



UNIVERSIDAD DE CHILE - FACULTAD DE CIENCIAS - ESCUELA DE
CIENCIAS AMBIENTALES Y BIOTECNOLOGÍA

PREPARACIÓN Y EVALUACIÓN DE BENTONITA INTERCALADO CON ÓXIDOS DE HIERRO PARA LA REMOCIÓN DE ARSÉNICO EN AGUAS CONTAMINADAS

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

QUÍMICA AMBIENTAL

PAULINA BELÉN SILVA LIZAMA

Director del Seminario de Título:

Dr. Guillermo Antonio Albert
González Moraga

Enero 2023
Santiago - Chile

UNIVERSIDAD DE CHILE - FACULTAD DE CIENCIAS - ESCUELA DE CIENCIAS
AMBIENTALES Y BIOTECNOLOGÍA



INFORME DE APROBACIÓN SEMINARIO DE TÍTULO

Se informa a la Escuela de Ciencias Ambientales y Biotecnología de la Facultad de Ciencias, de la Universidad de Chile que el Seminario de Título, presentado por la candidata:

PAULINA BELÉN SILVA LIZAMA

PREPARACIÓN Y EVALUACIÓN DE BENTONITA INTERCALADO CON ÓXIDOS DE HIERRO PARA LA REMOCIÓN DE ARSÉNICO EN AGUAS CONTAMINADAS

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

Director Seminario de Título: Dr. Guillermo Antonio Albert González Moraga

Comisión revisora y evaluadora Dr. Antonio Cesar Galdamez Silva
Dra. Eglantina Benavente Espinosa

Presidente Comisión: Dr. Antonio Cesar Galdamez Silva

Evaluador: Dra. Eglantina Javiera Benavente Espinosa

Santiago de Chile

BIOGRAFÍA



Paulina Belén Silva Lizama, nacida un martes lluvioso del 15 de junio, hija menor de Adriana y Eduardo. Desde pequeña se dio por el dibujo y las artes apostando por ser dibujante, pero nadie se imaginaría que terminaría estudiando Química Ambiental (ni siquiera ella lo presentía). Conocida en el colegio como una muchacha tímida y silenciosa, pero nadie sospecharía que entrando a la universidad se destaparía una mujer buena

para la chacota, chistosa, cotorra y extrovertida. Una máquina para decir tonteras a todas horas y en todo lugar, dejando en vergüenza a sus amigos y familia.

La vida le dio muchas vueltas, con buenos y malos momentos. Aprendió a porrazos, costalazos, cachetadas, violencia explícita y pandemias. Pero sigue en pie, quizás ya no tan cuerda y cada día más destruida, pero guapa y topísima. Ahora se las da de artesana haciendo collares, el día de mañana será la primera Química Ambiental con mención en mostacillas.

Sus últimas palabras al terminar esta tesis fueron: mátenme.

DEDICATORIA

Dedicado a mis padres, mi hermano, mis abuelos y mis amigos. Ellos me alentaron a seguir siempre.

Y dedicado sobre todo a mi yo del pasado. Si se pudo.

AGRADECIMIENTOS

Primero que todo, quiero agradecer a mi familia, a mi madre Adriana y mi padre Eduardo que siempre me han estado apoyando desde el primer día. Siempre consolándome y motivándome a seguir en la carrera y dar cara a todo, de consolarme cuando estaba desmotivada y deprimida porque no me salían las cosas o tenía un pésimo día. El amor es infinito para ellos. A mi hermano Eduardo o Lalo que siempre me sacó una sonrisa con alguna de sus payasadas, siempre sentí su apoyo y preocupación, además de su orgullo, aunque el no lo crea, el orgullo es mutuo. Amor infinito para él. A mis cuatro abuelos que siempre sentí su apoyo y cuidado desde el cielo y sobre todo ser los recuerdos mas bellos de mi vida. A mis tías y tíos, primas y primos que siempre me alentaban a seguir.

Agradecer al profesor Guillermo Gonzales por acogerme en su laboratorio y dejar que mi imaginación se suelte a destajo haciendo mil y una cosas en el laboratorio, por darme su sabiduría en los momentos mas estresantes y buscarle una solución. Además de su comprensión infinita en los momentos mas difíciles en pandemia. De verdad no sabe cuánto me ayudo sus palabras. También a todos los que me ayudaron a construir y sacar a flote este trabajo, a Daniel Navas, Matías Alegría, a la profesora Eglantina Benavente y compañero de la familia Javier Fuentes. Muchos cariños.

Por supuesto, también agradecer a mis panas y amores tóxicos de universidad, a Natalia y Camila, siempre será un honor ser Pacanas de por vida y será un honor casarnos en Las Vegas. Al Bruno que lo admiré en secreto por ser un gran ser humano valiente y amoroso vegano. Love u all bbcitos. Además de mis amigos de carrera que compartimos mil carretes, aventuras y desventuras, a Camilo, Pancho y Cindi, no los olvidaré wachitos.

Y mis otros amores de la vida, mis amigas de toda la vida, señora Yasu y nutriamiga Vale. Se que me odiaron en algún momento por hacerles pasar vergüenza, pero aun así me aman y las amo. También al Isla amor infinito por el apañe de melódicas y guitarras con mi papá.

Agradecer a toda la gente bella y hermosa que conocí en docencia y en el laboratorio. Al profe Paul, profe Nico, profe Carlitos y Barbarita. Gracias por sus palabras y sabios consejos de química y de la vida. A mi psicólogo Francisco Marín por ayudarme en este proceso tan importante. También al gran grupo de compañeritos que existen en el laboratorio de inorgánica, solo pasábamos comiendo, pero el cariño nunca faltó.

Y termino de agradecer a mis peludos favoritos que me acompañaron cada vez que estaba con crisis de ansiedad. A mis perritos bonitos Leoncito y Lucky que me alegraban en los días grises. Mención honrosa al Dr. Arnaldo que con sus miaus me acompañaba en el laboratorio los fines de semana.

INDICE DE CONTENIDOS

INDICE DE CONTENIDOS	vi
INDICE DE TABLAS	ix
INDICE DE FIGURAS	xi
INDICE DE ABREVIATURAS	xiv
RESUMEN.....	xvi
ABSTRACT.....	xviii
1. INTRODUCCIÓN	1
1.1 Antecedentes Generales	1
1.1.1 Arsénico y su naturaleza	1
1.1.2 Antecedentes de contaminación de Arsénico en Chile	2
1.1.3 Fuentes antropogénicas de Arsénico en Chile	5
1.1.4 Desarrollo en la remoción de Arsénico	6
1.2 Arcillas y aplicaciones	6
1.2.1 Características y propiedades de las arcillas	6
1.2.2 Utilización de arcillas en la industria y el desarrollo	13
1.3 Los óxidos de hierro	14
1.4 Hematita	15
1.5 Magnetita	16
1.6 Hipótesis	17
1.7 Objetivo General.....	18
1.7.1 Objetivos Específicos.....	18
1.8 Marco Teórico	19
1.8.1 Espectroscopia de rayos x	19
1.8.2 Espectrofotometría Ultravioleta-Visible.....	24
1.8.3 Capacidad de Intercambio Catiónico.....	26
1.8.4 Espectroscopía infrarroja IR.....	27

1.8.5 Determinación de Arsénico	30
1.8.6 Análisis por microscopía electrónica de barrido SEM.....	34
1.8.7. Isotermas de adsorción	34
2. METODOLOGÍA	39
2.1 Materiales.....	39
2.2 Reactivos	39
2.3 Equipos utilizados.....	40
2.4 Preparación de reactivos	40
2.5 Preparación y purificación de CBent.....	41
2.6 Preparación de CHema con Fe ₂ O ₃	42
2.7 Preparación de CMagne con Fe ₃ O ₄	42
2.8 Preparación de solución de trabajo de As	43
2.9 Pruebas con arsénico.....	43
2.10 Determinación de As por el método de azul de molibdeno.	43
2.11 Curva de calibración.....	44
2.12 Pruebas de adsorción.....	44
3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN.....	46
3.1 Análisis CIC y estequiometría de la arcilla	46
3.2 Caracterización de las arcillas	47
3.2.1 Análisis de XRD	47
3.2.2: Análisis espectros de absorbanca IR.....	51
3.2.3 Análisis FESEM y EDX	54
3.3 Análisis y pruebas con As.....	57
3.3.1 Pruebas de As con Kit Merck	57
3.3.1 Análisis de XRD	57
3.3.2 Análisis de absorbanca FTIR	60
3.3.3 Curva de Calibración.....	62
3.3.4. Capacidad de adsorción	63
3.3.5. Isotermas de adsorción.....	68
4. CONCLUSIONES Y PROYECCIONES.....	75
5. BIBLIOGRAFÍA	78

6. ANEXOS.....	89
6.1 Análisis de XRD	89
6.2 Resultados composición elemental EDX	101
6.3 Asignación de bandas de absorbanca IR.....	104
6.4 Espectros de absorbanca de curva de calibración	105
6.5 Pruebas de adsorción.....	106
6.6 Calculo de porcentaje de adsorción.....	109
6.7 Resultados de la capacidad de adsorción	109

INDICE DE TABLAS

Tabla 1: Espaciado (d), posición y poder reflectante de las reflexiones características de los minerales presentes en las arcillas.....	24
Tabla 2: Valores de CIC para distintos tipos de arcillas.....	27
Tabla 3: Concentraciones de As después del tratamiento determinados con el kit Merck.....	57
Tabla 4: Valores iniciales y en equilibrio de As en CBent, CHema y CMagne.....	63
Tabla 5: Valores de q_{Exp} y q_{Calc} de los compósitos según el modelo de Langmuir.....	70
Tabla 6: Tipos de isothermas de adsorción de Langmuir según el valor de R_L	70
Tabla 7: Valores calculados de q_{Calc} para q_{max} , K_L , R_L y R_2 de los compósitos.....	71
Tabla 8: Valores de q_{Exp} y q_{Calc} de los compósitos según el modelo de Freundlich....	73
Tabla 9: Tipos de isothermas de adsorción de Freundlich según el valor de n	73
Tabla 10: Valores calculados de q_{Calc} para K_F , $1/n$, n y R_2 de los compósitos.....	73
Tabla 11: Peaks de XRD de magnetita.....	91
Tabla 12: Peaks de XRD de hematita.....	92
Tabla 13: Valores peaks de CBent	93
Tabla 14: Valores peaks de CHema	93
Tabla 15: Valores peaks de CMagne.....	94
Tabla 16: Valores peaks de CBento + As.....	94
Tabla 17: Valores peaks de CHema + As.....	95
Tabla 18: Valores peaks de CMagne + As.....	95
Tabla 19: Valores teóricos de escorodita.....	97

Tabla 20: Espectro de suma de mapas de CBent.....	101
Tabla 21: Espectro de suma de mapas de CHema.....	102
Tabla 22: Espectro de suma de mapas de CMagne.....	103
Tabla 23: Asignación de bandas de montmorillonita, hematita y magnetita.....	104
Tabla 24: Valores de abs y concentración de curva de calibración.....	105
Tabla 25: Valores del ajuste lineal de la recta.....	105
Tabla 26: Valores de adsorbancia de CBent en 840 nm.....	106
Tabla 27: Valores de adsorbancia de CHema en 840 nm.....	107
Tabla 28: Valores de adsorbancia de CMagne en 840 nm.....	108
Tabla 29: Valores de porcentaje de adsorbancia de CBent, CHema y CMagne.....	109
Tabla 30: Valores de porcentaje de adsorbancia de CHema y CMagne.....	109
Tabla 31: Valores de la capacidad de adsorción de CBent, CHema y CMagne.....	109

INDICE DE FIGURAS

Fig. 1: Distribución de As en aguas subterráneas en la macrozona norte de Chile.....	3
Fig. 2: Distribución de As en aguas termales en la macrozona norte de Chile.....	4
Fig. 3: Unidad fundamental tetraédrica de los silicatos.....	8
Fig. 4: Tetraedro de óxido de silicio (a) y hoja tetraédrica de silicatos (b).....	8
Fig. 5: Lámina de tetraedro o forma T y lámina de octaedro o forma O.....	9
Fig. 6: Estructura T:O:T de las arcillas, disposición espacial de sus átomos y espacio interlaminar ocupado por los cationes intercambiables como por ejemplo el ion sodio.....	10
Fig. 7: Los cristales están separados entre sí por distancias d. Los dos haces de rayos X de longitud de onda λ inciden en fase sobre espejos imaginarios con un ángulo de incidencia Θ , formando un frente de ondas.....	20
Fig. 8: Ejemplo de planos cristalográficos.....	22
Fig 9: Ejemplos de determinación de los índices de Miller.....	22
Fig. 10: Espectro de absorción IR de una fina película de poliestireno.....	29
Fig. 11: Estructura del complejo arsenododecamolibdato.....	33
Fig. 12: Aproximación de la isoterma de Langmuir donde q es la concentración en equilibrio del adsorbato y C es la concentración inicial de la solución.....	37
Fig. 13: Aproximación de la isoterma de Freunlich donde q es la concentración en equilibrio del adsorbato y C es la concentración inicial de la solución.....	38
Fig. 14: Difractograma de CBent sódica.....	48

Fig. 15: Difractograma de CHema.....	49
Fig. 16: Difractograma de CMagne.....	49
Fig 17: Difractograma de CBent, CHema y CMagne.....	50
Fig. 18: Patrón XRD de la reflexión 001 de CBent, CHema y CMagne con sus respectivas distancias interlaminares.....	51
Fig. 19: Espectro IR de CBent.....	52
Fig. 20: Espectro IR de CHema.....	53
Fig. 21: Espectro IR de CMagne.....	53
Fig. 22: Imagen FESEM de CBent.....	54
Fig. 23: Imagen FESEM de CHema.....	54
Fig. 24: Imagen FESEM de CHema.....	55
Fig. 25: Mapping EDX de CBent.....	55
Fig. 26: Mapping EDX de CHema.....	56
Fig. 27: Mapping EDX de CMagne.....	56
Fig. 28: Patrón XRD de CBent, CHema y CMagne después del tratamiento con As....	58
Fig. 29: Difractograma de CBent con As.....	59
Fig. 30: Difractograma de CHema con As.....	59
Fig. 31: Difractograma de CMagne con As.....	59
Fig. 32: Espectro IR de CBent y CBent + As.....	60
Fig. 33: Espectro IR de CHema y CHema + As.....	61
Fig. 34: Espectro IR de CMagne y CMagne + As.....	61
Fig. 35: Curva de calibración de As con el método de azul de molibdeno.....	63
Fig. 36: Concentraciones iniciales y en equilibrio de As posteriores al tratamiento en CBent, CHema y CMagne.....	64

Fig. 37: Porcentaje de adsorción referente a la concentración inicial de cada composito.....	65
Fig. 38: Porcentaje de absorbancia CHema y CMagne.....	65
Fig. 39: Capacidad de adsorción de CBent, CHema y CMagne.....	66
Fig. 40: Isotermas de adsorción de Langmuir $1/C_e$ versus $1/q_e$ de CBent, CHema y CMagne.....	69
Fig. 41: Comportamiento en la isoterma de Langmuir entre q_{Exp} y q_{Calc} de CBent (a), CHema (b) y CMagne (c) con respecto a la C_e (mg/L).....	69
Fig. 42: Isotermas de adsorción de Freundlich $\log C_e$ versus $\log q_e$ de CBent, CHema y CMagne.....	72
Fig. 43: Comportamiento en la isoterma de Freundlich entre q_{Exp} y q_{Calc} de CBent (a), CHema (b) y CMagne (c) con respecto a C_e (mg/L).....	73
Fig. 44: Patrón de XRD de montmorillonita.....	89
Fig. 45: Patrón de XRD de magnetita.....	89
Fig. 46: Patrón de XRD de hematita.....	90
Fig. 47: Patrón de XRD de escorodita.....	90
Fig. 48: Resultado de CHema del análisis en DIFFRAC.EVA.....	96
Fig. 49: Espectros EDX y la disposición porcentual de los elementos en CBent.....	101
Fig. 50: Espectros EDX y la disposición porcentual de los elementos en CHem.....	102
Fig. 51: Imágenes EDX y la disposición porcentual de los elementos en CMagne.....	103
Fig. 52: Asignación de bandas de absorción IR en silicatos de capa que contienen Al^{3+} , Mg^{2+} , Fe^{3+} o Fe^{2+} en posiciones tetraédricas.....	104
Fig. 53: Espectros de absorción UV de la curva de calibración.....	105
Fig. 54: Concentraciones en el equilibrio de CBent.....	106

Fig. 55: Espectros de absorbanca UV de CBent.....	106
Fig. 56: Concentraciones en el equilibrio de CHema.....	107
Fig. 57: Espectros de absorbanca UV de CHema.....	108
Fig. 58: Concentraciones en el equilibrio de CMagne.....	108
Fig. 59: Espectros de absorbanca UV de CMagne.....	108

INDICE DE ABREVIATURAS

CBent: bentonita sódica

CHema: bentonita sódica con hematita

CMagne: bentonita sódica con magnetita

XRD: difracción de rayos x (x-ray diffraction)

SEM: microscopía electrónica de barrido (Scanning Electron Microscopy)

EDX: microscopía dispersiva de energía (Energy Dispersive X-ray spectroscopy)

FTIR: espectrometría de absorción infrarroja con transformada de Fourier

RESUMEN

La presencia de arsénico en el medio ambiente tiene cada vez más importancia debido a su toxicidad hacia los organismos vivos. Constantemente se informan nuevos métodos para reducir la presencia de este elemento en el medio ambiente, así como para minimizar el impacto nocivo del mismo. El arsénico se encuentra de forma orgánica e inorgánica en la biósfera, siendo sus formas inorgánicas, el As(V) y As(III), las más tóxicas. Además de la lixiviación natural, la actividad antropogénica, principalmente la minería, ha contribuido a aumentar la concentración de As disuelto en acuíferos y aguas subterráneas en la macrozona norte de Chile. Existe una gran exposición de la población de esa zona a tales contaminantes a través del consumo diario o la exposición prolongada a fuentes de agua. El aumento de enfermedades cardiovasculares fuertemente relacionado con esta exposición. Por ello, el estudio de nuevas herramientas para mitigar y reducir la cantidad de As en el agua potable es una necesidad imperiosa.

Diversos estudios han sido documentados para la captura de As, utilizando diferentes métodos como precipitación/floculación, intercambio iónico, osmosis inversa, electrodiálisis y adsorción, siendo este último de gran interés para la comunidad científica y el potenciar mecanismos y estudios que logren adsorber el As. Este trabajo se enfoca en el uso de las arcillas como la bentonita para la adsorción y remoción de As ya que ha sido documentado su afinidad con este tipo de minerales. Además, estudios previos nos indican que el As tiene una interesante afinidad con el Fe, especialmente con los óxidos de hierro como la magnetita y la hematita. El objetivo de este estudio es llevar a cabo la intercalación de bentonitas con óxidos de hierro para potenciar su capacidad de adsorción de As_2O_3 a nivel de laboratorio.

Se utilizó bentonita Sigma Aldrich como arcilla base. Se purificó y activó con Na denominada CBent para ser utilizada en la preparación y síntesis de compositos de bentonita-Na con los óxidos de hierro Fe_2O_3 y Fe_3O_4 e identificadas como CHema y CMagne respectivamente. Se realizaron estudios de XRD, IR y SEM para su caracterización. Los resultados de XRD mostraron que no fue posible la intercalación, sin embargo; se formó una mezcla o composito de bentonita con hematita y magnetita. Se realizaron pruebas de adsorción con el kit de As Merck para evaluar la adsorción y compararla con las normas chilenas vigentes mostrando la efectividad y el verdadero cumplimiento. Además, se realizaron espectros de adsorción infrarroja para la caracterización de los compositos con As. Por último, se estudió el proceso de adsorción determinando la capacidad de adsorción de los compositos a diferentes concentraciones de As en la solución determinados con el método de azul de molibdeno. Los resultados cumplen con la hipótesis ya que absorbe 93.57% en CHema y 91.45% en CMagne de As mostrando que CHema tiene mayor capacidad de adsorción que CMagne. Se estudió cuál isoterma representa mejor el efecto de adsorción entre los modelos de Langmuir y Freudlich, ajustándose mejor el modelo de Langmuir.

ABSTRACT

The presence of arsenic in the environment is becoming increasingly important due to its toxicity to living organisms. Studies are constantly being reported to develop new methods to reduce the presence of this element in the environment, as well as to minimize its harmful impact. Arsenic is found in organic and inorganic forms in the biosphere, being its inorganic forms, As(V) and As(III), the most toxic. In addition to natural leaching, anthropogenic activity, mainly mining, has contributed to increasing the concentration of dissolved As in aquifers and groundwater in the northern Chilean macrozone. There is a large exposure of the people in that area to such contaminants through daily consumption or prolonged exposure to water sources. The increase in cardiovascular diseases strongly related to this exposure. Therefore, the study of new tools to mitigate and reduce the amount of As in drinking water is an urgent need. Various studies have been documented for the capture of As, using different methods such as precipitation/flocculation, ionic exchange, reverse osmosis, electrodialysis and adsorption, this last is being of great interest to the scientific community and promoting mechanisms and studies that manage to adsorb As. In this work, is focuses on the use of clays such as bentonite for the adsorption and removal of As since its affinity with this type of mineral has been documented. In addition, previous studies indicate that As has an interesting affinity with Fe, especially with iron oxides such as magnetite and hematite. The objective of this study is to carry out the intercalation of bentonites with iron oxides to enhance their adsorption capacity.

Purified and Na-activated bentonite called CBent was used as a base for the preparation and synthesis of CMagne and CHema. XRD, FTIR and SEM studies were performed for their characterization. The XRD results showed that intercalation could

not be possible, however, a mixture or composite of bentonite with hematite and magnetite was formed. Absorption tests were carried out with the As Merck kit to evaluate the absorption and compare it with the current Chilean standards, showing the effectiveness and true compliance. In addition, infrared absorption spectra were performed for the characterization of the composites and with As. Finally, absorption tests determined with the molybdenum blue method were submitted. The results comply with the hypothesis since it absorbs 93.57% in CHema and 91.45% in CMagne de As, showing that CHema has a greater adsorption capacity than CMagne. Besides, It was concluded which isotherm best represents the adsorption effect between Langmuir and Freudlich's models, with Langmuir's model the best.

1. INTRODUCCIÓN

1.1 Antecedentes Generales

1.1.1 Arsénico y su naturaleza

Es un metaloide que está presente ampliamente distribuido en la superficie terrestre formando parte de productos orgánicos e inorgánicos con valencia de 0, 3+, 5+ y 3-. Es el elemento número 33 de la tabla periódica, su símbolo químico es As y su masa atómica 74.99 g/mol. Presenta tres estados alotrópicos: gris metálico (forma α), que es el más estable con estructura romboédrica y buen conductor de calor pero pobre conductor eléctrico; amarillo (forma γ), obtenido del vapor de arsénico siendo bastante volátil y muy reactivo; y negro (forma β), que presenta una estructura hexagonal y tiene propiedades intermedias entre las formas alotrópicas anteriores (Norman, 1997). En su forma elemental más común es un material sólido de color gris acero. Sin embargo, el arsénico se encuentra en la naturaleza formando compuesto con otros elementos como oxígeno, azufre o cloro. La mayoría de los compuestos inorgánicos presentan un color blanco y no tienen olor ni sabor, por lo que no se pueden percibir en los alimentos, agua o aire de manera convencional (ATSDR, 2010).

Su forma orgánica está presente en algunos procesos metabólicos de organismos acuáticos (Edmond y col., 2020). Por otro lado, sus compuestos inorgánicos son tóxicos para los organismos vivos ya que pueden penetrar fácilmente a las células provocando daños e incluso la muerte al interferir directamente con la respiración celular mediante dos mecanismos: uno en que el arsénico se une a los grupos sulhídricos inhibiendo la ruta de oxidación del piruvato y del ciclo del ácido tricarbóxico (CSEM, 2011) y, el otro, sustituyendo el fósforo por el As^{5+} en diversas reacciones químicas. (ATSDR, 2010). Las fuentes naturales de arsénico provienen de la actividad

volcánica y erosión de los depósitos minerales moviéndose a través de diferentes medios gracias a diversos procesos naturales como meteorización, actividad biológica o emisiones gaseosas volcánicas llegando finalmente por lixiviación a cuerpos de agua tanto superficiales como subterráneas (Alam y col., 2014). Además, también tiene fuentes antropogénicas siendo la actividad minera la principal de ellas. Aunque se considera como elemento tóxico, en el pasado los sulfuros u óxidos de arsénico fueron usados como un componente esencial en diversos fármacos para tratar enfermedades venéreas, asma, tuberculosis, entre otros; fue utilizado para la fabricación de pinturas, papel tapis y tónicos. También en épocas recientes se estudia la posibilidad de modificar estructuras proteicas de bacterias por iones de arsénico (Silva, 2013).

1.1.2 Antecedentes de contaminación de Arsénico en Chile

En Chile, se encuentra una gran cantidad de arsénico natural principalmente en la macrozona norte. Debido a condiciones climáticas imperantes en la zona, la gran mayoría de los habitantes, principalmente poblaciones nativas, han estado expuesto al arsénico desde tiempos antiguos, principalmente debido al consumo de aguas con grandes cantidades de arsénico. Investigaciones recientes indican que la presencia de arsénico detectado en la población data de registros antiguos, por ejemplo, análisis del cabello de las momias de Chinchorro que habitaban hace 7000 años atrás indican una mortandad masiva debido al consumo de agua contaminada con arsénico (Bostos & Arriaza, 2009). En tiempos recientes las actividades antropogénicas la zona como son las actividades mineras, refinerías, metalurgia, entre otros han aumentado exponencialmente; y en ello, el aumento del arsénico en el ambiente también se ha extendido llegando incluso a lugares potencialmente peligrosas como los asentamientos humanos y santuarios de la vida silvestre. Esto conlleva una excesiva

exposición de la población a este elemento originando distintas enfermedades, entre ellas el cáncer que ha seguido siendo una de las causas de muerte más frecuentes. La incidencia de cáncer broncopulmonar, laríngeo, piel y vejiga en la población ha aumentado significativamente (Solar y col., 2012). En algunas ciudades portuarias, como Antofagasta, existe una gran cantidad de metales pesados incluyendo el arsénico en el material particulado circundante en el aire en las cercanías del puerto llegando a encontrarse las concentraciones más altas del mundo (Tapia y col., 2018). Esta contaminación se debe principalmente a las actividades de acopio y transporte de concentrados de minerales y de cobre que circundan dentro de la ciudad.

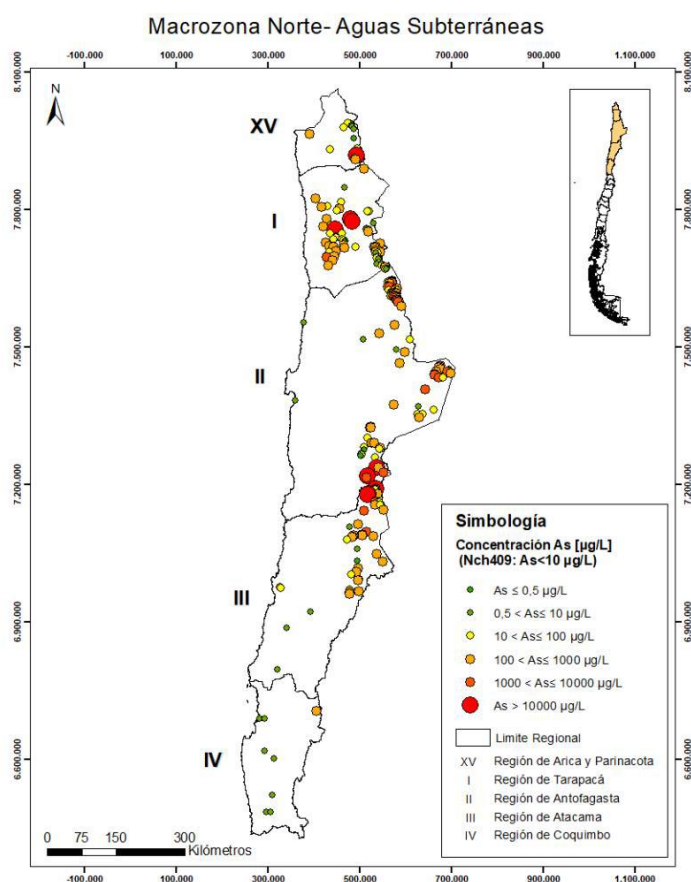


Fig. 1: Distribución de As en aguas subterráneas en la macrozona norte de Chile

(fuente Copier, 2021)

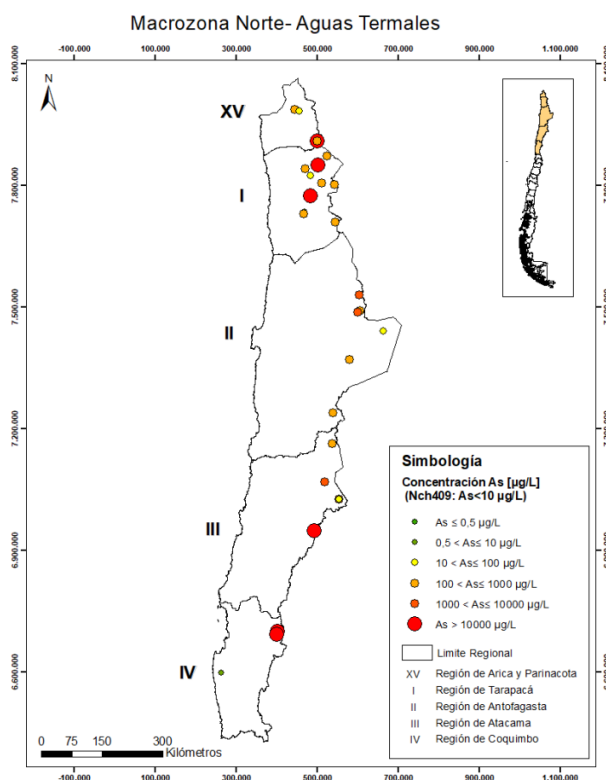


Fig. 2: Distribución de As en aguas termales en la macrozona norte de Chile
(fuente Copier, 2021).

Estudios recientes mostraron que el aumento gradual de polimetales, entre ellos el arsénico, en las aguas del Valle de Azapa en la región de Arica y Parinacota se debe directamente por las actividades mineras circundantes en la zona (Tchernitchin, 2019). Además, en la macrozona norte se reportaron 83 localidades en que el nivel de arsénico alcanzó exactamente el umbral de 10 µg/L fijado por la OMS, sin embargo, aún quedan 27 localidades expuestas a niveles inseguros de arsénico en la década del 2010. Se informó también que en algunas zonas tales como las localidades de Totalillo, Matilla, Maule, Quepue, Melipilla Norte, Hacienda Batuco y El Colorado, el nivel de arsénico en el agua potable superó el valor de 10 µg/L (CNN, 2019). Como consecuencia a tales eventos de contaminación, la Norma Chilena ha estado

adecuando sus límites máximos de concentración en agua potable llegando a la actual NCh 409/1 estableciendo un máximo permitido de 0.01 mg/L basados en el documento Guidelines for drinking-water quality y las normas recomendadas por la Organización Mundial de la Salud del año 1995 (NCh 409/1, 2022).

1.1.3 Fuentes antropogénicas de Arsénico en Chile

En Chile, el arsénico de origen antropogénico se presenta directamente asociado con minerales de cobre y oro-cobre. Los principales minerales de arsénico presentes en los concentrados son enargita, arsenopirita, tenantita y realgar (Valenzuela y col., 2001). El principal subproducto proveniente de los concentrados de oro-cobre es en la forma de trióxido de arsénico. La contaminación por arsénico junto con otros metales pesados deriva de las aguas de contacto mineras, éstas aguas de contacto son resultante de la mezcla del agua natural con aguas residuales mineras depositados en tranques de relaves creados para tal fin (Peña & Araya, 2021). En otras palabras, las aguas residuales de una minera cumplen con la actual normativa de descarga de riles en aguas marinas y continentales superficiales (D.S. N°90/2000), no obstante, no existe una normativa que regula la contaminación de las aguas de contacto mineras. De este modo, estas aguas que entran en contacto con cuerpos superficiales de agua generando contaminación, y por consiguiente puede llegar distintas zonas cercanas o incluso a zonas urbanas de la región; por ejemplo, en agua de riego para las plazas o parques, por lo que representa un peligro latente tanto para la pérdida de la biodiversidad como la exposición prolongada de estos contaminantes hacia la población. En julio del 2021 en la comunidad de Sierra Gorda ubicada en la Región de Antofagasta se reportó un evento de alerta ambiental debido a la contaminación de los acuíferos ante la posibilidad de la filtración de aguas de minas (Terram, 2021).

1.1.4 Desarrollo en la remoción de Arsénico

En la actualidad hay diversos estudios para la remoción de arsénico basados en precipitación/floculación, intercambio iónico, osmosis inversa, electrodiálisis y adsorción (Hao y col., 2018). Aunque estos métodos pueden ser válidos, no son totalmente efectivos. Tal es el caso de la precipitación con sales de hierro en que a pesar de que capture el ion As^{3+} es menos eficiente con el As^{5+} (Mohan & Pittman, 2007); o en el intercambio iónico aun cuando es muy efectivo con As^{5+} el desarrollo de las resinas que por requerir una alta tecnología en sistemas de purificación resulta un método muy costoso (Laatikainen y col., 2016). Por lo tanto, este trabajo se centrará en el proceso de adsorción para remover este metaloide con una arcilla denominada bentonita. En los últimos años ha aumentado el interés en desarrollar materiales adsorbentes debido a su alta eficiencia, ser viables ambientalmente y de alta abundancia en la tierra. Entre ellos se cuentan la remoción de arsénico por la adsorción de compositos de carbono y nanopartículas de óxidos de hierro con resultados prometedores (Joshi y col., 2019) y también la adsorción de arsénico en goetita, hidróxidos de hierro amorfos, y Ti^{4+} - Fe^{3+} - Al^{3+} con bentonita (Ugwu & Igbokwe, 2019).

1.2 Arcillas y aplicaciones

1.2.1 Características y propiedades de las arcillas

Las arcillas tienen diferentes definiciones dependiendo del punto de vista y la utilidad que se le quiere dar. En un sentido general, es un grupo de minerales filosilicatos cuyas propiedades fisicoquímicas dependen de su estructura y tienen un tamaño de grano fino inferior a $2 \mu\text{m}$; la enciclopedia técnica los define como cualquier sedimento

o depósito mineral que es plástico cuando se humedece y que consiste en un material granuloso muy fino formado por partículas muy pequeñas cuyo tamaño varía entre las 2 y 4 μm conformado principalmente de silicatos de aluminio hidratados (Leal, 2021). Las arcillas son constituyentes esenciales de gran parte de los suelos y sedimentos debido a que vienen derivados de la meteorización de los silicatos y que en condiciones específicas de presión y temperatura se hidrolizan en medio exógeno.

Su estructura está basada en el apilamiento de planos de iones de oxígeno e hidroxilos tomando como figura base una forma tetraédrica compuesta por un átomo central de silicio y cuatro átomos de oxígeno en las esquinas formando grupos tetraédricos de ortosilicato (SiO_4)⁴⁻ (figura 3). Si cada átomo de silicio tiene cuatro cargas eléctricas positivas y cada átomo de oxígeno tiene dos cargas negativas, es necesario que cada uno de los átomos de oxígeno acople sus cargas para atraer a una carga de silicio llegando a la saturación de este, mientras que en las esquinas todavía tiene una carga negativa para enlazarse a otro átomo con carga positiva formándose así cadenas verticales unidas a cadenas horizontales para formar redes tetraédricas. Estos grupos se unen compartiendo tres de sus cuatro oxígenos con otros formando capas de fórmula (Si_2O_5)²⁻ logrando crear grupos tetraedros siendo ésta la unidad fundamental de los filosilicatos distribuyéndose los tetraedros en forma de hexágonos. El mecanismo también se puede sustituir el átomo central con uno de aluminio o hierro con la diferencia de que la carga neta queda desbalanceada debido a que estos elementos tienen tres cargas positivas, por lo que para contrarrestar y balancear la ecuación se enlaza con un átomo de calcio o potasio logrando mantener la estructura neutra.

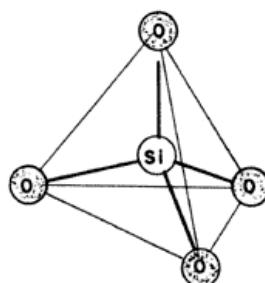


Fig. 3: Unidad fundamental tetraédrica de los silicatos $(\text{SiO})_4^{4-}$

(fuente imagen Murray 2007).

El plano de unión entre ambas capas está formado por los oxígenos de los tetraedros que se encontraban sin compartir con otros tetraedros (oxígenos apicales), y por grupos OH^- de la capa rucítica o gibsítica; de forma que, en este plano, quede un OH^- en el centro de cada hexágono formado por 6 oxígenos apicales. El resto de los OH^- son reemplazados por los oxígenos de los tetraedros formando una hoja tetraédrica (figura 4).

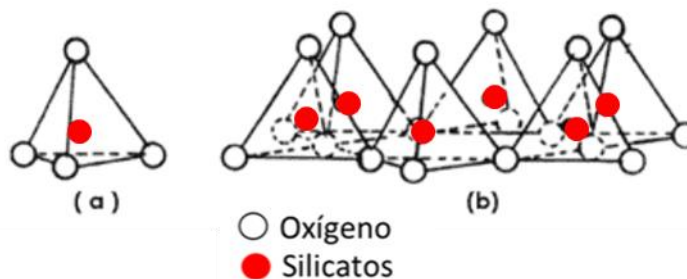


Fig. 4: Tetraedro de óxido de silicio (a) y hoja tetraédrica de silicatos (b)

(fuente imagen Murray 2007).

Los filosilicatos están formados por dos capas conformada por una tetraédrica y octaédrica llamadas bilaminares (1:1 o T:O); o bien por tres capas por una octaédrica y dos tetraédricas denominadas trilaminares (2:1 o T:O:T). La unidad formada por la unión de una capa octaédrica y una o dos tetraédricas se le denominan lámina. Si todos los huecos octaédricos están ocupados, la lámina se denomina trioctaédrica en

donde el Mg^{2+} es el catión dominante, por otro lado, si solo están ocupadas dos tercios de las posiciones octaédricas mientras que el tercio restante están vacías se le denomina dioctaédrica en donde el Al^{3+} es el catión predominante (figura 5).

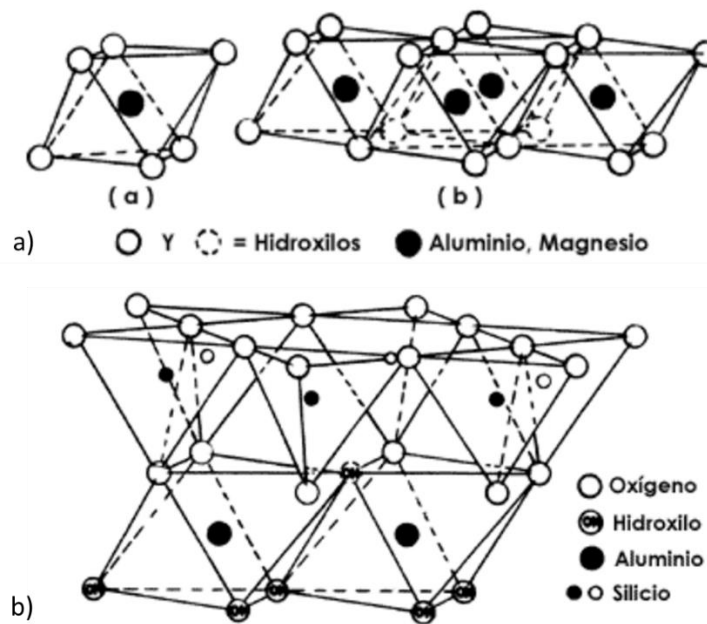


Fig. 5: Lámina de tetraedro o forma T (a) y lámina de octaedro o forma O (b) (fuente imagen Murray 2007).

Los filosilicatos están formados por dos capas conformada por una tetraédrica y octaédrica llamadas bilaminares (1:1 o T:O); o bien por tres capas por una octaédrica y dos tetraédricas denominadas trilaminares (2:1 o T:O:T) dejando entre medio de estas el espacio interlaminar (figura 6). La unidad formada por la unión de una capa octaédrica y una o dos tetraédricas se denominan lámina. Si todos los huecos octaédricos están ocupados, la lámina se denomina trioctaédrica en donde el Mg^{2+} es el catión dominante, por otro lado, si solo están ocupadas dos tercios de las posiciones octaédricas mientras que el tercio restante están vacías se le denomina dioctaédrica en donde el Al^{3+} es el catión predominante.

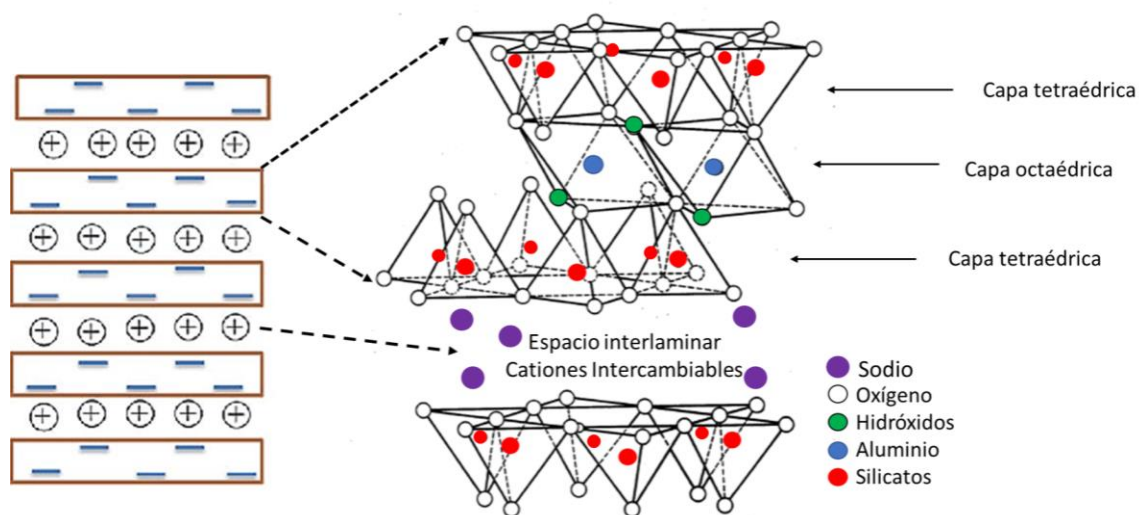


Fig. 6: Estructura T:O:T de las arcillas, disposición espacial de sus átomos y espacio interlaminar ocupado por los cationes intercambiables como por ejemplo el ion sodio.

(fuente imagen Murray 2007)

La estructura laminar de las arcillas permite la acumulación de agua en el espacio interlaminar, formando agregados lodosos difíciles de romper. La porosidad interna de las hojuelas de arcilla y su carga electrostática asociada son adecuadas para la adsorción de especies tales como los cationes de potasio (K^+), magnesio (Mg^{2+}) y amonio (NH_4^+), los cuales son liberados bajo condiciones ácidas apropiadas.

En algunos filosilicatos las láminas no son de carga neta neutra debido a las sustituciones de los cationes de distinta carga, el balance de carga se mantiene por la presencia, en el espacio interlaminar, de cationes (grupo de las micas), cationes hidratados (vermiculitas y esmectitas) o grupos hidroxilo coordinados octaédricamente similares a las capas octaédricas (cloritas). La unidad formada por una lámina más el espacio interlaminar es la unidad estructural y los cationes que se encuentran con mayor frecuencia en el espacio interlaminar son los alcalinos (Na y K) o alcalinotérreos (Mg y Ca).

Las propiedades fisicoquímicas se basan principalmente en tres puntos: su tamaño de partícula extremadamente pequeño, su morfología laminar y sus sustituciones isomórficas otorgándole diferentes cargas a las láminas. Gracias a estos factores presenta una elevada área superficial y una gran cantidad de superficie activa con enlaces no saturados. Por ello las arcillas pueden interactuar con diferentes sustancias sobre todo con compuestos polares otorgándole un comportamiento plástico en mezclas polares. Además, la existencia de carga en las láminas posibilita la entrada de cationes en el espacio interlaminar que pueden ser intercambiado por otros cationes (García & Suarez, 2019).

1.2.1.1 Capacidad de intercambio catiónico

La capacidad de intercambio catiónico es la propiedad de intercambiar iones fijos en la superficie exterior de las láminas, en el espacio interlaminar u otros espacios inferiores por otros cationes provenientes de una solución acuosa, se define como la suma de todos los cationes intercambiables que un mineral puede adsorber en ciertas medidas de pH. Es equivalente a la medida del total de cargas negativas del mineral. Los aniones pueden provenir de: sustituciones isomórficas dentro de la estructura, enlaces insaturados en los bordes y superficies externas, y disociación de los grupos hidroxilos accesibles.

1.2.1.2 Capacidad de absorción

Algunos casos de arcillas se utilizan como agentes absorbentes debido a su gran capacidad de absorber agua y otras moléculas en el espacio interlaminar o canales estructurales. Esta capacidad está relacionada con la textura de la arcilla, sobre todo relacionado con la superficie específica y porosidad.

La capacidad de absorción es determinada por procesos que son ligadas entre ellas, uno de ellos es fundamentalmente químico como la absorción que consisten en la difusión de una sustancia dentro de una superficie o solvente líquido; y un proceso físico como la adsorción donde una sustancia o contaminante soluble es retenido mediante el contacto con una superficie sólida.

1.2.1.3 Superficie específica

La superficie específica de una arcilla se define como el área de la superficie externa más el área de la superficie interna por unidad de masa (m^2/g). Las arcillas poseen una elevada superficie específica que le da gran utilidad para usos industriales donde la interacción sólida fluido, que depende de esta propiedad, es importante. En Montmorillonita la superficie específica va entre 400-800 m^2/g , mientras que en illita y caonilita va entre 80-100 y 10-20 m^2/g , respectivamente (Boiero, 2020).

1.2.1.4 Hinchamiento

La hidratación y deshidratación del espacio interlaminar son propiedades características de las esmectitas, importantes para los diferentes usos industriales de estas. La absorción de agua en el espacio interlaminar ocasionando la separación entre las láminas y provocando el hinchamiento de la arcilla es un proceso termodinámicamente espontáneo, debido que a medida que haya intercalación de las capas de agua, la separación aumenta disminuyendo las fuerzas de repulsión que existe entre las láminas.

1.2.1.5 Plasticidad

Las arcillas son completamente plásticas, quiere decir, que el agua es envuelta sobre las láminas produciendo un efecto de lubricación facilitando el deslizamiento entre las

partículas de las láminas. Este efecto es gracias a su morfología laminar, alta área superficial e hinchamiento.

1.2.1.6 Tixotropía

La tixotropía consiste en la pérdida de viscosidad de los materiales al agitarlos y posterior recuperación de su forma sólida original en estado de reposo. Las arcillas con esta propiedad, cuando son amasadas toman forma líquida que luego si se deja en reposo recuperan la cohesión volviendo a su estado sólido inicial. Para ello, la arcilla debe tener un contenido de agua cercana a su límite líquido.

1.2.2 Utilización de arcillas en la industria y el desarrollo

Los minerales de arcilla tienen varios usos industriales y profesionales por su plasticidad e hinchamiento en medio acuoso por lo que tiene un gran interés científico. Gracias a su alta capacidad de adsorción y expansión son ampliamente usado para la remoción de diversos contaminantes. Algunas arcillas como la montmorillonita, illita y caonilita tienen la habilidad de adsorber metales pesados en sus espacios interlaminares (Uddin, 2017) El uso de minerales de arcillas y óxidos es más eficiente que usar otros materiales para la captura de metales pesados del medio ambiente. Por ejemplo, se ha reportado el óptimo uso de minerales de sepiolita para la remediación de Cd, Pb y Cr (Khan & Singh, 2010). Además, las arcillas y los óxidos pueden ser reciclados y regenerados para el uso de remediación, tal es el caso de los óxidos de Fe sintetizados con palygorskita para atrapar Pb y su capacidad de ser reutilizable hasta tres veces manteniendo sus propiedades magnéticas (Wang y col., 2006). Por lo tanto, este trabajo se enfoca en sintetizar las arcillas con óxidos de hierro y presentarlo como un posible y óptimo recurso para la reducción y remediación de la contaminación

de arsénico presente en el agua de consumo y medio ambiental que persiste en el norte de Chile.

1.3 Los óxidos de hierro

Los óxidos de hierro son los óxidos más abundantes que existen en el suelo encontrándose en casi todo tipo de suelos, por lo que influyen directamente en las propiedades de los suelos altamente meteorizados. Naturalmente, son producto de la neoformación proveniente de la alteración de rocas y suelo. Estos al no encontrarse unidos estructuralmente a los silicatos, se encuentran en la forma de óxidos libres. Químicamente, el óxido de hierro en la forma más pura está compuesta por Fe, O y en algunos casos el H. El óxido de hierro es una estructura octaédrica en el cual seis átomos de oxígeno y/o grupos oxidrilos se arreglan en paquetes compactos hexagonal o cúbicos definiendo pequeños intersticios entre donde se localizan los iones Fe^{3+} los que a su vez pueden ser desplazados por otras especies iónicas trivalentes. (Acevedo y col., 2004).

Las arcillas desempeñan un papel importante en los suelos ya que gracias a cambio de valencia da la facilidad de formar complejos con numerosos productos orgánicos y minerales. El hierro de los minerales puede liberarse mediante dos mecanismos: oxidación, transformación en Fe^{3+} y expulsión subsiguiente de redes; y movilización como Fe^{3+} siempre y cuando el medio esté exento de oxígeno (Acevedo, 2004). De esta manera, los óxidos de hierro son ampliamente usados gracias a ser más accesibles y jugar un rol imperativo en varios procesos biológicos y geológicos. También son extensivamente usados por los humanos como, por ejemplo, en catálisis, pigmentos permanentes como en pinturas, colorantes, entre otros; también cumpliendo

funciones biológicas como hemoglobina. (Ali y col., 2016). Entre los diferentes tipos de óxidos de hierro los más relevantes son: goetita, ferrilhidrita, maghemita, hematita y magnetita (Camacho y col., 2012), siendo estos dos últimos los que enfoca esta investigación.

1.4 Hematita

El Fe_2O_3 , comúnmente conocido hematita, es un mineral del grupo de los óxidos de hierro donde el 70% del volumen este compuesto por Fe y el otro 30% es de O_2 . Contiene una estructura cristalina cuyo arreglo tridimensional consiste en octaedros con un ion Fe^{3+} central con un número de coordinación seis y unido con oxígenos por las caras cristalinas (Solá y col. 2013). Se origina en ambientes sedimentarios gracias a la cristalización durante la diferenciación del magma, precipitación de fluidos hidrotermales y metamorfismo de contacto. Su color es castaño rojizo a negro, en su forma mineral tiene un brillo metálico y posee una dureza entre 5.5 y 6.5 según la escala de Mohs, tiene un sistema cristalino hexagonal y tiene un peso específico o densidad de 5.26 g/cm³. (Acevedo, 2004) La hematita tiene diferentes usos, siendo fuente principal de hierro debido a su abundancia y se encuentra en depósitos de muchos lugares del planeta a diferencia de la magnetita que, a pesar de que tenga más contenido de hierro, su abundancia es menor. Es utilizado en la fabricación de pigmentos por su color rojizo, por otra parte, gracias a su densidad y bajo costo sirve como lastre para barcos y es utilizado para los procesos de preparación para separar metales pesados de diferentes actividades industriales (Maldonado, 2021). Tienen diferentes aplicaciones industriales como por ejemplo componente principal de pigmentos de alta densidad para pinturas también en la fabricación de cementos, morteros incluso para esmaltes y fritas cerámicas, electrodos de soldadura o en

electrónica (IGME, 2011). Además, gracias a sus favorables propiedades fotofísicas con una brecha de banda entre 2.0 y 2.2 eV y que puede absorber una fracción substancial del espectro solar, siendo químicamente estable y no presentar toxicidad. Los óxidos de hierro se utilizan en diferentes disciplinas como biotecnología, nanomedicina y remediación ambiental (Morales, 2017). En la actualidad la hematita se está también estudiando e implementada para la reducción y captación de contaminantes, como es el caso de la reducción de contaminación de gases contaminantes como los NOx's (Surgañes y col., 2015).

1.5 Magnetita

Por otra parte, el Fe_3O_4 o conocido comúnmente como magnetita, es un óxido de hierro compuesta con 27.6% de oxígeno y 72.4% de hierro cuenta con una estructura cristalina de espinela inversa donde el hierro presente se encuentra en dos estados de oxidación, Fe^{2+} y Fe^{3+} . Su forma cristalina corresponde a un sistema cúbico concentrado en las caras y su relación estequiométrica de cationes puede expresarse en la forma $\text{Fe}^{3+}(\text{Fe}^{2+}, \text{Fe}^{3+})\text{O}_4$. En su celda unitaria de 56 átomos, 32 son de oxígeno y 24 de cationes de hierro (16 de Fe^{3+} y 8 Fe^{2+}). Los átomos de oxígeno forman una celda cúbica centrada en las caras con los cationes de hierro ubicados en los espacios intersticiales formando posiciones tetraédricas para el Fe^{3+} y octaédricas para el Fe^{2+} y Fe^{3+} por igual. Esta superposición de posiciones genera una superposición de planos más estables (Noval y col., 2017). Es usada por su respuesta a campos magnéticos debido a su comportamiento superparamagnético a temperatura ambiente con alta saturación de magnetización. La magnetita presenta una respuesta magnética estable, es biodegradable, biocompatible y no tóxica por lo que es posible la adhesión de otros

compuestos (Mandala y col., 2005) o intercalarse en la estructura laminar de forma eficaz (Andrade y col. 2012).

La magnetita se encuentra en la naturaleza como mineral en varias rocas ígneas formando en algunos casos una gran masa mineral titaníferas asociada a rocas metamórficas cristalinas. También se encuentra en las arenas negras de playas de mar, como hojas finas y como dendritas entre hojas de mica. Estas formaciones cuentan con un 25% de hierro en forma de magnetita y constituyen la fuente principal de hierro de los Estados Unidos. Otros depósitos se encuentran en Suecia, Noruega, Rumania, Rusia, Siberia y Suráfrica. (Noval y col, 2017).

Las nanopartículas de magnetita sintetizadas son excelentes para la remoción de cromo hexavalente desde matrices acuosas reduciendo 72% de su concentración por medio de la adsorción de acuerdo con las isothermas de Freundlich (Padmavathy y col., 2016). Además, se ha reportado la influencia que tiene el tamaño de las magnetitas para remover con eficacia los iones de As en muestras de agua (Yean & Cong, 2005).

1.6 Hipótesis

Las hipótesis de este trabajo son:

H1: Las arcillas tipo Bentonita presentan gran eficacia para la captura y remoción de especies de As en matrices acuosas.

H2: Compositos de Bentonita con los óxidos de hierro Hematita y Magnetita en base a sus propiedades físicas y químicas potenciará la capacidad de captura de As de la bentonita.

1.7 Objetivo General

Preparar compositos bentonita activada (CBent) con los óxidos de hierro Fe_2O_3 (CHema) y Fe_3O_4 (CMagne) con el fin de estudiar la efectividad de captación de arsénico desde una solución acuosa de As_2O_3 a escala de laboratorio.

1.7.1 Objetivos Específicos

- 1) Preparación y caracterización de CBent activada con Na y sintetizarlos con $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{Fe}_3\text{O}_4$ mediante tratamiento químico para obtener CHema y CMagne.
 - Purificación de CBent comercial Sigma Aldrich con NaCl 0.1M para activación
 - Síntesis de CBent con $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{Fe}_3\text{O}_4$ para formar CHema y CMagne.
 - Caracterización de CBent, CHema y CMagne mediante análisis de difracción de rayos X (XRD) y microscopía electrónica de barrido FESEM
- 2) Analizar la capacidad de adsorción de As proveniente de una muestra de As_2O_3 entre la CBent, CHema y CMagne.
 - Análisis previos de As con el kit de Arsénico Merck
 - Mediante curvas de adsorción con el método de Azul de Molibdeno
 - Calcular el modelo según las isotermas de adsorción de Langmuir y Freundlich
- 3) Evaluar la efectividad de remoción del arsénico en muestras de agua mediante el análisis de normativas chilenas e internacionales.
 - Comparación de valores de As remanentes tras los tratamientos propuestos con la norma NCh 409/1 y NCh 1333.

1.8 Marco Teórico

1.8.1 Difracción de rayos x

Los rayos x son radiación electromagnética de longitud de onda corta que es producida cuando se desaceleran electrones de alta energía o por transiciones de electrones que involucran los orbitales internos de los átomos. (Skoog, 2008). El rango de las longitudes de onda se encuentra entre los 10^{-5} Å aproximadamente hasta alrededor de los 100 Å; sin embargo, para la espectroscopía convencional de rayos X este rango se encuentra entre los 0.1 a 25 Å. La difracción de rayos X es utilizado en cristalografía para el estudio y análisis de materiales basado en el fenómeno de difracción de los rayos x por sólidos en estado cristalino.

La difracción de los rayos X ocurre cuando una radiación X atraviesa una muestra de materia, el vector eléctrico de la radiación interactúa con los electrones de los átomos de la materia para producir difusión. Cuando los rayos X son difundidos por el entorno ordenado de un cristal, hay interferencias tanto constructivas como destructivas entre los rayos dispersados originando un patrón de difracción característico de la estructura cristalina del material.

Este fenómeno es explicado por la Ley de Bragg postulado por los científicos William H. Bragg y William L. Bragg. (Martínez, 2022). Cuando un haz de rayos X choca con la superficie de un cristal formando un ángulo θ , una porción de haz es dispersada por la capa de átomos de la superficie. La porción no dispersada del haz penetra la segunda capa de átomos donde, de nuevo, una fracción es difundida por lo que pasa a la tercera capa y así sucesivamente. Este efecto acumulativo de la difusión producida por los centros con separaciones regulares del cristal es la difracción del haz. (Figura 7). Los requisitos para que ocurra este fenómeno son: la separación entre las capas de

átomos sea aproximadamente la misma que la longitud de onda de la radiación; y los centros de dispersión estén distribuidos en el espacio de una manera muy regular.

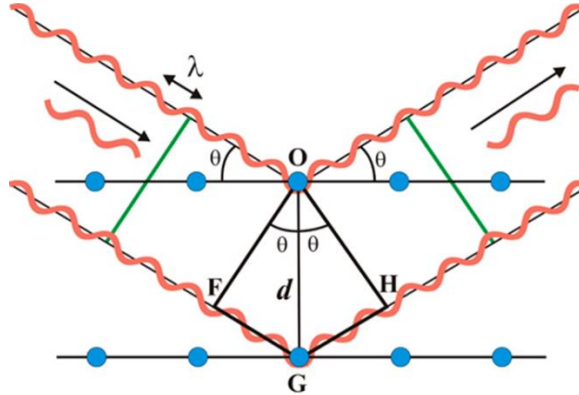


Fig. 7: Los planos cristalinos están separados entre sí por distancias d . Los dos haces de rayos X de longitud de onda λ inciden en fase sobre espejos imaginarios con un ángulo de incidencia Θ , formando un frente de ondas (*fuentes Martínez 2022*).

Para que exista reflexión cooperativa se necesita que tras la reflexión ambos haces sigan estando en fase. Este fenómeno solo se cumple si la diferencia de caminos recorridos por los frentes de onda OF y OH corresponden a un número entero de veces la longitud de onda de la radiación incidente. En otras palabras, la suma de los segmentos FG y GH corresponde a un número entero (n) de veces la longitud de onda (λ).

$$FG + GH = n\lambda \quad (i)$$

Sin embargo, las distancias FG y GH son iguales, por lo que $FG=GH$. Además, el $\sin\Theta = FG/d$. Así la ecuación (i) queda en

$$2d \sin\theta = n\lambda \quad (ii)$$

que es una expresión de la ley de Bragg.

Un patrón de difracción o difractograma de rayos X o XRD, por sus siglas en inglés, sirve para identificar fases cristalinas en un mineral, ya que cada fase tiene un patrón de difracción único. El patrón de una mezcla de fases resulta de la suma simple de la dispersión que genera cada una de las fases que componen la muestra (Do Campo & Collo, 2018). Los espacios constantes formados son representadas por máximos característicos (líneas o picos) que permiten la identificación cualitativa del cristal en estudio. Por lo que la intensidad de estos picos está determinada por el número de planos que difractan permitiendo conocer el tamaño de grano de una estructura específica en la muestra de arcilla (Besoain, 1985).

Los materiales cristalinos se caracterizan por presentar un ordenamiento periódico de largo rango de los átomos. Los picos de difracción son el resultado de la interferencia constructiva de los rayos X dispersados por planos de átomos paralelos. Se usan los índices de Miller (hkl) para identificar los diferentes planos de átomos.

Los índices de Miller se definen como los valores recíprocos de los planos con los ejes de coordenadas. Los átomos o iones están conectado en red mediante planos reticulares. Cada plano es un miembro representativo de una porción de planos que se encuentran paralelamente y manteniendo la misma distancia entre ellos. Cada familia de planos está determinada de forma única por tres índices que son h, k y l. Definidos por la siguiente ecuación

$$h = \frac{1}{X}, k = \frac{1}{Y}, l = \frac{1}{Z} \quad (\text{iii})$$

Donde X, Y, Z son las intersecciones de un plano con ejes a, b, c respectivamente (figura 8). Se debe considerar que los planos paralelos a un eje su intersección se extiende al infinito ($X, Y, Z = \infty$), por lo que la anotación del índice quedaría $1/\infty=0$ (Sepúlveda, 2014).

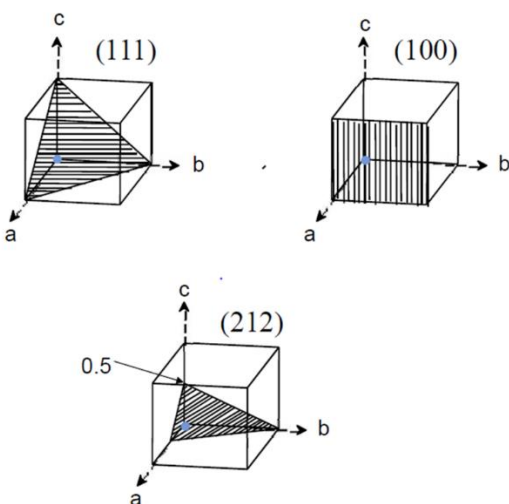


Fig. 8: Ejemplo de planos cristalográficos.

Para determinar los índices de Miler se reemplaza el valor de la distancia desde el origen que van desde el 0 al 1 en la ec (iii). Por lo que si se tiene una distancia de 0.5 se obtiene un valor entero como lo muestra la figura 9.

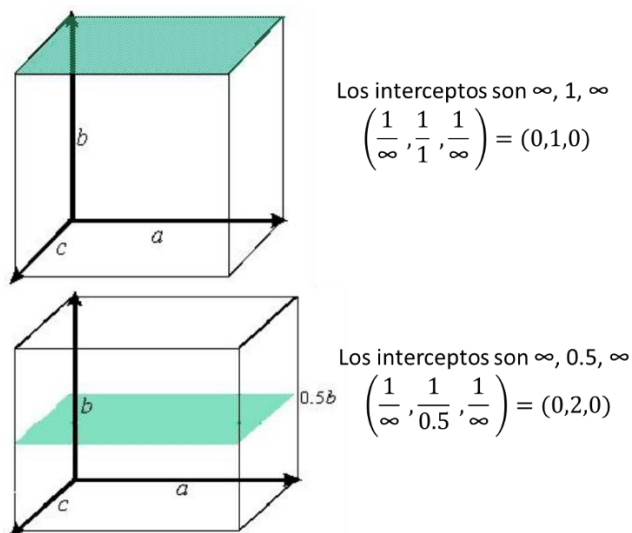


Fig. 9: Ejemplos de determinación de los índices de Miller.

La arcilla de los suelos está formada por minerales cristalinos capaces de dar diagramas de difracción de rayos X. La estructura cristalina de las arcillas se basa en su distribución periódica de los átomos, iones o moléculas basándose en configuraciones regulares separadas por distancias constantes.

Las primeras aplicaciones de la difracción en la identificación de minerales de arcilla fueron realizadas por Hadding en 1923 y por Rinnie en 1924. Estos autores determinaron la existencia de material cristalino en la fracción fina de diferentes arcillas. Con el pasar de los años, esta metodología fue refinándose más en el campo del estudio de suelos entregando información sobre las propiedades y constitución de los coloides de este.

Los resultados entregados por los difractogramas no revelan de inmediato la naturaleza de la muestra de estudio, sino que proporcionan información del conjunto de redes cristalinas. Esta información se encuentra en un diagrama de difracción la cual es "traducida" al lenguaje común, como son los índices de Miller y la ley de Bragg, lo que usualmente se hace mediante el uso de tablas especiales. Obtenida las distancias interplanares deben asignarse las intensidades relativas. Puesto que cada sustancia corresponde un conjunto específico de líneas de difracción con sus valores de ángulos de difracción e intensidades correspondientes, se logra la identificación de los diagramas (Besoain, 1985).

A continuación, en la Tabla 1 se señalan los principales reflexiones de los patrones de arcillas en los difractograma

Tabla 1: Espaciado (d), posición y poder reflectante de las reflexiones características de los minerales presentes en las arcillas (*fuentes Do Campo & Collo, 2018*).

Mineral	d(Å)	2 θ	Poder reflectante
Pirita	2.71	33.03	0.25
Dolomita	2.89	30.92	1.00
Ankerita	2.91	30.70	0.80
Calcita	3.03	29.45	1.00
Plagioclasas	3.19	27.51	1.00
Cuarzo	3.34	26.67	1.50
Aragonito	3.39	26.27	1.00
Anhidrita	3.49	12.75	1.00
Filosilicatos	4.45	19.97	0.10
Feldespato K	3.24	27.51	1.00

1.8.2 Espectrofotometría Ultravioleta-Visible

La espectroscopia de adsorción molecular se basa en la capacidad de transmitir, absorber o reflejar energía luminosa de las especies químicas por la medición de la transmitancia T o de la absorbancia A de luz de especies químicas en solución. Generalmente se mide en celdas con un paso o trayectoria de luz determinado. La concentración de un analito absorbente en una solución diluida del mismo se relaciona en forma lineal con la absorbancia según la ley de Beer.

El fundamento de la espectroscopía se debe a la capacidad de las moléculas para absorber longitudes de onda determinadas del espectro electromagnético, entre otros en el rango espectral UV-Vis. La longitud de onda de las radiaciones que puede absorber una molécula y la eficiencia con la que absorbe depende esencialmente de la estructura electrónica de ésta, pero también de las condiciones del medio como pueden ser el pH, la temperatura, la fuerza iónica, la constante dieléctrica, entre otras. (Abril y col., 2020).

La espectroscopía no solo se aplica a la forma visible de la radiación electromagnética, sino que también es aplicable a las formas UV e IR, las cuales son indetectables para el ojo humano. La espectrofotometría de absorbancia generalmente utiliza las regiones del ultravioleta (195-400 nm) y el visible (400-780 nm).

Cuando un rayo de luz de una determinada longitud de onda con intensidad determinada incide perpendicularmente sobre una disolución de un compuesto químico que absorbe luz (cromóforo), el compuesto absorberá una parte de la radiación incidente (I_a) y dejará pasar el resto (I_t), de forma que se cumple

$$I_o = I_a + I_t.$$

La transmitancia (T) de una sustancia en solución es la relación entre la cantidad de luz transmitida que llega al detector una vez que ha atravesado la muestra (I_t), y la cantidad de luz que incidió sobre ella (I_o), la cual se representa en tanto por ciento $\%T = I_t/I_o \times 100$. Nos da una medida física de la relación de intensidad incidente y transmitida al pasar por la muestra.

La absorbancia (A) es un concepto más relacionado con la muestra puesto que nos indica la cantidad de luz absorbida por la misma, y se define como el logaritmo de $1/T$, por ende

$$A = \log(1/T) = -\log T = -\log I_t/I_o$$

Cuando la intensidad incidente y transmitida son iguales ($I_o = I_t$), la transmitancia es del 100% e indica que la muestra no absorbe a una determinada longitud de onda. La cantidad de luz absorbida dependerá de la distancia que atraviesa la luz a través de la solución del cromóforo y de la concentración de éste (A vale $\log 1=0$).

1.8.3 Capacidad de Intercambio Catiónico

La capacidad de intercambio catiónico (CIC) es una medida de la concentración de cationes no fijos en la capa difusa, incluyendo los sitios interlaminares y los cationes de la superficie de las láminas de las arcillas (Do Campo & Collo, 2018). Es un indicador importante para conocer la fertilidad de diferentes tipos de suelos ya que indica la cantidad de cargas negativas presentes en los minerales que componen el suelo, específicamente asociado a los coloides presentes en los suelos incluyendo tanto a las arcillas como a la materia orgánica. Estos coloides son partículas pequeñas con una gran área superficial la cual facilita esta interacción entre los iones positivos y los coloides. Estas partículas tienen una carga neta negativa lo que causa que los cationes sean atraídos a la superficie de las partículas. La capacidad de intercambio catiónico es igual a la carga total negativa en las partículas del suelo. El valor al ser un indicador de carga neta da a conocer la cantidad de cationes que puede retener y que especies están presentes, siendo Ca^{2+} , Na^+ , Mg^{2+} , NH_4 , K^+ , considerándose los cationes más importantes para los suelos (Palmer & Troeh, 1995).

La CIC es una característica importante en los suelos ya que controla la disponibilidad de nutrientes para las plantas. También interviene en los procesos de floculación - dispersión de arcilla y, por consiguiente, en el desarrollo de la estructura y estabilidad de los agregados. Además, determina el papel del suelo como depurador natural al permitir la retención de elementos contaminantes incorporados al suelo.

La CIC es producida por una combinación de cargas fijas y variables determinadas por los constituyentes orgánicos e inorgánicos y el pH del medio. A medida que aumenta la acidez de los suelos, la CIC disminuye por el bloqueo de los grupos activos. Con H^+ y

por la obstrucción de cargas permanentes y dependientes del pH, que realizan los polímeros de Al, Fe y Mn.

La adsorción de cationes depende de la atracción electrostática entre las cargas residuales negativas de los complejos húmico-arcilloso de los suelos y los cationes. Los cationes son retenidos por estos complejos permaneciendo en equilibrio con los iones de la solución del suelo, por lo que depende de la concentración de la solución y la actividad relativa de cada ion, la característica de cada catión (valencia y grado de hidratación) y grado de afinidad entre el intercambiador y el catión (Dorrnsoro, 2005).

La carga de una lámina de arcilla es la suma de las cargas estructurales y las superficiales, por lo que son directamente dependientes del pH de la solución de suelo arcilloso. En la Tabla 2 se indican los rangos de CIC comunes para distintos tipos de arcillas y minerales asociados (Do Campo y Collo, 2018). La unidad de CIC es miliequivalentes por 100 gramos de arcilla.

Tabla 2: Valores de CIC para distintos tipos de arcillas

Mineral	CIC (meq/100g)
Caolinita	3-15
Montmorillonita	80-120
Clorita	10-40
Vermiculita (Trioctaedral)	100-200
Vermiculita (Dioctaedral)	10-150
Alofano	3-100
Gibsita	4
Goetita y Hematita	4-100
Ilita	20-50
Glauconita	5-40

1.8.4 Espectroscopía infrarroja IR

Los espectros de absorción, emisión y reflexión en el infrarrojo IR son resultados de distintos cambios energéticos producidos por las transiciones de las moléculas de unos

estados energéticos vibracionales y rotaciones en otros. Los espectrogramas de absorción IR se basan en que existe una proporcionalidad directa entre la magnitud de la transmitancia y la frecuencia de onda o número de onda (figura 10). La frecuencia de la radiación absorbida coincide a su vez con la frecuencia de la vibración molecular causada por el proceso de absorción. La radiación IR no tiene la suficiente energía para producir transiciones electrónicas como en las radiaciones ultravioleta o visible, por lo que se limita en gran parte a especies moleculares para las cuales existen pequeñas diferencias de energía entre los distintos estados vibracionales y rotacionales. Para absorber radiación IR, una molécula debe sufrir un cambio neto en el momento dipolar cuando vibra o gira. Solo en estas circunstancias el campo eléctrico alternante de la radiación pueda interactuar con la molécula y modificar la amplitud de alguno de sus movimientos.

La distribución de la carga alrededor de una molécula como, por ejemplo, el ácido clorhídrico no es simétrica ya que el cloro tiene mayor densidad electrónica que el hidrógeno. Por lo tanto, el momento dipolar es significativo considerándose una molécula polar. Cuando esta molécula vibra, se produce una fluctuación regular en su momento dipolar y se establece un campo que puede interactuar con el campo asociado con la radiación. Si la frecuencia de vibración natural de la molécula coincide con la absorción de la radiación, se genera un cambio en la amplitud molecular afectando la rotación de las moléculas asimétricas alrededor de sus centros de masas y permitiendo la interacción con el campo de radiación (Skoog, 2008).

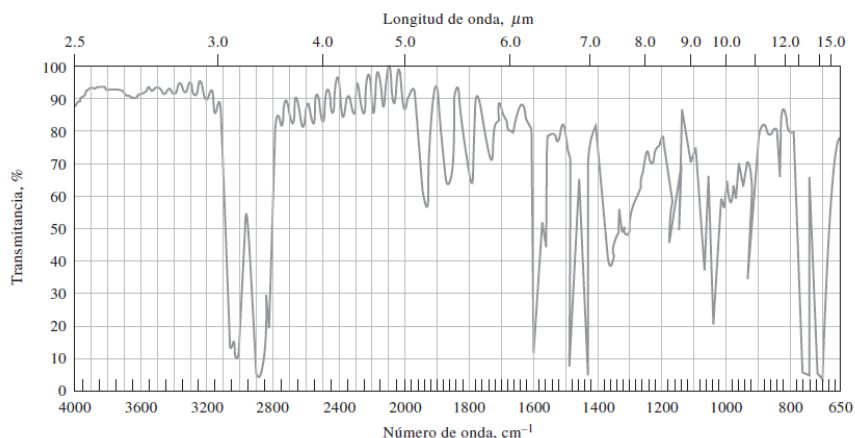


Fig. 10: Espectro de absorción IR de una fina película de poliestireno
(fuente Skoog, 2008).

El espectro IR proporciona información básica sobre la estructura molecular de un compuesto. Los componentes orgánicos están constituidos por combinación de grupos funcionales como alcoholes, carboxilos, cetonas, aldehídos, ésteres, aminas y amidas. Cada grupo presenta bandas características en ciertas regiones en el espectro, permitiendo la identificación y caracterización de diferentes materiales y minerales (Besoain, 1985).

Para moléculas sencillas es posible deducir las frecuencias de vibración fundamentales. Sin embargo, en sólidos resulta difícil y para los minerales de silicatos es casi imposible, por lo que se usan aproximaciones empíricas. Se seleccionan minerales de estructura similar y se determinan o seleccionan los diagramas de las configuraciones funcionales Si-O para cada grupo mayor. Los tetraedros de sílice y los octaedros de alúmina o magnesio son las unidades fundamentales de las arcillas y minerales. Las vibraciones correspondientes a un modelo tetraédrico deben producir cuatro vibraciones. Si estos tetraedros y octaedros fueran regulares, deberían aparecer las cuatro frecuencias: dos por los tetraedros y dos por los octaedros (Besoain, 1985).

1.8.5 Determinación de Arsénico

Existen diferentes métodos para determinar As en muestras de agua que varían según la forma orgánica o inorgánica y también el estado de oxidación del Arsénico, As^{3+} y As^{5+} .

1.8.5.1 Determinación de arsénico por métodos electro analíticos

Los métodos electro analíticos se basan en las propiedades eléctricas de una solución de analito cuando forma parte de una celda electroquímica. Estas mediciones se especifican dependiendo del estado de oxidación para cada elemento (Skoog, 2008). Las técnicas electroquímicas se adaptan bien para la determinación de As en muestras líquidas, especialmente en agua (RSA-CONICET, 2018).

Específicamente consiste en una metodología analítica por voltamperometría de redisolución anódica para la cuantificación y especiación del As^{3+} y As^{5+} en matrices de agua utilizando oro como electrodo de trabajo (Vásconez, 2019).

1.8.5.2 Determinación de As por absorción atómica

Los métodos espectrométricos atómicos se basan en la interacción entre la radiación electromagnética y la materia otorgando información cualitativa y cuantitativa sobre la composición de la materia. Implica la interacción entre la radiación electromagnética y los átomos en estado fundamental. En general, estos métodos otorgan una gran sensibilidad, mayor selectividad, buena precisión; la gran desventaja que tienen estos métodos es el alto costo de mantención y alta complejidad de sus equipos (RSA-CONICET, 2018).

1.8.5.3 Generación de hidruros asociada con Espectrometrías de Absorción Atómica y Fluorescencia Atómica.

Se utiliza borohidruro en medio ácido como agente reductor para el As^{5+} y como generador del hidruro con el As^{3+} . El proceso de generación de hidruro puede ser empleado también para diferenciar el As^{3+} del As^{5+} debido a que el As^{3+} reacciona con el borohidruro a un pH más alto que As^{5+} (Martínez & Gasquez, 2005).

1.8.5.4 Espectrometría de Absorción Atómica con Atomización Electrotérmica (ETAAS)

Está basada en la absorción de átomos libres producidos desde la muestra depositada dentro de un pequeño tubo de grafito, el cual es calentado a temperaturas elevadas con el fin de llegar a la atomización (Martínez y Gasquez, 2005). Se maneja una membrana que se utiliza como filtro de retención para especies hidrofóbicas, entre ellas el As en muestras de agua. El material retenido previamente sobre la columna es disuelto y diluido con ácido sulfúrico o un solvente orgánico para luego ser llevado al horno de grafito. (Hata y col, 1999).

1.8.5.5 Espectrometría de Emisión Óptica con Plasma inductivamente Acoplado (ICP-OES) y Espectrometría de Masas con Plasma Inductivamente Acoplado (ICP-MS)

La técnica de emisión óptica de plasma (ICP) utiliza el plasma para atomizar, ionizar y excitar todas las formas del As. El acoplamiento de cromatografía líquida, generación de hidruros e ICP-OES permite la determinación de arsenito, arseniato y especies organoarsenicales. El sistema ICP-MS acoplado a un HPLC es muy útil para especies no volátiles de elementos, entre ellos los de arsénico (Martínez y Gasquez, 2005).

1.8.5.6 Determinación de arsénico por métodos espectrofotométricos.

Los métodos espectrofotométricos están basados en la formación de complejos coloreados del As con ciertos ligandos, involucran una serie de reacciones entre los ligandos y el As dando de resultado un compuesto coloreado con determinada

absorbancia medible en el espectro ultravioleta o visible. Son en general metodologías simples y económicas basándose selectivamente en el estado de oxidación de As así como también de poder diferenciar As inorgánico y orgánico (RSA-CONICET, 2018).

1.8.5.7 Método de Gutzeit

Transforma el As presente en agua en arsina (AsH_3) con la ayuda de un agente reductor. Mediante sucesivas reacciones con yoduro de potasio y cinc metálico en medio ácido se produce el gas arsina permitiendo separar el As desde la matriz. El gas es expuesto posteriormente a un papel embebido con bromuro de mercurio produciendo un color que va del amarillo-naranja al naranja-marrón dependiendo de la cantidad de As que hay en la muestra (Martinez y Gasquez, 2005).

1.8.5.8 Método del dietilditiocarbamato de plata

Este método está basado en la reducción del arsénico con cinc en medio clorhídrico a arsenamina produciendo un complejo con dietilditiocarbamato de plata en medio orgánico (Cuevas, 1972). El As inorgánico se reduce a arsina utilizando zinc ácido como reductor. La arsina es absorbida por la solución de dietilditiocarbamato de plata en piridina. La sal de plata reacciona con la arsina produciendo un color rojo con absorbancia máxima a 535 nm. (Martinez y Gasquez, 2005)

Este método puede aplicarse en muestras de agua potable, superficial, subterránea y residual. Como implica la manipulación de ácidos concentrados, acetato de plomo y generación de arsina se debe tomar las precauciones necesarias para su aplicación. (Difeo y col., 2018).

1.8.5.9 Método del azul de molibdeno

El azul de molibdeno está basado en la formación del complejo arsenododecamolibdato $[\text{AsMo}_{12}\text{O}_{40}]^{3-}$ (figura 11) que es un heteropolioxomolibdato de color azul formado entre el arseniato y el molibdato de amonio en presencia de sulfato

de hidracina como reductor y se mide la absorbancia en un equipo de espectrofotometría de UV-Vis a una longitud de onda de 660 nm (González, 2017). Es el método espectrofotométrico empleado por la Asociación Oficial de Químicos Analíticos para la determinación de As en plantas, alimentos y aguas. Es un método con mayor sensibilidad y exactitud. Las interferencias en la determinación de arsénico son los fosfatos y la sílice por lo que se debe tener cuidado y lavar perfectamente bien todo el material con ácido nítrico diluido y después con agua destilada para eliminar cualquier interferencia y evitar falsos resultados que pueden reaccionar con los reactantes (Fiestas y Millones, 2019). Originalmente este método es medido a los 660 nm pero en este caso la muestra viene de una solución sólida proveniente del suelo como son las bentonitas por lo que el resultado final es medido en un espectrofotómetro de UV-Vis midiendo la absorbancia en una longitud de onda cercana a 840 nm (Colunga, 1999).

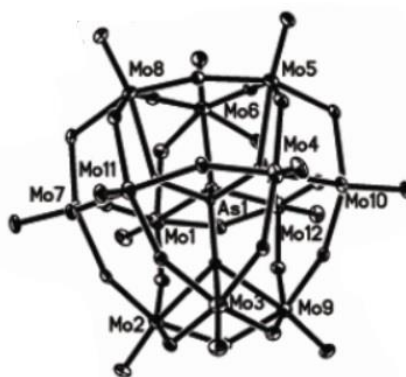


Fig. 11: Estructura del complejo arsenododecamolibdato. (fuente Cai y col., 2010).

1.8.6 Análisis por microscopía electrónica de barrido SEM

Se fundamenta en la emisión de un barrido de haz de electrones sobre la muestra. Estos interactúan con la muestra produciendo diferentes tipos de señales que son recogida por detectores y luego son transformadas a una imagen de alta resolución obteniendo una imagen de la topografía de la superficie de la muestra. Gracias a un filamento genera un haz de electrones que impactan con la muestra y este mismo haz es devuelto con distintas señales a diferentes detectores para ser interpretada. El resultado de estos choques da la información superficial de la forma y topografía, textura y composición de la muestra. Entre los diferentes detectores se encuentra el detector de rayos X o EDX, capaz de detectar la energía proveniente de los rayos X generados de cada elemento presentes en la superficie de la muestra, otorgando la composición elemental de ella. Además, entre los tipos de microscopía, se destaca el SEM de emisión de campo o FE-SEM la cual tienen un cañón de emisión de campo como fuente de electrones para proporcionar los haces de electrones de alta y baja energía, permitiendo una mejor resolución (Castroviejo, 2020).

1.8.7. Isotermas de adsorción

En las interfases de un sistema, la concentración de sustancia (sea líquida o gaseosa) en la superficie es mayor que el volumen total. Este fenómeno se llama sorción abarcando varios fenómenos, destacando la absorción y la adsorción. La absorción es el proceso en el cual la sustancia es succionada hasta el interior del sorbente involucrando procesos químicos. La adsorción es la remoción, por adherencia, de las impurezas de la sustancia en la superficie del sorbente involucrando procesos químicos y físicos (Ponce, 2005).

Las isothermas de adsorción describen el equilibrio de la adsorción de un material en una superficie a temperatura constante. Representa la cantidad de material unido a la superficie mostrando la interacción que existe entre el adsorbente y adsorbato (Atkins, 1998).

Existen dos modelos usados ampliamente para los estudios de adsorción son las denominadas isothermas de Langmuir y de Freundlich. La isoterma de Langmuir es un modelo teórico válido para la adsorción en una monocapa sobre una superficie homogénea con un número finito de sitios idénticos y específicos de adsorción. Mientras que la isoterma de Freundlich es una ecuación empírica que no asume homogeneidad en la energía de los sitios en la superficie y sin límite en la carga máxima de adsorción, mostrando una consistencia de una distribución exponencial de centros activos característicos de una superficie heterogénea (Figueroa y col., 2013).

1.8.7.1 Isotherma de Langmuir

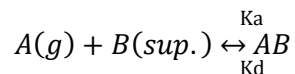
Corresponde a una adsorción en monocapa. La cantidad adsorbida aumenta con la concentración del adsorbato hasta alcanzar un valor límite alcanzando el recubrimiento de la superficie gracias a la formación de una monocapa, siendo un proceso de tipo adsorción química (García, 2023). Puede ser empleado para adsorción en diferentes fases como en moléculas en fase gaseosas adsorbidas en una superficie adsorbente, o en moléculas en soluciones adsorbidas en sólidos adsorbentes.

El modelo emplea que:

- la superficie proporciona un cierto número de sitios o posiciones para la adsorción siendo todas equivalente entre ellas.
- cada posición de adsorción solo es ocupada por una molécula

- la adsorción es independiente de las ocupaciones de las vecinas suponiendo que no hay interacción entre las moléculas adsorbidas.

El proceso dinámico de la adsorción es planteado en



Donde A(g) es el adsorbato en fase gaseosa, B(sup.) es la superficie del adsorbente, k_a y k_d es la constante de velocidad para la adsorción y desorción respectivamente.

Para expresar el grado de adsorción del sistema se introduce la fracción de recubrimiento θ .

$$\theta = \frac{n^\circ \text{ moléculas adsorbidos}}{n^\circ \text{ posiciones adsorción } (N)}$$

Donde N es el número total de posiciones de adsorción en la superficie. En cualquier fenómeno de adsorción en un determinado tiempo t se cumple que el número de posiciones de adsorción ocupadas sea igual a θN y el número de posiciones de adsorción libres sea $N(1 - \theta)$. Si se considera una cinética de primer orden, se obtiene que la velocidad de adsorción es proporcional al número de colisiones entre las moléculas de la fase gaseosa y las posiciones de adsorción vacías, mientras que la velocidad de desorción es proporcional al número de moléculas adsorbidas

$$v_a = k_a P(1 - \theta)N$$

$$v_d = k_d N\theta$$

Al formarse una monocapa, las dos velocidades se igualan llegando al equilibrio y se despeja la fracción de recubrimiento

$$k_a P N(1 - \theta) = k_d N\theta$$

$$k_a P - k_a P \theta = k_d \theta$$

$$\theta = \frac{k_a P}{k_d + k_a P}$$

Definiendo la constante de equilibrio como $K = k_a/k_d$ se obtiene la isoterma de Langmuir

$$\theta = \frac{KP}{1 + KP}$$

Los valores experimentales de este modelo muestran un comportamiento logarítmico en cual aumenta el equilibrio del sistema.

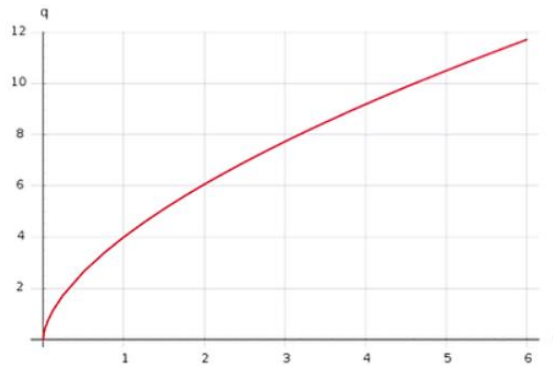


Fig. 12: Aproximación de la isoterma de Langmuir donde q es la concentración en equilibrio del adsorbato y C es la concentración inicial de la solución

(fuente Bosch y col., 2015).

1.8.7.2 Isoterma de Freundlich

A diferencia con Langmuir, este modelo asume que la superficie del adsorbente es energíicamente heterogénea conformadas por sitios de absorción diferentes entre ellas de energías características formando también diferentes correlaciones en las capas.

Además, considera que no existe interacciones laterales entre las moléculas adsorbidas. Para este modelo, en algunos casos, el calor de adsorción variaba logarítmicamente con la tasa de recubrimiento (Solano 2010).

La isoterma de Freundlich es descrita como

$$C_e = K_f \times (C_i)^{1/n}$$

Donde C_e es la concentración del adsorbato en la superficie del adsorbente en el equilibrio (mg/g), C_i es la concentración del adsorbato en la disolución en el equilibrio (mg/L), K_f es la constante de equilibrio de adsorción de Freundlich indicando la afinidad del adsorbato por el adsorbente en función de la temperatura, y n es un parámetro adimensional relacionado con la heterogeneidad energética de la superficie adsorbente y determina la curvatura de la isoterma.

El modelo de Freundlich es exponencial, por lo que no presenta un límite de adsorción aplicándose razonablemente en concentraciones intermedias.

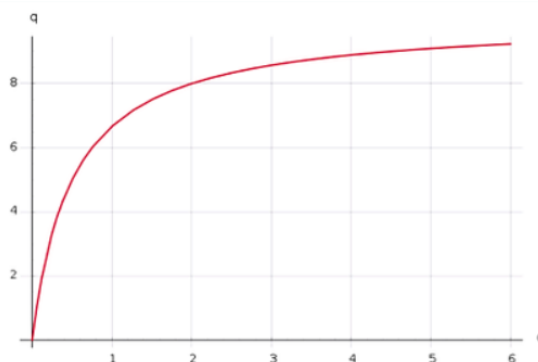


Fig. 13: Aproximación de la isoterma de Freundlich donde q es la concentración en equilibrio del adsorbato y C es la concentración inicial de la solución

(fuente Bosch y col., 2015).

2. METODOLOGÍA

2.1 Materiales

- Membranas tubulares de diálisis Sigma Aldrich
- Tubos de centrifuga de 50 mL
- Cristalizadores de 100 mL
- Matraces de aforo de 1000, 500, 250, 100, 50 y 25 mL
- Matraces erlemeyer de 2000, 100 y 50 mL
- Agitadores magnéticos
- Matraz balón con fondo plano de 250 mL
- Espátulas
- Mortero
- Pipetas graduadas de 25, 20, 10, 5 y 2 mL
- Pipeta total de 10 mL
- Pipetas pasteur
- Bureta de 100 mL

2.2 Reactivos

- Molibdato de amonio p.a. Riedel-de-Haën™
- Bromato de potasio 99,8% Sigma-Aldrich USA
- Sulfato de hidracina 99% Sigma Aldrich USA
- Naranja de metilo 85% Sigma-Aldrich USA
- Bentonita Sigma-Aldrich USA
- Hidróxido de sodio 99-100% EMSURE Merk Alemania
- Sulfato de hierro (II) p.a. 100.5% Winkler México
- Cloruro de hierro (III) EMSURE Merk Alemania

- Solución de amoníaco 25% EMSURE Merk Alemania
- Ácido clorhídrico 37% p.a. EMSURE Merk Alemania
- Cloruro de sodio 99-100% EMSURE Merk Alemania

2.3 Equipos utilizados

- Agua miliQ Synergy UV Merk
- Sonicador IsoLab Laborgeräte GmbH
- Placa calefactora y agitadora Daihan Labtech LTD
- Estufa Daihan Labtech LTD
- Centrífuga Centurion Scientific Limited
- Espectrofotómetro UV-Vis Jasco V-760
- Difractómetro de Rayos-X de Polvo Marca Bruker. Modelo D8 Advance.
Geometría del equipo: Bragg-Brentano. Filtro: Níquel.
- Balanza analítica RADWAG
- FESEM Gemini SEM 360 Zeiss
- Espectrómetro de Infrared con Transformada de Fourier FT/IR-4600 Jasco

2.4 Preparación de reactivos

- Solución de naranjo de metilo 1 g/L. Se disolvió 1 g de Naranjo de metilo en un matraz de aforo de 100 mL con agua MiliQ
- Disolución de amoníaco diluido 1:1
- Solución de bromato de potasio 0.03%. Se disolvió 0.03 g de bromato de potasio en un matraz de aforo de 100 mL con agua MiliQ
- Disolución de ácido clorhídrico 1:9

- Solución de molibdato de amonio 5 g/L. Se disolvió 5 g de molibdato de amonio en un matraz de aforo de 100 mL con agua MiliQ
- Solución de sulfato de hidrazina 1 g/L. Se disolvió 0.1 g de sulfato de hidrazina en un matraz de aforo de 100 mL con agua MiliQ
- Solución de nitrato de plata al 1%. 1 g de AgNO_3 en 100 mL de agua miliQ
- Solución de $\text{FeCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$. 8.33 g de $\text{FeCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ en 25 mL de agua miliQ
- Solución de NH_3 10% v/v. 5 mL de NH_3 en 50 mL de agua miliQ

2.5 Preparación y purificación de bentonita comercial (CBent)

En 4 matraces Erlenmeyer de 100 mL se masan a cada una 4 g de bentonita Sigma Aldrich para luego agregar 100 mL de NaCl 0.1 M y se deja agitar en placa magnética por 24 horas. Luego se lleva a ultrasonido entre 4 y 8 horas, trasvasiar la arcilla en tubos de centrífuga de 50 mL y se centrifuga a 6000 rpm por una hora con el fin de generar dos fases, la primera es la bentonita pura de apariencia gelatinosa y la otra es un sólido espeso conocido como barro, se guarda la primera fase y se descarta la segunda. Se repite el proceso de centrifugación las veces necesarias lavando con agua destilada para poder captar la mayor cantidad de bentonita y se recopila en un vaso precipitado de 2 L. Cuando se llega casi a los 2 L de bentonita se calienta la muestra en agitación constante con el propósito de evaporar el agua sobrante hasta alcanzar un volumen de 500 mL. La bentonita es llevada a la membrana y es llevada a diálisis con agua destilada en un matraz Erlenmeyer de 2000 mL cambiando una vez al día el agua destilada hasta purificar la bentonita del cloro y de otros iones interferentes utilizando gotas de solución de AgNO_3 1% la cual detecta presencia de cloro por medio de la formación de un precipitado blanco. Al finalizar la diálisis se trasvasija la bentonita

a un cristalizador de 500 mL para llevarlo a la estufa y se deja secar a 80°C por 72 horas. Finalmente se recopila el sólido restante con espátula y se pulveriza la muestra con un mortero.

2.6 Preparación y síntesis de bentonita con hematita Fe₂O₃ (CHema)

En un balón de 250 mL se mezclan 1g de CBent en 70 mL de agua destilada y se agita por 2 horas, luego se agrega lentamente una solución de 25 mL de FeCl₃*6H₂O 25% p/p y se deja agitar por 12 horas. Seguidamente se calienta la solución a 80°C y se agrega lentamente 50 mL de NH₃ 10% v/v observándose un cambio de color a rojo ceniza y se deja agitar por 48 horas para después dejar reposar por 12 horas. Se trasvasija la muestra a un tubo de centrifuga de 50 mL, se lava y se centrifuga por una hora a 6000 rpm tres veces. Finalmente se trasvasija la muestra a un cristalizador de 500 mL, se seca a 80°C por 72 horas para recopilar el sólido y tras molerlo con un mortero se guarda para análisis.

2.7 Preparación y síntesis de bentonita con magnetita Fe₃O₄ (CMagne)

Se mezcla 1 g de CBent con 1.390 g de FeSO₄*5H₂O y 1.365 g de FeCl₃*6H₂O en 70 mL de agua destilada en un balón de 100 mL para luego agitar por 24 horas. Después se calienta a 80°C y se agrega lentamente una solución de NaOH 1 M. Se forma un precipitado negro que se deja agitar por 48 horas a temperatura ambiente. Se trasvasija la muestra a un tubo de centrifuga de 50 mL y se centrifuga por 1 hora a 6000 rpm tres veces. Finalmente se trasvasija la muestra a un cristalizador de 500 mL, se seca a 80°C por 72 horas para recopilar el sólido, molerlo con un mortero y se guarda para análisis.

2.8 Preparación de solución de trabajo de As

A partir de una solución estándar de As_2O_3 Sigma Aldrich de concentración inicial de 999 mg/L se realiza una solución patrón de 100 mg/L con 5 mL de HCl concentrado a un volumen final de 500 mL con agua MiliQ. Luego se realiza una solución de trabajo de As a 10 mg/L a partir de la solución patrón y se completa con agua MiliQ hasta los 250 mL.

2.9 Pruebas con arsénico

Se toman 1 g de muestra sólida y se mezclan con 25 mL de solución de trabajo de As al 50% v/v y se agita por 24 horas. Luego se trasvasija en un tubo de centrifuga de 50 mL, se centrifuga a 6000 rpm por una hora. El sobrenadante es separado y se realiza la prueba de Arsénico con el kit MERCK y por medio de la formación de Arsina colorimetría se conoce la concentración cualitativa de As en la muestra. La muestra restante es trasvasijada en un cristizador de 500 mL y es llevado a la estufa para ser secado a 80°C por 72 horas, luego el sólido restante es recopilado y pulverizado en mortero para finalmente ser llevado a análisis de XRD y absorbancia FTIR.

2.10 Determinación de As por el método de azul de molibdeno.

El procedimiento que se siguió fue descrito en el trabajo de Gonzales, 2017. Es importante considerar que la metodología para que funcione lo más óptimo posible es usar los reactivos antes de 3 horas de su preparación, ya que se descomponen con facilidad y arroja resultados indeseables. Trabajar con el agua más pura posible y cubrir las muestras de la luz. Además, al llegar la muestra resultante del tratamiento a temperatura ambiente, medir inmediatamente la absorbancia en espectrofotómetro UV-Vis.

2.11 Curva de calibración

A partir de la solución de trabajo de As se preparan muestras de 50 mL con concentraciones que van entre 0.1 y 1.0 mg/L. Para realizar el procedimiento a la muestra se le añade 2 gotas de anaranjado de metilo y se neutralizó con una solución de amoniaco diluido 1:1 hasta que el color cambie de naranja a amarillo. Luego se añadió gota a gota de ácido clorhídrico concentrado hasta viraje de color a rosado intenso y después se completa con 10 mL de ácido clorhídrico diluido a una relación de 1:9. Se añaden 1 mL de solución de bromato de potasio 0,03% para la oxidación del As^{3+} a As^{5+} . Luego la muestra se calienta en una placa calefactora a 50°C para luego adicionar 5 mL de molibdato de amonio 5 g/L, se mezcla bien y se añade 2 mL de sulfato de hidracida 1 g/L. Por último, se lleva la muestra a un baño de agua hirviendo por 10 minutos cambiando el color a azul índigo. Se deja enfriar a temperatura ambiente y se mide la absorbancia cercana a los 840 nm (Colunga, 1999) en un espectrofotómetro UV-Vis.

2.12 Pruebas de adsorción

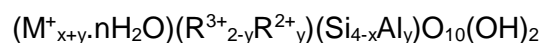
Se preparan 5 muestras en tubos centrífuga de 50 mL. A cada tubo, con una cantidad constante de 60 mg de arcilla, se le agrega 25 mL de solución de trabajo de As con concentraciones que van entre 1.5 y 12.0 mg/L. Se los deja agitar con agitador magnético por 24 horas con el fin de lograr la adsorción de As máxima en las arcillas. Luego se retira el agitador magnético y se centrifuga los tubos por una hora a 4000 rpm para separar la arcilla del sobrenadante. Luego al sobrenadante se lleva a un matraz de aforo de 25 mL para completar la alícuota y realizar la determinación de As el método de azul de molibdeno. Se añade 1 gota de Naranja de metilo 1 g/L, luego se agregan gotas de solución de amoniaco diluido 1:1 hasta el color amarillo y gotas de

ácido clorhídrico concentrado hasta el color rosado; luego se añaden 5 mL de ácido clorhídrico 1:9, 0.5 mL de bromato de potasio 0.03% y se calienta la muestra a 50°C para luego agregar 2.5 mL de molibdato de amonio 5 g/L, agitar bien y añadir 1 mL de sulfato de hidracina 1 g/L. Por último, calentar la muestra en un baño de agua hirviendo hasta cambio de color a azul índigo. Dejar enfriar y sacar alícuotas de 10 mL para diluir en matraces de aforo de 25 mL con agua miliQ. Medir absorbancia en el espectrofotómetro en una longitud de onda cercano a 840 nm.

3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

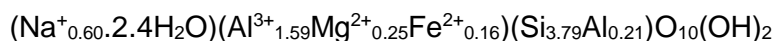
3.1 Análisis CIC y estequiometría de la arcilla

Por medio de análisis de espectroscopia de emisión por plasma de acoplamiento inductivo (ICP-OES) realizado en el trabajo de Salgado, 2018; se permitió llegar a las relaciones estequiométricas entre los elementos presentes de la muestra de Bent Sygma. La fórmula general de las bentonitas es en base a los principales átomos que conforman la estructura laminosa de aluminosilicatos de las arcillas (figura 6, página 28) quedando una expresión

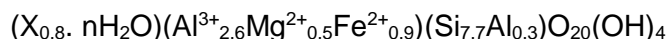


donde x e y son las cargas presentes en las láminas resultantes de la sustitución isomórfica de las capas tetraédricas y octaédricas respectivamente. R^{2+} y R^{3+} representan a los cationes divalentes y trivalentes respectivamente, mientras que M^+ representa el catión monovalente del espacio interlaminar.

Los resultados arrojaron las concentraciones de Al, Si, Ca, Na, K, Fe, Mg, Ti. Se ajustaron a relaciones morales y se llegó a la relación estequiométrica



La densidad de carga superficial medida para una montmorillonita es de $0.8 \text{ e}/\mu\text{m}^2$. Según la literatura la fórmula promedio por celda encontrada presenta un peso molecular promedio de 734 g/mol (Besoain, 1985) dando la siguiente estequiometría



Al comparar la estequiometría resultante y teórica se deduce que la estequiometría resultante deriva aproximadamente a la mitad de una celda unitaria de bentonita. Por consiguiente, la estequiometría es



A esta última estequiometría corresponde una masa molar de 760 g/mol en fase anhidra y 861 g/mol en fase hidratada por celda unitaria.

Al tener la estequiometría de la Bent se puede determinar el CIC por medio de la siguiente ecuación (Besoain. 1985)

$$CIC \left(\frac{meq}{100g} \right) = \frac{Carga Na^+}{Peso Bent} \times 1000 \times 100 meq$$

Obteniendo finalmente un CIC de 139 meq/100g de arcilla.

3.2 Caracterización de las arcillas

3.2.1 Análisis de XRD

Los análisis en XRD fueron realizados en un Difractómetro de Rayos-X de Polvo marca Bruker modelo D8 Advance, con geometría de equipo Bragg-Brentano y tubos de R-X de Cu con radiación CuK α 1 = 1.5604 Angstroms. El filtro ocupado es el de Níquel, el detector es Lineal LynxEye con una potencia utilizada de 40KV / 30mA y un paso óptico variable V20. Los difractogramas fueron procesados por XCH V. 5.03 y analizados por Powder X-ray Data Analysis System, las cuales otorgan los resultados de los peaks, la intensidad de ellos y la distancia entre los planos cristalinos. También se utilizó el software Match!V3 para analizar los difractogramas en conjunto.

El difractograma de CBent se encuentra en la figura 14. Se puede distinguir la presencia de montmorillonita (M) por reflexiones a valores 2θ de 7.114, 17.798, 21.940, 34.954, 54.064, 62.001 y 73.235 destacando el pico a 19.874 correspondiente a los filosilicatos (F). Los picos al 26.651 y 28.666 identifican la presencia de cuarzo (Q) y feldespato (P) respectivamente, (correspondiente a los valores expresados en el Marco Teórico, sección 1.8.1, tabla 1) la cual que explica su gran intensidad. En el anexo 6.1 se encuentran los picos con sus distancias, además de los valores teóricos mostrados en la tabla 13.

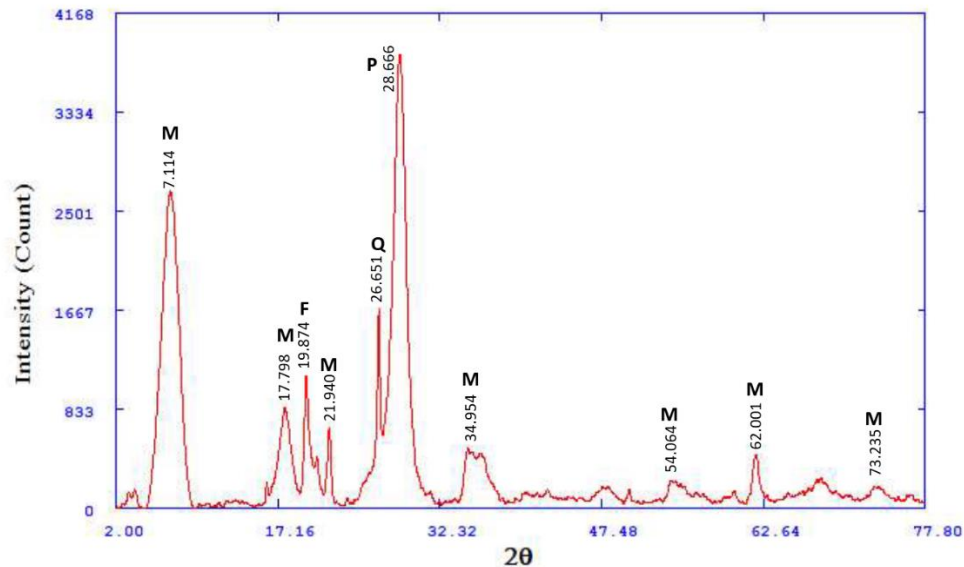


Fig. 14: Difractograma de CBent sódica

En las figuras 15 y 16 se muestran los difractogramas de CHema y CMagne. Los picos de CHema que coinciden con CBent (B) son 7.395, 18.029, 19.829, 26.561 y 61.288. Mientras que los picos que coinciden con los valores informados para la hematita (H) son 32.629, 35.032, 39.178, 43.384, 51.855, 55.580, 58.284, 62.372, 64.292 y 67.597 (Anexo 6.1). Los demás picos se asumen como interferentes que pueden ser partículas de polvo o contaminación cruzada según el área de trabajo en cual se realizaron los compositos.

Por otra parte, los picos de CMagne que coinciden con CBent (B) son 7.752, 19.859, 21.038, 26.624, 28.113 y 35.499. Mientras que los picos que coinciden con los valores teóricos de la magnetita (M) son 19.859, 30.285, 35.499, 43.318, 53.434, 57.289 y 62.930 (Anexo 6.1).

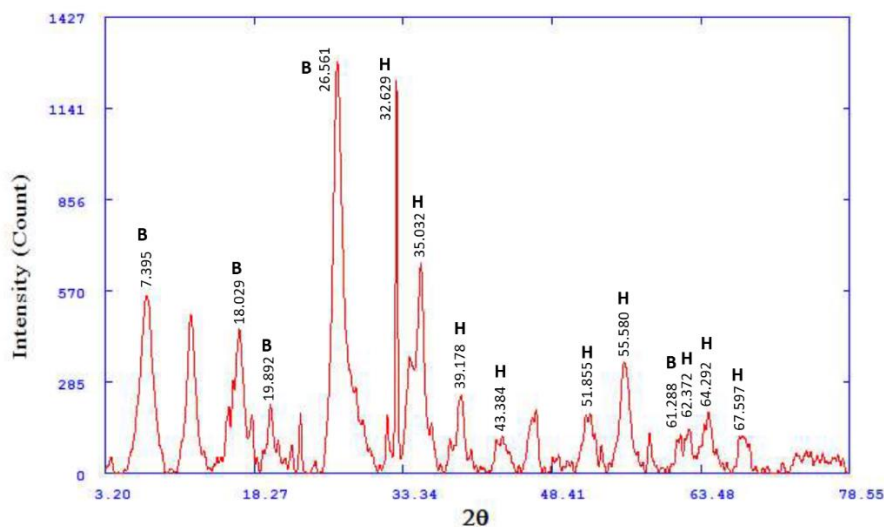


Fig. 15: Difractograma de CHema

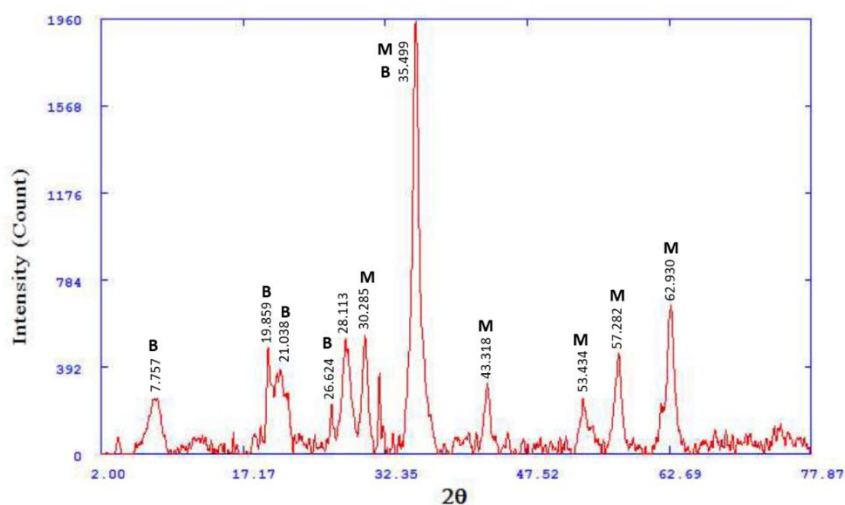


Fig. 16: Difractograma de CMagne

En la figura 17 se ven los tres difractogramas de las tres muestras de arcilla. En color azul se muestra la CBent, base de la CHema y CMagne. Las señales de ambos óxidos de hierro sufrieron un ligero pero notorio desplazamiento con respecto a la CBent. Lo que indica que hay un cambio morfológico y estructural dentro de las láminas de aluminosilicato que tiene la arcilla CBent. Aun así, la identidad y la similitud con las señales se mantienen entre ellas.

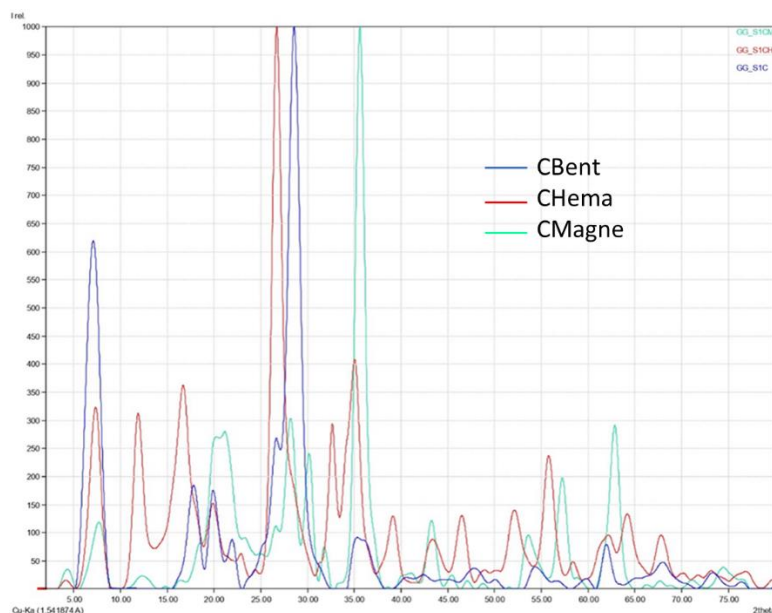


Fig 17: Difractograma de CBent, CHema y CMagne.

Al analizar el pico cercano al ángulo 7.00, correspondiente a la reflexión 001, de las tres muestras se puede apreciar que la CHema y CMagne son desplazadas con respecto a la primera señal base de CBent. Esta reflexión corresponde al espacio interlaminar de las arcillas. Esto mismo en términos de distancia corresponde una disminución del espacio interlaminar desde 12.179Å en la CBent a 11.944 y 11.388Å en CHema y CMagne respectivamente (figura 18). Esto podría corresponder a una disminución de agua de hidratación de los iones en el espacio interlaminar. Los antecedentes disponibles no bastan para confirmar una intercalación en términos de intercambio isomórfico de los iones entre las láminas de aluminosilicato. Por el momento sólo se puede interpretar los resultados como una formación de composites en los óxidos de hierro formados se encuentran íntimamente mezclados con la bentonita.

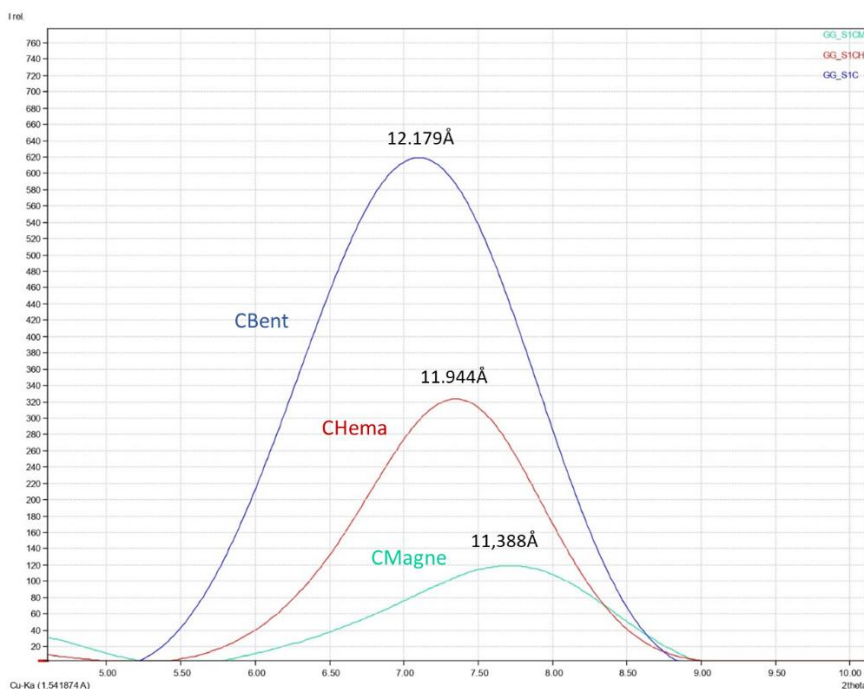


Fig. 18: Patrón XRD de la reflexión 001 de CBent, CHema y CMagne con sus respectivas distancias interlaminares

3.2.2: Análisis espectros de absorción IR

El espectro FTIR de CBent se muestra en la figura 19. Las bandas son comparadas y asignadas con las medidas teóricas mostradas en Besoain 1985. Las primeras bandas de 3638 y 3454 cm^{-1} muestran el estiramiento y las vibraciones de las bandas O-H de la estructura mineral típica de montmorillonita. Otra banda característica es cercana a 912 cm^{-1} indicando una deformación de la banda de O-H consecuente de los enlaces Al-Al-OH, también se distingue la banda cercana a 883 cm^{-1} correspondiente a Al-Mg-OH (Shahwan & Erten, 2001). En las bandas 1117 cm^{-1} coincide a los enlaces Si-O propias de las estructuras tetraédricas de los silicatos. Las bandas 630 , 525 y 468 cm^{-1} corresponde a los enlaces Si-O, Si-O-Fe y Si-O-Mg; las cuales concuerdan con la estequiometría presentada en la página 46.

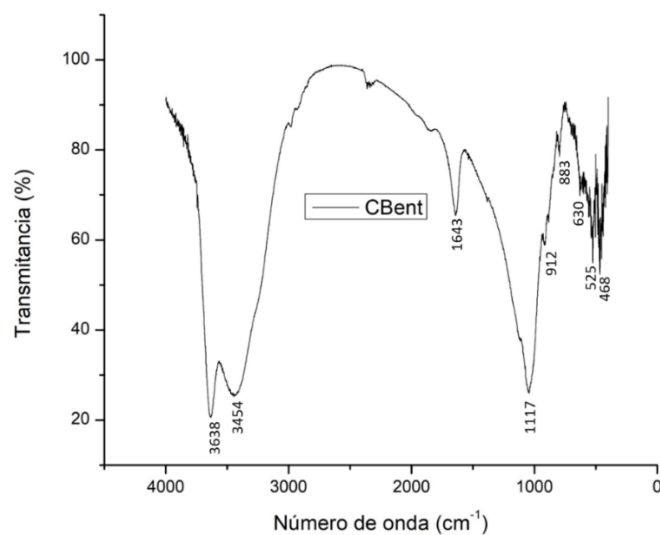


Fig. 19: Espectro FTIR de CBent

Para CHema las bandas asignadas en 3433-3177, 1620, 1400 y 1045 cm^{-1} corresponden a montmorillonita, mientras que las bandas 1007, 670, 530 y 465 cm^{-1} identifican la mineral hematita según Besoain 1985. Por otro lado, en CMagne las bandas 3630, 1049, 918, 796 y 668 cm^{-1} corresponden a montmorillonita, en tanto las bandas 3420, 1620, 1384, 529 y 465 cm^{-1} corresponden la mineral magnetita (Khalil, 2015).

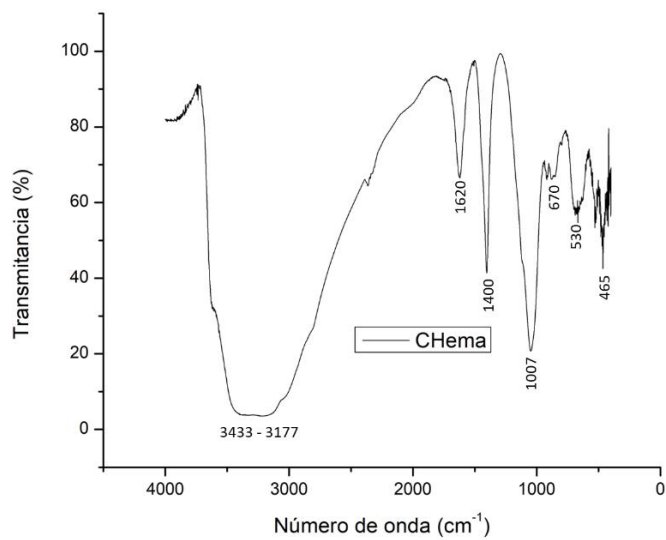


Fig. 20: Espectro FTIR de CHema

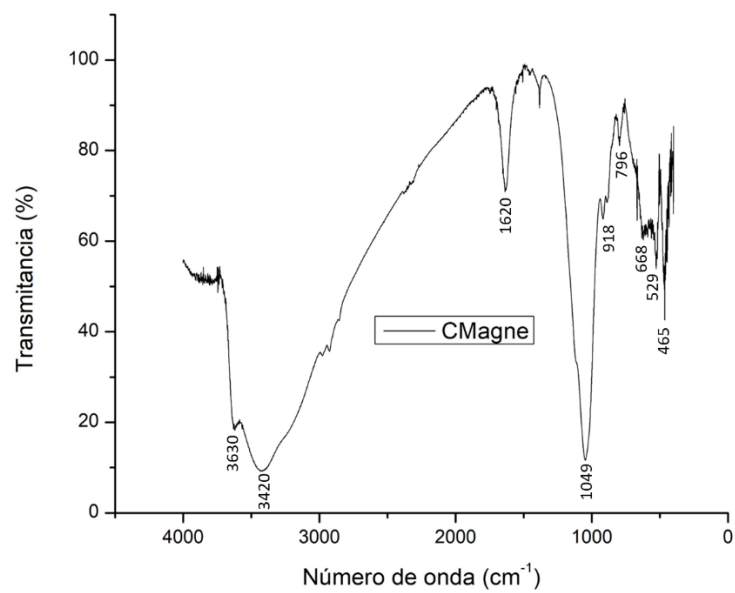


Fig. 21: Espectro FTIR de CMagne

3.2.3 Análisis FESEM y EDX

En las figuras 22, 23 y 24 se observan la CBent, CHema y CMagne respectivamente. En CBent se observa varias capas finas características de láminas aluminosilicatos de las arcillas. Mientras que en CHema y CMagne se mantienen la estructura laminar de CBent, además se aprecia pequeños cuerpos esféricos de óxidos de hierro, lo cual corrobora la formación del compuesto.

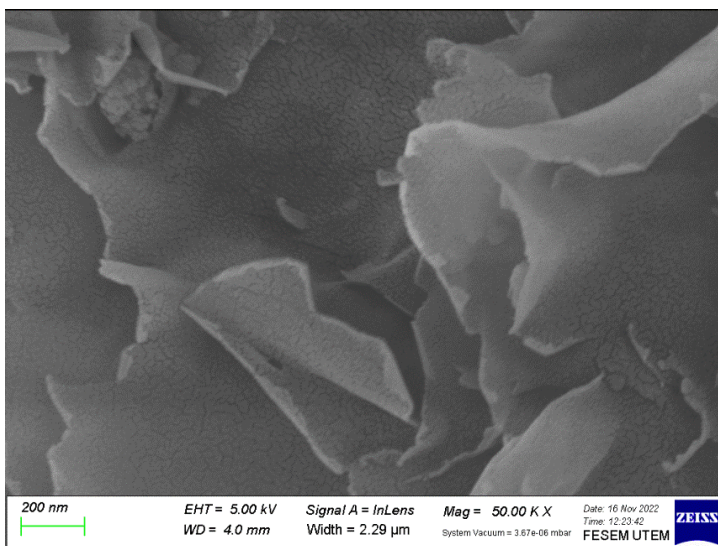


Fig. 22: Imagen FESEM de CBent

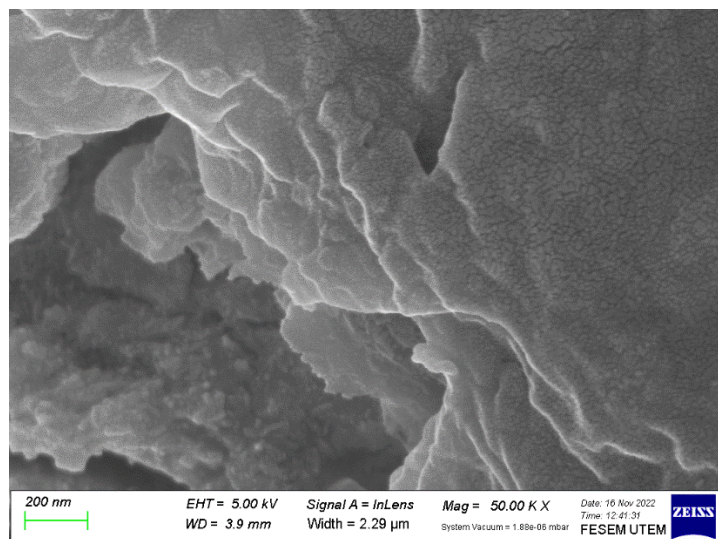


Fig. 23: Imagen FESEM de CHema

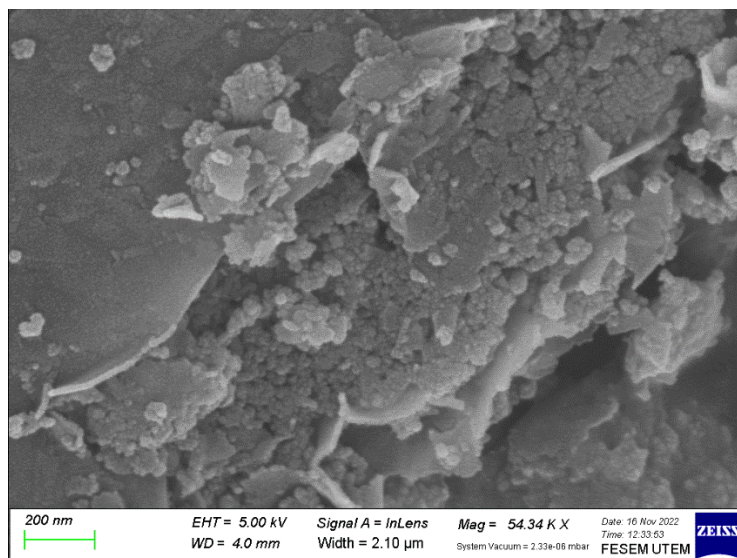


Fig. 24: Imagen FESEM de CHema

En los análisis EDX de CBent se muestra la composición elemental (figura 25). Se detecta la presencia mayoritaria de Si, O y Al; elementos principales de los aluminosilicatos. También se encuentra Fe, C, Mg y Na coincidiendo con la estequiometría descrita en la página 47. En el anexo 6.2 se registran las cantidades de cada elemento y su concentración aparente.

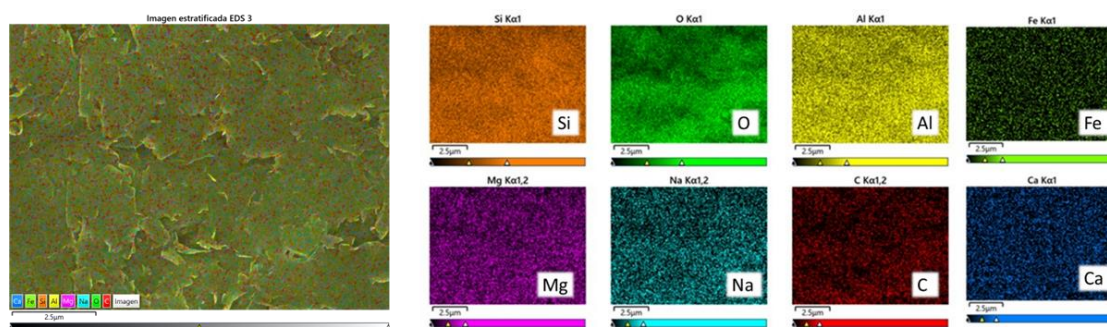


Fig. 25: Mapping EDX de CBent

En las figuras 26 y 27 se ve el análisis de CHema y CMagne. Cada una muestra un aumento de Fe y O dando a conocer el acoplamiento de los óxidos de hierro en la bentonita formando el compuesto.

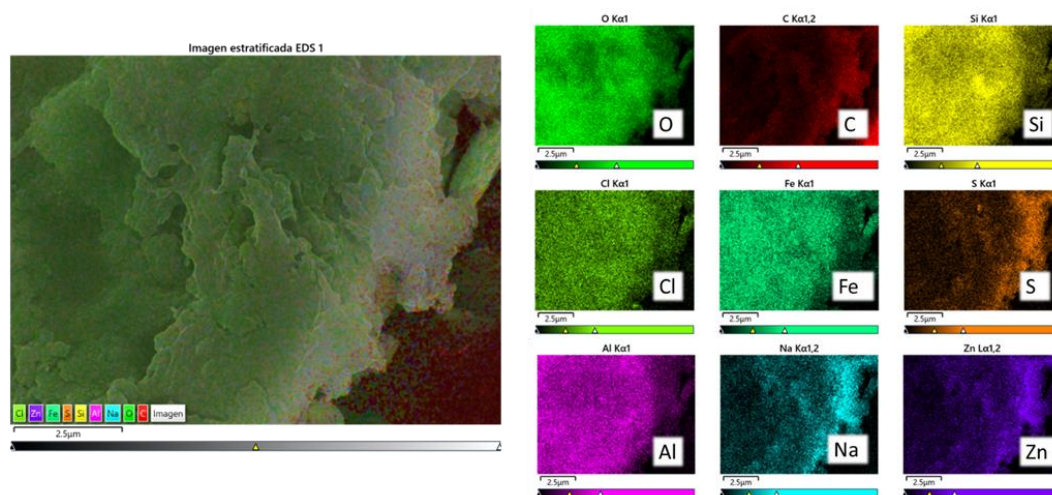


Fig. 26: Mapping EDX de CHema

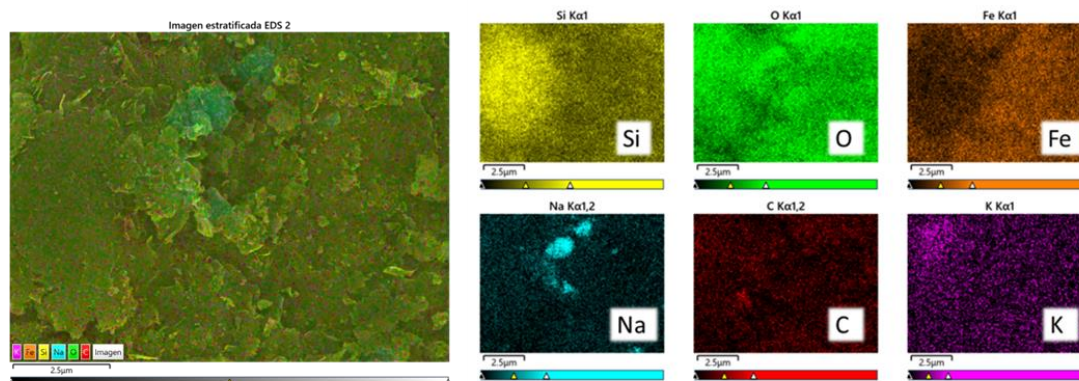


Fig. 27: Mapping EDX de CMagne

3.3 Análisis y pruebas con As

3.3.1 Pruebas de As con Kit Merck

Las pruebas de As con el kit se realizaron tres veces para obtener un promedio. A cada muestra de arcilla se le realizó la misma prueba con el As remanente del tratamiento descrito en la metodología. También se midió una muestra directa de solución de trabajo. Los resultados se muestran en la tabla 3. Se observa que CHema y CMagne absorbieron gran parte de la cantidad inicial siendo CHema el que mayor absorbió As mostrando una cantidad de As remanente de 0.03 mg/L.

Tabla 3: Concentraciones de As después del tratamiento determinados con el kit Merck

Muestra	Concentración (mg/L)
Solución Madre	5.00 ± 0.1
CBent	2.50 ± 0.7
CHema	0.03 ± 0.04
CMagne	0.06 ± 0.04

Según la NCh 409/1 sobre el requisito de agua potable, el límite máximo permitido de As en el agua es de 0.01 mg/L. Para la NCh N°1333 que establece los requisitos de calidad de agua para diferentes usos el límite permitido es de 0.1 mg/L. Los tres ensayos que se realizaron con CBent, CHema y CMagne bajaron considerablemente la cantidad de As que había en la solución acercándose CHema y CMagne a ambas normas chilenas.

3.3.1 Análisis de XRD

En otro análisis de identificación de especies con el programa DIFFRACT.EVA, se analizaron las muestras de CHema después del tratamiento con As dando como resultado la formación de un compuesto de óxido de hierro con Arsénico hidratado de sistema ortorrhombico identificado como escorodita de formula $\text{FeAsO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (Anexo 6, figura 48).

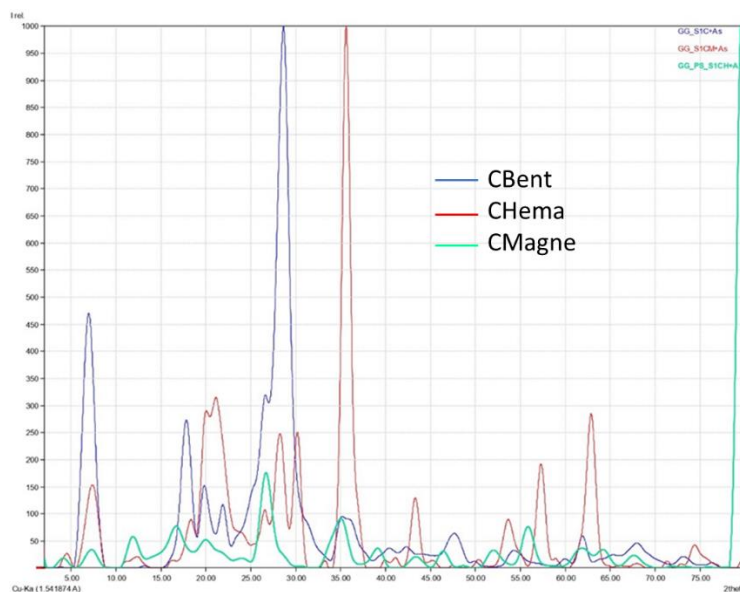


Fig. 28: Patrón de rayos X de CBent, CHema y CMagne después del tratamiento con As

En cada difractograma, se analizó la posible presencia de escorodita. En CBent se aprecia un aumento en el ángulo 17.824 y la aparición de 47.711, las cuales coinciden con el patrón de escorodita (S) (figura 29). En CHema, la mayoría de los picos bajan un poco su intensidad y se distingue la aparición del peak 67.441, coincidente con escorodita. Por último, en CMagne no se aprecia nuevos peaks significativos en el patrón, pero si se puede notar el acoplamiento del pico 30.227 que puede ser debido a la influencia de la escorodita. A pesar de los resultados, se necesitan análisis más concluyentes que puedan confirmar la presencia de escorodita en las muestras.

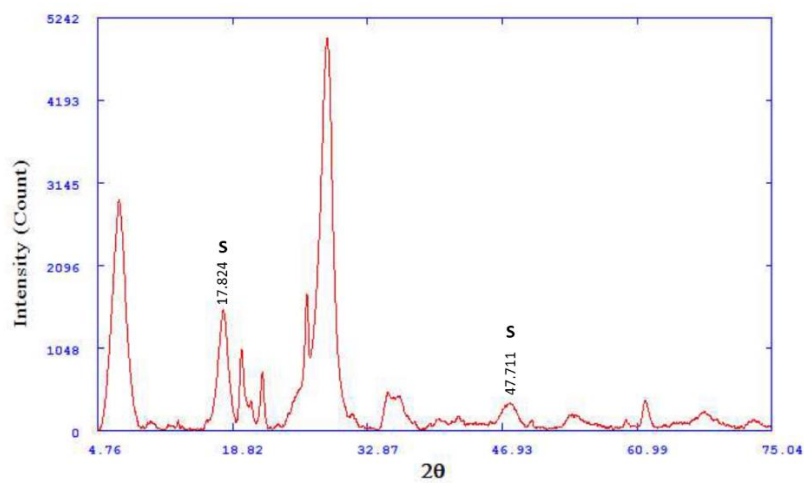


Fig. 29: Difractograma de CBent con As

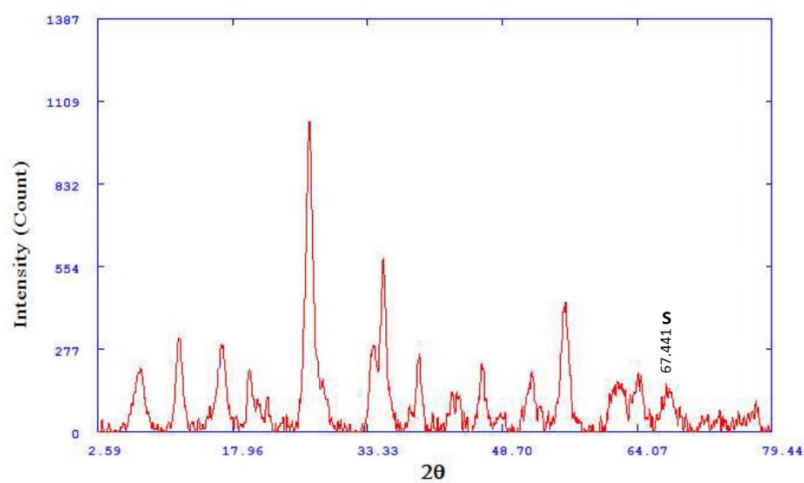


Fig. 30: Difractograma de CHema con As

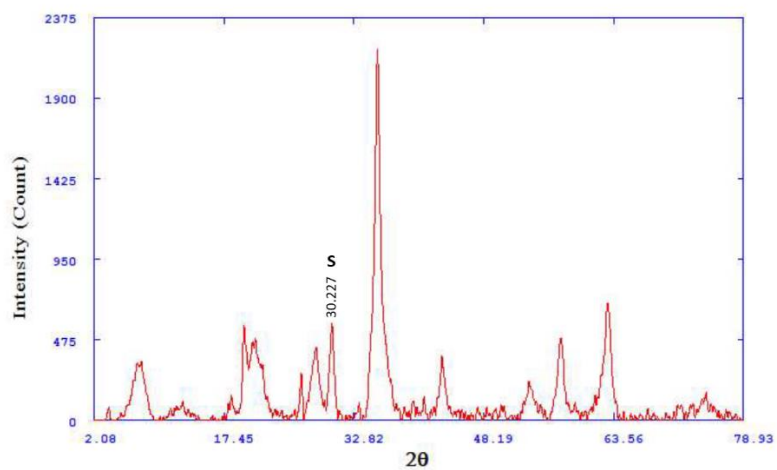


Fig. 31: Difractograma de CMagne con As

3.3.2 Análisis de absorbancia FTIR

Luego del tratamiento de las muestras con As se analizan los espectros FTIR de cada uno. En CBent no se observa mayores cambios en los dos espectros, por lo que coincide que CBent no sufrió cambios en su estructura al no absorber con totalidad el As como se ve reflejado en la tabla 3 (figura 32).

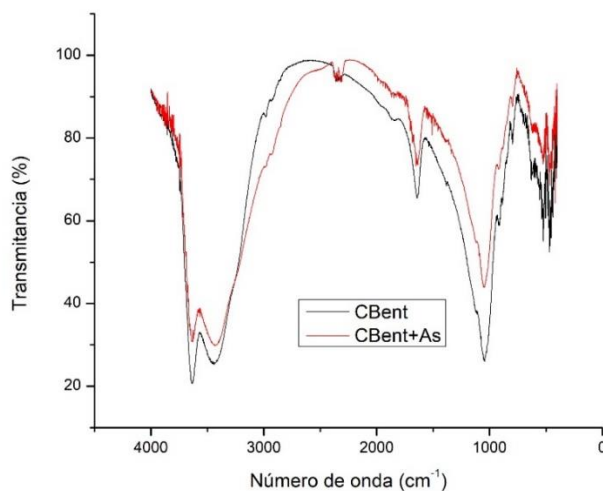


Fig. 32: Espectro FTIR de CBent y CBent + As

En CHema y CMagne se observan cambios en los espectros, notando un incremento en la intensidad de la transmitancia en la banda 2360 cm^{-1} . Consultando con la literatura y los resultados que se obtuvieron en la identificación de especies con DXR la banda coincide con el espectro del mineral de escorodita (Gomez y col., 2009), siendo esta banda la más distinguible.

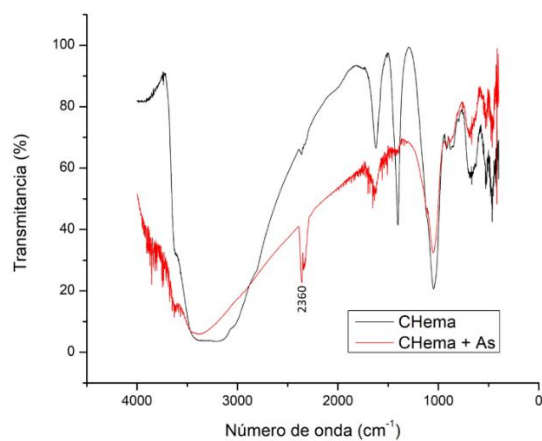


Fig. 33: Espectro FTIR de CHema y CHema + As

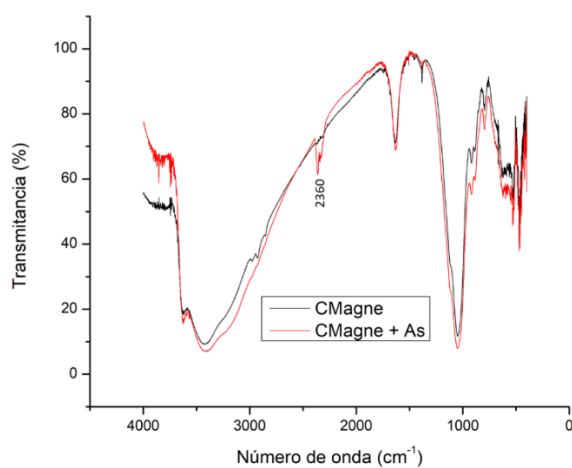


Fig. 34: Espectro FTIR de CMagne y CMagne + As

3.3.3 Curva de Calibración

Después de realizar el método de azul de molibdeno a cada muestra de concentración conocida de As, se grafica los máximos obtenidos en la longitud de onda cercano a 840 nm. La grafica resultante obtiene una R^2 de 0.99334, la cual indica un buen ajuste lineal. Gracias al software Origin8.7 se puede calcular la pendiente y el intercepto dando una ecuación de la recta

$$y = 0.22385x + 0.00429 \quad (i)$$

Como se puede ver en la figura 35, existe una relación lineal entre la concentración y la absorbancia del analito, en consecuencia, la absorbancia va a ser igual a la pendiente por la concentración más el intercepto de la curva de calibración

$$\text{Abs} = 0.22385C + 0.00429 \quad (ii)$$

Asimismo, se calcula el límite de detección de la recta, se puede definir como la cantidad de concentración de analito que proporciona una señal igual a la del blanco (y_B). Para una recta $y = y_0 + px$, el LD es la concentración correspondiente a una señal $y_{LD} = y_B + 3s_B$ donde y_B es el intercepto s_B es 0.007 para un ajuste lineal tipo $y = a + bx$ (JMGAV, 2013). En este caso, se reemplaza el y_B por el intercepto 0.00429, obteniendo un y_{LD} de 0.02529. Luego se calcula la concentración de As correspondiente al valor de esa señal reemplazando el y_{LD} en la ec. ii resultando finalmente una concentración de $[\text{As}]_{LD} = 0.0938 \text{ mg/L}$.

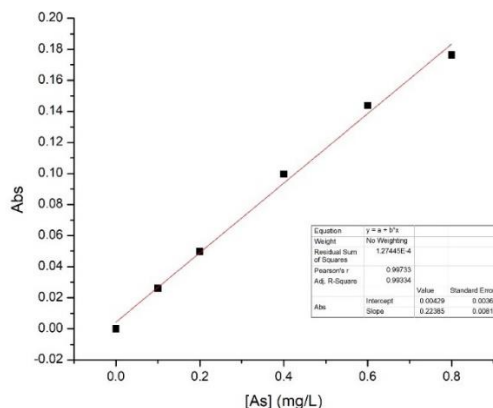


Fig. 35: Curva de calibración de As con el método de azul de molibdeno

3.3.4. Capacidad de adsorción

Se realizaron test de adsorbancia descrita anteriormente con molibdato de amonio. Después de obtener los espectros de absorbancia UV se determina los máximos en 840 nm. Luego con la ecuación ii se calcula la concentración de As reemplazando las absorbancias de cada analito resultante del tratamiento de CBent, CHema y CMagne obteniendo la concentración de As en el equilibrio C_e . (Tabla 4).

Se trabajó con material de vidrio y de plástico para evitar posibles interferentes que puede ser más propenso a arrojar resultados elevados de absorbancia como puede ocurrir en CBent. Para evitar falsos supuestos, se consideró un factor de dilución de 10:25 para todos los compositos.

Tabla 4: Valores iniciales y en equilibrio de As en CBent, CHema y CMagne.

C_i (mg/L)	CBent C_e (mg/L)	CHema C_e (mg/L)	CMagne C_e (mg/L)
1.5	1.1552 ± 0.0068	0.1073 ± 0.0038	0.0990 ± 0.0007
3.0	1.4020 ± 0.0039	0.2139 ± 0.0060	0.1960 ± 0.0006
6.0	1.5867 ± 0.0028	0.3373 ± 0.0048	0.5535 ± 0.0027
12	3.8551 ± 0.0188	0.6958 ± 0.0169	1.4192 ± 0.0018

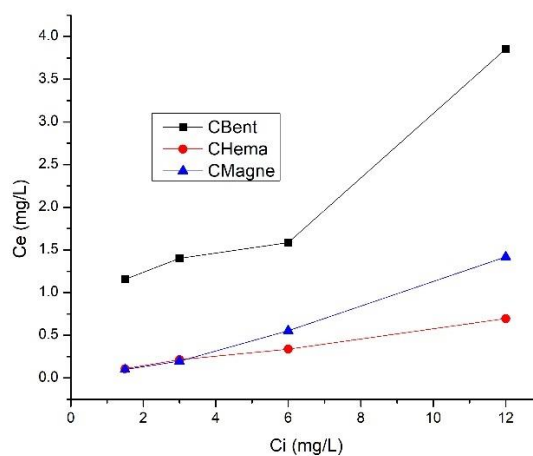


Fig. 36: Concentraciones iniciales y en equilibrio de As posteriores al tratamiento en CBent, CHema y CMagne

En la figura 36 se presenta la cantidad de As en el equilibrio en el sobrenadante después del tratamiento de los 3 compositos. CBent es el que tiene mayor cantidad de As en el equilibrio llegando a concentraciones sobre los 4.0 mg/L, por lo que se infiere que es el que menor adsorbió As comparados con CHema y CMagne, las cuales bajaron significativamente la cantidad de As en las soluciones.

Se compara el porcentaje de adsorción de cada composito asumiendo que la concentración inicial de muestras será el total de As, la concentración en el equilibrio después del tratamiento es el porcentaje de As no adsorbido, y el porcentaje de adsorción es el total de la concentración inicial menos el porcentaje no adsorbido.

$$\%Ads = 100 - \left(\frac{Ce * 100}{Ci} \right)$$

En la figura 37 se observa que el CBent es el que menos adsorbió mientras que CHema presenta mayor adsorción de los 3 compositos con un 93.57%. CMagne adsorbe un 91.45% en las mismas condiciones (tabla 29, anexo 6.6). Ambos muestran un nivel de saturación cercano a los 9.0 mg/L de As.

Se compara la efectividad del tratamiento con óxidos de hierro frente la bentonita sola. Para ello se calcula el porcentaje de adsorción de CHema y CMagne tomando como el 100% la concentración en el equilibrio de CBent (figura 38), corroborando la efectividad del tratamiento y destacando el CMagne sobre CHema.

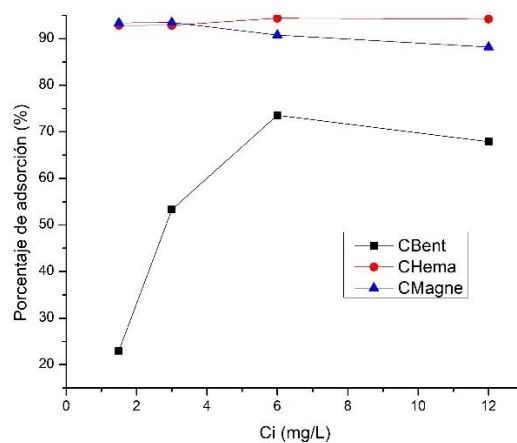


Fig. 37: Porcentaje de adsorción referente a la concentración inicial de cada composito

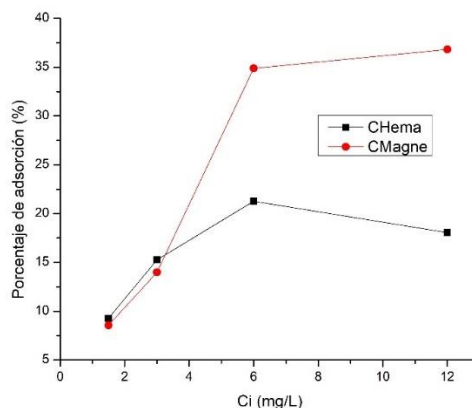


Fig. 38: Porcentaje de adsorción de CHema y CMagne referentes a CBent.

La capacidad de adsorción se calculó con la siguiente ecuación (iii)

$$q_e = \frac{(C_i - C_e)V}{m} \quad (\text{iii})$$

Donde q_e es la cantidad de As adsorbido en el equilibrio (mg/g), C_i es la concentración inicial de As (mg/L), C_e es la concentración en el equilibrio de As (mg/L), V es el volumen total de la solución (L) y m es la masa de arcilla ocupada (g) (Gao y col., 2016). En la figura 39 se muestran la capacidad de adsorción de CBent, CHema y CMagne. CHema y CMagne tienen mayor capacidad de adsorción que CBent, mostrando similitud en sus comportamientos hasta llegar a la concentración inicial de 9.0 mg/L siendo CHema el que presenta mayor capacidad de adsorción. En CHema y CMagne muestran un comportamiento similar en el inicio, sobre todos los dos primeros puntos, sin embargo, a medida que aumenta la cantidad de As en la muestra, baja la capacidad de adsorción de CMagne mientras que CHema mantiene su linealidad. Por lo que CMagne funciona a bajas concentraciones, pero al aumentar disminuye su capacidad de adsorción.

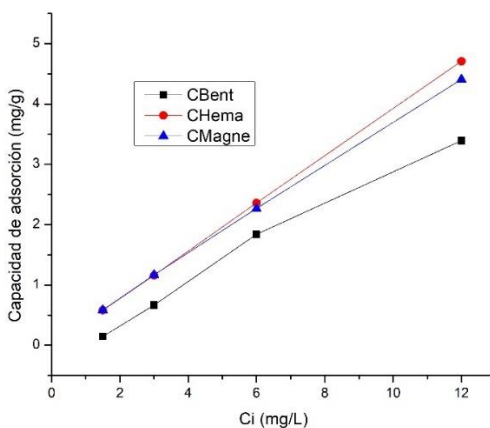


Fig. 39: Capacidad de adsorción de CBent, CHema y CMagne.

Como se indica anteriormente, el ion Fe presente en la hematita es Fe^{3+} , mientras que en la magnetita prevalecen los dos estados de oxidación Fe^{2+} y Fe^{3+} . Por lo que se infiere que el As^{3+} tiene más afinidad con el estado de oxidación de Fe^{3+} de la hematita que tiene una fuerza como un ácido de Lewis mayor que Fe^{2+} . Un ácido de Lewis es cualquier especie (molécula o ion) que puede aceptar un par de electrones. Los iones complejos consisten en un átomo central, usualmente un metal de transición, rodeado de ligandos. La característica de un metal de transición es la existencia de orbitales d extendidos en que los electrones pueden moverse entre estos orbitales. Además, atrae ligantes, o especies capaces de enlazarse, permitiendo la estabilización de los orbitales d del metal central. En este caso los iones de As^{3+} actúan como bases de Lewis donando un par de electrones solapando sus orbitales frontera con los orbitales del Fe^{3+} favoreciendo que ambas especies tengan la misma carga (Flowers y Martínez, 2023). Esta unión forma una esfera de coordinación con el ion Fe^{3+} en el centro, aumentando la afinidad con As^{3+} la cual éste último actúa como ligando (Aliaga, 2023).

3.3.5. Isotermas de adsorción

Las pruebas de adsorción logran ver la saturación de las láminas de los compositos para conocer la capacidad máxima de adsorción para luego estudiar los mecanismos presentes en la interacción adsorbente/adsorbato a través de las isotermas de Langmuir y Freundlich.

3.3.5.1. Isotermas de adsorción de Langmuir

Este modelo asume que la estructura del adsorbente es homogénea y el adsorbato forma una monocapa en la superficie adsorbente en donde puede ocurrir un número finito de adsorciones, existiendo sitios de adsorción idénticos y equivalente energéticamente (Akitt, 1989). Para aplicar la isoterma se debe asumir que: un número finito de sitios activos son disponibles en la superficie adsorbente y todos los sitios activos tienen la misma energía; la adsorción es reversible; una vez que se ocupe un sitio del adsorbato, no existen más adsorción en ese sitio ocupado; y no hay interacción entre las especies del adsorbato (Tran y col., 2017). La ecuación (iv) la representa como

$$q_e = \frac{q_m K_L C_e}{1 + K_L C_e} \quad (\text{iv})$$

La ecuación linealizada es presentada en la ecuación (v)

$$\frac{1}{q_e} = \frac{1}{q_m} + \frac{1}{K_L q_m C_e} \quad (\text{v})$$

Donde q_m es la máxima capacidad de saturación de la monocapa del adsorbente (mg/g) y K_L es la constante de Langmuir (L/mg) relacionada a la afinidad entre el adsorbente y el adsorbato. Para conocer el K_L se determina mediante la relación lineal

entre $1/C_e$ versus $1/q_e$ (figura 40). Donde $1/q_m$ es el intercepto del ajuste lineal y $1/K_L q_m$ es la pendiente de la recta.

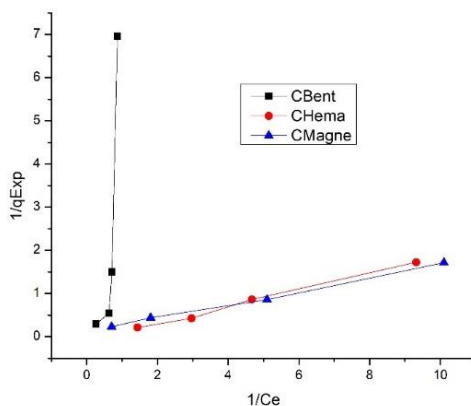


Figura 40: Isotermas de adsorción de Langmuir $1/C_e$ versus $1/q_e$ de CBent, CHema y CMagne

Al tener las isotermas de cada compuesto, se realiza el ajuste de modelo más cercano al comportamiento de la adsorción del compuesto. Se grafica el q_{Exp} , determinado en la tabla 5 y q_{Calc} resultante de la isoterma de Langmuir.

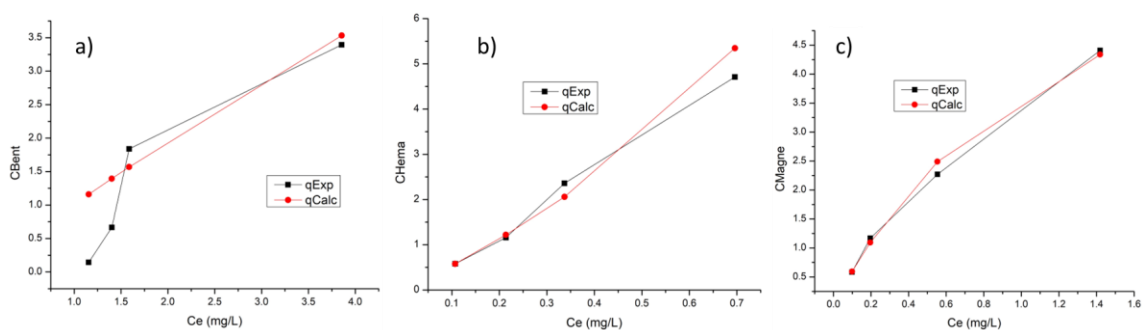


Fig. 41: comportamiento en la isoterma de Langmuir entre q_{Exp} y q_{Calc} de CBent (a), CHema (b) y CMagne (c) con respecto a la C_e (mg/L)

Tabla 5: Valores de qExp y qCalc de los compósitos según el modelo de Langmuir

Ci (mg/L)	CBent			CHema			CMagne		
	Ce (mg/L)	qExp (mg/g)	qCalc (mg/g)	Ce (mg/L)	qExp (mg/g)	qCalc (mg/g)	Ce (mg/L)	qExp (mg/g)	qCalc (mg/g)
1.5	1.1552	0.1437	1.1591	0.1073	0.5803	0.5786	0.0990	0.5838	0.5915
3	1.4020	0.6658	1.3946	0.2139	1.1609	1.2197	0.1960	1.1683	1.0946
6	1.5867	1.8389	1.5682	0.3373	2.3595	2.0592	0.5535	2.2694	2.4893
12	3.8551	3.3937	3.5324	0.6958	4.7101	5.3481	1.4192	4.4087	4.3383

En teoría, cuando el valor de K_L es grande, la interacción entre la superficie del adsorbente y el adsorbato es más fuerte derivando a que la superficie del adsorbente está cubierta por el adsorbato (Vimonses y col., 2009).

La constante adimensional o parámetro de equilibrio R_L indica la forma de la isoterma.

Este factor clasifica en 4 grupos en que la isoterma puede ser no favorable, lineal, favorable e irreversible (tabla 6). El valor de R_L se calcula mediante la ecuación

$$R_L = \frac{1}{1 + K_L C_i} \quad (\text{vi})$$

Donde C_i es la concentración inicial de adsorbato y K_L es la constante de Langmuir determinado anteriormente. Se toma C_i como 12 mg/L.

Tabla 6: Tipos de isothermas de Langmuir según el valor de R_L . Fuente Salgado, 2018

R_L	Tipo de isoterma	Forma de la isoterma
$R_L > 1$	No favorable	Cóncava
$R_L = 1$	Lineal	Lineal
$0 < R_L < 1$	Favorable	Convexa
$R_L = 0$	Irreversible	Convexa

Tabla 7: Valores calculados de qCalc para qmax, K_L , R_L y R^2 de los compósitos

Composito	qCalc	qmax	K_L	R_L	R^2
CBent	0.0531	0.3147	0.3564	0.6944	0.3558
CHema	2.3014	10.637	0.4808	0.2097	0.9588
CMagne	2.1284	8.2624	0.7790	0.0966	0.9938

Según los valores de K_L , CMagne presenta un valor de 0.77 indicando mayor interacción entre el As y el composito. Esto muestra la afinidad que existe entre las interacciones de los iones de Fe con As y su influencia en la capacidad de adsorción en las bentonitas.

Con respecto a R_L , CMagne muestra una isoterma cuasi-irreversible, mientras que CBent y CHema resultan con isotermas favorables. CBent no concuerda con la isoterma de Langmuir debido a que no calza con el ajuste del modelo. CHema presenta un comportamiento favorable. CHema y CMagne si se ajusta a Langmuir siendo CMagne el más cercano al comportamiento de una isoterma de Langmuir.

3.3.5.2. Isotermas de Freundlich

Este modelo describe la adsorción de sistemas heterogéneos en los cuales los sitios de adsorción presentan distintas afinidades. Este tipo de modelo es aplicado a la adsorción en multicapa, considerando que las primeras capas que cubren el adsorbato serán las moléculas con mayor afinidad con el adsorbente (Martin y col, 1991). Comparado con Langmuir, la ecuación de Freundlich no puede describir el rango de linealidad a concentraciones muy bajas ni el efecto de saturación a concentraciones muy altas (Tran y col., 2017). Este modelo es expresado en la siguiente ecuación

$$q_e = K_F C_e^n \quad (\text{vi})$$

La ecuación linealizada es

$$\log q_e = \log K_F + n \log C_e \quad (\text{vii})$$

Donde q_e es la capacidad de adsorción de As en los compositos (mg/g), K_F y n es el parámetro de intensidad de Freundlich que indica la magnitud de la adsorción llevado por las fuerzas de una superficie heterogénea.

Para determinar K_F se grafica $\log C_e$ versus $\log q_e$ (figura 42). Donde K_F corresponde al intercepto o capacidad de adsorción del adsorbente, y n corresponde a la pendiente de la recta.

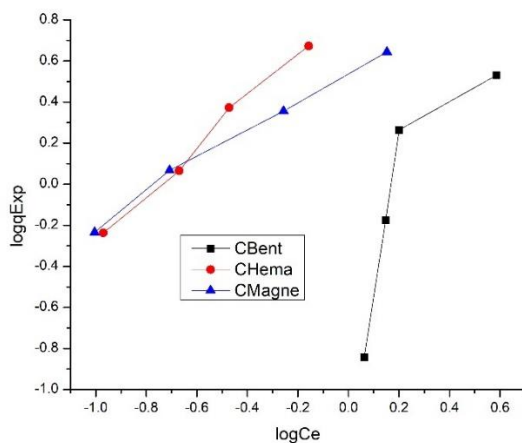


Figura 42: Isotermas de adsorción de Freundlich $\log C_e$ versus $\log q_e$ de CBent, CHema y CMagne

Al tener las isotermas se ajusta al modelo de Freundlich al comportamiento de adsorción del composito. Se grafica q_{Exp} y q_{Calc} de la tabla 8.

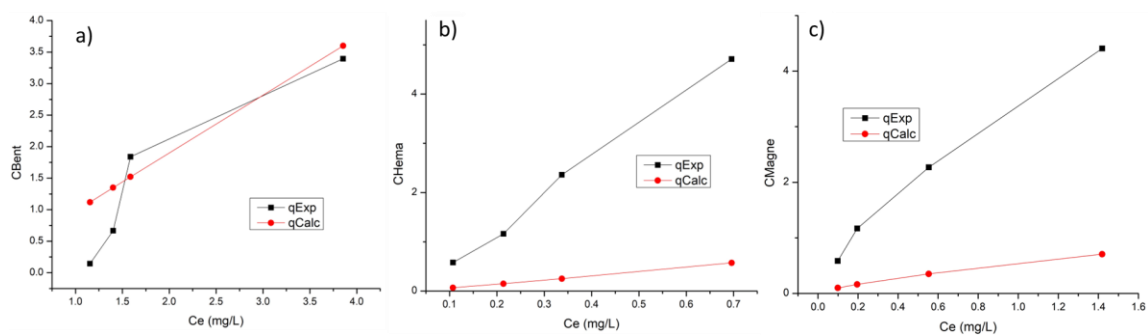


Fig. 43: Comportamiento en la isoterma de Freundlich entre q_{Exp} y q_{Calc} de CBent (a), CHema (b) y CMagne (c) con respecto a C_e (mg/L)

Tabla 8: Valores de q_{Exp} y q_{Calc} de los compósitos según el modelo de Freundlich

C_i (mg/L)	CBent			CHema			CMagne		
	C_e (mg/L)	q_{Exp} (mg/g)	q_{Calc} (mg/g)	C_e (mg/L)	q_{Exp} (mg/g)	q_{Calc} (mg/g)	C_e (mg/L)	q_{Exp} (mg/g)	q_{Calc} (mg/g)
1.5	1.1552	0.1437	0.6268	0.1184	0.5757	0.0739	0.0990	0.5838	0.1006
3	1.4020	0.6658	0.9390	0.2339	1.1525	0.1642	0.1960	1.1683	0.1634
6	1.5867	1.8389	1.2159	0.3651	2.3479	0.2770	0.5535	2.2694	0.3415
12	3.8551	3.3937	7.7557	0.6958	4.7101	0.6170	1.4192	4.4087	0.6663

Tabla 9: Tipos de adsorción de Freundlich según el valor de n . Fuente Salgado, 2018

n	Tipo de adsorción
$n > 1$	Adsorción favorable mediante un proceso físico
$n = 1$	Lineal
$n < 1$	Adsorción ocurre mediante un proceso químico

Tabla 10: Valores calculados de q_{Calc} para K_F , $1/n$, n y R^2 de los compósitos

Composito	q_{Calc}	K_F	n	R^2
CBent	3.4206	0.5831	2.1171	0.3809
CHema	0.2598	0.8676	1.1443	0.8995
CMagne	0.3297	0.5446	0.7452	0.9818

Los resultados obtenidos se comparan con la tabla 9 para conocer el tipo de isoterma de Freundlich. En la tabla 10 se observa que CHema presenta una mayor constante K_F mostrando una relación directa con el Fe y la capacidad de adsorción. Con relación a n que muestra el tipo de adsorción, CBent y CHema muestran una adsorción favorable mediante un proceso físico siendo CHema cercano a 1 acercándose a una adsorción lineal. CMagne muestra una adsorción mediante un proceso químico.

4. CONCLUSIONES Y PROYECCIONES

Los análisis y estudios de este trabajo indicaron que las arcillas mezcladas con óxido de hierro aumentan la capacidad y eficacia en la remoción de As con respecto a las arcillas simples, como la bentonita. Ello demuestra que estos compositos podrían ser una buena alternativa para la remoción y la disminución del As en el agua. A pesar de que no se produjo la inserción de los óxidos de hierro dentro del espacio interlamilar de la CBent, se formó una mezcla íntima de ellos, un composito. De cualquier manera, los resultados esperados fueron exitosos en cuanto a vincular la afinidad del As con los óxidos de hierro.

Se pudo confirmar la presencia de ambos tipos de óxido de hierro Hematita y Magnetita por medio de los patrones de XRD, los espectros FTIR y las imágenes FESEM. Además, los resultados se complementan con el estudio de la composición elemental de los compositos corroborando el aumento de la cantidad de Fe en cada muestra comparado con CBent inicial. Por otra parte, también aparecen otros elementos como el K o Zn, posiblemente provenientes de impurezas de la arcilla.

Los resultados XRD e FTIR de las muestras de arcilla después del tratamiento con As apuntan a la formación de un nuevo tipo de mineral llamado escorodita, una especie que posee un elevado contenido tanto de As como de Fe en su estructura, de fórmula $\text{FeAsO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ cuya concentración es mayor para el composito con CHema que con CMagne. Estudios recientes muestran que la escorodita es usada para la remoción de As debido a su excelente estabilidad (Rong y col., 2020). Además, la escorodita se extrae también del tratamiento de riles con alta cantidad de As (Rivera y Aramburú, 2022). Por otra parte, otros estudios indican que la formación de escorodita posee una estructura estable cuya precipitación es dependiente del pH (Ayala, 2014). Por lo

anterior se visualiza la proyección de este trabajo a la realización de análisis más detallados que respalden la formación de escorodita observada, el estudio de la sinergia de escorodita junto a CHema y CMagne con la captura con As; así como también el estudio de la dependencia del pH en esos procesos.

Con respecto a la capacidad de adsorción de As, CHema y CMagne mostraron claramente una mayor adsorción que CBent, por lo que el tratamiento con óxidos de hierro fue efectivo y valioso para potenciar el uso de las arcillas en ese campo. Entre los dos óxidos de hierro, CHema presenta mayor capacidad de adsorción que CMagne mostrando eficacias de remoción del 93.51% y 91.45%, respectivamente, comparativamente superior al 54.42% de CBent. Esto considerando los valores experimentales, sin considerar los valores de q_{max} calculados de las isothermas de adsorción (Tabla 7) que muestran que la CHema es 1.25 veces superior a la CMagne.

La mayor capacidad de adsorción es en CHema. Puede ser debido a la dualidad de la magnetita en CMagne al presentar dos estados de oxidación del Fe en su estructura Fe^{3+} y Fe^{2+} mientras que la hematita solo presenta un estado de oxidación del hierro Fe^{3+} .

Por otra parte, las isothermas, CHema y CMagne se ajustan al modelo de Langmuir, por lo que se plantea una adsorción sobre una monocapa. CBent no ajusta a ninguno de los modelos probados presentando valores q dispersos y lejanos a los calculados.

La mayor dificultad en la metodología que enfrentó el trabajo fue la determinación de As en CBent por el método de azul de molibdeno, ya que se aparecieron interferentes que no siempre se pudieron controlar. Con respecto al método, ha mostrado tener resultados positivos en trabajos anteriores (Fiestas y Millones, 2019) (González, 2017), incluso con CHema y CMagne fue efectivo. Por lo que se sugiere en estudios posteriores averiguar y determinar con exactitud cuales son los interferentes que

presenta con la bentonita sódica. A pesar de todo, se recomienda trabajar con los reactivos preparados el mismo día, y utilizarlo antes de 3 horas, proteger las muestras finales de la luz e intentar medir antes de 10 horas aproximadamente después de desarrollar el color. Asimismo, trabajar en lo posible con material de plástico para minimizar el error.

De igual forma, se recomienda probar esta metodología con muestras reales de agua proveniente de acuíferos naturales como los ríos o aguas subterráneas. Por otro lado, los resultados de la purificación de la bentonita no fueron los más rigurosos, debido a la calidad del agua y las condiciones de laboratorio disponibles en ese momento. Lo anterior, sin embargo, tiene algo positivo, en cuanto muestra que no sería indispensable un manejo más detallado y riguroso para la preparación de las muestras, aplicable en otros laboratorios con diversas condiciones.

A modo de proyección se recomienda hacer un estudio de campos magnéticos debido a que CMagne, al igual que partículas de magnetita, presenta respuesta frente a cambios magnéticos incluso después del tratamiento con As.

Por último, el paso siguiente, necesario para corroborar la potencialidad del método comparar las mediciones realizadas con muestras de As preparadas de laboratorio con aquellas provenientes de cuerpos acuosos naturales.

5. BIBLIOGRAFÍA

- Abril, N., Bárcena, A., Fernández, E., Galván, A., Jorrín, J., Peinado, J., Meléndez, T. & Túnez, I. (2020) Espectrofometría: Espectros de absorción y cuantificación colorimétrica de biomoléculas. 8, 1-8.
- Acevedo, O., Ortiz, E., Cruz, M. & Cruz, E. (2004). El papel de óxidos de hierro en suelos. *Terra Latinoamericana*, (22), 485-497.
- Akitt, J.W. (1989). Multinuclear studies of aluminium compounds. *Progress in Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy*, (21), 1-149.
- Alam, M. S., Wu, Y. & Cheng, T. (2014). Silicate minerals as a source of arsenic contamination in groundwater. *Water, Air, Soil Pollut.* 225, 2201-2215.
- Ali, A., Zafar, H., Zia, M., Haq, I., Phull, A.R., Ali, J.S. & Hussain, A. (2016). Synthesis, characterization, applications, and challenges of iron oxide nanoparticles . *Nanotechnol Sci Appl*, (9), 49-67.
- Aliaga, J.A. (2023) Introducción a los compuestos de coordinación. Curso Inorgánica General de Dr. Guillermo González. Facultad de Ciencias. Universidad de Chile.
- Andrade, A., Valente, M.A., Ferreira, J.M.F. & Fabris, J.D. (2012). Preparation of size-controlled nanoparticles of magnetite. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, (324), 1753-1757,
- Atkins, (1998) P. W., "Physical Chemistry", Oxford University Press, 6th ed.
- ATSDR. (2001). Servicio de Salud Pública Agencia para Sustancias Tóxicas y el Registro de Enfermedades Resumen de Salud Pública: Arsénico. Departamento de Salud y Servicios Humanos de EE. UU, División de Toxicología y Medicina Ambiental. Consultado 2021, 1-11.

- Ayala, D. (2014). Evaluación del mecanismo de remoción de arsénico durante el proceso de precipitación de iones férricos. Universidad Autónoma de San Luis Potosí, Facultad de Ingeniería, Centro de Investigación y Estudios de Posgrado, 1-145.
- Besoain, E. (1985) Mineralogía de Arcillas de Suelos. Instituto Interamericano de Cooperación para la Agricultura. Costa Rica.
- Boiero, A. (2020). La superficie específica y el comportamiento de los suelos. Geo Blog. Recuperado de <https://geo-webonline.com/la-superficie-especifica-y-el-comportamiento-de-los-suelos/>
- Bosch, A., Lláster, B., López, Sh., Martínez, A. & Vendrell, L. (2015). ¿Cómo reutilizar residuos industriales agrícolas para la descontaminación de aguas que contienen metales pesados? Una propuesta experimental para iniciarse en la investigación experimental. Proyecto II - Grupo 3, (<https://grupo3p2.wixsite.com/proyecto2>),
- Boston, C.E. & Arriaza, B.T. (2009). Arseniasis and teratogenic anomalies in the atacama desert coast of ancient Chile. INCI, (34), 338-343.
- Cai, T.J., Shen, X.M., Peng, Z.S., Lu, S.Z y Deng, Q. (2010). Hydrothermal Synthesis, Crystal Structure and Catalytic Properties of a Novel Polyoxometalate: $(C_5H_7N_2)_3(AsMo_{12}O_{40}) \cdot 2C_5H_6N_2 \cdot 1.5H_2O$. *Zeitschrift für Naturforschung B*, (65b), 1101 – 1105,
- Camacho, K., Pariona, N., Martínez, A., Castro-Rodriguez, R., Martínez-Vargas, S., Perry, D. & Bartolo, P. (2012). The Iron Oxides as Arsenic Removal Media from Water. *Iron Oxides: Structure, Properties and Applications*.

- Castroviejo, M.P. (2020). *Microscopía Electrónica de Barrido (MEB)*. España. Universidad de Burgos Recuperado de <https://www.ubu.es/parque-cientifico-tecnologico/servicios-cientifico-tecnicos/microscopia/microscopia-electronica-de-barrido-meb>
- Catti, M., Valerio, G., Dovesi, R., Phys. (1995) Rev. B: Condens. Matter, volume 51, page 7441
- CNN. (2019). “La crisis invisible del agua”: Banco Mundial indica presencia de arsénico en 83 localidades de Chile. CNN Chile Recuperado de https://www.cnnchile.com/pais/banco-mundial-arsenico-agua-chile_20190821/
- Colunga, E. (1999). Empleo de estándar interno en la determinación de arsénico a nivel de trazas por espectrofotometría UV-Vis. *Universidad Autónoma de Nuevo León, Facultad de Ciencias Químicas*, 1-88.
- Copier, C. (2021) Contaminación por arsénico geogénico de las aguas subterráneas en Chile. Máster universitario en hidrología y gestión de recursos hídricos. Universidad de Alcalá y Universidad Rey Juan Carlos. 57 paginas
- CSEM. (2011). Estudios de Caso en Medicina Ambiental La toxicidad del arsénico. Consultado 2021, de Agencia para Sustancias Tóxicas y el Registro de Enfermedades. https://www.atsdr.cdc.gov/es/csem/arsenic/cambios_patogenicos.html
- Cuevas, P. M. (1972). Determinación espectrofotométrica de arsénico con dietilditocarbamato de plata. *Contribuciones Científicas y Tecnológicas*, 1-12.
- Database RRUFF project for Raman spectra, X-ray diffraction and chemistry data for minerals. <https://rruff.info/>

- Difeo, G., Herkovits, J., Farfan, M. & Ingallinella, A.M. (2018) Arsénico en agua. Reporte Técnico. 1-175
- Do Campo, M. & Collo, G. (2018). Mineralogía y Geología de Arcilla, 1-86. Argentina.
- Dorronsor, C. (2005). INTRODUCCIÓN A LA EDAFOLOGÍA. 2022, de Edafología.net Sitio web: <http://www.edafologia.net/introeda/tema00/progr.htm>
- Edmonds, J.S., Francesconi, K.A. & Stick, R.V.(2020). Arsenic compounds from marine organisms. Natural Product Report, 1993, 10, 421-428.
- Fiestas, M. y Millones, A. (2019). influencia de la concentración y el tiempo de contacto del carbón activado de cáscara de coco en la remoción de arsénico de aguas subterráneas de mórrope. Universidad nacional “Pedro Ruiz Gallo”, Facultad de Ingeniería Química e Industrias Alimentarias Escuela Profesional de Ingeniería Química, (1), 1-100,
- Figeroa, D., Moreno, A. & Hormaza, A. (2013). Equilibrio, termodinámica y modelos cinéticos en la adsorción de Rojo 40 sobre tuza de maíz. Revista Ingenierías Universidad de Medellín, (14), 105-120,
- Flowers, P. & Martínez, A. (2023). *15.2: Los ácidos y las bases de Lewis*. OpenStax.. LibreTexts Recuperado de [https://espanol.libretexts.org/Quimica/Libro%3A_Qu%C3%ADmica_General_\(Open_STAX\)/15%3A_Equilibrios_de_Otras_Clasas_de_Reacciones/15.2%3A_Los_acidos_y_las_bases_de_Lewis](https://espanol.libretexts.org/Quimica/Libro%3A_Qu%C3%ADmica_General_(Open_STAX)/15%3A_Equilibrios_de_Otras_Clasas_de_Reacciones/15.2%3A_Los_acidos_y_las_bases_de_Lewis)
- Gao, Y., Guo, Y. & Zhang, H. (2016). Iron modified bentonite: Enhanced adsorption performance for organic pollutant and its regeneration by heterogeneous visible

lightphoto-Fenton process at circumneutral pH. *Journal of Hazardous Materials*, 302. 105–113.

- García, E & Suárez, M. “Las arcillas: propiedades y usos,” Biblioteca Virtual FAHUSAC, consulta 11 de noviembre de 2019, <https://bvhumanidades.usac.edu.gt/items/show/1752>.
- García, I. (2023). Tema 7. Superficies sólidas: adsorción y catálisis heterogénea. Apuntes de Química Física Avanzada Departamento de Química Física . Universitat de València Recuperado de https://www.uv.es/tunon/pdf_doc/Superficies_Solidas_A.pdf.
- Gomez, M., Assaaoudi, H., Becze, L. & Cutler, J. (2010). Vibrational spectroscopy study of hydrothermally produced scorodite ($\text{FeAsO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$), ferric arsenate subhydrate (FAsH; $\text{FeAsO}_4 \cdot 0.75\text{H}_2\text{O}$) and basic ferric arsenate sulfate (BFAS; $\text{Fe}[(\text{AsO}_4)_{1-x}(\text{SO}_4)_x(\text{OH})_x] \cdot w\text{H}_2\text{O}$). *Journal of Raman Spectroscopy*. 41, 212–221.
- Gonzalez, R. (2017). Evaluación de la efectividad del tratamiento de las aguas residuales de la Planta de Procesamiento de Minerales Auríferos del municipio Placetas. Universidad central “marta abreu” de las villas, Facultad de Química y Farmacia Departamento de Licenciatura en Química, (1), 1-101
- González, R. (2017). Evaluación de la efectividad del tratamiento de las aguas residuales de la Planta de Procesamiento de Minerales Auríferos del municipio Placetas. UNIVERSIDAD CENTRAL “MARTA ABREU” DE LAS VILLAS Facultad de Química y Farmacia. Departamento de Licenciatura en Química, 1-101.
- Hao, L., Liu, M. & Li, G. (2018). A critical review on arsenic removal from water using iron-based adsorbents. *RSC Advances*, (8), 1-16,

- Hata N., Yamada H. Kasahara I., Taguchi S. (1999). Membrane solubilization with tetramethylammonium hydroxide for the preconcentration and electrothermal atomic absorption spectrometric determination of trace amounts of arsenic in water. *The Analyst*, (124), 23–26
- IGME (2011). Óxidos de hierro naturales. Instituto Geológico y Minero de España, 1-1 https://www.igme.es/PanoramaMinero/Historico/1994_95/OX_HIERR.pdf
- JMGAV. (2013). Curva de calibración y límite de detección en una determinación espectrofotométrica de plata. TRIPLENLACE Recuperado de <https://triplenlace.com/2013/04/28/curva-de-calibracion-y-limite-de-deteccion-en-una-determinacion-espectrofotometrica-de-plata/>
- Joshi, S., Sharma, M., Kumari, A., Shrestha, S. & Shrestha, B. (2019). Arsenic Removal from Water by Adsorption onto Iron Oxide/Nano-Porous Carbon Magnetic Composite. *Applied Sciences*, (9), 1-12.
- Khalil, M. (2015). Co-precipitation in aqueous solution synthesis of magnetite nanoparticles using iron (III) salts as precursors. *Arabian Journal of Chemistry*
- Khan, T.A. & Singh, V.V. (2010). Removal of cadmium(II), lead(II), and chromium(VI) ions from aqueous solution using clay. *Toxicological & Environmental Chemistry*, (92), 1435-1446.
- Laatikainen, M., Sillanpää, M. & Sainio, T. (2016). Comparison of ion exchange process configurations for arsenic removal from natural waters. *Desalination and Water Treatment*, (57), 13770–13781.
- Leal, D.G. (2021). ¿Qué son las arcillas? La ciencia para todos. Instituto Latinoamericano de la Comunicación Educativa Recuperado de

http://bibliotecadigital.ilce.edu.mx/sites/ciencia/volumen3/ciencia3/109/html/sec_6.html

- Maldonado, Y. (2021). Hematita: Significado, propiedades y usos. GEOLOGIAWEB Recuperado de <https://geologiaweb.com/minerales/hematita/>
- Mandala, M., Kundua, S., Ghosha, S.K., Panigraha, S., Saubs, T.K., Yusuf, S.M. & Pal T. (2005). Magnetite nanoparticles with tunable gold or silver shell. . Journal of Colloid and Interface Science, (286), 187-194,
- Martin, R.T., Bailey, S.W., Eberl, D.D., Fanning, D.S., Guggenheim, S., Kodama, H., Peaver, D.R., Srodon, J. & Wicks, J. (1991). Report of the Clay Minerals Society Nomenclature Committee: Revised Classification of Clay Materials. Clays and Clay Minerals (39), 333–335.
- Martínez, L.D. & Gasquez, J.A. (2005). Determinación de arsénico en aguas: diferentes técnicas y metodologías. Sitio Argentino de Producción Animal, (www.produccion-animal.com.ar), 1-6.
- Martínez-Ripoll, M. (12 noviembre 2022). Dispersión y difracción. Ley de Bragg. Dept. de Cristalografía y Biol. Estruct. Recuperado de https://www.xtal.iqfr.csic.es/Cristalografia/parte_05_5.html
- Mazzocchi, V.L., Parente, C.B.R., J. (1998) Appl. Crystallogr., volume 31, page 718
- Mohan, D. & Pittman, C.U. (2007). Arsenic removal from water/wastewater using adsorbents--A critical review . J Hazard Mater, (142), 1-53.
- Morales, J. (2016). Síntesis de nano polvos de hematita α -Fe₂O₃ por el método de precipitación controlada. Ciencia en Desarrollo, (8), 99-107
- Murray, H.H. (2007). Applied clay mineralogy. U.S.A.: Elsevier.

- Norman, N.C. (1997). Chemistry of Arsenic, Antimony and Bismuth. Bristol, UK: Springer Science & Business Media.
- Noval, V., Ochoa, C., Carriazo, J. (2017). Magnetita (Fe_3O_4): Una estructura inorgánica con múltiples aplicaciones en catálisis heterogénea. Revista Colombia Química, (46), 42-59,
- Padmavathy, K.S., Madhu, G., Haseena, P.V. (2016). A study on effects of pH, adsorbent dosage, time, initial concentration and adsorption isotherm study for the removal of hexavalent chromium (Cr(VI)) from wastewater by magnetite nanoparticles. . Procedia Technology, (24), 585-594
- Palmer, R.G. & Troeh, F. R. (1995) Introductory soil science. Laboratory manual, 3. Oxford Unverstiy Press, New York.
- Peña, S. & Araya, P. (2021). Aguas de contacto, efectos en la minería y el medioambiente. Revista de la Facultad de Derecho, (50), 1-29.
- Ponce, E. (2005). Diseño de un tren de potabilizacion para una planta generadora de agua embotellada. Departamento de Ingeniería Civil. Escuela de Ingeniería, Universidad de las Américas Puebla, 51-68,
- RCA-CONICET. (2018). Red de Seguridad Alimentaria Consejo Nacional de Investigaciones Científicas y Técnicas. Arsénico en agua, Informe Final. Technical Report, 1-175.
- Rivera, L. & Aramburú, V. (2022). Lixiviación en tanques abiertos de los arseniuros de una fundición de plomo en la Sierra Central, Perú. Rev. Inst. Investig. Fac. minas metal. cienc. geogr, (25), 243 - 252.

- Rong, Z., Tang, X., Wu, L., Chen, X., Dang, W. & Wang, Y. (2020). A novel method to synthesize scorodite using ferrihydrite and its role in removal and immobilization of arsenic. Elsevier Journal of Materials Research and Technology, (9), 5848-5857,
- Salgado, C. (2018). Diseño, arquitectura y construcción del espacio interlaminar de arcillas laminares. Universidad de Chile, Departamento de Química, Facultad de Ciencias. 1-124.
- Sepúlveda, A. (2014) Relaciones en un cristal dado entre: Índices de Miller, Distancias Interplanares y Densidades Geométricas. Curso Ciencia de los Materiales. Universidad de Chile.
- Shahwan, T. & Erten, H. (2001). Sorption studies of Cs⁺, Ba²⁺, and Co²⁺ ions on bentonite using radiotracer, ToF-SIMS, and XRD techniques. Radiochim. Acta 89, 799–804.
- Silva, L.G. (2013). Arsénico, el elemento inclasificable. Educación Química, 24, 495-500.
- Skoog, D.A., Holler, F.J., Crouch, S.R. (2008). Principios de Análisis Instrumental. México: Cengage Learning Editores
- Solá, P., Yacobaccio, H.D., Rosenbusch, M., Alonso, M.S., Maier, M.S., Vázquez, C. & Catá, M.P.(2013). Hematita vs. arcillas: su potencial como pigmentos rojos y su uso en tres sitios de la Puna Jujeña (Argentina). Boletín del Museo Chileno de Arte Precolombino, (18), 67-83.
- Solano, K. (2010). Adsorción de trihalometanos de una solución acuosa con bentonita modificada con hexadeciltrimetilamonio. Tesis de maestría en ciencias de la ingeniería. Universidad de Sonora, (<http://hdl.handle.net/20.500.12984/310>).

- Solar, C., Pizarro, I. & Román, D. (2012). Presencia de altos niveles de arsénico en tejidos cardiovasculares de pacientes de áreas contaminadas en Chile. *Chil Cardiol*, (31), 41-47.
- Sugrañez, R., Balbuena, J., Cruz-Yusta, M., Martín, F., Morales, J. & Sánchez, L. (2015). Efficient behaviour of hematite towards the photocatalytic degradation of NOx gases. *Applied Catalysis B: Environmental*, (165), 529–536
- Tapia, J.S., Valdés, J., Orrego, R., Tchernitchin, A., Dorado, C., Bolados, A. & Harrod, C. (2018) Geologic and anthropogenic sources of contamination in settled dust of a historic mining port city in northern Chile: health risk implications. *PeerJ*. 1-30.
- Tchernitchin, A. N., Tapia, J., Benítez, H. & Bolados, A. (2019). Desarrollo de los Eventos de Contaminación Ambiental en Antofagasta desde 1950 hasta 2018. Efectos en Salud. *Cuaderno Médico Social*, (59), 67-83.
- Terram (2021). Preocupación por posible daño ambiental en el acuífero subterráneo de Sierra Gorda. Fundación Terram Recuperado de <https://www.terram.cl/2021/07/preocupacion-por-el-posible-dano-ambiental-en-el-acuifero-subterraneo-de-sierra-gorda/>
- Tran, H.N., You, S.J., Hosseini, A. & Chao, H.P. (2017). Mistakes and inconsistencies regarding adsorption of contaminants from aqueous solutions: A critical review. *Water Research* (120), 88-116.
- Uddin, M.K. (2017). A review on the adsorption of heavy metals by clay minerals, with special focus on the past decade. *Chemical Engineering Journal*, (308), 438–462.

- Ugwu, I. & Igbokwe, O.A. (2019). Sorption of Heavy Metals on Clay Minerals and Oxides: A Review. *IntechOpen*, (10), 1-23.
- Valenzuela, A., Fytas, K. & Sánchez, M. (2001). Manejo de arsenico en la industria metalúrgica del cobre en chile. *ENTMME*. 366-370.
- Vásconez-Novoa, C. M. (2019). Validación de un método para la determinación de arsénico. *REVISTA TÉCNICA de la Facultad de Ingeniería, Universidad de Zulia*, 1-12.
- Vimonses, V., Lei, S., Jin, B., Chow, C.W.K & Saint, C. (2009). Adsorption of congo red by three Australian kaolins. *Applied Clay Science* (43), 465-472.
- Wang, Y., Liu, S., Han, T., Chuan, S. & Zhu, T. (2006). Ammonia removal from leachate solution using natural Chinese clinoptilolite. *Journal of Hazardous Materials*, (136), 735-740.
- Yeng, S & Cong, L. (2005). Effect of magnetite particle size on adsorption and desorption of arsenite and arsenate. *Materials Research Society*, (20), 3255-3264

6. ANEXOS

6.1 Análisis de XRD

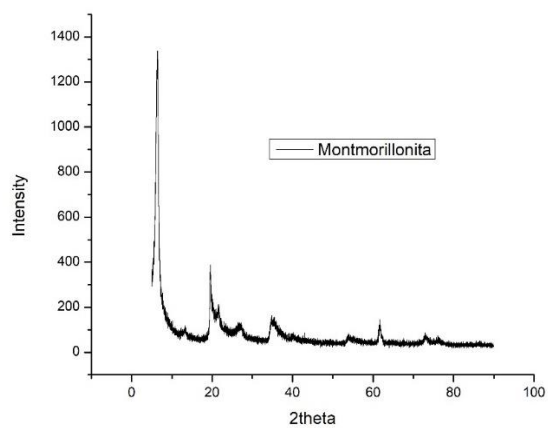


Fig. 44: Patrón de XRD de montmorillonita. Fuente RRUFF Project Sample Data

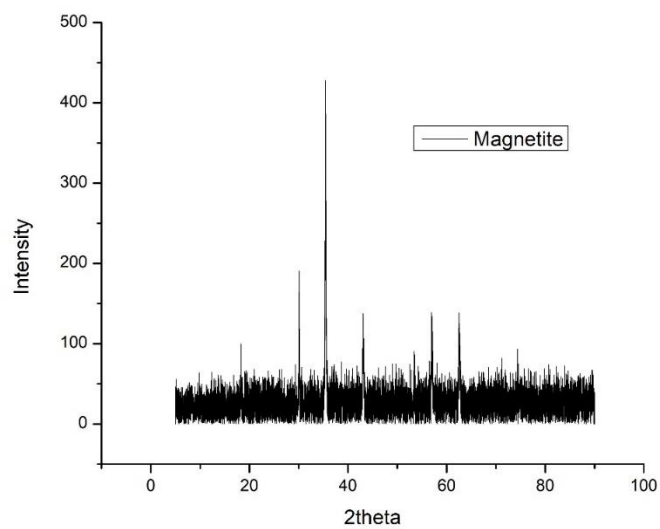


Fig. 45: Patrón de XRD de magnetita. Fuente RRUFF Project Sample Data

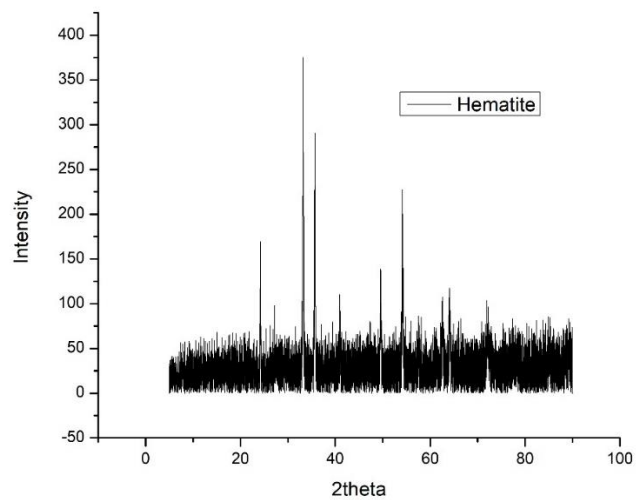


Fig. 46: Patrón de XRD de hematita. *Fuente RRUFF Project Sample Data*

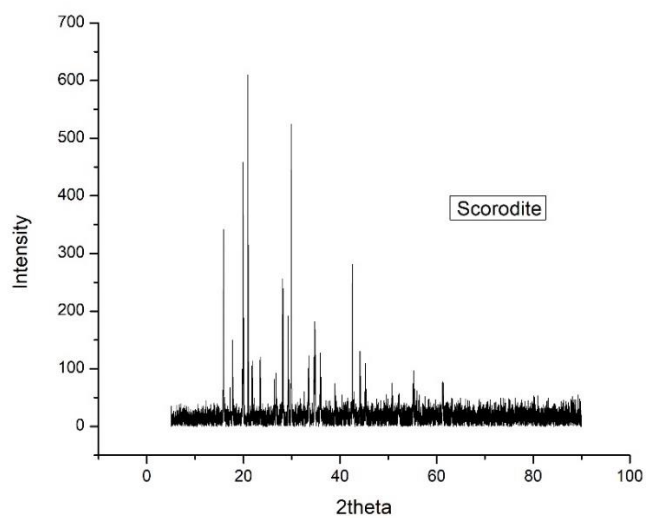


Fig. 47: Patrón de XRD de scorodita. *Fuente RRUFF Project Sample Data*

Tabla 11: Peaks de XRD de magnetita. *Fuente Mazzocchi, 1998*

Pattern : 01-089-0950		Radiation = 1.540600		Quality : Calculated		
Fe ₃ O ₄		2th	i	h	k	l
Iron Oxide		18.281	188	1	1	1
Magnetite		30.069	999	2	2	0
		35.418	210	3	1	1
		37.048	170	2	2	2
		43.043	96	4	0	0
		47.128	1	3	3	1
		53.398	12	4	2	2
		56.921	6	5	1	1
		62.505	49	4	4	0
		65.719	2	5	3	1
		66.773	1	4	4	2
		70.907	1	6	2	0
		73.941	1	5	3	3
		74.941	18	6	2	2
		78.901	4	4	4	4
		81.833	1	7	1	1
		86.679	1	6	4	2
		89.572	1	7	3	1
Lattice : Face-centered cubic		Mol. weight = 231.54				
S.G. : Fd-3m (227)		Volume [CD] = 592.49				
a = 8.39900		Dx = 5.191				
Z = 8		I/ cor = 1.07				
<p>ICSD collection code: 085806 Temperature factor: ATF Remarks from ICSD/CSD: REM NDS. Test from ICSD: At least one TF implausible. Data collection flag: Ambient.</p>						
<p>Mazzocchi, V.L., Parente, C.B.R., J. Appl. Crystallogr., volume 31, page 718 (1998) Calculated from ICSD using POWD-12++</p>						
Radiation : CuKα1		Filter : Not specified				
Lambda : 1.54060		d-sp : Calculated spacings				
SS/FOM : F18=1000(0.0001,18)						

Tabla 12: Peaks de XRD de hematita. Fuente Catti, 1995

Pattern : 01-088-2359		Radiation = 1.540600		Quality : Calculated		
Fe ₂ O ₃		2θ	i	h	k	l
Iron Oxide		23.851	392	0	1	2
Hematite		32.856	999	1	0	4
		35.080	771	1	1	0
		39.076	24	0	0	6
		40.321	202	1	1	3
		42.866	20	2	0	2
		48.823	347	0	2	4
		53.511	441	1	1	6
		55.254	7	2	1	1
		56.544	22	1	2	2
		57.194	62	0	1	8
		61.527	255	2	1	4
		62.931	252	3	0	0
		65.114	3	1	2	5
		68.891	18	2	0	8
		71.451	86	1	0	10
		71.636	57	1	1	9
		74.133	52	2	2	0
		76.622	21	0	3	6
		77.438	8	2	2	3
		78.074	1	1	3	1
		79.163	13	3	1	2
		79.718	23	1	2	8
		82.157	39	0	2	10
		83.486	54	1	3	4
		83.957	3	0	0	12
		86.702	1	3	1	5
		87.149	56	2	2	6
		89.636	6	0	4	2
Lattice : Rhombohedral S.G. : R-3c (167) a = 5.11200 c = 13.82000 Z = 6		Mol. weight = 159.69 Volume [CD] = 312.77 Dx = 5.087 I/cor = 2.93				
ICSD collection code : 041541 Remarks from ICSD/CSD : REM THE. Remarks from ICSD/CSD : REM M Ab initio all-electron (AE) calculations. Remarks from ICSD/CSD : REM DEN. Remarks from ICSD/CSD : REM M PDF 33-664. Test from ICSD : No R value given. Test from ICSD : At least one TF missing. Data collection flag : Ambient.						
Catti, M., Valerio, G., Dovesi, R., Phys. Rev. B: Condens. Matter, volume 51, page 7441 (1995) Calculated from ICSD using POWD-12++						
Radiation : CuK α 1 Lambda : 1.54060 SS/FOM : F29=100(0.0001,30)		Filter : Not specified d-sp : Calculated spacings				

Tabla 13: Valores peaks de CBent

2 θ	d (Å)
7.114	12.4161
17.798	4.97945
19.874	4.46379
21.940	4.03597
22.011	4.03502
26.651	3.3421
28.666	3.11162
34.954	2.56487
54.064	1.69486
62.001	1.49559
73.235	1.29143

Tabla 14: Valores peaks de CHema

2 θ	d (Å)
7.395	11.94474
18.029	4.91614
19.892	4.45983
26.561	3.35324
32.629	2.74214
35.032	2.55934
39.178	2.29754
43.384	2.08406
51.855	1.76175
55.58	1.65217
58.284	1.5818
61.288	1.51127
62.372	1.4876
64.292	1.44771
67.597	1.38476

Tabla 15: Valores peaks de CMagne

2 θ	d (Å)
7.757	11.38827
19.859	4.46717
21.038	4.21937
26.624	3.34548
28.113	3.17152
30.285	2.94881
35.499	2.5268
43.318	2.08705
53.434	1.71335
57.282	1.60706
62.93	1.47573

Tabla 16: Valores peaks de CBento + As

2 θ	d (Å)
7.212	12.24662
17.824	4.97221
19.749	4.4918
20.711	4.28523
22.013	4.03465
26.598	3.34865
28.692	3.10881
35.145	2.55139
36.221	2.47806
40.296	2.23634
42.39	2.13057
47.711	1.90464
53.938	1.69855
59.824	1.5447
61.919	1.49739
67.919	1.37897
73.183	1.29222

Tabla 17: Valores peaks de CHema + As

2 θ	d (Å)
7.464	11.83399
11.859	7.45664
16.749	5.28907
19.905	4.45685
26.714	3.33438
34.018	2.63333
35.194	2.54798
38.165	2.35618
39.341	2.28841
42.869	2.10789
43.673	2.0709
46.521	1.95057
52.029	1.75626
55.805	1.64605
61.933	1.49708
64.099	1.45161
67.441	1.38756

Tabla 18: Valores peaks de CMagne + As

2 θ	d (Å)
7.511	11.76061
18.281	4.84909
19.89	4.46023
20.942	4.23845
26.637	3.34386
28.432	3.1367
30.227	2.95439
35.612	2.51902
43.225	2.09135
53.562	1.70958
57.399	1.60407
62.97	1.4749
74.606	1.27105

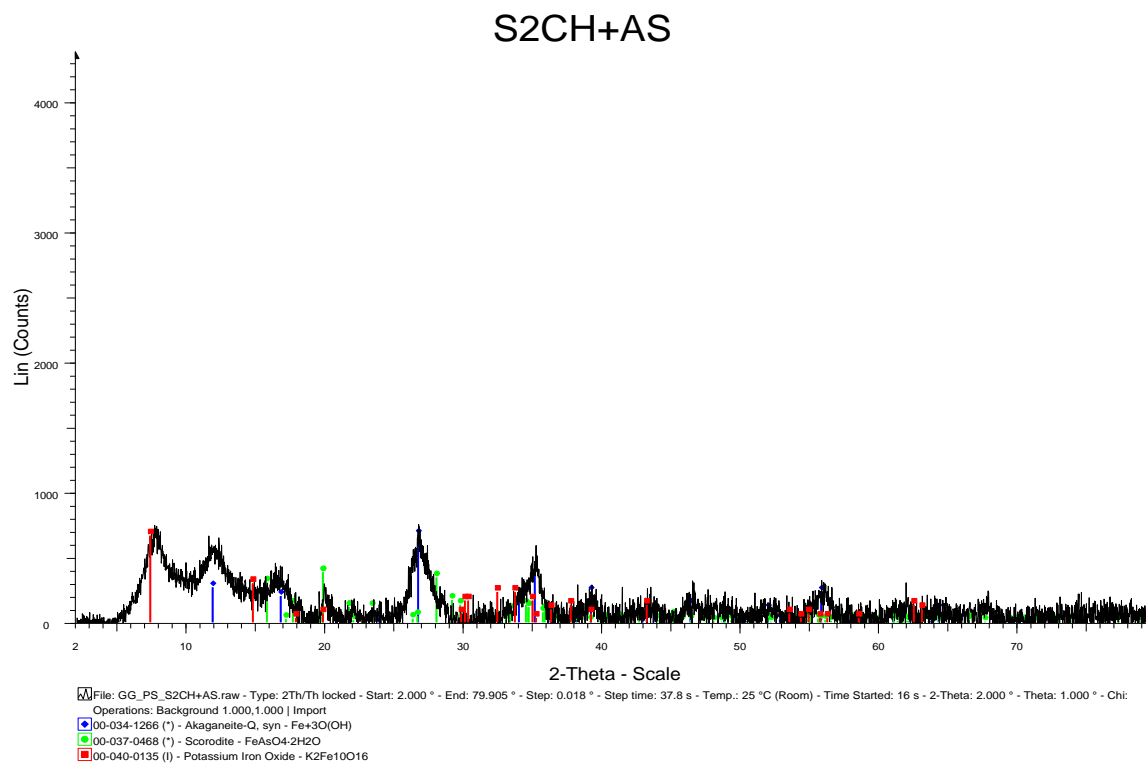


Fig. 48: Resultado de CHema del análisis en DIFFRAC.EVA

Tabla 19: Valores teóricos de escorodita. *Fuente RRUFF Project Sample Data*

2-THETA	INTENSITY	D-SPACING	H	K	L
15,87	98,18	5,6082	1	1	1
17,25	8,07	5,1614	2	0	0
17,74	32,49	5,0178	0	0	2
19,74	6,67	4,5129	1	0	2
19,9	17,38	4,4755	0	2	0
19,92	87,18	4,4713	2	1	0
21,81	11,74	4,0875	0	2	1
21,82	14,66	4,0842	2	1	1
22,12	5,1	4,0297	1	1	2
23,47	26,63	3,8004	1	2	1
26,42	6,54	3,3813	2	2	0
26,76	12,67	3,3382	2	1	2
28,14	100	3,1778	1	2	2
29,25	59,44	3,0589	3	1	1
29,85	40,32	2,9984	1	1	3
32,54	9,4	2,7561	1	3	1
33,17	5,19	2,7051	3	1	2
33,5	14,35	2,6795	0	2	3
33,51	17,41	2,6785	2	1	3
34,64	34,18	2,5935	1	2	3
34,78	12,16	2,5831	2	3	0
34,81	30,07	2,5807	4	0	0
35,84	13,38	2,5089	0	0	4
35,95	26,32	2,5016	2	3	1
36,28	2,4	2,4797	4	1	0
36,92	1,58	2,4379	1	0	4
37,88	2,37	2,3781	2	2	3
38,92	16,75	2,3168	3	1	3
39,3	3,59	2,295	4	0	2
40	4,09	2,2565	2	0	4
40,35	2,03	2,2378	0	4	0
40,39	4,22	2,2356	4	2	0
40,63	1,76	2,223	4	1	2
41,08	2,47	2,1994	3	3	1
41,31	1,83	2,188	2	1	4
41,38	5,12	2,1841	0	4	1
41,42	2,56	2,1821	4	2	1
41,53	4,19	2,1766	1	3	3
42,26	5,57	2,1409	1	2	4
42,34	1,61	2,1368	1	4	1
42,82	8,33	2,1141	3	2	3
44,15	5,64	2,0531	2	4	0
44,36	1,34	2,0437	0	4	2
44,4	2,96	2,0421	4	2	2
45,11	5,67	2,0114	2	4	1
45,27	11,7	2,0048	1	4	2

45,58	3,51	1,9921	4	1	3
45,94	3,48	1,9772	3	1	4
46,05	1,04	1,9725	5	1	1
46,57	7,66	1,9519	4	3	0
47,28	1,37	1,9242	1	1	5
47,49	1,56	1,916	4	3	1
47,67	3,76	1,9093	5	0	2
48,24	1,74	1,8879	1	3	4
48,81	3,17	1,8672	5	1	2
49,05	1,66	1,8588	4	2	3
49,5	8,8	1,8428	5	2	1
49,83	6,56	1,8311	2	1	5
50,66	1,08	1,8032	1	2	5
50,76	7,5	1,7997	2	3	4
50,79	4,02	1,7989	4	0	4
52,08	5,45	1,7572	3	4	2
52,11	7,83	1,7561	5	2	2
52,32	1,06	1,7498	2	4	3
53,16	2,18	1,724	5	1	3
53,28	2,26	1,7205	6	0	0
54,33	5,23	1,6895	6	1	0
54,46	2,55	1,6859	4	3	3
54,92	2,85	1,6726	0	0	6
55,02	2,52	1,67	0	4	4
55,05	3,42	1,6691	4	2	4
55,09	1,79	1,6678	2	5	1
55,12	5,71	1,6672	4	4	1
55,23	13,13	1,6641	1	5	2
55,7	3,22	1,6511	1	0	6
55,79	8,05	1,6486	1	4	4
55,96	6,46	1,6441	1	3	5
56,28	8,26	1,6354	5	2	3
56,72	3,74	1,6237	1	1	6
56,99	1,77	1,6167	3	2	5
57,41	4,31	1,6059	6	2	0
57,53	1,08	1,6028	2	5	2
57,55	2,14	1,6022	4	4	2
57,59	3,9	1,6012	6	1	2
57,87	1,06	1,5942	5	0	4
58,24	11,8	1,5849	2	3	5
58,9	1,33	1,5686	3	5	1
58,99	3,79	1,5666	2	1	6
59,25	4,71	1,5601	4	1	5
59,72	4,6	1,549	1	2	6
60,08	2,14	1,5406	4	3	4
61,24	14,22	1,5141	3	5	2
61,25	2,19	1,5139	5	3	3

61,45	1,18	1,5094	2	5	3
61,68	2,34	1,5043	3	0	6
61,8	2,21	1,5018	5	2	4
61,92	4,68	1,499	3	3	5
62,15	4,67	1,4942	0	4	5
62,25	1,65	1,4918	0	6	0
62,64	2,04	1,4835	3	1	6
62,87	1,78	1,4788	1	4	5
63,01	5,45	1,4756	0	6	1
63,08	8,73	1,4743	6	3	1
63,24	1,2	1,4709	4	5	0
63,73	2,15	1,4608	1	6	1
64,14	5,14	1,4524	5	4	2
64,53	1,73	1,4446	1	3	6
64,61	1,35	1,443	1	5	4
64,76	6,34	1,44	7	1	1
65,74	1,33	1,4209	5	1	5
65,84	1,96	1,4189	6	0	4
66,65	3,96	1,4036	4	0	6
66,71	1,63	1,4025	1	1	7
66,71	2,41	1,4024	2	5	4
67,84	1,26	1,3819	5	4	3
68,47	2,01	1,3705	3	4	5
68,77	1,2	1,3653	0	2	7
68,78	4,25	1,3652	2	1	7
68,85	1,4	1,3639	6	4	0
69,51	2,2	1,3525	6	2	4
69,57	2,51	1,3515	6	4	1
69,62	1,32	1,3508	1	6	3
69,72	2,24	1,349	7	2	2
70,14	3,85	1,3419	3	5	4
70,6	4,69	1,3343	7	1	3
71,45	1,59	1,3205	3	6	2
72,17	4,31	1,3092	3	1	7
72,78	4,11	1,2996	5	0	6
72,86	3,38	1,2984	5	4	4
73,19	1,78	1,2934	2	5	5
73,21	1,55	1,2931	4	4	5
73,24	1,13	1,2926	6	1	5
73,31	1,37	1,2916	4	6	0
74,01	5,51	1,281	4	6	1
74,19	1,51	1,2784	7	3	2
74,67	1,28	1,2713	7	0	4
74,97	2,58	1,2669	8	1	1
76,3	3,88	1,2481	5	2	6
76,8	3,43	1,2412	2	7	0
77,49	3,49	1,2318	2	7	1

79,18	3,74	1,2097	3	3	7
79,32	1,09	1,2079	0	2	8
79,33	1,43	1,2078	2	1	8
79,41	1,89	1,2068	4	2	7
79,91	1,14	1,2005	5	6	1
80,03	1,03	1,199	1	4	7
80,16	2,31	1,1973	0	6	5
80,22	1,39	1,1966	6	3	5
80,81	1,42	1,1894	1	6	5
80,87	1,53	1,1887	6	1	6
81,91	1,65	1,1762	8	3	1
82,79	2,12	1,1658	3	7	2
84,03	1,33	1,1517	3	5	6
86,21	1,04	1,1281	6	4	5
87,72	2,48	1,1125	2	7	4
87,97	2,72	1,11	7	5	2
89,57	1,8	1,0943	0	4	8
89,59	2,04	1,094	4	2	8
89,59	2,04	1,094	4	2	8

6.2 Resultados composición elemental EDX

Tabla 20: Espectro de suma de mapas de CBent								
Elemento	Tipo de línea	Concentración aparente	Cociente k	%peso	Sigma % peso	Etiqueta estándar	Estándar de fábrica	Fecha calibración estándar
C	Serie K	0.11	0.0011	9.57	0.23	C Vit	Sí	
O	Serie K	5.26	0.0177	50.68	0.16	SiO2	Sí	
Na	Serie K	0.13	0.0005	1.04	0.03	Albite	Sí	
Mg	Serie K	0.15	0.0010	1.36	0.02	MgO	Sí	
Al	Serie K	1.15	0.0083	9.85	0.05	Al2O3	Sí	
Si	Serie K	2.79	0.0221	24.80	0.09	SiO2	Sí	
Ca	Serie K	0.07	0.0006	0.57	0.02	Wollastonite	Sí	
Fe	Serie K	0.21	0.0021	2.14	0.06	Fe	Sí	
Total:				100.00				

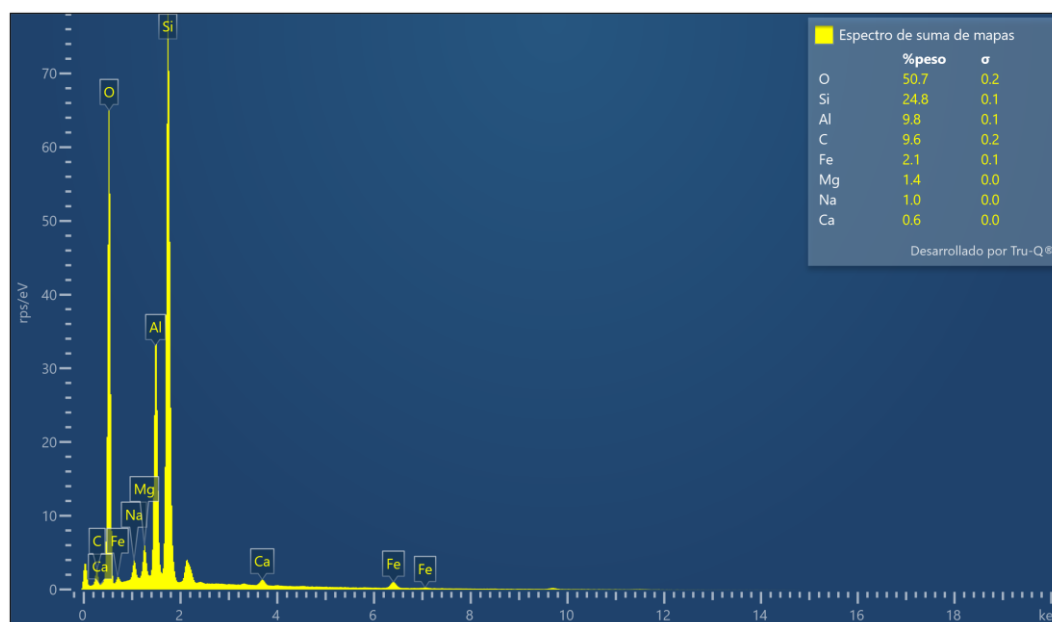


Fig. 49: Espectros EDX y la disposición porcentual de los elementos en CBent

Elemento	Tipo de línea	Concentración aparente	Cociente k	%peso	Sigma % peso	Etiqueta estándar	Estándar de fábrica	Fecha calibración estándar
C	Serie K	0.73	0.0073	30.73	0.12	C Vit	Sí	
O	Serie K	4.32	0.0145	37.98	0.09	SiO2	Sí	
Na	Serie K	0.19	0.0008	1.41	0.02	Albite	Sí	
Al	Serie K	0.36	0.0026	2.56	0.02	Al2O3	Sí	
Si	Serie K	0.93	0.0074	6.27	0.02	SiO2	Sí	
S	Serie K	0.15	0.0013	1.03	0.02	FeS2	Sí	
Cl	Serie K	0.39	0.0034	2.71	0.02	NaCl	Sí	
Fe	Serie K	2.24	0.0224	16.66	0.06	Fe	Sí	
Zn	Serie L	0.04	0.0004	0.65	0.05	Zn	Sí	
Total:				100.00				

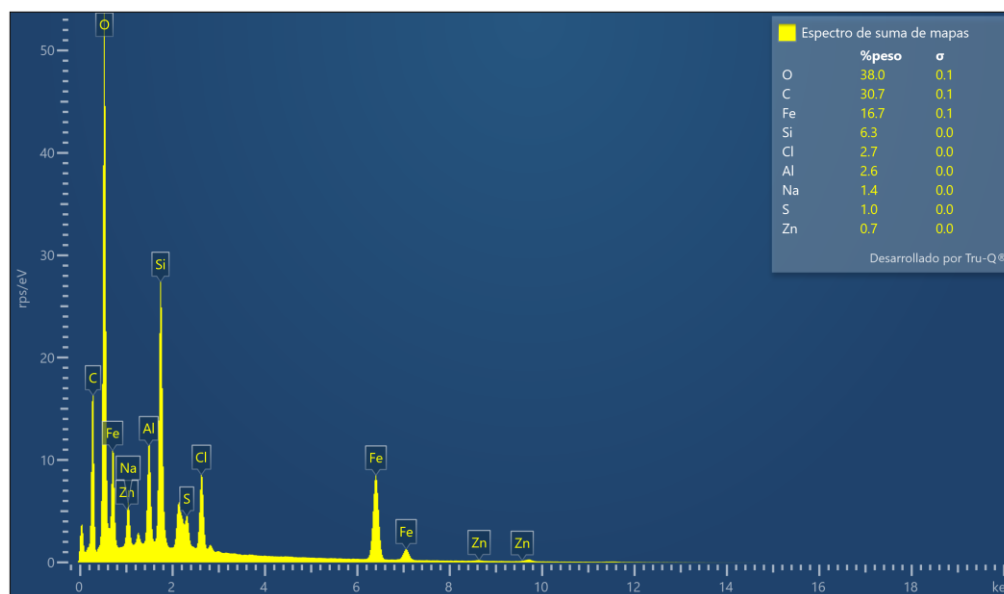


Fig. 50: Espectros EDX y la disposición porcentual de los elementos en CHema

Elemento	Tipo de línea	Concentración aparente	Cociente k	%peso	Sigma % peso	Etiqueta estándar	Estándar de fábrica	Fecha calibración estándar
C	Serie K	0.13	0.0013	8.98	0.16	C Vit	Sí	
O	Serie K	5.22	0.0176	42.09	0.12	SiO2	Sí	
Na	Serie K	0.19	0.0008	1.98	0.03	Albite	Sí	
Mg	Serie K	0.05	0.0003	0.60	0.02	MgO	Sí	
Al	Serie K	0.48	0.0034	4.67	0.03	Al2O3	Sí	
Si	Serie K	1.62	0.0128	14.60	0.05	SiO2	Sí	
S	Serie K	0.07	0.0006	0.71	0.02	FeS2	Sí	
Fe	Serie K	2.84	0.0284	26.36	0.11	Fe	Sí	
Total:				100.00				

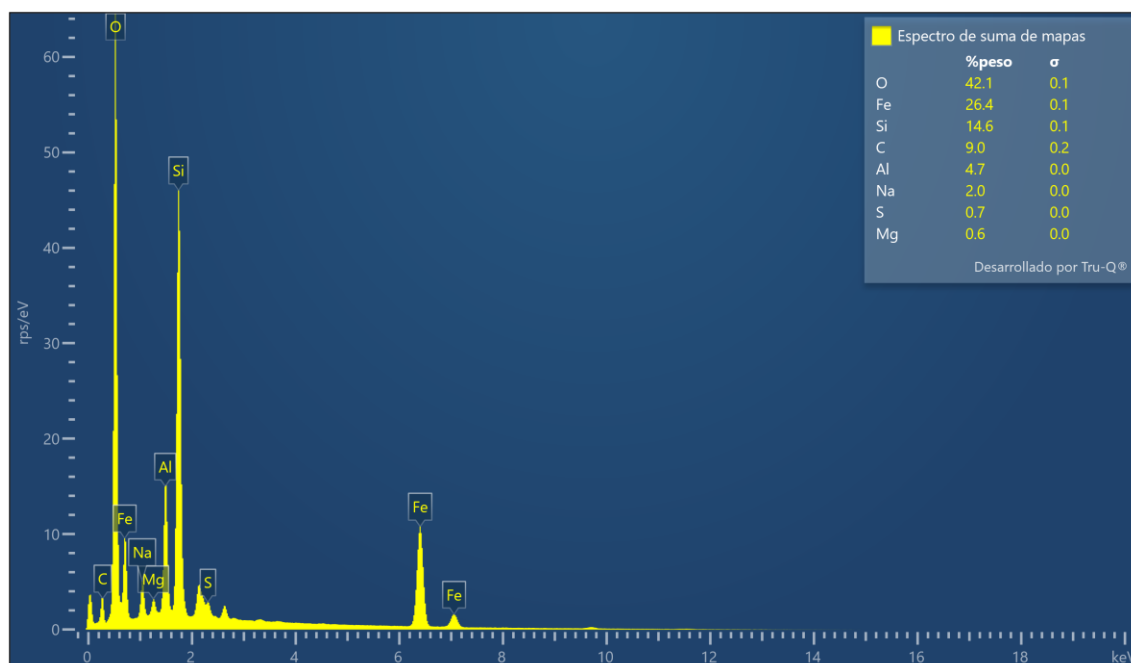


Fig. 51: Espectros EDX y la disposición porcentual de los elementos en CMagne

6.3 Asignación de bandas de absorción IR

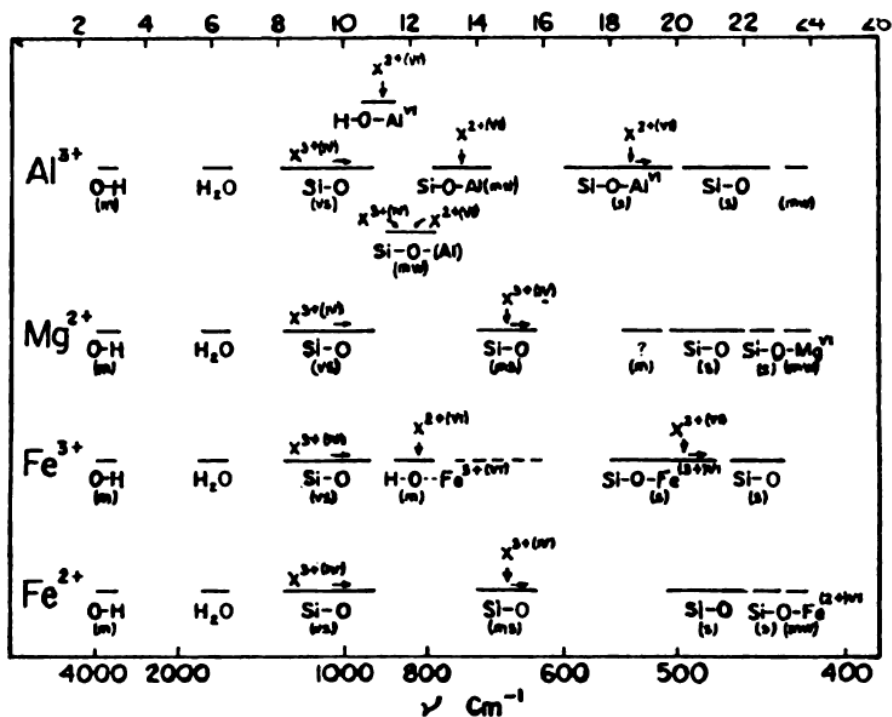


Fig. 52: Asignación de bandas de absorción IR en silicatos de capa que contienen Al^{3+} , Mg^{2+} , Fe^{3+} o Fe^{2+} en posiciones tetraédricas (fuente Besoain 1985).

Tabla 23: Asignación de bandas de montmorillonita, hematita (fuente Besoain, 1985) y magnetita (fuente Khalil, 2015).

Mineral	Bandas en cm^{-1}
Montmorillonita	3644-3620, 3420, 1620, 1110, 1030, 915, 840, 627, 520, 470
Hematita	1000, 640, 540, 470
Magnetita	3379, 1616, 1394, 570, 385

6.4 Espectros de absorbancia de curva de calibración

Cada punto se realizó con muestras aforadas en 50 mL.

Tabla 24: Valores de abs y concentración de curva de calibración.

Ci (mg/L)	Abs
0.0	0.000
0.1	0.02618
0.2	0.04977
0.4	0.09957
0.6	0.14384
0.8	0.17645

Tabla 25: Valores del ajuste lineal de la recta

R2	0.95257
Intercepto	0.00429 ± 0.00368
Pendiente	0.22385 ± 0.00819

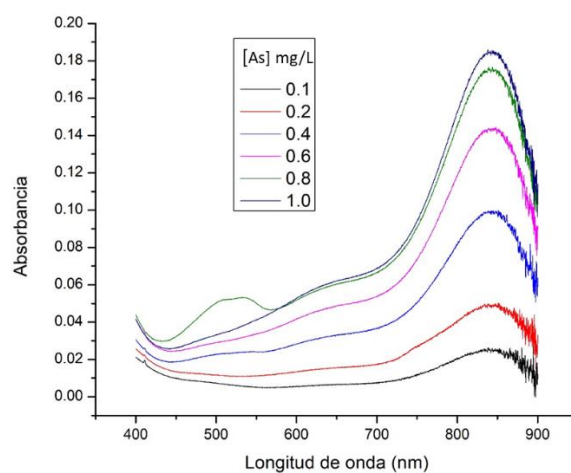


Fig. 53: Espectros de absorción UV de la curva de calibración.

6.5 Pruebas de adsorción

Tabla 26: Valores de adsorbancia de CBent en 840 nm

Muestra	Ci (mg/L)	Abs 1	Abs 2	Abs 3	Prom Abs	Prom Ce (mg/L)
1	1.5	0.1069	0.1117	0.1046	0.1077 ± 0.0037	1.1552 ± 0.0408
2	3.0	0.1297	0.1278	0.1320	0.1298 ± 0.0021	1.4020 ± 0.0232
3	6.0	0.1481	0.1458	0.1452	0.1464 ± 0.0015	1.5867 ± 0.0168
4	12	0.3378	0.3561	0.3545	0.3495 ± 0.0101	3.8551 ± 0.1129

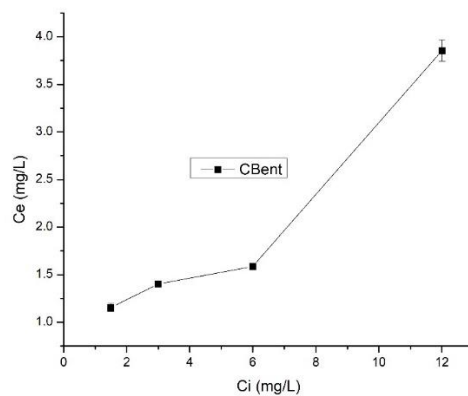


Fig. 54: Concentraciones en el equilibrio de CBent

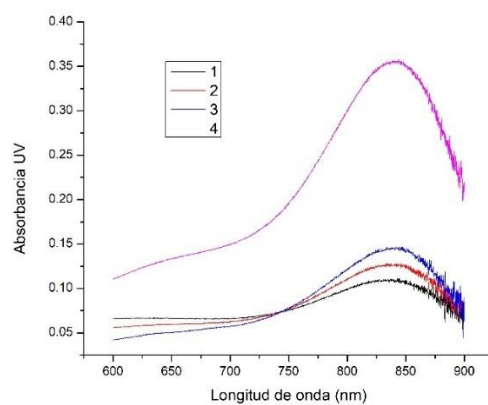


Fig 55: Espectros de absorbancia UV de CBent

Tabla 27: Valores de adsorbancia de CHema en 840 nm

Muestra	Ci (mg/L)	Abs 1	Abs 2	Abs 3	Prom Abs	Prom Ce (mg/L)
1	1.5	0.0125	0.0130	0.0162	0.0139 ± 0.0020	0.1073 ± 0.0226
2	3.0	0.0197	0.0249	0.0257	0.0234 ± 0.0032	0.2139 ± 0.0362
3	6.0	0.0321	0.0372	0.0341	0.0345 ± 0.0026	0.3373 ± 0.0287
4	12	0.0626	0.0770	0.0602	0.0666 ± 0.0091	0.6958 ± 0.1017

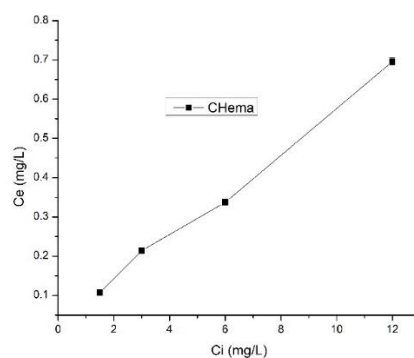


Fig. 56: Concentraciones en el equilibrio de CHema

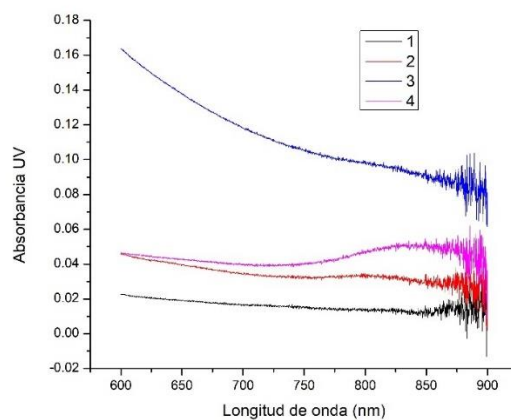


Fig 57: Espectros de absorción UV de CHema

Tabla 28: Valores de adsorbancia de CMagne en 840 nm

Muestra	Ci (mg/L)	Abs 1	Abs 2	Abs 3	Prom Abs	Prom Ce (mg/L)
1	1.5	0.0129	0.0136	0.0130	0.0132 ± 0.0004	0.0990 ± 0.0042
2	3.0	0.0222	0.0217	0.0217	0.0218 ± 0.0003	0.1960 ± 0.0035
3	6.0	0.0522	0.0549	0.0545	0.0539 ± 0.0015	0.5535 ± 0.0164
4	12	0.1303	0.1318	0.1320	0.1314 ± 0.0010	1.4192 ± 0.0108

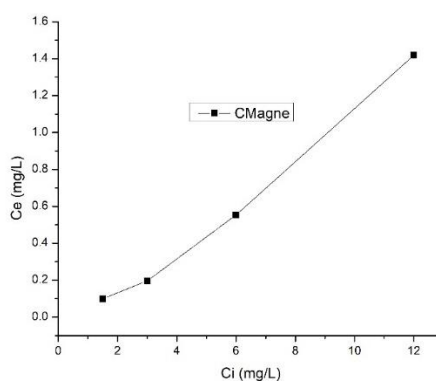


Fig. 58: Concentraciones en el equilibrio de CMagne

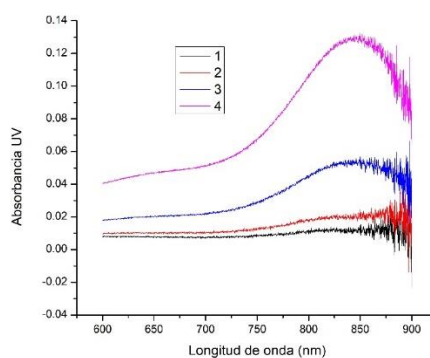


Fig 59: Espectros de absorción UV de CMagne

6.6 Calculo de porcentaje de adsorción

Se toma CBent como referencia de la adsorción en los espectros UV-Vis asignándole como el 100% de su totalidad de adsorción. Luego se compara con CHema y CMagne.

$$\%Ad = 100 - \left(\frac{Ce \times 100}{Ce_{CBent}} \right)$$

%Ad = porcentaje de adsorción

Ce = concentración de As en el equilibrio

Ce_{CBent} = concentración de As en el equilibrio de CBent

Tabla 29: Valores de porcentaje de adsorbancia en CBent, CHema y CMagne

Muestra	Ci (mg/L)	% Ce CBent	% Ce CHema	% Ce CMagne	% Ad CBent	% Ad CHema	% Ad CMagne
1	1.5	77.013	7.153	6.599	22.9874	92.8472	93.4010
2	3.0	46.733	7.132	6.535	53.2678	92.8682	93.4655
3	6.0	26.446	5.622	9.226	73.5545	94.3788	90.7744
4	12.0	32.126	5.798	11.827	67.8743	94.2029	88.1737
Promedio					54.4201	93.5736	91.4538

Tabla 30: Valores de porcentaje de adsorbancia de CHema y CMagne

Muestra	Ci (mg/L)	CHema (%)	CMagne (%)
1	1.5	9.28749	8.56885
2	3.0	15.2602	13.9830
3	6.0	21.2585	34.8849
4	12.0	18.0493	36.8143
Promedio		15.9639	23.5628

6.7 Resultados de la capacidad de adsorción

Tabla 31: Valores de la capacidad de adsorción de CBent, CHema y CMagne

Ci (mg/L)	qExp CBent (mg/g)	qExp CHema (mg/g)	qExp CMagne (mg/g)
1.5	0.1437	0.5803	0.5837
3.0	0.6658	1.1609	1.1683
6.0	1.8389	2.3595	2.2693
12.0	3.3937	4.7101	4.4086