  $pH_F$ , —:  $Eh_F$  vs Tiempo (h).  $\bigcirc$  : P1 (5 min) y  $\bigcirc$  : PS (360 min).



**Figura 19.** Gráficas Tramo I correspondientes para ZN-50%: (a) Cinética de sorción de  $As_t$  y (b) ---:  $pH_F$ , —:  $Eh_F$  vs Tiempo (h).  $\bigcirc$  : P1 (5 min) y  $\bigcirc$  : PS (1440 min).

El tiempo requerido para alcanzar el equilibrio, fue diferente según el material empleado en el proceso de remoción. En el caso de la Zeolita en los tramos F, G y H el equilibrio fue alcanzado durante los primeros minutos de agitación (5 min), en cambio en el tratamiento E se obtuvo a partir de los 20 min (Figura 17(a)). Para nZVI y ZN-50%, el equilibrio se alcanzó posterior a los 45 y 60 min respectivamente, siendo similar en todos los tratamientos (Figura 18(a) y Figura 19(a) respectivamente). Este comportamiento de los materiales con  $Fe^0$  coincide con estudios realizados sobre la remoción de As en función del tiempo en nZVI y compósitos sintetizados a base de aluminosilicatos, donde se produce una rápida adsorción en los primeros minutos de agitación, comenzando el equilibrio en un tiempo de 45 a 60 min (Kanel y col., 2005; Bhowmick y col., 2014).

Para evaluar los datos experimentales obtenidos en el tramo I, se aplicaron los modelos cinéticos de pseudo primer orden y pseudo segundo orden ( $Ec/3/$  y  $Ec/5/$  respectivamente). En las Figura 17(a), Figura 18(a) y Figura 19(a) se muestran los resultados obtenidos del análisis de regresión considerando el mejor ajuste del modelo cinético, (pseudo segundo orden), y sus parámetros fueron expresados en la Tabla 10. Para el caso del ajuste de pseudo primer orden, sus resultados se encuentran en Tabla 22, Anexo 2.B.

**Tabla 10.** Parámetros cinéticos obtenidos a partir de la aplicación del modelo de pseudo segundo orden en los materiales Zeolita, nZVI y ZN-50% considerando los tratamientos E, F, G y H. La desviación estándar para cada parámetro se incluye entre paréntesis.

<i>pseudo segundo orden</i>						
Modelos	E (pH <sub>inicial</sub> 3)			F (pH <sub>inicial</sub> 8)		
	Zeolita	nZVI	ZN-50%	Zeolita	nZVI	ZN-50%
$q_{exp} (mg \cdot g^{-1})$	6,3 (3,4)	71,3 (5,2)	75,0 (7,1)	15,8 (1,1)	136,3 (1,3)	122,4 (7,8)
$q_e (mg \cdot g^{-1})$	6,3 (1,5)	71,3 (1,4)	75,1 (2,0)	16,3 (0,4)	133,6 (4,0)	120,3 (3,6)
$k_2 (x10^{-3} g \cdot mg^{-1} \cdot min^{-1})$	14,99 (1,0)	5,0 (1,0)	1,0 (0,2)	0,4 (0,5)	3,0 (1,0)	2,0 (0,5)
$r^2$	0,943	0,976	0,961	0,996	0,946	0,929
RMSE	0,50	0,013	0,027	0,14	0,480	0,338
$\chi^2$	0,63	0,000	0,000	0,02	0,052	0,034
Modelos	G (pH <sub>inicial</sub> 3 + Ca <sup>2+</sup> )			H (pH <sub>inicial</sub> 8 + Ca <sup>2+</sup> )		
	Zeolita	nZVI	ZN-50%	Zeolita	nZVI	ZN-50%
$q_{exp} (mg \cdot g^{-1})$	34,7 (1,2)	154,2 (8,2)	170,2 (2,5)	44,3 (4,3)	150,1 (7,4)	170,0 (1,5)
$q_e (mg \cdot g^{-1})$	36,2 (1,7)	154,1 (2,5)	164,6 (4,1)	N.D	148,2 (2,8)	162,0 (4,8)
$k_2 (x10^{-3} g \cdot mg^{-1} \cdot min^{-1})$	10,4 (3,0)	4,0 (1,0)	1,0 (0,2)	N.D	3,0 (1,0)	1,0 (0,4)
$r^2$	0,988	0,982	0,955	N.D	0,978	0,929
RMSE	0,38	0,007	0,921	N.D	0,354	1,313
$\chi^2$	0,07	0,000	0,185	N.D	0,026	0,375

Como se mencionó en la sección 2.5.1., la determinación del modelo que realizó un mejor grado de ajuste de los datos experimentales de las cinéticas se efectuó considerando tres indicadores estadísticos: coeficiente de correlación ( $r^2$ ), raíz cuadrada del error cuadrático medio (RMSE) y chi-cuadrado pearson ( $\chi^2$ ). Según los resultados de estos indicadores (Tabla 6), para todos los materiales analizados y sus respectivos tratamientos, los valores de RMSE y  $\chi^2$  son  $< 1$ , mientras que los de  $r^2$  se encuentran en el rango 0,94-0,99, lo cual indica que en el modelo de pseudo segundo orden, los valores de capacidad de remoción teórico ( $q_e$ ) son similares o iguales a los obtenidos experimentalmente ( $q_{exp}$ ). Estos resultados indican que la sorción de As en los materiales

estudiados sigue la cinética de pseudo segundo orden, lo cual sugiere que la remoción de este analito se produce principalmente por una interacción de carácter químico (Yan y col., 2012; Arancibia-Miranda y col., 2016).

Al realizar un análisis entre los materiales, en la mayoría de los tratamientos a los cuales fueron sometidos, la capacidad de remoción en el equilibrio ( $q_e$ ) presentó la siguiente secuencia: Zeolita  $\ll$  nZVI  $<$  ZN-50%, a excepción del tratamiento F donde la secuencia fue Zeolita  $\ll$  ZN-50%  $<$  nZVI. Sin embargo, al considerar los valores de la constante de velocidad  $k_2$ , la secuencia se invierte, es decir, Zeolita  $>$  nZVI  $>$  ZN-50%. Este comportamiento puede ser atribuido principalmente a las diferencias en la naturaleza y disponibilidad de los sitios de sorción que poseen los materiales. En el caso de la arcilla, su baja capacidad de remoción en relación a los otros materiales, se debe a los grupos terminales  $\equiv\text{Si-OH}$  y  $\equiv\text{Al-OH}$ , los cuales tienen una reducida afinidad por el arsenito en solución. Sin embargo, a pesar de que la carga negativa de este sustrato desfavorece el acercamiento del analito a la superficie, existiría una cantidad reducida de sitios específicos y disponibles donde el As sería sorbido rápidamente, alcanzando la saturación a partir de los 5 min de agitación. La capacidad de remoción de los materiales nZVI y ZN-50%, se puede atribuir principalmente a los diferentes mecanismos que intervienen en la sorción de As (adsorción, reducción, co-precipitación y precipitación) y que tienen lugar en la superficie de estos materiales.

La rápida corrosión del  $\text{Fe}^0$  con el agua y el Oxígeno Disuelto (OD) (Ec/19/ y Ec /20/) genera una fase mixta superficial de óxidos de hierro, donde se encuentran grupos ligando del tipo  $\equiv\text{Fe-OH}$  y  $\equiv\text{Fe-OH}_2^+$ , los cuales poseen una alta afinidad tanto por el  $\text{As}^{\text{III}}$  como por el  $\text{As}^{\text{V}}$ . Investigaciones han determinado la presencia de magnetita ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ )

como productos de corrosión durante las primeras horas de agitación (Farrell y col., 2001; Manning y col., 2002).

Pero a pesar de que el ZN-50% posee una capacidad de remoción mayor que el sustrato de hierro prístino, debido a que la estructura del compuesto posee sitios de sorción  $\equiv\text{Si-OH}$ ,  $\equiv\text{Al-OH}$  y  $\equiv\text{Fe-OH}$ , son los sitios aportados por la Zeolita los que podrían generar una disminución en  $k_2$ , ya que pueden localizarse en los canales y poros que conforman la estructura interna del mineral, interfiriendo en la difusión con que el analito llega a estos sitios específicos de sorción.

El efecto del pH en el comportamiento de remoción de los materiales se muestra claramente en los resultados de los parámetros cinéticos para cada uno de los tratamientos. Es así como se observa un alza en la capacidad de remoción de la Zeolita, nZVI y ZN-50% cuando estos materiales son sometidos al tratamiento F ( $\text{pH}_{\text{inicial}} 8$ ) en comparación al tratamiento E ( $\text{pH}_{\text{inicial}} 3$ ), aumentando los valores de  $q_e$  en casi 3 veces para la arcilla y 2 veces para los sustratos con  $\text{Fe}^0$ , indicando que la eficiencia de sorción se ve favorecida en un medio alcalino. Para comprender por qué la capacidad de remoción aumenta a pH alcalinos, es importante analizar el comportamiento químico que tienen los materiales y el analito bajo estas condiciones. Las curvas de pH (curva segmentada color negro), indica para el tratamiento F que, al entrar en contacto los materiales con la solución inicial ajustada a pH 8, se generó una disminución progresiva de este parámetro a medida que aumenta el tiempo de agitación y a pesar de que estos cambios fueron irregulares, en la generalidad tienden a una leve baja del pH, respecto al valor inicial de la solución. Para el caso de la Zeolita (Figura 17(b)), el pH permanece constante en este tramo (manteniendo el valor promedio en 8,0).

El parámetro de potencial redox (Eh) (curva color azul) también experimentó una disminución, pasando de un valor inicial de 68,4mV a un valor promedio final de 34,4 y 64,5 mV para Zeolita (Figura 17(b)) y nZVI (Figura 18(b)), respectivamente. Sin embargo para el compósito el valor promedio aumentó a 87,1 mV (Figura 19(b)). Por lo tanto, según los valores de  $pH_F$  y  $Eh_F$ , la especie de arsenito presente en solución sería  $H_3AsO_3$  (Larios y col., 2011; Wang & Jiao, 2014). Estudios han reportado que a pH por debajo de 9, la sorción de especies neutras de  $H_3AsO_3$  se encuentra dominada por su desprotonación/disociación antes de la formación de complejos superficiales con grupos  $\equiv Fe-OH$  presentes en los materiales con  $Fe^0$ . En medios ácidos, la desprotonación de  $H_3AsO_3$  se suprime generando una ligera disminución en la remoción de As. Por lo tanto, la adsorción máxima de la especie neutra de arsenito se produce cerca del intervalo de pH 6,5-8,0 (Mohan & Pittman, 2007; Bhowmick y col., 2014).

Al evaluar el efecto del  $Ca^{2+}$ , se observa que el valor de  $q_e$  en el tratamiento G ( $pH_{inicial} 3 + Ca^{2+}$ ) es 6 veces mayor para la Zeolita y cerca de 2 veces mayor para nZVI y ZN-50%, respecto del tratamiento E ( $pH_{inicial} 3$ ). En el caso del tratamiento H ( $pH_{inicial} 8 + Ca^{2+}$ ), la capacidad de remoción del compósito y de las nanopartículas de  $Fe^0$  aumentaron cerca de 26 y 10% respectivamente en relación a los valores reportados para el tratamiento F ( $pH_{inicial} 8$ ). Estos resultados sugieren que el incremento en la capacidad de remoción está condicionado principalmente por la presencia del  $Ca^{2+}$ , siendo crítico en el caso de la Zeolita, debido a que este catión divalente neutraliza los grupos superficiales negativos de la arcilla, generando nuevos sitios disponibles para la remoción de As, favoreciendo electrostáticamente la unión del analito con la superficie del material (Figura 15).

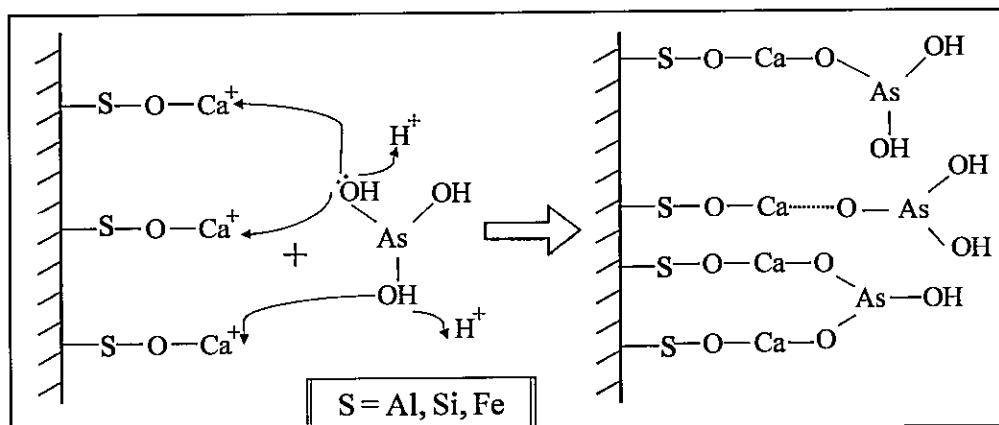
La presencia de  $\text{Ca}^{2+}$  en los tratamientos G ( $\text{pH}_{\text{inicial}} 3 + \text{Ca}^{2+}$ ) y H ( $\text{pH}_{\text{inicial}} 8 + \text{Ca}^{2+}$ ), permitió que los materiales alcanzaran valores similares de  $q_e$ , siendo  $\text{ZN-50\%} \leq \text{nZVI}$ . Este comportamiento se relaciona con los resultados entregados en las Figura 18(b) y Figura 19(b), donde el seguimiento de las variaciones pH que experimentaron los sustratos de  $\text{Fe}^0$ , indica que ambos materiales alcanzaron valores de  $\text{pH}_F$  entre los 4,0 y 4,8 para el tratamiento G y de 6,2 y 7,4 en el tratamiento H, por lo tanto, la presencia de  $\text{Ca}^{2+}$  permitió reducir en 3 unidades de pH la diferencia que existía entre ambos tratamientos inicialmente, lo que pudo haber contribuido a que nZVI y ZN-50% presentaran, en este caso, una similar capacidad de remoción de As.

Investigaciones han establecido que la interacción entre el  $\text{Ca}^{2+}$  y el  $\text{As}^{\text{III}}$  podría generarse a través de la siguiente reacción, formando un precipitado de (Mohan & Pittman, 2007):



Pero a pesar de que esta reacción se ve favorecida a  $\text{pH} > 9$ , donde se encuentra la especie iónica de arsenito ( $\text{H}_2\text{AsO}_3^-$ ), se debe considerar que la corrosión de la superficie de los materiales con  $\text{Fe}^0$  ( $\text{Fe}^0 \rightarrow \text{Fe}^{2+} \rightarrow \text{Fe}^{3+}$ ) genera condiciones redox que modifican el entorno químico del medio, lo cual facilitaría la adsorción del arsenito en los sitios superficiales del material donde se alojan iones de  $\text{Ca}^{2+}$ , mediante enlaces principalmente de tipo químico y acercamiento de los iones ( $\text{Ca}^{2+}$  y  $\text{As}^{\text{III}}$ ) por medio de interacciones intermoleculares (Figura 20) (Bhowmick y col., 2014).





**Figura 20.** Interacción de  $\text{As}^{\text{III}}$  con sitios activos superficiales (-S) de  $\text{Ca}^{2+}$  de los materiales adsorbentes (Elaboración propia).

Antecedentes revelan que la adsorción de  $\text{As}^{\text{III}}$  también puede generarse a partir de su oxidación a  $\text{As}^{\text{V}}$ , fenómeno favorecido por las transformaciones redox que se producen en la superficie de nZVI (Sun y col., 2011; Yan y col., 2011), lo que sugiere que estos procesos igualmente podrían generarse en el compuesto ZN-50%.

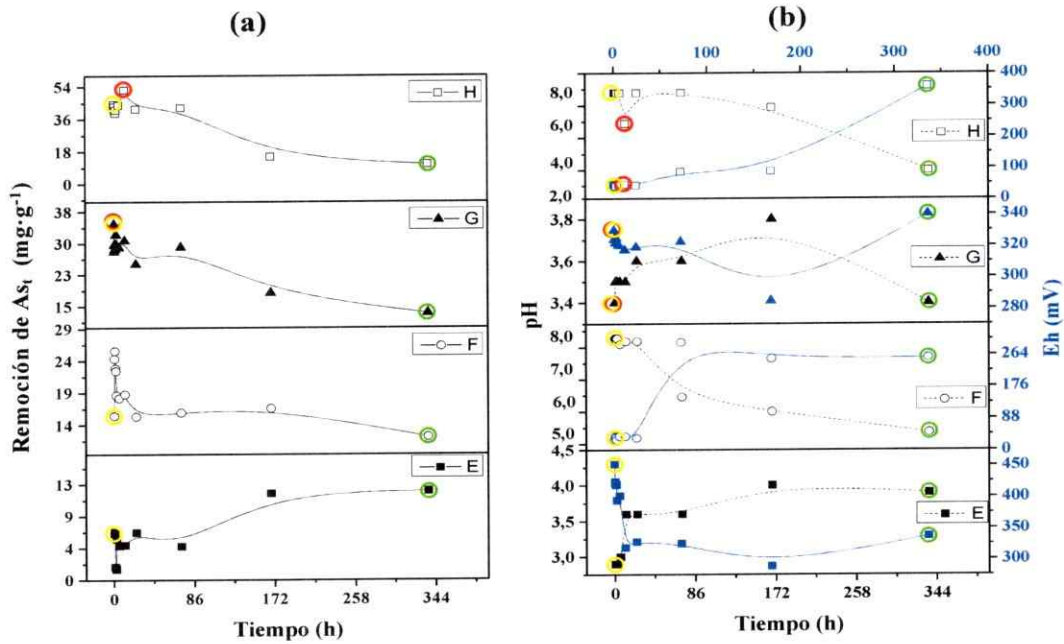
Las constantes de velocidad de los materiales de  $\text{Fe}^0$  no mostraron diferencias importantes entre los tratamientos (Tabla 10), donde en nZVI los valores fueron  $k_2 < 5 \cdot 10^{-3} \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$ . Para el caso del compuesto, en los tratamientos E ( $\text{pH}_{\text{inicial}} 3$ ), G ( $\text{pH}_{\text{inicial}} 3 + \text{Ca}^{2+}$ ) y H ( $\text{pH}_{\text{inicial}} 8 + \text{Ca}^{2+}$ ), el valor de  $k_2$  fue de  $1 \cdot 10^{-3} \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$  y en el tratamiento F ( $\text{pH}_{\text{inicial}} 8$ ) fue de  $2 \cdot 10^{-3} \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$ . Estos resultados muestran que el pH y el  $\text{Ca}^{2+}$  provocan un aumento en la velocidad con que es removido el As en los sitios específicos de cada material. Para la Zeolita también se observó un incremento de la velocidad de remoción de casi 3,5 veces, donde el tratamiento E y G la  $k_2$  fue  $> 10 \cdot 10^{-3} \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$ , mientras que para el tratamiento F fue de  $3 \cdot 10^{-3} \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$ . En el caso de la cinética del tratamiento H de la arcilla, no fue posible ajustar de manera adecuada el modelo de pseudo segundo orden.

### 3.4.2.2. Tramo II.

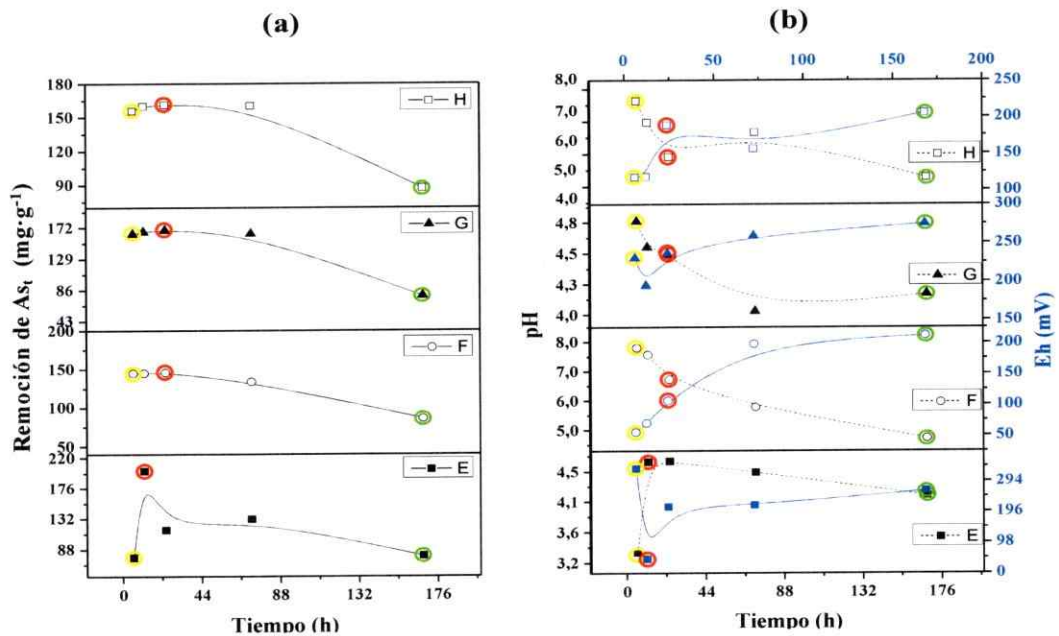
Este tramo corresponde a la zona donde se producen los cambios más extremos en el comportamiento de la cinética de As. Como los materiales poseen diferentes tiempos en PS, P2 y P3, los puntos que considera este tramo serán propios para cada material. Por lo tanto, el rango de puntos que conforman el tramo II en cada sustrato es:

- Zeolita: Desde 45 min hasta las 2 semanas de agitación
- nZVI: Desde 360 min hasta 1 semana de agitación
- ZN-50%: Desde 1440 min hasta las 2 semanas de agitación

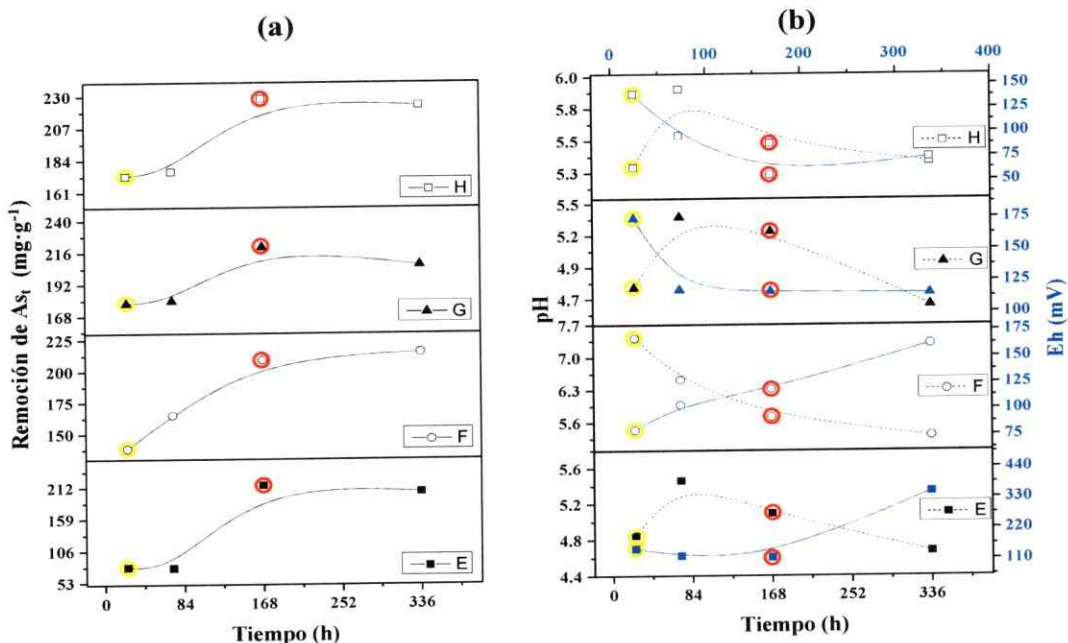
Considerando este mismo orden en los materiales, los resultados del tramo II se observan en la Figura 21(a), Figura 22(a) y Figura 23(a) respectivamente, donde las gráficas se muestran de la forma: Remoción de As total ( $As_t$ ) ( $mg \cdot g^{-1}$ ) vs Tiempo (h). Las Figura 21(b), Figura 22(b) y Figura 23(b) muestra los parámetros de  $pH_F$  y  $Eh_F$  que presentaron las muestras finalizado el tiempo de agitación respectivo, correspondiente al Tramo II.



**Figura 21.** Gráficas Tramo II correspondientes para Zeolita: (a) Cinética de sorción de As<sub>t</sub> y (b) --- : pH<sub>F</sub>, — : Eh<sub>F</sub> vs Tiempo (h). ● : PS (45 min), ○ : P2 ((E y F (8 sem); G (45 min); H (720 min)) y ○ : P3 (2 sem).



**Figura 22.** Gráficas Tramo II correspondientes para nZVI: (a) Cinética de sorción de As<sub>t</sub> y (b) --- : pH<sub>F</sub>, — : Eh<sub>F</sub> vs Tiempo (h). ● : PS (360 min), ○ : P2 (E (720 min); F-G-H (1440 min)) y ○ : P3 (1 sem).



**Figura 23.** Gráficas Tramo II correspondientes para ZN-50%: (a) Cinética de sorción de As<sub>t</sub> y (b) --- : pH<sub>F</sub>, — : Eh<sub>F</sub> vs Tiempo (h) . ● : PS (1440 min), ○ : P2 (1 sem) y ○ : No identificado.

Al observar las gráficas de la Figura 21(a) correspondiente a la Zeolita, éstas muestran un comportamiento muy similar en los tratamientos G (pH<sub>inicial</sub> 3 + Ca<sup>2+</sup>) y H (pH<sub>inicial</sub> 8 + Ca<sup>2+</sup>), ya que después del punto de saturación (PS, círculo amarillo), el material comienza paulatinamente a aumentar la sorción de As hasta llegar a su punto máximo (P2), donde H alcanza una remoción 1,5 veces mayor que G (valores en Tabla 9). Cabe mencionar que en el último tratamiento mencionado, el punto PS de la Zeolita también corresponde al punto P2 (45 min). Posterior a esto, el comportamiento del material en estos tratamientos cambia y se observa un fuerte descenso en la capacidad de remoción que se mantiene hasta las 2 semanas de agitación (punto P3), disminuyendo en un 61 y 80% la remoción del analito en los tratamientos G y H respectivamente. Un fenómeno similar es observado en el tratamiento F (pH<sub>inicial</sub> 8), donde la arcilla posterior al

punto PS aumenta su capacidad de sorción para luego disminuirla hasta P3, pero en este caso la arcilla no alcanza su punto máximo de remoción, hasta las 8 semanas de equilibrio. En el tratamiento E ( $\text{pH}_{\text{inicial}} 3$ ), el comportamiento de sorción de la arcilla es bastante irregular después del punto PS, pero en este caso no se observa un descenso, como en los otros tratamientos, sino más bien, un aumento del 94% en la remoción del analito hasta el punto P3, lo cual indicaría que el pH condiciona el comportamiento de la Zeolita, probablemente como consecuencia de la ionización de sus grupos superficiales.

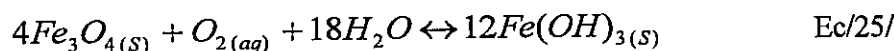
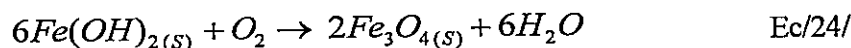
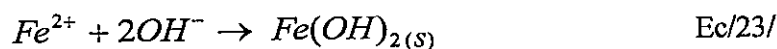
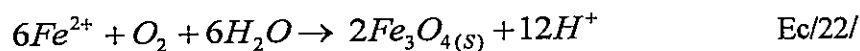
Para el caso del nZVI, este material muestra una trayectoria de las curvas similar en los cuatro tratamientos (Figura 22(a)), donde después del punto PS (punto de saturación), la capacidad de remoción por As, incrementa levemente hasta alcanzar el punto máximo P2, mostrando su mayor valor en el tratamiento E ( $201,6 \text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$ ). Inmediatamente después del punto P2, el nZVI inhibe su capacidad de sorción hasta llegar al punto P3, generando una disminución del 61, 41, 54 y 46% en los tratamientos E ( $\text{pH}_{\text{inicial}} 3$ ), F ( $\text{pH}_{\text{inicial}} 8$ ), G ( $\text{pH}_{\text{inicial}} 3 + \text{Ca}^{2+}$ ) y H ( $\text{pH}_{\text{inicial}} 8 + \text{Ca}^{2+}$ ) respectivamente. A pesar de este descenso, el nZVI en este tramo remueve casi 7 veces más que la Zeolita, considerando todos los tratamientos.

A diferencia de los otros dos materiales, el ZN-50%, no mostró un descenso en su capacidad de remoción, es decir, no se identifica el punto P3, ya que como se observa en la Figura 23(a), desde el punto PS al punto P2, el compuesto aumenta su capacidad de remoción de As en un 172% en el tratamiento E, en un 51% en el tratamiento F y en más de 24 y 32% en los tratamientos G y H respectivamente. Por lo tanto, al comparar la eficiencia de remoción de los materiales en este tramo, el compuesto se posiciona como el mejor sustrato removedor de As, superando en casi 17 y 2,5 veces lo mostrado por la Zeolita y nZVI respectivamente, considerando los cuatro tratamientos.



Los resultados expuestos recientemente dan cuenta que en tramo II, las variaciones en la capacidad de remoción que experimentan Zeolita, nZVI y ZN-50%, podrían generarse a partir de la reestructuración que sufren los materiales. Es posible identificar dos cambios importantes que dan cuenta de estas transformaciones químicas y morfológicas de los sustratos; el primero referido al aumento de la remoción desde el punto de saturación (PS) hasta el punto de máxima remoción (P2) y el segundo relacionado al descenso de la sorción de As hasta el punto P3. Este último fenómeno, como fue mencionado anteriormente en la sección 3.4.1., fue reportado por González y colaboradores durante el año 2010, donde el descenso en la cinética de sorción de  $\text{Cu}^{2+}$  fue atribuido a la presencia de  $(\text{Cu}_4\text{SO}_4(\text{OH})_6 \text{H}_2\text{O})$  mineral de  $\text{Cu}^{2+}$  que precipitó en la superficie de la ceniza volante (utilizada como material adsorbente) y que por su naturaleza química presenta una baja reactividad con el analito generando la disminución en su remoción (González y col., 2010).

Para el material nZVI los cambios en la fase mineral se generan a partir del proceso de corrosión que sufre la superficie de  $\text{Fe}^0$ , donde el  $\text{Fe}^{2+}$  reacciona con grupos  $\text{OH}^-$  para formar magnetita ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ), hidróxido ferroso ( $\text{Fe}(\text{OH})_2$ ) e hidróxido férrico ( $\text{Fe}(\text{OH})_3$ ) (Kanel y col., 2005):



El As reacciona con los hidróxidos de  $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$  formando co-precipitados de arsénico y otros productos de corrosión, los que han sido identificados como maghemita

( $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>), lepidrococita ( $\gamma$ -FeOOH) y goetita ( $\alpha$ -FeOOH) (Manning y col., 2002, Kanel y col., 2005, Sun y col., 2011; Yan y col., 2012). Por lo tanto, durante el proceso de formación de esta nueva fase mixta de óxido de hierro en la superficie de los materiales de Fe<sup>0</sup>, es posible que se hayan generado especies de transición, las cuales no presentarían una alta reactividad y afinidad por el As, provocando la disminución de la capacidad de sorción de nZVI. En el caso del compósito, el proceso de funcionalización del nZVI sobre la arcilla pudo haber generado condiciones en donde los cambios químicos y mineralógicos que experimentaron los materiales prístinos, inhibieran su desarrollo en el ZN-50%, retardando la disminución en la remoción de As hasta las 8 semanas de agitación (Tramo III).

Otros parámetros que resultaron sensibles y reflejan los posibles cambios de los materiales, son el pH y Eh. Para la Zeolita (Figura 21(b)), el seguimiento de estos parámetros indican que posterior al punto PS (punto de saturación), la arcilla continua con valores de pH cercanos a los 2,9 y 3,4 para los tratamientos E (pH<sub>inicial</sub> 3) y G (pH<sub>inicial</sub> 3 + Ca<sup>2+</sup>) respectivamente y de 7,9 para los tratamientos F (pH<sub>inicial</sub> 8) y H (pH<sub>inicial</sub> 8 + Ca<sup>2+</sup>). Para el caso de los valores de Eh, estos se encuentran en torno a los 420, 34, 320 y 45 mV para los tratamientos E, F, G y H respectivamente. Cuando la remoción alcanza su mínimo valor (P3), los tratamientos más sensibles fueron aquellos que se encontraban en condiciones experimentales alcalinas (F y H), en donde la disminución del pH alcanzó tres y cuatro unidades de descenso respectivamente (Tabla 23, Anexo 2.C.), sin embargo, fueron las variaciones de Eh en este punto, las que mostraron las mayores diferencias, pasando de 34 a 256 mV para el tratamiento F y de 45 a 358 mV para el tratamiento H.

En nZVI (Figura 22(b)), los cambios que ocurrieron en el pH para el punto P3 (punto de descenso), muestran que los tratamientos inicialmente ácidos se van alcalinizando, llegando a valores cercanos a 4,1, mientras que en los tratamientos alcalinos la solución se acidificó (pH 4,7), probablemente por efecto de la adsorción de arsenito, el cual por un mecanismo de intercambio de ligando libera  $H^+$  al medio (Figura 20, Yan y col., 2012). Para el Eh se observó que en el punto máximo de adsorción (P2), los tratamientos alcanzaron valores menores que en el punto P3, siendo mayor esta variación, en el tratamiento E, lo que sugiere que la adsorción de As provoca cambios en la superficie de la nZVI, que alteran los procesos redox que ocurren en ella. A pesar de estas variaciones, los tratamientos en el punto P3, registraron valores similares de pH ( $4,1 \pm 0,1 <pH_F < 4,7 \pm 0,4$ ) y Eh ( $205,3 \text{ mV} \pm 4,6 <Eh_F < 274,7 \text{ mV} \pm 2,5$ ).

Los cambios del pH que se observan en la Figura 23(b) para ZN-50%, dan cuenta que al pasar del punto de Saturación (PS) al punto de máxima remoción (P2), las soluciones (E ( $pH_{\text{inicial}} 3$ ) y G ( $pH_{\text{inicial}} 3 + Ca^{2+}$ )) aumentan su pH<sub>F</sub> de 4,9 a 5,1, mientras que los tratamientos F ( $pH_{\text{inicial}}$ ) y H ( $pH_{\text{inicial}} 8 + Ca^{2+}$ ) se acidifican llegando, a valores de 5,7 y 5,5 respectivamente. Los cambios en los valores del Eh, mostraron un ascenso en la capacidad oxidante de la solución en los tratamientos E (147,6 a 352,0 mV) y F (79,7 a 162,0 mV), pero en el caso de los tratamientos G y H, se produce un descenso del potencial, que luego se mantiene constante hasta el último punto de este tramo (2 semanas de agitación) (115,0 y 73,7 mV respectivamente), lo que puede ser atribuido al  $Ca^{2+}$  presente en estos tratamientos.

En general es posible observar que el tiempo de contacto entre los diferentes materiales en estudio y el arsenito, provoca cambios en el pH y Eh de la solución. Estos cambios son marcados en aquellos tratamientos que tienen como pH inicial valores



cercanos a 8. Investigaciones realizadas por Silvester y col., en el 2005, demostraron que existe una relación entre el pH y Eh, en sistemas binarios de arcilla (montmorillonita-Fe<sup>(III)</sup>), donde los cambios de potencial se rigen según la siguiente expresión:

$$E_H = E_H^o - 0,059 \log_{Fe^{2+}} - 0,177 pH \quad Ec/26/$$

Estos resultados indicarían que el pH condiciona fuertemente el potencial redox de los materiales en estudio, lo cual podría determinar los subproductos de corrosión formados en la superficie de los sustratos, comportamiento que ha sido reportado en diversas publicaciones (Hofstetter y col., 1999, 2003, Silvester y col., 2005, Charlet y col., 1998). Sin embargo, el factor más crítico para comprender las variaciones de pH y Eh, sería la remoción de arsenito, el cual entrega los H<sup>+</sup> y OH<sup>-</sup>, necesarios para llevar el pH a valores cercanos 4,5, además de condicionar las especies mineralógicas de Fe que se formarían en la superficie de los materiales (Baltazar y col., 2014).

### 3.4.2.3. Tramo III.

Este tramo corresponde a la parte final de la cinética de remoción de As, donde los resultados para Zeolita, nZVI y ZN-50% se observan en la Figura 24(a), Figura 25(a) y Figura 26(a) respectivamente graficadas de la forma: Remoción de As total (As<sub>t</sub>) (mg·g<sup>-1</sup>) vs Tiempo (h). Las Figura 24(b), Figura 25(b) y Figura 26(b) muestra los parámetros de pH<sub>F</sub> y Eh<sub>F</sub> que presentaron las muestras finalizado el tiempo de agitación respectivo, correspondiente al Tramo III.

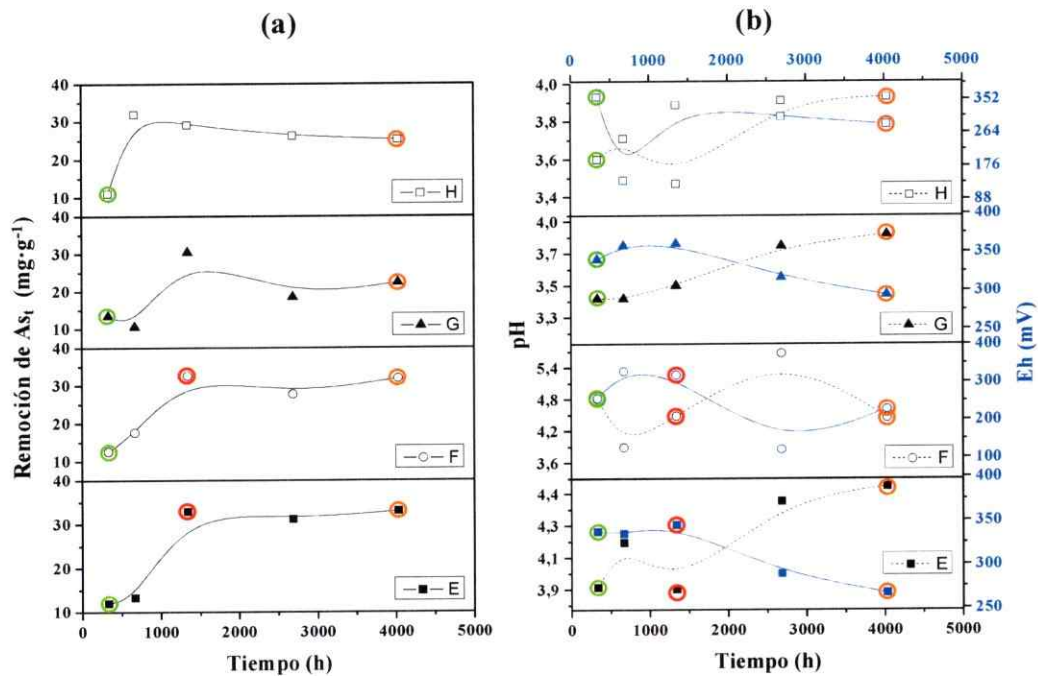


Figura 24. Gráficas Tramo III correspondientes para Zeolita: (a) Cinética de sorción de As y (b) --- : pH<sub>F</sub>, — : Eh<sub>F</sub> vs Tiempo (h) . ○ : P3 (2 sem), ○ : P5 (24 sem).

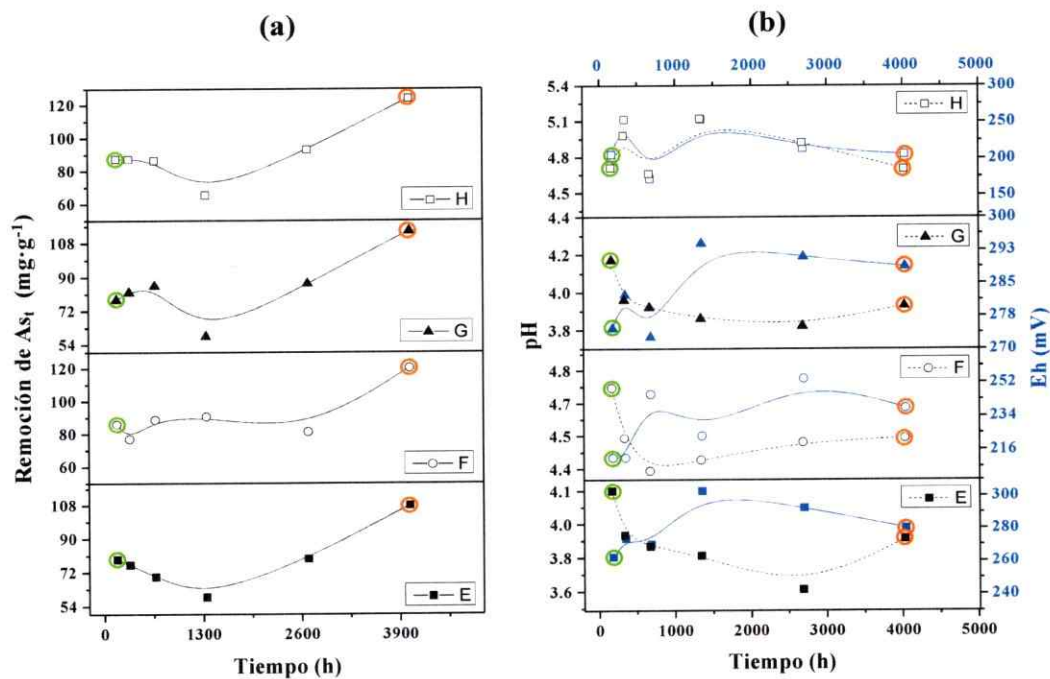
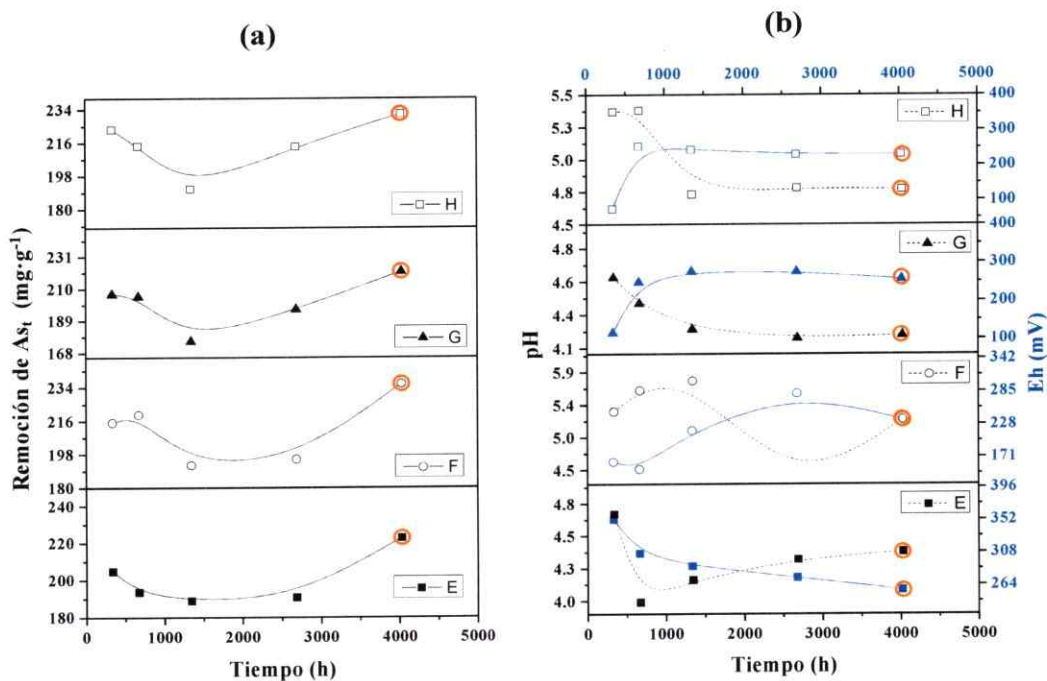


Figura 25. Gráficas Tramo III correspondientes para nZVI: (a) Cinética de sorción de As y (b) --- : pH<sub>F</sub>, — : Eh<sub>F</sub> vs Tiempo (h) . ○ : P3 (1 sem), ○ : P5 (24 sem).



**Figura 26.** Gráficas Tramo III correspondientes para ZN-50%: (a) Cinética de sorción de As y (b) --- : pH<sub>F</sub>, — : Eh<sub>F</sub> vs Tiempo (h) . ○ : P5 (24 sem).

Los resultados expuestos por la Figura 24(a) muestran que la Zeolita en los cuatro tratamientos estudiados, después del punto P3 (punto de descenso) incrementa la sorción de As cerca de 2,5 veces, manteniéndose sin presentar grandes variaciones hasta el punto final P5 (24 semanas de agitación). Sin embargo, en el penúltimo punto de la cinética que corresponde a las 16 semanas de agitación, el mineral sufre un descenso en la remoción, siendo más evidente en el tratamiento G, lo cual se relaciona al aumento del valor de pH<sub>F</sub> en ese punto, generando una disminución de la capacidad oxidativa del medio lo que se refleja en una disminución de los valores de Eh<sub>F</sub> (Figura 24(b)). Para los tratamiento E y F, el punto de máxima remoción (P2, círculo color rojo) fue alcanzado a las 8 semanas de agitación, tiempo mayor a los mostrado por los otros tratamientos (ver Tabla 8). Finalmente, en el punto P5, la secuencia de remoción de los tratamientos fue E (pH<sub>inicial</sub> 3)

> F (pH<sub>inicial</sub> 8) > H (pH<sub>inicial</sub> 8 + Ca<sup>2+</sup>) > G (pH<sub>inicial</sub> 3 + Ca<sup>2+</sup>), presentando valores cercanos a los 30 mg·g<sup>-1</sup> para los dos primeros tratamientos y alrededor de los 25 mg·g<sup>-1</sup> para los dos tratamientos restantes, lo cual puede ser atribuido a que las nuevas formas químicas de la superficie de la zeolita formadas durante el tramo II, comienzan a estabilizarse, por lo que al momento de la sorción de As generan condiciones que favorecen la remoción del analito en mayor medida en los tratamientos E y F, donde el pH<sub>F</sub> detectado fue de 4,4, en comparación a los 3,9 mostrado por los tratamientos G y H por lo que el Ca<sup>2+</sup> presente en estos últimos dos tratamientos, dejó de ser el factor crítico en la remoción del analito, como lo fuera en el tramo I y II.

A pesar de que a las 8 semanas de agitación, el nZVI haya experimentado un pequeño descenso en la remoción de As (Figura 25(b)), considerando todos los tratamientos a excepción del F (descenso a las 16 semanas), este material incrementa su capacidad de sorción hacia el final de la cinética en valores cercanos a los 83, 33, 95 y 90% en los tratamientos E, F, G y H respectivamente. Este comportamiento puede atribuirse a que la nueva fase mixta de óxidos de hierro formada en la superficie del nZVI durante el tramo II, comienza a sufrir un proceso de estabilización que inhibe la remoción del analito, observándose el descenso en las 8 semanas de agitación pero que posterior a este tiempo se generarían nuevos productos de corrosión en la superficie del material los cuales mostrarían una mayor afinidad por el arsenito, aumentando su remoción, sobre todo en los tratamientos F (pH<sub>inicial</sub> 8) y H (pH<sub>inicial</sub> 8 + Ca<sup>2+</sup>) que presentaron las mayores concentraciones de sorción en el punto P5 (120,3 y 124,0 mg·g<sup>-1</sup> respectivamente). Estos resultados se relacionan con los obtenidos en las gráficas de pH<sub>F</sub> y Eh<sub>F</sub> (Figura 25(b)) ya que la disminución de sorción del analito generó un descenso en los valores de pH y un alza en Eh, los cuales se mantienen relativamente constantes en la zona donde aumenta la

remoción a excepción del tratamiento H donde los cambios son mas irregulares. Por lo tanto, los valores de estos parámetros en el punto final de la cinética (P5) para los tratamientos E ( $\text{pH}_{\text{inicial}} 3$ ) y G ( $\text{pH}_{\text{inicial}} 3 + \text{Ca}^{2+}$ ) fueron de 3,9 en pH y cercano a los 280 mV para Eh y en el caso de los tratamientos F y H los valores fueron de 4,7 en pH y de 238,2 y 205,9 mV respectivamente para el Eh, indicando que, tal como se mencionó anteriormente la remoción de la especie  $\text{H}_3\text{AsO}_3$  se ve favorecida a pH mas alcalinos y sistemas menos oxidantes (Bhowmick y col., 2014).

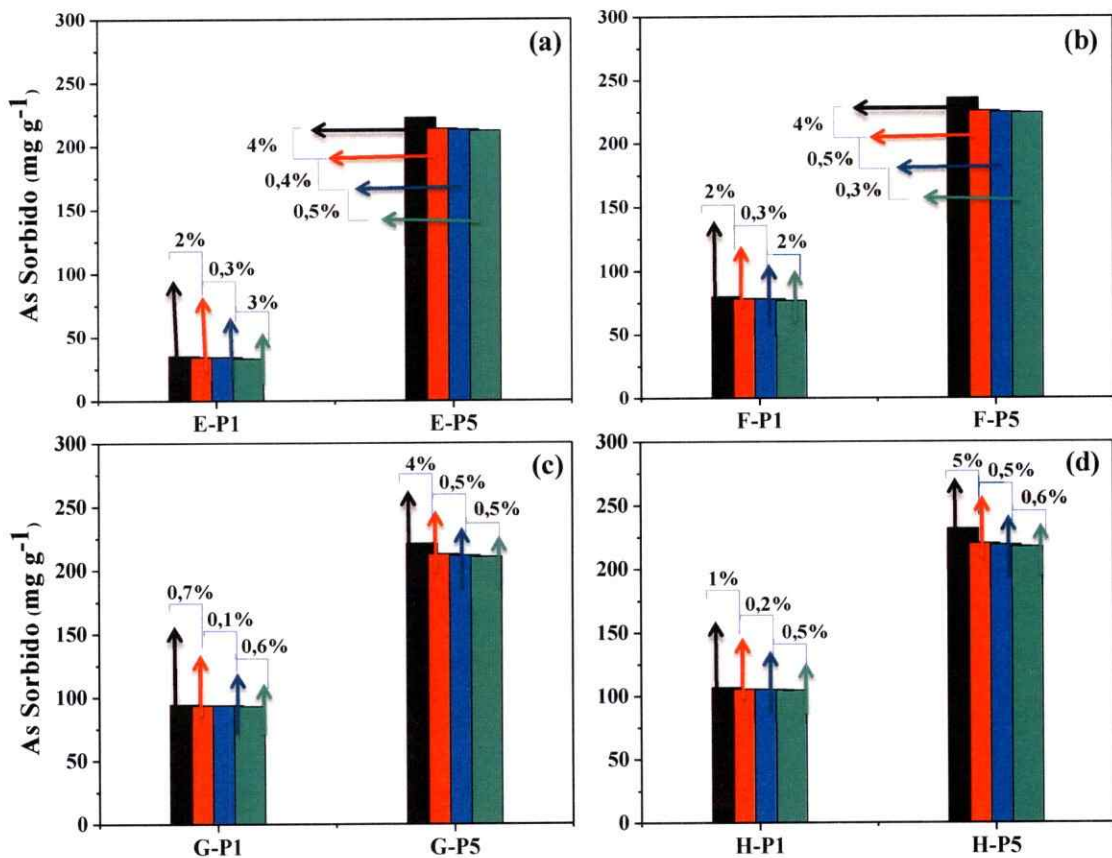
El compuesto ZN-50% (Figura 26(a)), presenta un comportamiento muy similar al nZVI, donde se observa un descenso en la capacidad de remoción a las 8 semanas de agitación que no supera el 10% para los tratamientos E y F y el 20% para G y H. Posteriormente, la remoción de As comienza a elevarse hasta llegar en el punto P5 a valores cercanos de  $220 \text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$  para E y G y de  $233 \text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$  para F y H. Esta diferencia entre los tratamientos se condice con los resultados obtenidos de pH y Eh (Figura 26(b)), ya que a pesar de que los tratamientos G y H los valores de estos parámetros se mantienen constante hasta el punto P5, a diferencia de E y F donde el comportamiento es más irregular, es los tratamientos inicialmente alcalinos F y H donde los valores de pH fueron más altos (5,2 y 4,8 respectivamente) y la capacidad oxidante del sistema más baja (236,0 y 230,1 mV respectivamente) favoreciendo en mayor medida la remoción de la especie de  $\text{H}_3\text{AsO}_3$  que en comparación a los resultados obtenidos en E y G ( $\text{pH}_F$  y  $\text{Eh}_F$  cercano a los 4,2 y a los 257,0 mV respectivamente). A pesar de estas diferencias, la estabilización de las nuevas formas químicas superficiales del compuesto (generadas durante el tramo II) permite alcanzar un comportamiento de remoción en el tramo III que se considera similar en todos los tratamientos

Por lo tanto, los resultados finales de las cinéticas indican que, a pesar, de que los tres materiales en estudio presenten una capacidad de remoción distinta por el As, éstos llegan a valores muy similares de pH y Eh, donde después de 6 meses de agitación, los tratamientos inicialmente básicos (F y H) se acidificaron y los tratamientos inicialmente ácidos (E y G) aumentaron su pH, llegando a valores finales entre los 3,9 <math>pH\_f</math> <math>4,8</math>. Al ser el potencial redox fuertemente condicionado por el pH, también experimento importantes cambios, siendo los más notorios en los tratamientos F y H, donde su valor inicial (68,4 y 58,8 mV respectivamente), aumentó en más de una orden de magnitud hacia el término de la cinética. Finalmente, los valores de Eh en el punto P5, considerando todos los tratamientos, mostraron valores entorno a los 205,9 mV <math>E\_{h\_f}</math> <math>294,1</math> mV (Tabla 23, Anexo 2.C.). Este comportamiento muestra que independiente de las condiciones iniciales a los cuales fueron sometidos Zeolita, nZVI y ZN-50%, estos materiales siempre tienden a estabilizarse llegando a valores similares de pH y Eh, lo que también puede estar condicionado a la formación de los distintos subproductos de corrosión en la superficies de los sustratos y a la cantidad de As removido.

Según los resultados expuesto en los tramos I, II y III para los materiales Zeolita, nZVI y ZN-50%, el material que muestra la mayor capacidad de remoción es el compuesto ZN-50%, por lo que fue a este sustrato al cual se le realizaron los estudios de desorción de As.

### 3.5. Estudios de Desorción.

En la Figura 27 se muestran los resultados obtenidos de los estudios de desorción secuencial realizados al material ZN-50%, considerando el punto inicial (P1) y final (P5) de las cinética respectivas a los tratamientos E, F, G y H. Los valores asociados al proceso de desorción de As, se resumen en la Tabla 11.



**Figura 27.** Estudios de desorción de As aplicado al material ZN-50%, considerando el punto inicial (P1) y final (P5) de la cinética, correspondiente a los cuatro tratamientos: (a) E, (b) F, (c) G y (d) H. Los porcentajes indicados en la parte superior de cada barra corresponden al As desorbido después de aplicar secuencialmente tres agentes extractantes: ■: H<sub>2</sub>O, ■: SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>, ■: PO<sub>4</sub><sup>3-</sup>. La barra ■ corresponde a la concentración total de As sorbido en P1 y P5.

**Tabla 11.** Valores obtenidos del proceso de desorción de As aplicado al material ZN-50%, considerando el punto inicial (P1) y final (P5) de la cinética, correspondiente a los E, F, G y H. Concentración inicial de As de 1000 mg·L<sup>-1</sup> (400 mg·g<sup>-1</sup>). La desviación estándar para cada valor se incluye entre paréntesis.

Punto Cinética	As total sorbido (mg·g <sup>-1</sup> )	As sorbido post- desorción (mg·g <sup>-1</sup> )	As total desorbido		
			(mg·g <sup>-1</sup> )	(mg·L <sup>-1</sup> )	(%)
<b>E</b>					
P1	35,2 (2,0)	33,3 (0,2)	2,0 (0,5)	4,7 (0,5)	5,3
P5	222,7 (3,1)	212,1 (0,7)	10,6 (0,7)	27,6 (0,7)	4,9
<b>F</b>					
P1	79,6 (4,8)	76,8 (0,1)	2,8 (0,2)	8,6 (0,2)	4,3
P5	235,9 (5,0)	224,3 (0,3)	11,6 (0,3)	28,6 (0,3)	4,8
<b>G</b>					
P1	94,3 (3,1)	93,0 (0,2)	1,3 (0,6)	3,3 (0,6)	1,4
P5	221,0 (5,3)	210,6 (0,7)	10,4 (0,3)	28,1 (0,3)	5,0
<b>H</b>					
P1	106,6 (3,4)	104,7 (0,1)	1,9 (0,5)	4,5 (0,5)	1,7
P5	231,5 (2,8)	217,6 (0,7)	13,9 (0,7)	35,7 (0,7)	6,1

La desorción total de As, considerando los tres agentes extractantes (agua, SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> y PO<sub>4</sub><sup>3-</sup>) no superó el 6% en los puntos P1 y P5, en relación a la concentración total del analito sorbido. Este comportamiento indica que el mayor porcentaje del As removido se encuentra en una fase altamente estable en el material, probablemente formando enlaces químicos, lo que disminuye significativamente una potencial reincorporación al medioambiente, proceso ocurrido hacia el final de la cinética (Tramo III).

Un análisis más detallado de las cantidades desorbidas en los puntos P1 y P5 de los diferentes tratamientos, muestra que la concentración de As liberado en el último punto de la cinética (P5) fue entre 5 a 8 veces mayor respecto al punto inicial (P1). Estas diferencias pueden ser atribuidas a la fuerza de las interacciones generadas entre la



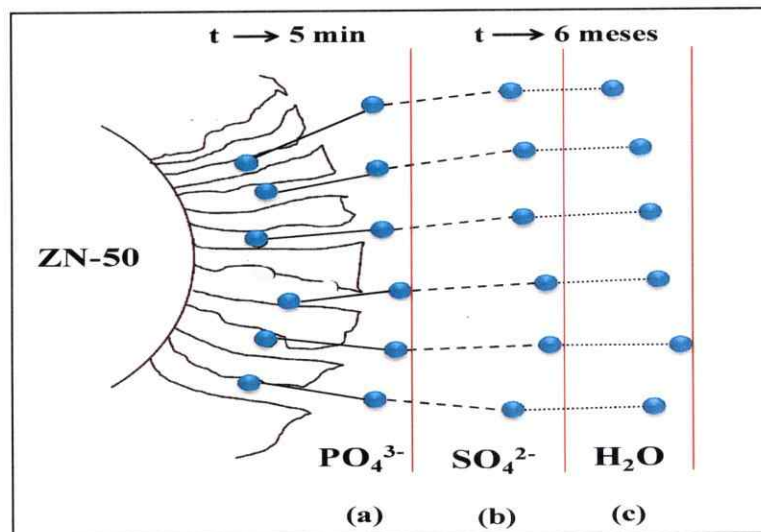
superficie del material y el As durante el proceso de remoción. Como se observa en la Figura 28(a), durante los primeros minutos de agitación ( $t \rightarrow 5$  min) el As en solución es capaz de ser sorbidos en sitios superficiales disponibles y altamente específicos del ZN-50%, formando interacciones fuertes, probablemente atribuidas a enlaces químicos (línea continua). A medida que transcurre el tiempo de contacto entre adsorbato y adsorbente, la disponibilidad de los sitios de sorción disminuye, por lo que parte del As comienza a ser removido en capas más lejanas a la superficie del material, reaccionando con iones de As ya sorbidos (Figura 28(b), línea segmentada) a sitios de menor afinidad como aluminoles o silanoles (pertenecientes a la Zeolita), por lo que después de 6 meses de agitación, la interacción del analito con la superficie del material es débil (interacción electrostática) (Figura 28(c), línea punteada), lo cual induce una mayor desorción, a medidas que el tiempo de la cinética se extiende.

Al analizar el aporte de cada agente extractante al porcentaje total de As desorbido, se observa la siguiente secuencia  $\text{H}_2\text{O} > \text{PO}_4^{3-} > \text{SO}_4^{2-}$  (Figura 27), donde el primero liberó cerca de 3 y 25  $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$  en P1 y P5 respectivamente, lo que equivale entre el 60 y 80% de la concentración total de As desorbido. Estas diferencias se relacionan a la fuerza de las interacciones formadas entre el As y la superficie del compuesto ZN-50%. El  $\text{H}_2\text{O}$ , al ser el agente extractante más débil utilizado en este estudio, solo fue capaz de extraer el As que se encontraba mas débilmente unido a la superficie del material (Figura 28(c), línea punteada). En el caso del  $\text{SO}_4^{2-}$ , este ión pudo desorber el As que se encontraba unido a la superficie del material con una intensidad media (Figura 28(b), línea segmentada), mientras que el  $\text{PO}_4^{3-}$ , a pesar de no aportar en mayor medida a la desorción total, pudo extraer As que se encontraba retenido superficialmente (Figura 28(a), línea continua), debido a que este ión presenta un comportamiento químico muy

similar al As en solución, por lo que es utilizado frecuentemente como un competidor directo de este analito durante el proceso de sorción (Su & Puls, 2001).

Estos resultados sugieren que al aplicar un proceso de extracción secuencial se pudo obtener información diferencial de las diversas capacidades de desorción que exhibieron los agentes extractantes, indicando que dependiendo del tiempo de contacto entre el As y la ZN-50%, es posible conocer que condición podría liberar una mayor cantidad de este elemento al medioambiente. En términos generales, se puede establecer que en etapas tempranas de remoción, la interacción de As con el composito es más estable o fuerte, necesitando un agente extractante fuerte para liberar el As al sistema, como por ejemplo el  $\text{PO}_4^{3-}$ , mientras que una mayor proporción de As puede ser liberada, cuando con competidores débiles a medida que el material es usado en periodos prolongados.

Los resultados obtenidos indican que el material estudiado, compósito ZN-50%, demostró tener una capacidad de estabilización del As mayor al 90%, existiendo un porcentaje de desorción mínimo en relación al total del analito retenido ( $35 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$  el mayor de los casos (P5-Tratamiento H)), generando un residuo estable y seguro, ya que al evitar la reincorporación y movilidad del contaminante hacia diferentes matrices ambientales, disminuirían las posibilidades de contacto con el medio ambiente y la población, resguardando su bienestar y además, se reducirían potencialmente los costos económicos asociados a su disposición final como residuo tóxico. Sin embargo, es importante tener presente que la liberación de As no solo depende de la composición y estabilización química del residuo, sino que también se debe considerar la concentración del analito, la cantidad de residuo generado, la ubicación y el medio ambiente de disposición final de los residuos (Clancy y col., 2013).



**Figura 28.** Esquema del proceso de desorción de As<sub>t</sub> ( ● ) utilizando diferentes agentes extractantes: (a): En etapas tempranas de remoción (t → 5 min), el PO<sub>4</sub><sup>3-</sup> (Agente extractante fuerte) favorece la desorción de enlaces de alta intensidad ( — ) generados entre la superficie del material (ZN-50%) y el As<sub>t</sub>, (b): En tiempo avanzado de remoción, el SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> (Agente extractante medio) favorece la desorción del As<sub>t</sub> unido a la superficie del material por enlaces de intensidad media (-----) y (c): En periodos prolongados de remoción (t → 6 meses), el H<sub>2</sub>O (agente extractante débil) solo es capaz de extraer el As que se encuentra más débilmente unido a la superficie del material (.....).

#### IV. DISCUSIÓN GENERAL

Las remoción de arsénico en periodos cortos de tiempo, en diferentes tipos de sustratos, tales como nZVI, arcillas o diferentes tipos de compósitos (Montmorillonita-nZVI, Bentonita-nZVI, Kaolinita-nZVI, Zeolita-nZVI, etc), han sido ampliamente estudiados en la literatura (Kanel y col., 2005; Bhowmick y col., 2014; Shi y col., 2011; Üzümlü y col., 2009; Kim y col., 2013), observándose una alta capacidad de remoción de este analito, como consecuencia de la disminución de tamaño, agregación y oxidación de las nZVI, además de la alta afinidad del Fe por el As (Arancibia-Miranda y col., 2016). Sin embargo existe escasa información sobre cambios en la morfología y capacidades de remoción cuando estos tipos de sustratos son sometidos a meses de contacto con As, condiciones que pueden afectar fuertemente la labilidad y disposición de este compósito. Una investigación realizada por Arai y col., demostró que existen múltiples mecanismos de adsorción, entre al arsenato y Alofán, un aluminosilicato de corto alcance y de carga superficial dependiente fuertemente del pH, cuando se someten a cinéticas de remoción por un periodo de tiempo superior al año (Arai y col., 2005). Pero a pesar de que en la investigación mencionada, se utilizaron tiempos de remoción de largo plazo, que favorecieron una rápidamente adsorción del arsenato en la superficie del Alofán mediante intercambio de ligando, es en la presente tesis donde la incorporación de propiedades fisicoquímicas como pH, presencia de  $\text{Ca}^{2+}$  y las características estructurales y superficiales del compósito (área y carga superficial, Eh, tamaño y reactividad química de las nZVI, entre otras) generaron sistemas de mayor complejidad que las estudiadas en el trabajo publicado por Arai y col.

Según los resultados obtenidos, el pH, la presencia de  $\text{Ca}^{2+}$  y el tiempo de contacto no afectaron de manera drástica la capacidad de sorción del compósito ZN-50%, en comparación a los materiales prístinos (Zeolita y nZVI), debido a que los potenciales cambios estructurales

y mineralógicos que experimentó el compuesto, principalmente las nZVI durante el proceso de sorción, fueron atenuados o inhibidos parcialmente por la inmovilización de estas nanopartículas en la Zeolita, siendo una fuerte evidencia de la importancia que tiene el proceso de funcionalización nZVI-Arcilla en el potencial uso de este tipo de nanomateriales. Este fenómeno se respalda por el comportamiento observado en las curvas de las cinéticas correspondiente a los 4 tratamientos (E(pH<sub>inicial</sub> 3), F(pH<sub>inicial</sub> 8), G(pH<sub>inicial</sub> 3 + Ca<sup>2+</sup>), H(pH<sub>inicial</sub> 8 + Ca<sup>2+</sup>)) a los cuales fueron sometidos los materiales en estudio, donde se identificaron 6 puntos de cambios en la capacidad de remoción (P1, P2, P3, P4, P5 y PS), los cuales se encontraron distribuidos en los 3 tramos en que fue dividida la curva de cada cinética.

El comportamiento mostrado por los materiales durante todo el proceso de sorción de As, independiente de los tratamiento a los cuales fueron sometidos, tuvo la siguiente secuencia: Zeolita << nZVI < ZN-50%. Estas diferencias en su capacidad de remoción se relacionan directamente con sus características estructurales y morfológicas, ya que como se observó en la sección de caracterizaciones (Sección 3.2.), el compuesto ZN-50% fue el material que tuvo el mayor área superficial (48,7 m<sup>2</sup>·g<sup>-1</sup>) debido a la disminución en la formación de agregados del nZVI durante su proceso de funcionalización con la arcilla, fenómeno que ha sido ampliamente descrito para otras arcillas (Bhowmick y col., 2014; Shi y col., 2011). La disminución del tamaño de partícula fue corroborada según los resultados del análisis SEM, los cuales determinaron que el diámetro promedio de las partículas para el compuesto se encontraba en un rango de 44-78 nm, siendo inferior a lo mostrado por la Zeolita (20-2 µm) y nZVI (50-120 nm).

La eficiencia de sorción de los materiales estudiados no solo dependió de sus características morfológicas, sino que también lo hizo en gran medida de la naturaleza, disponibilidad y variedad de sitios superficiales de sorción que poseen cada material. Para el

caso del ZN-50%, la presencia de por lo menos cuatro tipos de sitios superficiales de sorción, tales como  $\equiv\text{Si-OH}$  y  $\equiv\text{Al-OH}$   $\equiv\text{Fe-OH}$  y  $\equiv\text{Fe-O-OH}$ , favorecieron la sorción de As. Además, la presencia del nZVI en su superficie incrementó la carga superficial del compuesto en comparación con la Zeolita, alcanzando un valor de PIE de  $6,0 \pm 0,1$ , siendo casi 4 unidades de pH superior a lo determinado para la arcilla, indicando que la funcionalización con nZVI ocurrió preferentemente en la superficie de esta matriz, alcanzando un valor de PIE solo dos unidades menor al de la nZVI ( $7,7 \pm 0,2$ ). Adicionalmente, se debe considerar que los procesos redox involucrados durante la remoción de As promueven la formación de nuevas superficies y sitios de adsorción, los cuales podrían ser estimados mediante titulación potenciométrica, según la metodología propuesta por Silvester y col. (Silvester y col., 2005).

El proceso de funcionalización de nZVI sobre la Zeolita, no solo permitió generar un compuesto con alta capacidad de remoción, sino que además el ZN-50% logró estabilizar el As posterior a su proceso de remoción. Este fenómeno que se evidenció en los ensayos de desorción; donde solo se registró un 6% de As liberado desde el material, fue atribuido principalmente a la alta afinidad existente entre los complejos superficiales de Fe-As (Sun y col., 2011) y las condiciones químicas que alcanzó el material finalizado los 6 meses de agitación (Tramo III). Estos resultados posicionan al material ZN-50% como una opción real de tecnología de remoción de As, ya que además de confinar y remover contaminantes de manera altamente eficiente, este material también responde o asume una de las mayores desventajas que presentan las técnicas de abatimiento, que es la generación de desechos y contaminantes secundarios, los que en el común de los casos son más peligrosos y difíciles de almacenar que el contaminante inicial. Al obtener un residuo estabilizado, se puede reducir potencialmente los costos económicos asociados a su disposición final como residuo tóxico, ya que se prescindiría aplicar algunas de las técnicas fisicoquímicas destinadas para este fin (mencionadas en sección 1.2.1.2.), además de evitar y disminuir la movilidad e

reincorporación del contaminante hacia las diversas matrices ambientales, resguardando su bienestar y el de la población.

Como sociedad, estamos muy lejos de asumir nuestra responsabilidad frente a los residuos que generamos, sobre todo si se considera el contexto nacional, donde la minería, el sector industrial más importante de Chile, es el que mayormente contribuye generando más de 1.400.000 toneladas de relaves mineros al día (SERNAGEOMIN, 2015, b). A pesar que la normativa de cierre de faenas mineras (Ley 20.551) se hace cargo, en parte, del impacto ambiental que producen las faenas mineras, aun se deben extremar los esfuerzos en gestionar e implementar normativas referente a los desechos tóxicos mineros, los que por mal manejo, resguardo y mínima fiscalización por parte de la autoridad, generan desastre como el ocurrido en Copiapó, donde la población tuvo contacto directo con relaves mineros provenientes de tranques abandonados, los que llegaron al centro de la ciudad debido al aluvión que afecto a la Zona Centro-Norte del país en abril del año 2015.

Por lo tanto, los resultados obtenidos en esta tesis deben ser orientados como un aporte a la temática de remoción de contaminantes, ya que a pesar de ser estudios preliminares y en condiciones de laboratorio, entregan las primeras directrices en la obtención de nanomateriales de remoción amigables con el medio ambiente, ya que considera tanto la eliminación de elementos trazas como el As presente en matrices acuosas, como la disposición segura de los residuos tóxico generados.



## V. CONCLUSIONES

1. Se logró sintetizar los materiales nZVI y ZN-50%. Según los valores de área BET, el aumento del 38% que experimentó el compósito en relación a los materiales prístinos (Zeolita y nZVI), fue atribuido a la disminución en la formación de agregados del nZVI durante su proceso de funcionalización con la arcilla.
2. En el tramo I, el parámetro cinético de pseudo segundo orden (modelo con mejor ajuste) relacionado a la capacidad de remoción de As ( $q_e$ ) mostró la secuencia: Zeolita  $\ll$  nZVI  $<$  ZN-50%, aumentando su valor en la Zeolita cerca 6 veces cuando se adiciona  $Ca^{2+}$  a la solución (tratamientos G y H). Para la constante de velocidad ( $k_2$ ), la secuencia fue Zeolita  $>$  nZVI  $>$  ZN-50%, mostrando un comportamiento similar en todos los tratamientos aplicados a los materiales.
3. El descenso en la capacidad de remoción de As (Tramo II) de los materiales Zeolita y nZVI (60 y 21% respectivamente) fue atribuido a los posibles cambios superficiales y mineralógicos que experimentaron estos sustratos. En el caso del compósito, estas transformaciones se vieron inhibidas, retardadas o atenuadas, debido al proceso de funcionalización. De todas maneras, este sustrato superó en casi 17 y 2,5 veces la remoción mostrado por la Zeolita y nZVI respectivamente.
4. Los resultados finales de las cinéticas (Tramo III) indican que, a pesar, de que los materiales en estudio tuvieron una capacidad de remoción diferenciada (Zeolita  $\ll$  nZVI  $<$  ZN-50%), estos llegaron a valores muy similares de pH y Eh. Este comportamiento condicionaría el tipo de especies mineralógicas de Fe que se generarían en la superficie de los sustratos en estudio identificando especies del tipo (magnetita ( $Fe_3O_4$ ), maghemita ( $\gamma-Fe_2O_3$ ), lepidrococita ( $\gamma-FeOOH$ ) y goetita ( $\alpha-FeOOH$ )).



( 5. Los resultados expuestos en los tramos I, II y III, determinaron que el ZN-50% fue el sustrato que mostró la mayor eficiencia en la remoción de As, alcanzando en el punto P5, valores similares en su capacidad de remoción en los 4 tratamientos estudiados. Sin embargo, el efecto de la arcilla, el pH y la presencia de  $\text{Ca}^{2+}$  en el medio, condicionaron en el compuesto las transformaciones químicas del  $\text{Fe}^0$  y la posterior desorción del As. Este fenómeno puede seguir siendo estudiado, en futuras investigaciones, realizando caracterizaciones de los materiales post-sorción.

6. La desorción de As mostrada por el compuesto ZN-50%, considerando los tres agentes extractantes, no superó el 6% ( $35 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ ) del total del analito sorbido, lo cual estaría condicionado a la estabilización del contaminante durante el proceso de formación de la nueva fase mineral del material. La estabilización del residuo generado (ZN-50%-As), potencia aun más el uso de nanomateriales del tipo Zeolita-nZVI como técnica de remoción de elementos trazas, en las condiciones estudiadas en esta tesis, sin embargo, es importante considerar, en investigaciones posteriores, el efecto de otros factores que intervienen en la reincorporación y movilidad del As hacia diferentes matrices ambientales como el pH, temperatura, y características químicas del lugar donde se dispondrán finalmente los desechos.

## VI. FUTURAS PERSPECTIVAS DE INVESTIGACIÓN

El presente trabajo de investigación se encuentra enmarcado dentro del desarrollo del proyecto **INNOVA CORFO 12IDL2 16251**, el cual lleva por título: “Aplicación de nanotecnología para la remoción de elementos trazas desde diversas matrices acuosas”. Durante los 3 años de vigencia de este proyecto, donde participé como jefa técnica de investigación, se realizaron 3 trabajos de tesis, incluida esta investigación, la cual surgió como una necesidad de estudiar los cambios químicos y mineralógicos que experimentaban los nanomateriales, posterior al proceso de remoción de elementos trazas desde matrices acuosas.

La presencia de CODELCO como empresa asociada a este proyecto, permitió orientar los resultados de la investigación, en una primera instancia, hacía la creación de un dispositivo que permita potencialmente tratar los relaves que se generan como desechos de los procesos de refinación del mineral Cu, de manera de estabilizar diferentes elementos trazas y recuperar agua para que sea reincorporada a los distintos procesos mineros. Pero entendiendo que la problemática de la contaminación por elementos trazas afecta fuertemente a la zona Norte de nuestro país, la proyección del grupo de investigación, liderado por la Dra. María Angélica Rubio y el Dr. Nicolás Arancibia Miranda, es poder generar un filtro domiciliario, de bajo costos, que permita reducir la concentración de elementos tóxicos como el As presente en el agua potable, de manera de cumplir con los estándares exigidos por la NCh 409/1.Of2005.

La búsqueda y desarrollo de nuevos nanomateriales con potenciales aplicaciones como remediadores ambientales a impulsado al grupo de investigación a buscar nuevas vías de financiamiento, por lo que durante el año 2015 se postuló al proyecto FONDEF

titulado “Síntesis Verde de Nanopartículas Metálicas y su Aplicación en la Remoción de Contaminantes Orgánicos e Inorgánicos: Un Estudio de Valorización de Residuos Vegetales Generados por la Producción de Arándano y Maqui”.

Considerando los resultados obtenidos en esta tesis, ha sido posible proyectar el estudio del compósito ZN-50% hacia el mejoramiento de sus propiedades como nanomaterial y potenciar su capacidad de remoción de contaminantes. Para esto, los principales retos propuestos en el grupo de investigación son:

- Estudiar el efecto del pH en la desorción de contaminantes, considerando la aplicación de soluciones, ajustadas en un rango amplio de pH (2-10), a los residuos generados posterior al proceso de remoción. Con esto, será posible determinar el pH adecuado que requiere tanto el residuo como el ambiente final donde se dispondrán dichos residuos, para disminuir la reincorporación de elementos trazas al ambiente.
- Realizar síntesis de compósitos considerando la utilización de otras arcillas como Montmorillonita, Kaolinita e Imogolita, las cuales sean sensibles al pH, Temperatura o a otros parámetros que permitan mejorar la eficiencia y rendimiento de los materiales en la capacidad de remoción de elementos trazas.
- Aplicar materiales del tipo nZVI y ZN-50% considerando múltiples matrices como sistemas gaseosos relacionados al proceso de fundición o tostación de minerales de As (Enargita).
- Explorar nuevas síntesis de nanopartículas metálicas y Bi-metálicas (Fe; Ni; Ag; Cu), utilizando materiales de calidad analítica y técnico. Proyecto financiado por el Centro para el Desarrollo de la Nanociencia y Nanotecnología (CEDENNA).

## VII. PUBLICACIONES CIENTÍFICAS Y TRABAJOS A CONGRESOS

Entre los 16 trabajos de carácter científico obtenidos a partir de la presente tesis de postgrado, desarrollada entre los años 2014-2015, 4 trabajos se asociaron a publicaciones en revistas científicas y 12 trabajos fueron presentados a congresos internacionales y nacionales. La descripción de los trabajos mencionados se muestra a continuación:

### A. Publicaciones en Journal.

- Arancibia-Miranda, N., Baltazar, S. E., García, A., Muñoz-Lira, D., Sepúlveda, P., Rubio, M. A. y Altbir, D. (2016). Nanoscale Zero Valent Supported by Zeolite and Montmorillonite: Template effect of the removal of lead ion from an aqueous solution. *Journal of Hazardous Materials*, **301**: 371-380.
- Pizarro, C., Rubio, M. A., Escudey, M., Albornoz, M., Muñoz-Lira, D., Denardinb, J. y Fabris, J. D. (2015). Nanomagnetite-Zeolite Composites in the Removal of Arsenate from Aqueous Systems. *Journal of the Brazilian Chemical Society*, **00**: 1-10.

### B. Publicaciones Enviadas.

- González, A., Arancibia-Miranda, N., Muñoz-Lira, D., Sepúlveda, P. y González, M. E. (2015). Imogolite synthesis from cement kiln dust: Potential use as arsenite adsorbent. (Enviada a *Chemical Engineering Journal*).

### C. Publicaciones en Preparación.

- Sepúlveda, P., Muñoz-Lira, D., Baltazar, S. E., Rubio, M. A., García, A., Greneche, J. M. y Arancibia-Miranda, N. Adsorption and simultaneous reduction of Al and Pb in Zeolites Functionalized Nanoparticles of Fe. (Trabajo preparado para ser presentado en *Journal of Hazardous Materials*).

#### **D. Congresos Internacionales.**

- Escudey, M., Pizarro, C., Muñoz-Lira, D. (2015). Efficiency of Zeolite-Nanomagnetite Composites in the Arsenate Remotion from Aqueous Solutions, 25th Annual International Conference on Soil, Water, Energy, and Air, ESTADOS UNIDOS DE AMERICA, San Diego/California.
- Arancibia-Miranda, N., Sepúlveda, P., Muñoz-Lira, D., Suazo, J., Manquian, K., Rubio, M.A. (2015). Removal of As(III) present in aqueous matrices models using binary composites of montmorillonite-nZVI type: Effects of the coating degree, 25th Annual International Conference on Soil, Water, Energy, and Air, ESTADOS UNIDOS DE AMERICA, San Diego/California.

#### **E. Congresos Nacionales.**

- Sepúlveda, P., Muñoz-Lira, D., Suazo, J., Cifuentes, M., Rubio, M.A., Arancibia-Miranda, N. (2016). Evaluación del grado de recubrimiento de compósitos del tipo Zeolita:nZVI en la remoción de  $Pb^{2+}$  en matrices acuosas. 32° Congreso latinoamericano de química-XXXI Jornadas Chilenas de química, Chile, Concepción (Aceptado).
- Cifuentes, M., Muñoz-Lira, D., Sepúlveda, P., Suazo, J., Arancibia-Miranda, N. (2016). Remoción de  $Cd^{2+}$  en suelo Ultisol mediante la adición de nZVM. 32° Congreso latinoamericano de química-XXXI Jornadas Chilenas de química, Chile, Concepción (Aceptado).
- Suazo, J., Muñoz-Lira, D., Sepúlveda, P, Rubio, M.A., Arancibia-Miranda, N. (2015). Estudio del efecto de SeVI en la remoción de AsV utilizando un sistema mixto arcilla-nZVI. VIII Congreso Latinoamericano de Ciencias Ambientales-IX Congreso Chileno de Física y Química Ambiental, CHILE, Pucón.
- Sepúlveda, P., Muñoz-Lira, D., Suazo, J., Rubio, M.A., Arancibia-Miranda, N. (2015). Efecto del Empaquetamiento de sistemas binarios Zeolita-nZVI utilizando alginato-Na natural en la remoción de arsenato presente en matrices acuosas. VIII Congreso

Latinoamericano de Ciencias Ambientales-IX Congreso Chileno de Física y Química Ambiental, CHILE, Pucón.

- Arancibia-Miranda, N., Manquián, K., Suazo, J., Muñoz-Lira, D., Sepúlveda, P. y Rubio, M. A. (2015). Aplicación de nanopartículas de hierro en suelos para la remediación de selenato. VIII Congreso Latinoamericano de Ciencias Ambientales-IX Congreso Chileno de Física y Química Ambiental, CHILE, Pucón.
- Arancibia-Miranda, N., Rubio, M. A., Muñoz-Lira, D., Sepúlveda, P., Olivera, N. (2014). Aplicación de nanotecnología para la remoción de elementos trazas desde diversas matrices acuosas, X Congreso NANOTECNOLOGÍA – Nuevas oportunidades para innovar y emprender. Fundación Copec-UC. Santiago, CHILE, Santiago.
- Muñoz-Lira, D., Sepúlveda, P., Suazo, J., Arancibia, N., Rubio, M.A. (2014). Efecto del nZVI en la capacidad de adsorción de arcillas naturales utilizadas en la remoción de Al en agua, VII Congreso Iberoamericano de Física y Química Ambiental. XII Encuentro de Química Analítica y Ambiental, CHILE, Viña del Mar.
- Suazo, J., Muñoz-Lira, D., Sepúlveda, P., Arancibia-Miranda, N., Rubio, M.A. (2014). Estudio de estabilidad y aplicación de sistemas mixtos arcilla-nZVI en la remoción de  $\text{Se}^{\text{VI}}$ , VII Congreso Iberoamericano de Física y Química Ambiental. XII. Encuentro de Química Analítica y Ambiental, CHILE, Viña del Mar.
- Sepúlveda, P., Muñoz-Lira, D., Suazo, J., Arancibia-Miranda, N., Rubio, M.A. (2014). Evaluación del grado de recubrimiento de sistemas mixtos montmorillonita-nZVI en la remoción de arsenato en matrices acuosas, VII Congreso Iberoamericano de Física y Química Ambiental. XII Encuentro de Química Analítica y Ambiental, CHILE, Viña del Mar.
- Muñoz-Lira, D., Sepúlveda, P., Arancibia-Miranda, N., Rubio, M.A. (2014). Aplicación de nZVI en la remoción de Al y Pb: Estudios de adsorción multicomponente y fuerza iónica del medio, III Congreso Nacional de Nanotecnología (CNN), CHILE, Puerto Varas.

## VIII. REFERENCIAS

- Ahmadzadeh, M. y Mohammadi, T. (2011). Adsorption of Divalent Heavy Metal Ions From Water Using Carbon Nanotube Sheets. *Journal of Hazardous Materials*, **185**(1): 140-147.
- American Mineralogist Crystal Structure Database (AMCSD). (2015). Disponible en <http://rruff.geo.arizona.edu/AMS/amcsd.php>. Acceso en Febrero, 2015.
- Andrade, S., Moffett, J. y Correa, J. (2006). Distribution of dissolved species and suspended particulate copper in an intertidal ecosystem affected by copper mine tailings in northern Chile. *Marine Chemistry*, **101**: 203-212.
- Arancibia-Miranda, N., Baltazar, S.E., García, A., Muñoz-Lira, D., Sepúlveda, P., Rubio, M. A. y Altbir, D. (2016). Nanoscale zero valent supported by Zeolite and montmorillonite: Template effect on the removal of Pb from aqueous solution. *Journal of Hazardous Materials*, **301**:371-380.
- Arancibia-Miranda, N., Denardin, J., Escudey, M., García-González, M., Pizarro, C., Fabris, J. y Charlet, L. (2014, a). Preparation and Characterization of a Single-Walled Aluminosilicate nanotube-Iron Oxide Composite: Its Applications to Removal of Aqueous Arsenate. *Materials Research Bulletin*, **51**: 145-152.
- Arancibia-Miranda, N., Baltazar, S.E., García, A., Romero, A.H., Rubio, M.A. y Altbir, D. (2014, b). Lead removal by nano-scale zero valent iron: Surface analysis and pH effect. *Materials Research Bulletin*, **59**: 341-348.
- Arai, Y., Sparks, D. L. y Davis, J. A. (2005). Arsenate adsorption mechanisms at the allophone-water interface. *Environmental Science and Technology*, **39**: 2537-2544.
- Balbus, J., Florini, K., Denison, R. y Walsh, S. (2006). Getting it Right the First Time: Developing nanotechnology while Protecting Workers, Public Health and the Environment. *Annals of the New York Academy of Science*, **1076**: 331-342.

- Baltazar, S., García, A., Romero, A. H., Rubio, M. A., Arancibia-Miranda, N. y Albir, D.** (2014). Surface rearrangement of nanoscale zerovalent iron: the role of pH and its implications in the kinetics of arsenate sorption. *Environmental Technology*, **35**: 2365.
- Bhowmick, S., Chakraborty, S., Mondal, P., Van Renterghem, W., Van den Berghe, S., Roman-Ross, G., Chatterjee, D. y Iglesias, M.** (2014). Montmorillonite-supported nanoscale zero-valent iron for removal of arsenic from aqueous solution: Kinetics and mechanism. *Chemical Engineering Journal*, **243**: 14–23.
- Bissen, M. y Frimmel, F.** (2003). Arsenic-a Review. Parte ii: Oxidation of arsenic and its removal in water treatment. *Acta Hydrochimica Hydrobiologia*, **31**(2): 97-107.
- Boparai, H., Joseph, M. y O'carroll, D.** (2013). Cadmium ( $Cd^{2+}$ ) Removal by Nano Zerovalent Iron: Surface Analysis, Effects of Solution Chemistry and Surface Complexation Modeling. *Environmental Science and Pollution Research*, **20**(9): 6210-6221.
- Brookins, D.G.** (1988). Eh-pH Diagrams for Geochemistry. Springer-Verlag, Berlin
- Chang, M., Kang, H.** (2009). Remediation of Pyrene-Contaminated Soil by Synthesized Nanoscale Zero-Valent iron Particles. *Journal of Environmental Science Health*, **44**: 576-582.
- Charlet, L., Scheinost, A.C., Tournassat, C., Grenèche, J.M., Géhin, A., Fernández Martínez, A., Coudert, S., Tisserand, D. y Brendle, J.** (2007). Electron transfer at the mineral/water interface: Selenium reduction by ferrous iron sorbed on clay. *Geochimica et Cosmochimica*, **71**: 5731–5749.
- Charlet, L., Silvester, E. y Liger, E.** (1998) N-compound reduction and actinide immobilisation in surficial fluids by Fe(II): The surface  $Fe^{III}OFe^{II}OH^0$  species, as major reductant. *Chemical Geology*, **151**: 85–93.
- Clancy, T., Hayes, K. y Raskin, L.** (2013). Arsenic waste management: A critical review of testing and disposal of arsenic-bearing solid wastes generated during arsenic removal from drinking water. *Environmental Science and Technology*, **47**: 10799–10812.



Coelho, P., Silva, S., Roma-Torres, J., Costa, C., Henriques, A., Teixeira, J., Gomes, M. y Mayan, O. (2007). Health impact of living near an abandoned mine case study: Jales mines. *International Journal of Hygiene and Environmental Health*, 210:399-402.

Comisión Chilena del Cobre (COCHILCO). (2013). Balance de gestión integral año 2013. Ministerio de Minería. Santiago, Chile. Disponible en <http://www.cochilco.cl/>. Acceso Enero 2015.

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

Concas, A., Ardaub, C., Cristini, A., Zuddas P. y Cao, G. (2006). Mobility of heavy metals from tailings to stream waters in a mining activity contaminated site. *Chemosphere*, 63: 244-253.

Consejo Minero (CM) (2015). Textos correspondientes al Reporte Anual 2013-2014 del CM. Disponible en <http://www.consejominero.cl/chile-pais-minero/panorama-economico-de-la-mineria/>. Acceso en Abril, 2015.

Cooperativa.cl. (2015). Contaminación de arsénico y plomo: Un conflicto que crece en Antofagasta. Noticia publicada el 4 de Febrero del 2014. Disponible en <http://www.cooperativa.cl/noticias/pais/region-de-antofagasta/contaminacion-plomo/contaminacion-de-arsenico-y-plomo-un-conflicto-que-crece-en-antofagasta/2015-02-04/140741.html>. Acceso en Marzo 2015.

Corporación Nacional del Cobre (CODELCO). (2012). Codelco inaugura planta para tratar arsénico. Noticia publicada el viernes 10 de agosto del 2012. Disponible en: [http://www.codelco.com/codelco-inaugura-planta-para-tratar-arsenico/prontus\\_codelco/2012-08-10/154040.html](http://www.codelco.com/codelco-inaugura-planta-para-tratar-arsenico/prontus_codelco/2012-08-10/154040.html). Acceso en Agosto 2015.

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**: 164-176.

**Department of Health and Human Services (DHHS).** (2009). Centers for disease control and prevention and national institute for occupational safety and health. Approaches to safe nanotechnology: Managing the health and safety concerns associated with engineered nanomaterials. Publication N° 125. Disponible en <http://www.cdc.gov/niosh/docs/2009-125/pdfs/2009-125.pdf>. Acceso en Enero, 2015.

**Devlin, T.** (2004). Bioquímica: Libro de texto con aplicaciones clínicas, capítulo 14 Metabolismo glucídico I: Principales rutas metabólicas y su control. Regulación de la ruta glucolítica, 4ª edición, Reverté (eds), Pp 620-621. ISBN 84-291-7208-4.

**Diario electrónico Resumen.** (2015). Relaves mineros sobre la población afectada por aluviones en el norte de Chile. Noticia publicada el lunes 30 de marzo del 2015. Disponible en: <http://resumen.cl/2015/03/relaves-mineros-sobre-la-poblacion-afectada-por-aluviones-en-el-norte-de-chile/>. Acceso en Agosto 2015.

**Diario electrónico U. de Chile (2013).** Organizaciones del Norte denuncian nula respuesta de autoridades por presencia de arsénico en el agua. Noticia publicada el Martes 2 de abril del 2013. Disponible en: <http://radio.uchile.cl/2013/04/02/organizaciones-del-norte-denuncian-nula-respuesta-de-autoridades-por-presencia-de-arsenico-en-el-agua>. Acceso en Febrero 2015.

**ECOMETALES.** (2012). Planta de tratamiento de polvos de fundición y abatimiento de arsénico y antimonio (PTPA). Noticia publicada en agosto del 2012. Disponible en: <http://www.ecometales.cl/nuestras-operaciones>. Acceso en Agosto 2015.

**Environmental Protection Agency (EPA).** (2008). Office of Solid Waste and Emergency Response. Nanotechnology for Site Remediation fact Sheet. Report Number: EPA 542.

**Farrell, J.; Wang, J.; O'Day, P.; Conklin, M.** (2001). Electrochemical and spectroscopic study of arsenate removal from water using zero-valent iron media. *Environmental Science and Technology*, **35**(10): 2026-2032.

**Flanigen, E.M., Robert, W.B., Stephen, T.W. (2010).** Zeolites in industrial separation and catalysis, In: Kulprathipanja, S. (eds), Introducción. Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Pp 1–26.

**Fu, f., Ma, J., Xie, L., Tang, B., Han, W. y Lin, S. (2013).** Chromium Removal Using Resin Supported Nanoscale Zero-Valent Iron. *Journal of Environmental Management*, 128: 822-827.

**Gillham, R. y O'Hannesin, F. (1994).** Enhanced degradation of halogenated aliphatics by zero-valent iron. *Ground Water*, 32: 958-967.

**Gómez, J. L., Galán, E., Aguilar, J. y Dorronsoro, C. (2000).** Los criterios y estándares para declarar un suelo contaminado en Andalucía y la metodología y técnicas de toma de muestras y análisis para su investigación, capítulo 4 Metodología para declarar un suelo contaminado, Caracterización instrumental de las determinaciones por espectroscopía de absorción atómica de llama. Consejería de medio ambiente de la junta de Andalucía. Disponible en [http://www.juntadeandalucia.es/medioambiente/web/Bloques\\_Tematicos/Estado\\_Y\\_Calidad\\_De\\_Los\\_Recursos\\_Naturales/Suelo/Criterios\\_pdf/Caracterizacion.pdf](http://www.juntadeandalucia.es/medioambiente/web/Bloques_Tematicos/Estado_Y_Calidad_De_Los_Recursos_Naturales/Suelo/Criterios_pdf/Caracterizacion.pdf). Acceso en Julio 2014.

**González, A., Moreno, N., Navia, R. y Querol, X. (2010).** Study of a Chilean petroleum coke fluidized bed combustion fly ash and its potential application in copper, lead and hexavalent chromium removal. *Fuel*, 89(10): 3012-3021.

**Grieger, K., Fjordbøge, A., Hartmann, N., Eriksson, E., Bjerg, P. y Baun, A. (2010).** Environmental Benefits and Risks of Zero-Valent Iron Nanoparticles (nZVI) for in Situ Remediation: Risk Mitigation or Trade-Off? *Journal of Contaminant Hydrology*, 118: 165–183.

**Hall, J. (2010).** Determination of low levels of arsenic using flame AAS and agilent UtrAA lamps. Agilent Technologies ©. Disponible en [http://www.gbcpolska.pl/agilent\\_przyrzady/aas/pdfy/aaa11\\_oznaczanie\\_niskich\\_zawartosci\\_arsenu\\_As.pdf](http://www.gbcpolska.pl/agilent_przyrzady/aas/pdfy/aaa11_oznaczanie_niskich_zawartosci_arsenu_As.pdf). Acceso en Julio 2014.

- Han, B., Runnells, T., Zimbron, J. y Wickramasinghe, R.** (2002). Arsenic removal from drinking water by flocculation and microfiltration. *Desalination*, **145**: 293-298.
- Heck, J., Andrews, A., Onega, T., Rigas, J., Jackson, B., Karagas, M. y Duell, E.** (2012). Lung cancer in a U.S. population with low to moderate arsenic exposure. *Environmental Health Perspectives*, **117**(11): 1718-1723.
- Hofstetter, T. B., Heijman, C. G., Haderlein, S. B., Holliger, C. y Schwarzenbach, R. P.** (1999). Complete reduction of TNT and other (poly) nitroaromatic compounds under iron-reducing subsurface conditions. *Environmental Science and Technology*, **33**: 1479-1487.
- Hofstetter, T. B., Schwarzenbach, R. P. y Haderlein, S. B.** (2003) Reactivity of Fe(II) species associated with clay minerals. *Environmental Science and Technology*, **37**: 519-528.
- Instituto de Salud Pública (ISP).** (2015). Información de prensa y dictámenes oficiales en centro de documentación pagina web. <http://www.ispch.cl/noticia/21688>. Acceso Marzo 2015.
- International Organization for Standardization (ISO).** (2008). Nanotechnologies. Terminology and definitions for nano. Objects. Nanoparticle, Nanofibre and Nanoplate. ISO/TS 27687.
- International Union of Pure and Applied Chemistry (IUPAC)** (1995). Nomenclature in Evaluation of Analytical Methods including Detection and Quantification Capabilities, *Pure & Applied Chemistry*, **67**: 1699-1723.
- Jayaraman, S., Jayaramachandran, S. y Vaidhyanathan, R.** (2008). Organic Photochemistry Within Zeolites: Selectivity Through Confinement. Tulane University, New Orleans, Louisiana, U.S.A.
- Johnson, E. B. & Sazmal, E.A.** (2014). Hydrothermally synthesized zeolites based on kaolinite: A review. *Applied Clay Science*, **97-98**: 215-221.
- Kaila, K. y Khambholja, D. B.** (2015). Arsenic contents and its biotransformation in the marine environment. *Handbook of Arsenic Toxicology*, **28**: 675-700.

**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**: 1291-1298.

**Kim, S., Seralathan, K., Lee, K., Park, Y., Shea, P., Leed, W., Kim, H. y Oh, B.** (2013). Removal of Pb(II) from Aqueous Solution by a Zeolite–Nanoscale Zero-Valent Iron Composite. *Chemical Engineering Journal*, **217**: 54–60.

**Klaine, S., Alvarez, P., Batley, G., Fernandes, T., Handy, R., Lyon, D., Mahendra, S., McLaughlin, M. y Lead, J.** (2008). Nanomaterials in the Environment: Behavior, Fate, Bioavailability, and effects. *Environmental Toxicology and Chemistry*, **27**(9): 1825-1851

**Kosmulski, M.** (2009). pH-dependent surface charging and points of zero charge. IV. Update and new approach. *Journal of Colloid and Interface Science*, **337**: 439-448.

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

**Larios, R., Fernandez, R. y Rucandio, M.** (2011). Movilidad y disponibilidad de arsénico en sedimentos mediante la aplicación del método de extracciones secuenciales BCR. Centro de Investigaciones Energeticas Medioambientales y Tecnologicas (CIEMAT), 14-18. Madrid, España.

**Loos, M.** (2015). Carbon nanotube reinforced composites. Chapter 1-Nanoscience and nanotechnology. *CNR Polymer Science and Technology*, 1-36.

**Lv, X., Xu, J., Jiang, G. y Xu, X.** (2011). Removal of Chromium (VI) from Wastewater by Nanoscale Zero-Valent Iron Particles Supported on Multiwalled Carbon Nanotubes. *Chemosphere*, **85**: 1204-1209.

**Manahan, S.** (2007). Introducción a la química ambiental, capítulo 13 Química verde y ecología industrial para la prevención y el tratamiento de los residuos, 1ª edición, Reverté (eds), Pp 642-646. ISBN 968-36-6707-4.

**Manning, B., Hunt, M.L., Amrhein, C. y Yarmoff, J. (2002).** Arsenic(III) and Arsenic(V) Reactions with Zerovalent Iron Corrosion Products. *Environmental Science and Technology*, 36: 5455-546.

**Ministerio de Obras Públicas (MOP).** (1968). NCh 148 Of/1968. Cemento –Terminología, clasificación y especificaciones generales. Disponible en: <http://es.scribd.com/doc/207811798/NCh-148-Of-68-Cemento-Terminologia-clasificacion-y-especificaciones-generales#>. Acceso Agosto 2015.

**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. Disponible en <http://www.leychile.cl/Navegar?idNorma=121486>. Acceso Enero 2015.

**Ministerio de Salud (MINSAL).** (2006). NCh 409/1. Of 2005. Norma de requisitos de calidad del agua potable. Disponible en <http://ciperchile.cl/pdfs/11-2013/norovirus/NCh409.pdf>. Acceso Enero 2015.

**Ministerio de Salud (MINSAL).** (2009). D. S. N° 78/2009. Reglamento de almacenamiento de sustancias peligrosas. Disponible en <http://www.leychile.cl/Navegar?idNorma=1016975>. Acceso en Julio 2015.

**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. Disponible en <http://www.leychile.cl/Navegar?idNorma=182637>. Acceso Enero 2015.

**Mohan, D. y Pittman, C. (2007).** Arsenic removal from water/wastewater using adsorbents- A critical review. *Journal Hazardous Materials*, 142: 1-53.

**Moon, D. H., Dermatas, D. y Menounou, N. (2004).** Arsenic immobilization by calcium-arsenic precipitates in lime treated soils. *Science of the Total Environment*, 330(1-3), 171-185.

**Muñoz, D.** (2013). Aplicación de zeolitas naturales modificadas en la remoción de arsénico en agua. Efecto del tiempo de molienda y del recubrimiento con óxido de hierro. Tesis de pregrado Universidad de Chile, Facultad de Ciencias.

**Murad, E. y Rojik, P.** (2005). Ron mineralogy of mine drainage precipitates as environmental indicators: Review of current concepts and a case study from the sokolov basin, Czech Republic. *Clay Minerals*, **40**: 427-440.

**Myers, A.** (2004). Thermodynamics Of Adsorption. *Chemical Thermodynamics For Industry* (Ed). T.M. Letcher.

**National Nanotechnology Initiative (NNI).** (2015). Leading to a revolution in technology and industry. What is nanotechnology? Disponible en <http://www.nano.gov>. Acceso en Enero 2015.

**Olivieri, A. y Escandar, G.** (2014). Practical Three-Way Calibration. Chapter 6 Analytical figures of merit, Elsevier (eds), Pp 93-107. ISBN: 978-0-12-410408-2.

**Olivieri, C., Faber, M., Ferré, J., Boqué, R., Kalivas, H. y Mark, H.** (2007). Uncertainty estimation and figures of merit for multivariate calibration (IUPAC Technical Report) *International Union of Pure and Applied Chemistry*, **78**(3): 633-661.

**Opiso, E., Sato, T. y Yoneda, T.** (2009). Adsorption and co-precipitation behavior of arsenate, chromate, selenate and boric acid with synthetic allophone-like materials. *Journal of Hazardous Materials*, **170**(1): 79-86.

**Paria, S. y Yuet, P. K.** (2006). Solidification-stabilization of organic and inorganic contaminants using portland cement: A literature review. *Environmental Reviews*, **14**(4), 217-255.

**Porta, J., López-Acevedo, Poch, R.M.** (2013). Edafología: Uso y protección de suelos, capítulo 8 Comportamiento coloidal del suelo y reacciones de superficie, 3ª edición, Mundi.Prensa (eds), Pp 256-257. ISBN: 978-84-8476-661-2.

**Rader, K. J., Dombrowski, P. M., Farley, K. J., Mahony, J. D., Di Toro, D. M.** (2004): Efect of thioarsenite formación on Arsenic(III) toxicity. *Environmental Toxicology and Chemistry*, **23**, 1649-54.

**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).

**Servicio Nacional de Geología y Minería (SERNAGEOMIN).** (2015, a). Catastro de depositos de relaves Julio del 2015. Disponible en: <http://www.sernageomin.cl/mineria-relaves.php>. Acceso Agosto del 2015.

**Servicio Nacional de Geología y Minería (SERNAGEOMIN).** (2015, b). Chile produce 1.400.000 toneladas diarias de relaves. Noticia publicada el 29 de Agosto del 2015. Disponible en: <http://www.sernageomin.cl/detalle-noticia.php?idNoticia=240>.

**Shaw, J. K., Fathordoobadi, S., Zelinski, B. J., Ela, W. P. y Sáez, A. E.** (2008). Stabilization of arsenic-bearing solid residuals in polymeric matrices. *Journal of Hazardous Materials*, **152**(3), 1115-1121.

**Shi, L., Lin, Y., Zhang, X. y Chen, Z.** (2011). Syntesis, characterization and kinetics of bentonite supported nZVI for the removal of Cr(VI) from aqueous solution. *Chemical Engineering Journal*, **171**: 612-617.

**Silvester, E., Charlet, L., Tournassat, C., Géhin, A., Grenèche, J. M. y Liger, E.** (2005). Redox potential measurements and Mössbauer spectrometry of Fe<sup>II</sup> adsorbed onto Fe<sup>III</sup> (oxyhydr)oxides. *Geochimica et cosmochimica Acta*, **69**(20): 4801-4815.

**Skoog, D., Holler, F. y Crouch, S.** (2008). Principios de análisis instrumental. Capítulo 9, Espectroscopia de absorción atómica y fluorescencia. 6ª Edición. Cengage Learning (eds). Pp 237-240. ISBN: 10-607-481-390-6.



**Skoog, D., West, D., Holl, F. y Crouch, S. (2015).** Fundamentos de química analítica, capítulo 5 Errores en el análisis químico, 9ª edición, Cengage Learning (eds), Pp 184-187. ISBN 978-0495-55828-6.

**Sposito G. (1989).** The Chemistry of Soils. *Oxford University Press*, New York, 277 p.

**Su, C. y Puls, R. W. (2001).** Arsenate and arsenite removal by zerovalent iron: Effects of phosphate, silicate, carbonate, borate, sulfate, cromate, sulfite, chromate, molybdate and nitrate relative to chloride. *Environmental Science and Technology*, **35**: 4562-4568.

**Suazo, J. (2014).** Remoción de oxianiones presentes en sistemas acuosos mediante el uso de sistemas binarios del tipo arcilla-nZVI. Tesis de pregrado Universidad de Santiago de Chile, Facultad de Química y Biología.

**Sun, F., Osseo-Asare, K., Chen, Y. y Dempsey, B. (2011).** Reduction of As(V) to As(III) by commercial ZVI or As(0) with acid-treated ZVI. *Journal of Hazardous Materials*, **196**: 311-317.

**Superintendencia de Servicios Sanitarios (2012).** Informe de Gestión y Fiscalización del Sector Sanitario 2012. Ministerio de Salud, Gobierno de Chile.

**Tan, Y.Y. y Wang, X. (2010).** An early warning system of water shortage in basins based on SD model. *Procedia Environmental Sciences*, **2**: 399-406.

**Torres Sanchez, R.M., Basaldella, E.I., Tara, J.C. (2001).** Zeolites surface reactions pointed out by charge parameters. *Materials Letters*, **50**:138-144.

**Tosco, T., Petrangeli, M., Cruz, C. y Sethi, R. (2014).** Nanoscale zerovalent iron particles for groundwater remediation: a review. *Journal of Cleaner Production*, **77**: 10-21

**Tratnyek, P. y Johnson, R. (2006).** Nanotechnologies for Environmental Cleanup. *Nano Today*, **1**(2): 44-48.

**Üzüüm, C., Shahwan, T., Eroglu, A.E., Hallam, K.R., Scott, T.B. y Lieberwirth, I. (2009).** Synthesis and Characterization of Kaolinite-Supported Zero-Valent Iron Nanoparticles and

Their Application For the Removal Of Aqueous  $\text{Cu}^{2+}$  and  $\text{Co}^{2+}$  Ions. *Applied Clay Science*, **43**: 172-181.

Vaclavikova, M., Gallios, G., Hredzak, S. y Jakabsky, S. (2008). Removal of arsenic from water streams: an overview of available techniques. *Clean Technologies and Environmental Policy*, **10**(1): 89-95.

Visoottiviset, P. y Ahmed, F. (2009). Technology for Remediation and Disposal of Arsenic. In: Reviews of Environmental Contamination and Toxicology (eds). David M. Whitacre, Vol. 197, Springer, N.Y, USA & Heidelberg, Germany, Pp 77-128.

Wang, C. & Zhang, W. (1997). Synthesizing Nanoscale iron Particles for Rapid and Complete Dechlorination of TCE and PCBs. *Environmental Science and Technology*, **31**:2154-2156.

Wang, Y. & Jiao, J.J. (2014). Multivariate statistical analyses on the enrichment of arsenic with different oxidation states in the Quaternary sediments of the Pearl River Delta, China. *Journal of Geochemical Exploration*, **138**: 72–80

Wei, Y., Wu, S., Yang, S., Che, C., Lien, H. y Huang, D. (2012). Biodegradable Surfactant Stabilized Nanoscale Zero-Valent Iron for in situ Treatment of Vinyl Chloride and 1,2-Dichloroethane. *Journal of Hazardous Materials*, **211**: 373–380.

Yan, W., Ramos, M.A.V., Koel, B.E. y Zhang, W.X. (2012). As(III) sequestration by iron nanoparticles: Study of solid-phase redox transformations with X-ray photoelectron microscopy. *Journal of Physical Chemistry C*, **116**: 5303–5311.

Yang, Songtao. (2012). Nanoparticle flotation collectors. . Open Access Dissertations and Theses. Paper 6878. Disponible en <file:///C:/Users/Nany/Downloads/viewcontent.pdf>.

Zhang, Y., Chaomeng, Y., Zhou, X. y Zhang, W. (2014). Sequestration of Cd(II) with nanoscale zero-valent iron (nZVI): Characterization and test in a two-stage system. *Chemical Engineering Journal*, **244**: 218-226.

**IX. ANEXOS**

## ANEXO 1. Validación Método Analítico.

### A. Curva de Calibrado.

**Tabla 12.** Valores de Absorbancia medidas a cada patrón de As ( $\text{As}_2\text{O}_3$  en  $\text{H}_2\text{O}$ ) pertenecientes a la curva de calibrado. Se incluye el valor de cada réplica.

Concentración ( $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ )	Réplicas (Absorbancia)				Promedio	$\sigma$	CV (%)
	1	2	3	4			
10	0,040	0,039	0,041	0,040	0,040	0,001	2,0%
15	0,056	0,057	0,055	0,060	0,057	0,002	3,8%
30	0,108	0,113	0,111	0,110	0,110	0,002	1,9%
50	0,182	0,182	0,181	0,179	0,181	0,001	0,8%
80	0,277	0,276	0,281	0,276	0,278	0,002	0,9%
100	0,345	0,340	0,344	0,347	0,344	0,003	0,9%
120	0,406	0,403	0,409	0,399	0,404	0,004	1,1%
150	0,480	0,485	0,481	0,479	0,481	0,003	0,5%

**Tabla 13.** Valores de Absorbancia correspondientes al blanco, utilizadas en la determinación del LOD y LOQ, considerando 10 réplicas.

Medidas Blanco	Señal (Absorbancia)
1	0,003
2	0,001
3	0,002
4	0,003
5	0,001
6	0,001
7	0,001
8	0,004
9	0,002
10	0,002
<b>Promedio</b>	<b>0,002</b>
<b><math>\sigma</math></b>	<b>0,001</b>

## B. Análisis Estadístico Regresión Lineal.

Tabla 14. Análisis estadístico de la Regresión lineal aplicada a la curva de calibrado de As.

Estadísticas de la Regresión	
<b>Coefficiente de correlación</b>	
múltiple	0,999
<b>Coefficiente de determinación (<math>r^2</math>)</b>	0,998
$r^2$ ajustado	0,997
<b>Error típico</b>	0,009
<b>Observaciones</b>	8

Tabla 15. Análisis de varianza regresión lineal.

	Grados de libertad	Suma de cuadrados	Promedio de los cuadrados	F	Valor crítico de F	
<b>Regresión</b>	1	0,191	0,191	2423,228	$4,713 \cdot 10^{-09}$	
<b>Residuos</b>	6	0,001	$7,864 \cdot 10^{-05}$			
<b>Total</b>	7	0,191				

	Coefficientes	Error típico	Estadístico t	Probabilidad	Inferior 95%	Superior 95%
<b>Intercepción</b>	0,014	0,006	2,609	0,040	0,001	0,028
<b>Variable X</b>	0,003	$6,516 \cdot 10^{-05}$	49,226	$4,713 \cdot 10^{-09}$	0,003	0,003

Tabla 16. Análisis de los residuos regresión lineal.

Observación	Pronóstico para Y	Residuos	Residuos estándares
1	0,046	-0,006	-0,783
2	0,062	-0,005	-0,666
3	0,111	-0,001	-0,070
4	0,175	0,006	0,764
5	0,271	0,007	0,858
6	0,335	0,009	1,083
7	0,399	0,005	0,578
8	0,495	-0,014	-1,764

**C. Exactitud.**

**Tabla 17.** Valores de Absorbancia y concentración correspondientes a la cuantificación del Estándar certificado de As, considerando 6 réplicas.

<b>Medidas</b>	<b>Señal (Absorbancia)</b>	<b>Concentración (Valor medido, mg·L<sup>-1</sup>)</b>	<b>Concentración (Valor medido, mg·L<sup>-1</sup>) (FD =10)*</b>
<b>1</b>	0,352	102,210	1022,100
<b>2</b>	0,351	102,090	1020,900
<b>3</b>	0,351	102,070	1020,700
<b>4</b>	0,351	102,150	1021,500
<b>5</b>	0,349	101,350	1013,500
<b>6</b>	0,351	102,010	1020,100
<b>Promedio</b>	0,351	101,980	1019,800
<b>σ</b>	0,001	0,316	3,161

\*(FD = 10): Factor de Dilución de 10.

# Certificate

Produced in double accredited laboratory fulfilling  
**ISO/IEC 17025 and ISO Guide 34**

This certificate is designed in accordance with ISO Guide 31<sup>[1]</sup>.

Object of certification: **Arsenic standard for AAS**

Product No.: **39436**

Lot: **BCBP4276V**

Composition: Arsenic trioxide (pure material) in 2% HNO<sub>3</sub> (prepared with NaOH TraceSELECT®, HNO<sub>3</sub> TraceSELECT® and water TraceSELECT® Ultra, 18.2 MΩ·cm, 0.22 µm filtered)

Density at 20°C:  $\rho = 1011 \text{ kg m}^{-3}$   $u_c(\rho) = 0.5 \text{ kg m}^{-3}$

Intended use: Storing Calibration of AAS, ICP, spectrophotometry or any other analytical technique.

and handling: This reference material shall be stored between 5°C and 30°C. Before every use of the material the bottle must be shaken well and its temperature has to be 20°C. If storage of a partially used bottle is necessary, the cap should be tightly sealed and the bottle should be stored at reduced temperature (e.g. refrigerator) to minimize transpiration rate.

Expiry date: **MAY 2018**

Certificate issue date: **24 JUN 2015**

Bottle opening date: \_\_\_\_\_

Certified value traceable to SI unit kg and uncertainty according to ISO Guide 35 <sup>[2]</sup> and Eurachem/CITAC Guide <sup>[3]</sup>		
Constituent	Certified value at 20°C and expanded uncertainty [ $U = ku$ ; $k = 2$ ]	
<b>Arsenic</b>	<b>988 mg kg<sup>-1</sup> ± 4 mg kg<sup>-1</sup></b>	<b>999 mg L<sup>-1</sup> ± 4 mg L<sup>-1</sup></b>

## 1. CONCEPT OF CERTIFICATION AND TRACEABILITY STATEMENT

To guarantee top reliability of the values for this TraceCERT® certified reference material three independent procedures were followed. The values have to agree in the range of their uncertainties, but the impurity corrected value from the gravimetric preparation has been chosen as certified value<sup>[4]</sup>:

1. Gravimetric preparation using pure materials is a practical realization of concentration units, through conversion of masses and mole fraction to mass fraction<sup>[4]</sup>. If the purity of the materials is demonstrated and if contamination and loss of material is strictly prevented this approach allows highest accuracy and small uncertainties. The certified value of TraceCERT® reference materials is based on this approach and directly traceable to the SI unit kilogram.

Therefore comprehensively characterized materials of highest purity are used (see paragraph 2). All balances are certified by DKD and calibrated with OIML Class E2 (up to 12 kg) and F2 (up to 64 kg) weights. The bulk solution was homogenized by overhead tumbling in a PVDF container for at least 6 hours. A peristaltic pump with perfluorinated polymer tubings was used for bottling.

2. The starting material is measured against a certified reference material (e.g. NIST or BAM) followed by gravimetric preparation using balances calibrated with SI-traceable weights. Consequently the value calculated by this unbroken chain of comparisons is traceable to the reference to which the starting material is compared.
3. Whenever applicable the bottled TraceCERT® calibration solution is compared to a second reference which is independent from the first reference.

**Figura 29.** Certificado Estándar de referencia trazable para absorción atómica (AA) (1000 mg·L<sup>-1</sup> de As (As<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) en 2% HNO<sub>3</sub>, FLUKA, MERCK.



## 2. PURITY OF STARTING MATERIALS

For high purity materials ( $P > 99.9\%$ ) the most appropriate way of purity determination is to quantify the impurities ( $w_i$ ) and to subtract the sum from 100 %. Impurities below the detection limit are considered with a contribution of half of the detection limit ( $DL_j$ ).

$$P = 100\% - \sum_i w_i - \sum_j \left( \frac{DL_j}{2} \right)$$

Water containing materials were dried to absolute dryness by individual drying conditions (up to 600°C). When drying is impossible due to decomposition water was determined by high-precision KF-titration at Sigma-Aldrich Laborchemikalien, Seelze (Germany). Water *TraceSELECT*<sup>®</sup> Ultra (18.2 MΩ·cm; 0.22 μm filtered, all metallic traces at ng kg<sup>-1</sup>-level) and acid in *TraceSELECT*<sup>®</sup> quality was used for preparation.

## 3. TRACEABILITY MEASUREMENTS

Only internationally accepted reference materials e.g. from NIST (USA) or BAM (Germany) have been carefully selected to provide the basis for traceability to the SI unit mole. When no such reference is available, an elemental metal or an adequate salt of highest available purity is used to confirm traceability to this pure material (and therefore to the SI unit kg).

To underpin the certified gravimetric value all traceability measurements are performed with the most accurate and precise analytical technique available. Therefore titrimetry measurement series are applied whenever possible (corrected for trace impurities). When no titrimetric technique is available, the traceability measurements are performed with another analytical technique, e.g. ICP-OES or AAS.

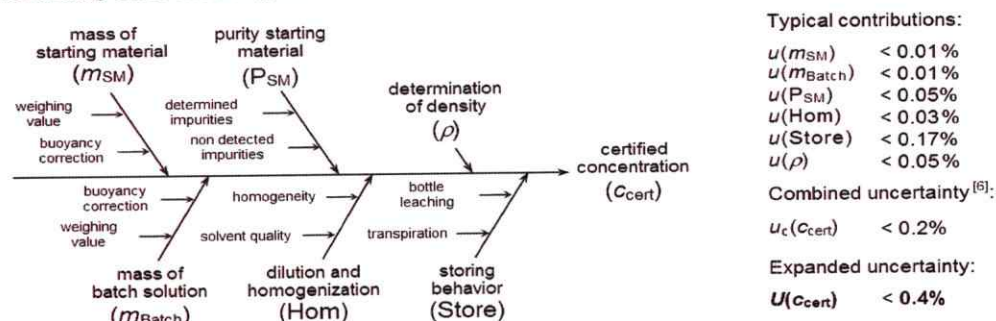
Reference and applied technique used for traceability measurements of the

starting material: NIST SRM 83 / reductometric titration

bottled solution: Arsenic trioxide, certified by BAM (Sigma-Aldrich No. 17971) / reductometric titration

## 4. UNCERTAINTY EVALUATION

All uncertainties are calculated according to Eurachem/CITAC Guide [3] and reported as combined expanded uncertainties at the 95 % confidence level. For gravimetric preparation the uncertainty contributions are illustrated by the following cause-effect diagram [5]:



CRM operations:

*S. Matt*

S. Matt

Certification body:

*Klaus D. Schmidt*

K.-D. Schmidt, Ph.D.



ISO Guide 34



ISO/IEC 17025



ISO 9001

- [1] ISO Guide 31:2000, "Reference materials - Contents of certificates and labels"
- [2] ISO Guide 35:2006, "Reference materials - General and statistical principles for certification"
- [3] Eurachem/CITAC Guide, 3<sup>rd</sup> Ed. (2012), "Quantifying uncertainty in analytical measurement"
- [4] Eurachem/CITAC Guide, 1<sup>st</sup> Ed. (2003) "Traceability in chemical measurement"
- [5] Reichmuth, A., Wunderli, S., Weber, M., Meyer, V. R. (2004), "The uncertainty of weighing data obtained with electronic analytical balances", *Microchimica Acta* 148: 133-141
- [6] Calculated by combination of the squared contribution values

Certificate page 4 of 2

Sigma-Aldrich Production GmbH, Industriestrasse 25, 9471 Buchs/Switzerland,  
Tel +41-81-756-2511, Fax +41-81-756-5449, e-mail: [fluka@sial.com](mailto:fluka@sial.com)

**Figura 30.** Certificado Estándar de referencia trazable para absorción atómica (AA) (1000 mg·L<sup>-1</sup> de As (As<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) en 2% HNO<sub>3</sub>, FLUKA, MERCK) página 2.



## ANEXO 2. Estudios Cinéticos de Remoción de As.

### A. Cinéticas de Sorción ZN-50%.

Tabla 18. Datos cinéticas de remoción de ZN-50% correspondientes al tratamiento E.

Tiempo (min)	Conc. Ofrecida (mgL <sup>-1</sup> )	Conc. Equilibrio (mgL <sup>-1</sup> )	Conc. Adsorbida (mgL <sup>-1</sup> )	Remoción (%)	$\sigma$ ( $\pm$ )
5	1000	911,57	88,43	8,84	1,00
10	1000	906,37	93,63	9,36	0,17
20	1000	889,00	111,00	11,10	0,82
45	1000	858,67	141,33	14,13	1,10
60	1000	847,30	152,70	15,27	1,80
90	1000	836,67	163,33	16,33	0,43
120	1000	830,53	169,47	16,95	0,18
150	1000	822,53	177,47	17,75	1,16
180	1000	817,23	182,77	18,28	1,15
360	1000	811,20	188,80	18,88	0,75
720	1000	808,60	191,40	19,14	2,17
1440	1000	800,70	199,30	19,93	1,69
4320	1000	804,83	195,17	19,52	2,97
10080	1000	455,37	544,63	54,46	1,49
20160	1000	484,05	515,95	51,60	0,94
40320	1000	508,73	491,27	49,13	1,13
80640	1000	521,20	478,80	47,88	1,55
161280	1000	519,93	480,07	48,01	0,86
241920	1000	437,33	562,67	56,27	0,54

Tabla 19. Datos cinéticas de remoción de ZN-50% correspondientes al tratamiento F.

Tiempo (min)	Conc. Ofrecida (mgL <sup>-1</sup> )	Conc. Equilibrio (mgL <sup>-1</sup> )	Conc. Adsorbida (mgL <sup>-1</sup> )	Remoción (%)	$\sigma$ ( $\pm$ )
5	1000	799,90	200,10	20,01	0,81
10	1000	795,17	204,83	20,48	1,19
20	1000	779,80	220,20	22,02	0,93
45	1000	748,87	251,13	25,11	0,58
60	1000	735,97	264,03	26,40	0,07
90	1000	724,20	275,80	27,58	1,06
120	1000	714,23	285,77	28,58	0,66
150	1000	707,87	292,13	29,21	0,23
180	1000	704,20	295,80	29,58	0,31
360	1000	691,53	308,47	30,85	0,80
720	1000	685,85	314,15	31,42	4,77
1440	1000	648,23	351,77	35,18	1,82
4320	1000	583,27	416,73	41,67	1,19
10080	1000	471,63	528,37	52,84	0,97
20160	1000	463,13	536,87	53,69	0,31
40320	1000	445,67	554,33	55,43	0,86
80640	1000	514,57	485,43	48,54	1,05
161280	1000	506,43	493,57	49,36	1,43
241920	1000	403,33	596,67	59,67	1,01

Tabla 20. Datos cinéticas de remoción de ZN-50% correspondientes al tratamiento G.

Tiempo (min)	Conc. Ofrecida (mgL <sup>-1</sup> )	Conc. Equilibrio (mgL <sup>-1</sup> )	Conc. Adsorbida (mgL <sup>-1</sup> )	Remoción (%)	$\sigma$ ( $\pm$ )
5	1000	761,37	238,63	23,86	0,30
10	1000	736,90	263,10	26,31	0,39
20	1000	712,50	287,50	28,75	0,46
45	1000	654,37	345,63	34,56	1,69
60	1000	640,93	359,07	35,91	0,22
90	1000	630,23	369,77	36,98	0,93
120	1000	623,17	376,83	37,68	0,29
150	1000	610,60	389,40	38,94	0,23
180	1000	592,73	407,27	40,73	0,77
360	1000	571,73	428,27	42,83	0,27
720	1000	561,63	438,37	43,84	0,51
1440	1000	550,57	449,43	44,94	0,32
4320	1000	546,77	453,23	45,32	0,74
10080	1000	443,40	556,60	55,66	1,15
20160	1000	469,73	530,27	53,03	0,75
40320	1000	479,23	520,77	52,08	0,68
80640	1000	559,60	440,40	44,04	1,07
161280	1000	501,63	498,37	49,84	2,41
241920	1000	439,00	561,00	56,10	0,56

**Tabla 21.** Datos cinéticas de remoción de ZN-50% correspondientes al tratamiento H.

Tiempo (min)	Conc. Ofrecida (mgL <sup>-1</sup> )	Conc. Equilibrio (mgL <sup>-1</sup> )	Conc. Adsorbida (mgL <sup>-1</sup> )	Remoción (%)	$\sigma$ ( $\pm$ )
5	1000	732,63 $\epsilon$	267,37	26,74	1,31
10	1000	719,53	280,47	28,05	0,16
20	1000	704,20	295,80	29,58	0,79
45	1000	663,03	336,97	33,70	0,71
60	1000	657,33	342,67	34,27	0,57
90	1000	644,13	355,87	35,59	2,11
120	1000	607,00	393,00	39,30	0,51
150	1000	593,97	406,03	40,60	0,75
180	1000	583,93	416,07	41,61	0,79
360	1000	573,37	426,63	42,66	0,09
720	1000	561,00	439,00	43,90	0,25
1440	1000	561,40	438,60	43,86	0,27
4320	1000	555,60	444,40	44,44	0,29
10080	1000	423,77	576,23	57,62	0,54
20160	1000	433,63	566,37	56,64	0,78
40320	1000	457,27	542,73	54,27	1,62
80640	1000	515,70	484,30	48,43	0,75
161280	1000	458,33	541,67	54,17	1,10
241920	1000	414,40	585,60	58,56	0,81

## B. Ajuste Modelo de Pseudo Primer Orden.

**Tabla 22.** Parámetros cinéticos obtenidos a partir de la aplicación del modelo de pseudo primer orden en los materiales Zeolita, nZVI y ZN-50% considerando los tratamientos E, F, G y H. La desviación estándar para cada parámetro se incluye entre paréntesis.

<i>Pseudo primer orden</i>						
Models	E			F		
	Zeolita	nZVI	ZN-50%	Zeolita	nZVI	ZN-50%
$q_{exp} (mg \cdot g^{-1})$	6,3 (3,4)	71,3 (5,2)	75,0 (7,1)	15,8 (1,1)	136,3 (1,3)	122,4 (7,8)
$q_e (mg \cdot g^{-1})$	6,9 (0,7)	68,1 (1,9)	69,9 (2,7)	16,2 (0,2)	127,6 (4,6)	114,3 (4,3)
$k_1 (x10^{-1} min^{-1})$	0,1 (0,3)	0,2 (0,4)	0,1 (0,1)	0,7 (2,0)	0,3 (0,1)	0,2 (0,4)
$r^2$	0,900	0,940	0,882	0,997	0,895	0,851
RMSE	0,148	0,583	0,842	0,110	1,568	1,329
$X^2$	0,056	0,148	0,350	0,012	0,559	0,534
Models	G			H		
	Zeolita	nZVI	ZN-50%	Zeolita	nZVI	ZN-50%
$q_{exp} (mg \cdot g^{-1})$	34,7 (1,2)	154,2 (8,2)	170,2 (2,5)	44,3 (4,3)	150,1 (7,4)	170,0 (1,5)
$q_e (mg \cdot g^{-1})$	32,8 (1,2)	148,8 (3,5)	155,5 (5,5)	N.D	142,6 (3,7)	153,7 (5,9)
$k_1 (x10^{-1} min^{-1})$	0,2 (0,4)	0,3 (0,5)	0,1 (0,3)	N.D	0,3 (0,5)	0,2 (0,4)
$r^2$	0,985	0,952	0,880	N.D	0,943	0,849
RMSE	0,453	0,954	2,416	N.D	1,351	2,684
$X^2$	0,095	0,183	1,270	N.D	0,377	1,568

### C. Parámetros $pH_F$ y $Eh_F$ .

Tabla 23. Valores de pH y potencial redox finales ( $pH_F$  y  $Eh_F$  respectivamente) correspondiente a los puntos seleccionados de la curva cinética para los tratamientos E, F, G y H.

Tratamiento	P 1		P 2		P 3		P 4		P 5		PS	
	$pH_F$	$Eh_F$	$pH_F$	$Eh_F$	$pH_F$	$Eh_F$	$pH_F$	$Eh_F$	$pH_F$	$Eh_F$	$pH_F$	$Eh_F$
<b>Zeolita</b>												
E	2,9 (0,0)	476,7 (3,1)	2,9 (0,0)	443,3 (3,5)	3,9 (0,0)	337,0 (1,7)	3,9 (0,1)	344,5 (3,5)	4,5 (0,1)	267,0 (1,4)	2,9 (0,0)	451,7 (5,0)
F	7,9 (0,1)	36,7 (3,1)	8,0 (0,0)	37,0 (5,0)	4,8 (0,1)	256,0 (0,0)	4,5 (1,0)	317,7 (2,5)	4,5 (0,1)	227,2 (2,7)	8,0 (0,0)	29,5 (1,8)
G	3,4 (0,0)	355,3 (1,9)	3,4 (0,0)	329,6 (4,7)	3,4 (0,0)	340,0 (4,0)	3,5 (0,1)	360,3 (3,5)	3,9 (0,0)	294,1 (2,6)	3,4 (0,0)	329,6 (4,7)
H	7,9 (0,0)	58,8 (5,0)	6,2 (0,1)	44,8 (3,9)	3,6 (0,1)	358,3 (2,9)	3,5 (0,3)	336,3 (3,1)	3,9 (0,0)	285,5 (3,4)	7,9 (0,0)	45,3 (1,9)
<b>nZVI</b>												
E	3,0 (0,1)	401,3 (2,1)	4,6 (0,3)	44,0 (0,6)	4,1 (0,1)	262,3 (4,2)	3,8 (0,1)	303,0 (2,0)	3,9 (0,1)	280,0 (4,5)	3,3 (0,1)	334,0 (4,0)
F	7,9 (0,1)	67,8 (2,5)	6,7 (0,7)	106,1 (2,8)	4,7 (0,2)	211,7 (1,5)	4,4 (0,1)	223,3 (2,2)	4,5 (0,1)	238,3 (5,5)	7,8 (0,2)	55,0 (2,3)
G	4,0 (0,3)	384,8 (0,9)	4,5 (0,2)	236,2 (4,0)	4,2 (0,0)	274,7 (2,5)	3,9 (0,0)	294,0 (4,0)	3,9 (0,1)	288,8 (1,7)	4,8 (0,5)	230,3 (2,3)
H	7,7 (0,1)	71,4 (2,6)	5,4 (0,4)	188,5 (1,7)	4,7 (0,4)	205,3 (4,6)	5,1 (0,1)	253,3 (3,5)	4,7 (0,3)	205,9 (3,3)	7,3 (0,1)	117,3 (0,7)
<b>Z-50%</b>												
E	4,5 (0,1)	146,7 (1,2)	5,1 (0,1)	116,7 (3,2)	---	---	4,2 (0,0)	289,0 (3,6)	4,4 (0,0)	257,2 (4,6)	4,9 (0,5)	147,7 (1,3)
F	7,3 (0,0)	80,6 (1,3)	5,7 (0,3)	119,0 (1,0)	---	---	5,7 (0,1)	216,3 (5,5)	5,2 (0,5)	236,0 (3,0)	7,4 (0,7)	79,8 (2,7)
G	4,9 (0,0)	164,5 (2,7)	5,2 (0,0)	116,3 (4,2)	---	---	4,3 (0,0)	274,7 (4,0)	4,2 (0,1)	255,3 (4,0)	4,8 (0,1)	174,5 (4,4)
H	7,0 (0,1)	117,6 (2,3)	5,5 (0,1)	55,0 (0,2)	---	---	4,7 (0,2)	243,0 (4,4)	4,8 (0,1)	230,1 (3,3)	5,3 (0,0)	139,4 (5,7)

**Tabla 24.** Valores de pH y potencial redox finales (pH<sub>F</sub> y Eh<sub>F</sub> respectivamente) correspondiente al tratamiento A (blanco) aplicado al material Zeolita.

<b>Zeolita</b>				
<b>Tratamiento A (pH 3)</b>				
<b>Rótulo Muestra</b>	<b>pH<sub>Inicial</sub></b>	<b>pH<sub>Final</sub></b>	<b>Eh<sub>Inicial</sub></b>	<b>Eh<sub>Final</sub></b>
Zeo-A-5 min	3,03 ± 0,00	3,44 ± 0,01	437,20 ± 0,00	400,77 ± 1,17
Zeo-A-10 min	3,03 ± 0,00	3,47 ± 0,01	437,20 ± 0,00	399,87 ± 1,88
Zeo-A-20 min	3,03 ± 0,00	3,47 ± 0,02	437,20 ± 0,00	401,90 ± 3,90
Zeo-A-45 min	3,03 ± 0,00	3,48 ± 0,01	437,20 ± 0,00	397,20 ± 197
Zeo-A-60 min	3,03 ± 0,00	3,49 ± 0,01	437,20 ± 0,00	396,57 ± 3,65
Zeo-A-90 min	3,03 ± 0,00	3,49 ± 0,01	437,20 ± 0,00	404,60 ± 4,00
Zeo-A-120 min	3,03 ± 0,00	3,47 ± 0,00	437,20 ± 0,00	398,13 ± 3,24
Zeo-A-150 min	3,03 ± 0,00	3,51 ± 0,01	437,20 ± 0,00	398,73 ± 1,44
Zeo-A-180 min	3,03 ± 0,00	3,50 ± 0,02	437,20 ± 0,00	397,00 ± 2,04
Zeo-A-360 min	3,03 ± 0,00	3,51 ± 0,02	437,20 ± 0,00	389,63 ± 0,76
Zeo-A-720 min	3,03 ± 0,00	3,55 ± 0,01	437,20 ± 0,00	395,23 ± 2,87
Zeo-A-1 día	3,03 ± 0,00	3,57 ± 0,01	437,20 ± 0,00	390,30 ± 4,90
Zeo-A-3 días	3,03 ± 0,00	3,61 ± 0,01	437,20 ± 0,00	393,23 ± 2,97
Zeo-A-1 sem	3,03 ± 0,00	3,83 ± 0,02	437,20 ± 0,00	426,00 ± 1,00
Zeo-A-2 sem	3,03 ± 0,00	3,70 ± 0,03	437,20 ± 0,00	355,33 ± 3,79
Zeo-A-4 sem	3,03 ± 0,00	3,75 ± 0,04	437,20 ± 0,00	554,67 ± 3,79
Zeo-A-8 sem	3,03 ± 0,00	3,89 ± 0,13	437,20 ± 0,00	388,67 ± 2,89
Zeo-A-16 sem	3,03 ± 0,00	4,12 ± 0,06	437,20 ± 0,00	357,33 ± 1,55
Zeo-A-24 sem	3,03 ± 0,00	4,02 ± 0,18	437,20 ± 0,00	400,37 ± 1,21

**Tabla 25.** Valores de pH y potencial redox finales ( $pH_F$  y  $Eh_F$  respectivamente) correspondiente al tratamiento B (blanco) aplicado al material Zeolita.

<b>Zeolita</b>				
<b>Tratamiento B (pH 8)</b>				
<b>Rótulo Muestra</b>	<b>pH<sub>Inicial</sub></b>	<b>pH<sub>Final</sub></b>	<b>Eh<sub>Inicial</sub></b>	<b>Eh<sub>Final</sub></b>
Zeo-B-5 min	8,03 ± 0,00	6,42 ± 0,23	187,50 ± 0,00	282,83 ± 0,61
Zeo-B-10 min	8,03 ± 0,00	6,22 ± 0,05	187,50 ± 0,00	257,90 ± 4,77
Zeo-B-20 min	8,03 ± 0,00	6,40 ± 0,20	187,50 ± 0,00	208,00 ± 5,34
Zeo-B-45 min	8,03 ± 0,00	6,53 ± 0,04	187,50 ± 0,00	246,13 ± 1,99
Zeo-B-60 min	8,03 ± 0,00	6,29 ± 0,13	187,50 ± 0,00	249,20 ± 4,42
Zeo-B-90 min	8,03 ± 0,00	5,74 ± 0,06	187,50 ± 0,00	299,60 ± 1,68
Zeo-B-120 min	8,03 ± 0,00	6,35 ± 0,11	187,50 ± 0,00	261,13 ± 3,21
Zeo-B-150 min	8,03 ± 0,00	6,30 ± 0,07	187,50 ± 0,00	261,57 ± 3,16
Zeo-B-180 min	8,03 ± 0,00	6,35 ± 0,03	187,50 ± 0,00	257,57 ± 0,21
Zeo-B-360 min	8,03 ± 0,00	6,38 ± 0,14	187,50 ± 0,00	255,03 ± 0,64
Zeo-B-720 min	8,03 ± 0,00	6,48 ± 0,06	187,50 ± 0,00	265,20 ± 4,40
Zeo-B-1 día	8,03 ± 0,00	6,40 ± 0,02	187,50 ± 0,00	256,63 ± 1,85
Zeo-B-3 días	8,03 ± 0,00	6,30 ± 0,09	187,50 ± 0,00	191,07 ± 4,52
Zeo-B-1 sem	8,03 ± 0,00	6,11 ± 0,10	187,50 ± 0,00	178,00 ± 4,00
Zeo-B-2 sem	8,03 ± 0,00	6,26 ± 0,13	187,50 ± 0,00	246,33 ± 2,31
Zeo-B-4 sem	8,03 ± 0,00	6,18 ± 0,20	187,50 ± 0,00	353,00 ± 3,00
Zeo-B-8 sem	8,03 ± 0,00	6,21 ± 0,04	187,50 ± 0,00	254,00 ± 4,58
Zeo-B-16 sem	8,03 ± 0,00	7,22 ± 0,05	187,50 ± 0,00	253,97 ± 4,55
Zeo-B-24 sem	8,03 ± 0,00	7,40 ± 0,04	187,50 ± 0,00	253,27 ± 2,78



**Tabla 26.** Valores de pH y potencial redox finales (pH<sub>F</sub> y Eh<sub>F</sub> respectivamente) correspondiente al tratamiento C (blanco) aplicado al material Zeolita.

<b>Zeolita</b>				
<b>Tratamiento C (pH 3 + Ca<sup>2+</sup>)</b>				
<b>Rótulo Muestra</b>	<b>pH<sub>Inicial</sub></b>	<b>pH<sub>Final</sub></b>	<b>Eh<sub>Inicial</sub></b>	<b>Eh<sub>Final</sub></b>
Zeo-C-5 min	3,02 ± 0,00	3,44 ± 0,02	409,00 ± 0,00	404,90 ± 2,66
Zeo-C-10 min	3,02 ± 0,00	3,45 ± 0,03	409,00 ± 0,00	388,60 ± 5,29
Zeo-C-20 min	3,02 ± 0,00	3,45 ± 0,02	409,00 ± 0,00	396,00 ± 3,08
Zeo-C-45 min	3,02 ± 0,00	3,44 ± 0,02	409,00 ± 0,00	386,60 ± 0,70
Zeo-C-60 min	3,02 ± 0,00	3,48 ± 0,02	409,00 ± 0,00	376,03 ± 5,17
Zeo-C-90 min	3,02 ± 0,00	3,50 ± 0,01	409,00 ± 0,00	372,90 ± 1,39
Zeo-C-120 min	3,02 ± 0,00	3,52 ± 0,01	409,00 ± 0,00	368,43 ± 0,74
Zeo-C-150 min	3,02 ± 0,00	3,51 ± 0,01	409,00 ± 0,00	374,93 ± 5,09
Zeo-C-180 min	3,02 ± 0,00	3,53 ± 0,01	409,00 ± 0,00	365,30 ± 5,55
Zeo-C-360 min	3,02 ± 0,00	3,57 ± 0,02	409,00 ± 0,00	369,67 ± 3,91
Zeo-C-720 min	3,02 ± 0,00	3,58 ± 0,01	409,00 ± 0,00	373,37 ± 3,72
Zeo-C-1 día	3,02 ± 0,00	3,59 ± 0,01	409,00 ± 0,00	378,87 ± 2,37
Zeo-C-3 días	3,02 ± 0,00	3,61 ± 0,01	409,00 ± 0,00	394,17 ± 0,81
Zeo-C-1 sem	3,02 ± 0,00	3,63 ± 0,02	409,00 ± 0,00	336,67 ± 4,04
Zeo-C-2 sem	3,02 ± 0,00	3,49 ± 0,03	409,00 ± 0,00	338,00 ± 5,00
Zeo-C-4 sem	3,02 ± 0,00	3,50 ± 0,04	409,00 ± 0,00	4,08,33 ± 4,51
Zeo-C-8 sem	3,02 ± 0,00	3,57 ± 0,01	409,00 ± 0,00	375,33 ± 4,04
Zeo-C-16 sem	3,03 ± 0,00	3,87 ± 0,02	409,00 ± 0,00	350,07 ± 1,44
Zeo-C-24 sem	3,02 ± 0,00	3,94 ± 0,03	409,00 ± 0,00	325,17 ± 1,91

**Tabla 27.** Valores de pH y potencial redox finales ( $\text{pH}_F$  y  $\text{Eh}_F$  respectivamente) correspondiente al tratamiento D (blanco) aplicado al material Zeolita.

<b>Zeolita</b>				
<b>Tratamiento pH 8 + <math>\text{Ca}^{2+}</math> (Rótulo D)</b>				
<b>Rótulo Muestra</b>	<b>pH Inicial</b>	<b>pH Final</b>	<b>Eh Inicial</b>	<b>Eh Final</b>
Zeo-D-5 min	7,98 ± 0,00	6,12 ± 0,21	234,50 ± 0,00	272,90 ± 1,73
Zeo-D-10 min	7,98 ± 0,00	6,30 ± 0,06	234,50 ± 0,00	281,93 ± 3,11
Zeo-D-20 min	7,98 ± 0,0	6,24 ± 0,06	234,50 ± 0,00	259,93 ± 3,46
Zeo-D-45 min	7,98 ± 0,00	5,89 ± 0,23	234,50 ± 0,00	256,57 ± 2,89
Zeo-D-60 min	7,98 ± 0,00	6,01 ± 0,14	234,50 ± 0,00	239,57 ± 0,81
Zeo-D-90 min	7,98 ± 0,00	6,41 ± 0,08	234,50 ± 0,00	280, 83 ± 5,66
Zeo-D-120 min	7,98 ± 0,00	6,34 ± 0,04	234,50 ± 0,00	247,17 ± 2,27
Zeo-D-150 min	7,98 ± 0,00	6,37 ± 0,07	234,50 ± 0,00	240,30 ± 3,97
Zeo-D-180 min	7,98 ± 0,00	6,21 ± 0,17	234,50 ± 0,00	238,33 ± 4,82
Zeo-D-360 min	7,98 ± 0,00	6,31 ± 0,08	234,50 ± 0,00	229,27 ± 0,93
Zeo-D-720 min	7,98 ± 0,00	6,32 ± 0,11	234,50 ± 0,00	220,53 ± 0,74
Zeo-D-1 día	7,98 ± 0,00	6,45 ± 0,07	234,50 ± 0,00	217,00 ± 5,37
Zeo-D-3 días	7,98 ± 0,00	6,27 ± 0,10	234,50 ± 0,00	206,73 ± 1,52
Zeo-D-1 sem	7,98 ± 0,00	3,68 ± 0,01	234,50 ± 0,00	383,33 ± 3,06
Zeo-D-2 sem	7,98 ± 0,00	3,52 ± 0,01	234,50 ± 0,00	349,67 ± 2,08
Zeo-D-4 sem	7,98 ± 0,00	3,47 ± 0,13	234,50 ± 0,00	394,00 ± 4,00
Zeo-D-8 sem	7,98 ± 0,00	3,62 ± 0,00	234,50 ± 0,00	376,00 ± 3,46
Zeo-D-16 sem	7,98 ± 0,00	3,91 ± 0,04	234,50 ± 0,00	288,93 ± 2,82
Zeo-D-24 sem	7,98 ± 0,00	4,00 ± 0,01	234,50 ± 0,00	326,70 ± 2,88

**Tabla 28.** Valores de pH y potencial redox finales ( $pH_F$  y  $Eh_F$  respectivamente) correspondiente al tratamiento A (blanco) aplicado al material nZVI.

nZVI				
Tratamiento A (pH 3)				
Rótulo Muestra	$pH_{Inicial}$	$pH_{Final}$	$Eh_{Inicial}$	$Eh_{Final}$
nZVI-A-5 min	3,03 ± 0,00	4,35 ± 0,09	437,20 ± 0,00	303,43 ± 1,76
nZVI-A-10 min	3,03 ± 0,00	4,55 ± 0,34	437,20 ± 0,00	273,30 ± 3,80
nZVI-A-20 min	3,03 ± 0,00	4,85 ± 0,11	437,20 ± 0,00	248,10 ± 5,09
nZVI-A-45 min	3,03 ± 0,00	4,40 ± 0,08	437,20 ± 0,00	306,57 ± 3,20
nZVI-A-60 min	3,03 ± 0,00	4,82 ± 0,13	437,20 ± 0,00	260,37 ± 3,46
nZVI-A-90 min	3,03 ± 0,00	5,01 ± 0,37	437,20 ± 0,00	342,30 ± 4,26
nZVI-A-120 min	3,03 ± 0,00	4,89 ± 0,26	437,20 ± 0,00	251,67 ± 0,40
nZVI-A-150 min	3,03 ± 0,00	5,09 ± 0,41	437,20 ± 0,00	240,63 ± 0,29
nZVI-A-180 min	3,03 ± 0,00	4,90 ± 0,09	437,20 ± 0,00	253,30 ± 4,00
nZVI-A-360 min	3,03 ± 0,00	4,81 ± 0,06	437,20 ± 0,00	262,93 ± 0,76
nZVI-A-720 min	3,03 ± 0,00	4,63 ± 0,27	437,20 ± 0,00	295,00 ± 4,23
nZVI-A-1 día	3,03 ± 0,00	4,23 ± 0,08	437,20 ± 0,00	393,70 ± 4,06
nZVI-A-3 días	3,03 ± 0,00	4,15 ± 0,05	437,20 ± 0,00	288,37 ± 3,35
nZVI-A-1 sem	3,03 ± 0,00	3,59 ± 0,03	437,20 ± 0,00	333,67 ± 4,04
nZVI-A-2 sem	3,03 ± 0,00	3,39 ± 0,04	437,20 ± 0,00	335,00 ± 3,00
nZVI-A-4 sem	3,03 ± 0,00	3,30 ± 0,01	437,20 ± 0,00	317,33 ± 1,53
nZVI-A-8 sem	3,03 ± 0,00	3,23 ± 0,02	437,20 ± 0,00	383,67 ± 2,52
nZVI-A-16 sem	3,03 ± 0,00	3,29 ± 0,03	437,20 ± 0,00	370,00 ± 2,93
nZVI-A-24 sem	3,03 ± 0,00	3,21 ± 0,01	437,20 ± 0,00	322,33 ± 143

**Tabla 29.** Valores de pH y potencial redox finales ( $pH_F$  y  $Eh_F$  respectivamente) correspondiente al tratamiento B (blanco) aplicado al material nZVI.

<b>nZVI</b>				
<b>Tratamiento B (pH 8)</b>				
<b>Rótulo Muestra</b>	<b>pH<sub>Inicial</sub></b>	<b>pH<sub>Final</sub></b>	<b>Eh<sub>Inicial</sub></b>	<b>Eh<sub>Final</sub></b>
nZVI-B-5 min	8,03 ± 0,00	6,37 ± 0,33	187,50 ± 0,00	212,73 ± 5,67
nZVI-B-10 min	8,03 ± 0,00	6,07 ± 0,61	187,50 ± 0,00	194,97 ± 4,50
nZVI-B-20 min	8,03 ± 0,00	6,67 ± 0,36	187,50 ± 0,00	194,63 ± 3,10
nZVI-B-45 min	8,03 ± 0,00	6,12 ± 0,72	187,50 ± 0,00	226,07 ± 3,55
nZVI-B-60 min	8,03 ± 0,00	5,45 ± 0,09	187,50 ± 0,00	214,83 ± 1,79
nZVI-B-90 min	8,03 ± 0,00	5,94 ± 0,59	187,50 ± 0,00	237,43 ± 3,17
nZVI-B-120 min	8,03 ± 0,00	6,59 ± 0,99	187,50 ± 0,00	232,57 ± 3,42
nZVI-B-150 min	8,03 ± 0,00	5,46 ± 0,31	187,50 ± 0,00	224,43 ± 3,25
nZVI-B-180 min	8,03 ± 0,00	6,12 ± 1,36	187,50 ± 0,00	205,97 ± 4,39
nZVI-B-360 min	8,03 ± 0,00	5,96 ± 0,93	187,50 ± 0,00	221,10 ± 4,25
nZVI-B-720 min	8,03 ± 0,00	5,41 ± 0,80	187,50 ± 0,00	223,43 ± 2,11
nZVI-B-1 día	8,03 ± 0,00	4,49 ± 0,00	187,50 ± 0,00	262,30 ± 1,56
nZVI-B-3 días	8,03 ± 0,00	4,45 ± 0,01	187,50 ± 0,00	264,53 ± 4,02
nZVI-B-1 sem	8,03 ± 0,00	3,79 ± 0,01	187,50 ± 0,00	357,33 ± 1,15
nZVI-B-2 sem	8,03 ± 0,00	3,53 ± 0,03	187,50 ± 0,00	342,33 ± 3,79
nZVI-B-4 sem	8,03 ± 0,00	3,44 ± 0,01	187,50 ± 0,00	317,67 ± 1,15
nZVI-B-8 sem	8,03 ± 0,00	3,38 ± 0,02	187,50 ± 0,00	383,33 ± 4,51
nZVI-B-16 sem	8,03 ± 0,00	3,40 ± 0,02	187,50 ± 0,00	365,03 ± 3,96
nZVI-A-24 sem	8,03 ± 0,00	3,37 ± 0,04	187,50 ± 0,00	326,83 ± 2,14

**Tabla 30.** Valores de pH y potencial redox finales (pH<sub>F</sub> y Eh<sub>F</sub> respectivamente) correspondiente al tratamiento C (blanco) aplicado al material nZVI.

<b>nZVI</b>				
<b>Tratamiento C (pH 3 + Ca<sup>2+</sup>)</b>				
<b>Rótulo Muestra</b>	<b>pH<sub>Inicial</sub></b>	<b>pH<sub>Final</sub></b>	<b>Eh<sub>Inicial</sub></b>	<b>Eh<sub>Final</sub></b>
nZVI-C-5 min	3,02 ± 0,00	5,16 ± 0,17	409,00 ± 0,00	214,90 ± 5,48
nZVI-C-10 min	3,02 ± 0,00	5,19 ± 0,33	409,00 ± 0,00	207,10 ± 4,95
nZVI-C-20 min	3,02 ± 0,00	5,05 ± 0,33	409,00 ± 0,00	222,33 ± 3,96
nZVI-C-45 min	3,02 ± 0,00	5,03 ± 0,14	409,00 ± 0,00	235,87 ± 2,31
nZVI-C-60 min	3,02 ± 0,00	4,87 ± 0,27	409,00 ± 0,00	203,47 ± 2,27
nZVI-C-90 min	3,02 ± 0,00	5,40 ± 0,25	409,00 ± 0,00	208,63 ± 0,25
nZVI-C-120 min	3,02 ± 0,00	5,39 ± 0,06	409,00 ± 0,00	188,70 ± 0,96
nZVI-C-150 min	3,02 ± 0,00	5,50 ± 0,07	409,00 ± 0,00	192,30 ± 3,57
nZVI-C-180 min	3,02 ± 0,00	5,45 ± 0,36	409,00 ± 0,00	194,10 ± 2,17
nZVI-C-360 min	3,02 ± 0,00	5,30 ± 0,08	409,00 ± 0,00	202,80 ± 3,29
nZVI-C-720 min	3,02 ± 0,00	5,47 ± 0,48	409,00 ± 0,00	209,40 ± 0,62
nZVI-C-1 día	3,02 ± 0,00	4,56 ± 0,04	409,00 ± 0,00	237,03 ± 4,55
nZVI-C-3 días	3,02 ± 0,00	4,44 ± 0,03	409,00 ± 0,00	259,63 ± 4,12
nZVI-C-1 sem	3,02 ± 0,00	3,71 ± 0,04	409,00 ± 0,00	322,00 ± 4,36
nZVI-C-2 sem	3,02 ± 0,00	3,46 ± 0,02	409,00 ± 0,00	327,67 ± 1,53
nZVI-C-4 sem	3,02 ± 0,00	3,37 ± 0,01	409,00 ± 0,00	304,33 ± 2,08
nZVI-C-8 sem	3,02 ± 0,00	3,39 ± 0,03	409,00 ± 0,00	353,33 ± 4,73
nZVI-C-16 sem	3,03 ± 0,00	3,40 ± 0,02	409,00 ± 0,00	346,23 ± 2,84
nZVI-C-24 sem	3,02 ± 0,00	3,38 ± 0,03	409,00 ± 0,00	314,77 ± 1,98

**Tabla 31.** Valores de pH y potencial redox finales (pH<sub>F</sub> y Eh<sub>F</sub> respectivamente) correspondiente al tratamiento D (blanco) aplicado al material nZVI.

<b>nZVI</b>				
<b>Tratamiento D (pH 8 + Ca<sup>2+</sup>)</b>				
<b>Rótulo Muestra</b>	<b>pH<sub>Inicial</sub></b>	<b>pH<sub>Final</sub></b>	<b>Eh<sub>Inicial</sub></b>	<b>Eh<sub>Final</sub></b>
nZVI-D-5 min	7,98 ± 0,00	6,20 ± 0,64	234,50 ± 0,00	175,57 ± 3,46
nZVI-D-10 min	7,98 ± 0,00	6,19 ± 0,49	234,50 ± 0,00	185,03 ± 1,50
nZVI-D-20 min	7,98 ± 0,0	6,93 ± 0,44	234,50 ± 0,00	181,67 ± 2,50
nZVI-D-45 min	7,98 ± 0,00	6,34 ± 0,49	234,50 ± 0,00	196,87 ± 2,48
nZVI-D-60 min	7,98 ± 0,00	5,77 ± 0,41	234,50 ± 0,00	197,23 ± 2,79
nZVI-D-90 min	7,98 ± 0,00	5,67 ± 0,44	234,50 ± 0,00	194,90 ± 3,86
nZVI-D-120 min	7,98 ± 0,00	5,27 ± 0,02	234,50 ± 0,00	202,67 ± 0,40
nZVI-D-150 min	7,98 ± 0,00	6,16 ± 0,10	234,50 ± 0,00	228,23 ± 1,50
nZVI-D-180 min	7,98 ± 0,00	5,40 ± 0,23	234,50 ± 0,00	225,17 ± 3,36
nZVI-D-360 min	7,98 ± 0,00	6,45 ± 1,09	234,50 ± 0,00	205,90 ± 2,16
nZVI-D-720 min	7,98 ± 0,00	4,61 ± 0,01	234,50 ± 0,00	235,13 ± 1,70
nZVI-D-1 día	7,98 ± 0,00	4,64 ± 0,01	234,50 ± 0,00	235,17 ± 4,20
nZVI-D-3 días	7,98 ± 0,00	4,46 ± 0,07	234,50 ± 0,00	245,23 ± 5,31
nZVI-D-1 sem	7,98 ± 0,00	3,76 ± 0,02	234,50 ± 0,00	356,67 ± 4,51
nZVI-D-2 sem	7,98 ± 0,00	3,51 ± 0,03	234,50 ± 0,00	324,33 ± 5,51
nZVI-D-4 sem	7,98 ± 0,00	3,46 ± 0,06	234,50 ± 0,00	302,33 ± 1,53
nZVI-D-8 sem	7,98 ± 0,00	3,44 ± 0,04	234,50 ± 0,00	347,67 ± 4,62
nZVI-D-16 sem	7,98 ± 0,00	3,44 ± 0,02	234,50 ± 0,00	339,67 ± 3,26
nZVI-D-24 sem	7,98 ± 0,00	3,43 ± 0,03	234,50 ± 0,00	305,47 ± 2,66

**Tabla 32.** Valores de pH y potencial redox finales ( $pH_F$  y  $Eh_F$  respectivamente) correspondiente al tratamiento A (blanco) aplicado al material ZN-50%.

ZN-50%				
Tratamiento A (pH 3)				
Rótulo Muestra	$pH_{Inicial}$	$pH_{Final}$	$Eh_{Inicial}$	$Eh_{Final}$
Z-50%-A-5 min	$3,03 \pm 0,00$	$5,20 \pm 0,06$	$437,20 \pm 0,00$	$210,23 \pm 3,30$
Z-50%-A-10 min	$3,03 \pm 0,00$	$5,21 \pm 0,02$	$437,20 \pm 0,00$	$212,70 \pm 2,62$
Z-50%-A-20 min	$3,03 \pm 0,00$	$5,26 \pm 0,09$	$437,20 \pm 0,00$	$213,57 \pm 2,73$
Z-50%-A-45 min	$3,03 \pm 0,00$	$5,00 \pm 0,07$	$437,20 \pm 0,00$	$229,37 \pm 3,42$
Z-50%-A-60 min	$3,03 \pm 0,00$	$4,96 \pm 0,03$	$437,20 \pm 0,00$	$226,53 \pm 4,19$
Z-50%-A-90 min	$3,03 \pm 0,00$	$4,79 \pm 0,18$	$437,20 \pm 0,00$	$256,30 \pm 2,96$
Z-50%-A-120 min	$3,03 \pm 0,00$	$4,90 \pm 0,02$	$437,20 \pm 0,00$	$237,33 \pm 1,98$
Z-50%-A-150 min	$3,03 \pm 0,00$	$4,92 \pm 0,06$	$437,20 \pm 0,00$	$228,90 \pm 1,14$
Z-50%-A-180 min	$3,03 \pm 0,00$	$4,94 \pm 0,02$	$437,20 \pm 0,00$	$230,10 \pm 2,33$
Z-50%-A-360 min	$3,03 \pm 0,00$	$5,02 \pm 0,05$	$437,20 \pm 0,00$	$228,97 \pm 2,08$
Z-50%-A-720 min	$3,03 \pm 0,00$	$5,40 \pm 0,16$	$437,20 \pm 0,00$	$205,40 \pm 3,61$
Z-50%-A-1 día	$3,03 \pm 0,00$	$5,18 \pm 0,06$	$437,20 \pm 0,00$	$230,17 \pm 1,65$
Z-50%-A-3 días	$3,03 \pm 0,00$	$5,96 \pm 0,01$	$437,20 \pm 0,00$	$117,37 \pm 3,67$
Z-50%-A-1 sem	$3,03 \pm 0,00$	$4,78 \pm 0,05$	$437,20 \pm 0,00$	$255,33 \pm 0,58$
Z-50%-A-2 sem	$3,03 \pm 0,00$	$4,45 \pm 0,08$	$437,20 \pm 0,00$	$363,67 \pm 3,79$
Z-50%-A-4 sem	$3,03 \pm 0,00$	$4,64 \pm 0,07$	$437,20 \pm 0,00$	$322,67 \pm 2,31$
Z-50%-A-8 sem	$3,03 \pm 0,00$	$4,11 \pm 0,06$	$437,20 \pm 0,00$	$430,33 \pm 2,89$
Z-50%-A-16 sem	$3,03 \pm 0,00$	$4,22 \pm 0,03$	$437,20 \pm 0,00$	$322,20 \pm 4,10$
Z-50%-A-24 sem	$3,03 \pm 0,00$	$4,26 \pm 0,02$	$437,20 \pm 0,00$	$254,97 \pm 2,64$

**Tabla 33.** Valores de pH y potencial redox finales ( $pH_F$  y  $Eh_F$  respectivamente) correspondiente al tratamiento B (blanco) aplicado al material ZN-50%.

ZN-50%				
Tratamiento B (pH 8)				
Rótulo Muestra	$pH_{Inicial}$	$pH_{Final}$	$Eh_{Inicial}$	$Eh_{Final}$
Z-50%-B-5 min	8,03 ± 0,00	6,70 ± 0,08	187,50 ± 0,00	199,27 ± 2,02
Z-50%-B-10 min	8,03 ± 0,00	6,74 ± 0,14	187,50 ± 0,00	191,67 ± 4,27
Z-50%-B-20 min	8,03 ± 0,00	6,87 ± 0,38	187,50 ± 0,00	193,43 ± 3,05
Z-50%-B-45 min	8,03 ± 0,00	6,91 ± 0,23	187,50 ± 0,00	187,63 ± 4,67
Z-50%-B-60 min	8,03 ± 0,00	7,71 ± 0,29	187,50 ± 0,00	154,27 ± 2,25
Z-50%-B-90 min	8,03 ± 0,00	7,83 ± 0,62	187,50 ± 0,00	216,03 ± 4,22
Z-50%-B-120 min	8,03 ± 0,00	7,65 ± 0,40	187,50 ± 0,00	220,43 ± 4,71
Z-50%-B-150 min	8,03 ± 0,00	8,36 ± 0,14	187,50 ± 0,00	187,13 ± 1,88
Z-50%-B-180 min	8,03 ± 0,00	7,82 ± 0,57	187,50 ± 0,00	189,10 ± 161
Z-50%-B-360 min	8,03 ± 0,00	8,26 ± 0,10	187,50 ± 0,00	161,33 ± 4,67
Z-50%-B-720 min	8,03 ± 0,00	8,82 ± 0,14	187,50 ± 0,00	132,13 ± 2,68
Z-50%-B-1 día	8,03 ± 0,00	8,82 ± 0,07	187,50 ± 0,00	128,77 ± 184
Z-50%-B-3 días	8,03 ± 0,00	8,19 ± 0,03	187,50 ± 0,00	179,70 ± 3,55
Z-50%-B-1 sem	8,03 ± 0,00	6,35 ± 0,14	187,50 ± 0,00	199,67 ± 5,51
Z-50%-B-2 sem	8,03 ± 0,00	5,91 ± 0,10	187,50 ± 0,00	324,67 ± 3,21
Z-50%-B-4 sem	8,03 ± 0,00	5,97 ± 0,02	187,50 ± 0,00	215,00 ± 4,36
Z-50%-B-8 sem	8,03 ± 0,00	5,44 ± 0,02	187,50 ± 0,00	325,33 ± 3,21
Z-50%-B-16 sem	8,03 ± 0,00	5,84 ± 0,17	187,50 ± 0,00	270,83 ± 1,38
Z-50%-B-24 sem	8,03 ± 0,00	5,83 ± 0,03	187,50 ± 0,00	225,20 ± 3,04



**Tabla 34.** Valores de pH y potencial redox finales (pH<sub>F</sub> y Eh<sub>F</sub> respectivamente) correspondiente al tratamiento C (blanco) aplicado al material ZN-50%.

<b>ZN-50%</b>				
<b>Tratamiento C (pH 3 + Ca<sup>2+</sup>)</b>				
<b>Rótulo Muestra</b>	<b>pH<sub>Inicial</sub></b>	<b>pH<sub>Final</sub></b>	<b>Eh<sub>Inicial</sub></b>	<b>Eh<sub>Final</sub></b>
Z-50%-C-5 min	3,02 ± 0,00	5,46 ± 0,11	409,00 ± 0,00	189,00 ± 352
Z-50%-C-10 min	3,02 ± 0,00	5,38 ± 0,11	409,00 ± 0,00	195,30 ± 3,10
Z-50%-C-20 min	3,02 ± 0,00	5,31 ± 0,04	409,00 ± 0,00	197,60 ± 4,52
Z-50%-C-45 min	3,02 ± 0,00	5,16 ± 0,31	409,00 ± 0,00	190,57 ± 3,59
Z-50%-C-60 min	3,02 ± 0,00	5,24 ± 0,16	409,00 ± 0,00	187,70 ± 3,80
Z-50%-C-90 min	3,02 ± 0,00	5,26 ± 0,16	409,00 ± 0,00	171,70 ± 4,59
Z-50%-C-120 min	3,02 ± 0,00	5,53 ± 0,12	409,00 ± 0,00	187,13 ± 5,32
Z-50%-C-150 min	3,02 ± 0,00	5,29 ± 0,05	409,00 ± 0,00	191,40 ± 3,98
Z-50%-C-180 min	3,02 ± 0,00	5,26 ± 0,02	409,00 ± 0,00	192,70 ± 3,64
Z-50%-C-360 min	3,02 ± 0,00	5,18 ± 0,30	409,00 ± 0,00	214,00 ± 2,39
Z-50%-C-720 min	3,02 ± 0,00	5,33 ± 0,09	409,00 ± 0,00	191,93 ± 1,45
Z-50%-C-1 día	3,02 ± 0,00	5,40 ± 0,05	409,00 ± 0,00	188,83 ± 1,21
Z-50%-C-3 días	3,02 ± 0,00	6,58 ± 0,02	409,00 ± 0,00	166,73 ± 5,64
Z-50%-C-1 sem	3,02 ± 0,00	4,36 ± 0,09	409,00 ± 0,00	297,33 ± 1,53
Z-50%-C-2 sem	3,02 ± 0,00	4,13 ± 0,06	409,00 ± 0,00	327,67 ± 4,16
Z-50%-C-4 sem	3,02 ± 0,00	4,74 ± 0,26	409,00 ± 0,00	328,67 ± 4,93
Z-50%-C-8 sem	3,02 ± 0,00	3,79 ± 0,08	409,00 ± 0,00	346,67 ± 2,52
Z-50%-C-16 sem	3,03 ± 0,00	3,85 ± 0,05	409,00 ± 0,00	325,73 ± 3,47
Z-50%-C-24 sem	3,02 ± 0,00	3,81 ± 0,01	409,00 ± 0,00	329,53 ± 0,67

**Tabla 35.** Valores de pH y potencial redox finales (pH<sub>F</sub> y Eh<sub>F</sub> respectivamente) correspondiente al tratamiento D (blanco) aplicado al material ZN-50%.

<b>ZN-50%</b>				
<b>Tratamiento D (pH 8 + Ca<sup>2+</sup>)</b>				
<b>Rótulo Muestra</b>	<b>pH<sub>Inicial</sub></b>	<b>pH<sub>Final</sub></b>	<b>Eh<sub>Inicial</sub></b>	<b>Eh<sub>Final</sub></b>
Z-50%-D-5 min	7,98 ± 0,00	5,74 ± 0,32	234,50 ± 0,00	154,57 ± 2,83
Z-50%-D-10 min	7,98 ± 0,00	5,56 ± 0,13	234,50 ± 0,00	165,47 ± 3,69
Z-50%-D-20 min	7,98 ± 0,0	5,31 ± 0,06	234,50 ± 0,00	181,07 ± 4,15
Z-50%-D-45 min	7,98 ± 0,00	5,56 ± 0,35	234,50 ± 0,00	172,93 ± 4,58
Z-50%-D-60 min	7,98 ± 0,00	5,30 ± 0,12	234,50 ± 0,00	197,80 ± 2,35
Z-50%-D-90 min	7,98 ± 0,00	5,59 ± 0,14	234,50 ± 0,00	178,07 ± 1,06
Z-50%-D-120 min	7,98 ± 0,00	6,45 ± 0,48	234,50 ± 0,00	171,90 ± 1,51
Z-50%-D-150 min	7,98 ± 0,00	5,76 ± 0,53	234,50 ± 0,00	193,27 ± 4,28
Z-50%-D-180 min	7,98 ± 0,00	6,37 ± 0,84	234,50 ± 0,00	197,27 ± 4,86
Z-50%-D-360 min	7,98 ± 0,00	7,50 ± 0,35	234,50 ± 0,00	195,93 ± 3,76
Z-50%-D-720 min	7,98 ± 0,00	7,66 ± 0,16	234,50 ± 0,00	124,23 ± 1,38
Z-50%-D-1 día	7,98 ± 0,00	8,56 ± 0,14	234,50 ± 0,00	135,70 ± 2,71
Z-50%-D-3 días	7,98 ± 0,00	6,08 ± 0,04	234,50 ± 0,00	68,20 ± 1,54
Z-50%-D-1 sem	7,98 ± 0,00	4,49 ± 0,02	234,50 ± 0,00	268,33 ± 2,52
Z-50%-D-2 sem	7,98 ± 0,00	4,15 ± 0,01	234,50 ± 0,00	320,00 ± 2,00
Z-50%-D-4 sem	7,98 ± 0,00	3,98 ± 0,03	234,50 ± 0,00	310,00 ± 1,00
Z-50%-D-8 sem	7,98 ± 0,00	3,83 ± 0,06	234,50 ± 0,00	344,67 ± 4,21
Z-50%-D-16 sem	7,98 ± 0,00	3,80 ± 0,02	234,50 ± 0,00	327,97 ± 4,21
Z-50%-D-24 sem	7,98 ± 0,00	3,84 ± 0,01	234,50 ± 0,00	321,23 ± 2,01

### ANEXO 3. Estudio de Desorción.

**Tabla 36.** Estudio de desorción secuencial de As, considerando la aplicación del primer (1°) agente extractante (H<sub>2</sub>O Milli-Q) al material ZN-50%.

Extractante H <sub>2</sub> O Milli-Q						
Muestras	Masa Sólido Inicial (g)	As Sorbido inicial (mg·g <sup>-1</sup> )	As desorbido (mg·g <sup>-1</sup> )	As Sorbido 1° A.E* (mg·g <sup>-1</sup> )	Desorción (%)	SD
P1-E	0,10	35,20	0,87	34,33	2,48	0,71
P5-E	0,10	222,70	8,66	214,04	3,89	0,71
P1-F	0,10	79,60	1,38	78,22	1,74	0,35
P5-F	0,10	235,87	9,96	225,91	4,22	0,28
P1-G	0,10	94,30	0,61	93,69	0,65	0,83
P5-G	0,10	221,01	8,31	212,70	3,76	0,14
P1-H	0,08	106,60	1,22	105,38	1,14	0,71
P5-H	0,10	231,54	11,52	220,02	4,98	0,57

A.E\* : Agente Extractante.

**Tabla 37.** Estudio de desorción secuencial de As, considerando la aplicación del segundo (2°) agente extractante (SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>) al material ZN-50%.

Extractante SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>						
Muestras	Masa Sólido 1° A.E* (g)	As Sorbido 1° A.E* (mg·g <sup>-1</sup> )	As desorbido (mg·g <sup>-1</sup> )	As Sorbido 2° A.E* (mg·g <sup>-1</sup> )	Desorción (%)	SD
P1-E	0,30	34,33	0,09	34,23	0,27	0,71
P5-E	0,34	214,04	0,84	213,19	0,39	0,54
P1-F	0,33	78,22	0,22	78,00	0,28	0,14
P5-F	0,29	225,91	1,02	224,89	0,45	0,32
P1-G	0,25	93,69	0,06	93,63	0,06	0,71
P5-G	0,35	212,70	1,02	211,67	0,48	0,14
P1-H	0,37	105,38	0,16	105,22	0,16	0,55
P5-H	0,39	220,02	1,08	218,94	0,49	0,71

A.E\* : Agente Extractante.

**Tabla 38.** Estudio de desorción secuencial de As, considerando la aplicación del tercer (3°) agente extractante ( $\text{PO}_4^{3-}$ ) al material ZN-50%.

Extractante $\text{PO}_4^{3-}$						
Muestras	Masa Sólido 2° A.E* (g)	As Sorbido 2° A.E* ( $\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$ )	As desorbido ( $\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$ )	As Sorbido 3° A.E* ( $\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$ )	Desorción (%)	SD
P1-E	0,34	34,23	0,99	33,25	2,88	0,21
P5-E	0,44	213,19	1,10	212,09	0,52	0,71
P1-F	0,43	78,00	1,22	76,78	1,57	0,14
P5-F	0,57	224,89	0,64	224,25	0,29	0,28
P1-G	0,39	93,63	0,60	93,03	0,64	0,21
P5-G	0,38	211,67	1,07	210,60	0,51	0,71
P1-H	0,59	105,22	0,51	104,70	0,49	0,14
P5-H	0,38	218,94	1,34	217,60	0,61	0,71

A.E\*: Agente Extractante.