



Centro de Investigación en  
Materiales Avanzados, S.C.

**CENTRO DE INVESTIGACIÓN EN MATERIALES AVANZADOS, S. C.**

**División de Estudios de Posgrados**

# **Remoción de arsénico y cadmio en agua usando zeolitas como material adsorbente**

**Tesis**

**Como requisito para obtener el grado de Maestría en  
Ciencia y Tecnología Ambiental**

**Presenta:**

Jesús Daniel Loya Ramírez

**Director:**

Dr. Alfredo Campos Trujillo

**Codirector:**

Dr. Andrés Abin Bazaine

## **AGRADECIMIENTOS**

Mis Agradecimientos van dirigidos a todas las personas que me apoyaron durante el desarrollo de este proyecto.

A mis padres por enseñarme el camino correcto de la vida y nunca dejar de apoyarme.

A mis amigos y familiares que siempre estuvieron en los buenos y malos momentos de la vida.

A mis profesores de universidad, sobre todo a mis asesores de la tesis de licenciatura, que con su bondad y paciencia ayudaron a mi formación.

Al Dr. Alfredo Campos y al Dr. Andrés Abin por darme la oportunidad de trabajar con ellos y dar asesoramiento durante mi estadía en el CIMAV.

Al CIMAV y todo su personal, ya que sin su gentileza y dedicación este proyecto no hubiera concluido.

Al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología por financiar este proyecto.

Si tuviera la suerte de alcanzar alguno de mis ideales, sería en nombre de toda  
la humanidad

Nikola Tesla

# ÍNDICE

Resumen.....	8
Abstract.....	9
Introducción.....	10
Antecedentes.....	13
Marco teórico.....	14
Metales pesados.....	14
Mecanismo de adsorción.....	17
Zeolitas.....	20
Tratamientos de zeolitas.....	23
Isotermas de adsorción.....	25
Isoterma de Langmuir.....	27
Isoterma de Freundlich.....	28
Isoterma de Redlich-Peterson.....	29
pH.....	29
pH <sub>PZC</sub> .....	30
Análisis estadístico.....	32
Coeficiente de determinación (R <sup>2</sup> ).....	32
Prueba chi-cuadrada (χ <sup>2</sup> ).....	32
Media del error relativo (%ARE).....	32
ANOVA.....	33
Justificación.....	34
Hipótesis.....	36
Objetivo principal.....	36
Objetivos particulares.....	36
Materiales y métodos.....	37
Resultados y discusiones.....	45
Composición química.....	45
Análisis químico.....	45
Niveles de arsénico y cadmio en zeolita.....	46
Análisis morfológico.....	47
Análisis estructura cristalina.....	48
Análisis del área superficial.....	51
Determinación de pH <sub>PZC</sub> .....	53
Pruebas de adsorción de arsénico y cadmio.....	55
Análisis de blancos.....	55
Porcentaje de remoción.....	56
Capacidad de adsorción.....	59
Isotermas.....	62
Isoterma general.....	62
Isoterma de Langmuir y Freundlich en arsénico.....	65
Isoterma de Langmuir y Freundlich en cadmio.....	67
Isoterma de Redlich – Peterson.....	68
Parámetros de los modelos de Langmuir y Freundlich.....	71
Tratamiento a zeolitas.....	73
Tratamientos ácidos.....	73
Tratamiento con MgO y FeCl <sub>3</sub> .....	75
Conclusiones.....	77

Bibliografía.....	78
-------------------	----

## ÍNDICE DE TABLAS

Tabla 1 - Yacimientos naturales de zeolitas en México, donde obtenido de (Hernández Montoya et al., 2013) .....	21
Tabla 2 – Composición (porcentajes en masa) de elementos que componen las zeolitas naturales analizadas por ICP .....	45
Tabla 3 - Información de relación Si/Al de las zeolitas analizadas .....	45
Tabla 4 - Concentración de cadmio y arsénico en zeolitas .....	46
Tabla 5 - Comparación del área superficial de la zeolita natural con otros estudios. Comparación del BET de un solo punto .....	51
Tabla 6 - Cantidad en mg l <sup>-1</sup> de As y Cd que liberan las zeolitas en solución acuosa .....	55
Tabla 7 - Cantidad de As y Cd en mg l <sup>-1</sup> de las 5 pruebas con sus concentraciones iniciales y finales .....	56
Tabla 8 - Porcentaje de remoción de arsénico y cadmio usando zeolita natural .....	56
Tabla 9 - Capacidad de adsorción para arsénico y cadmio de la zeolita natural .....	59
Tabla 10 - Datos estadísticos de las isothermas para arsénico .....	66
Tabla 11 - Datos estadísticos de los modelos Langmuir y Freundlich ajustados a cadmio .....	68
Tabla 12 - Valores obtenidos de las isothermas de Redlich-Peterson .....	70
Tabla 13 - Valores obtenidos del isoterma de Langmuir para arsénico y cadmio .....	71
Tabla 14 - Valores de RL para arsénico y cadmio usando los valores de los parámetros de Langmuir .....	71
Tabla 15 - Parámetros obtenidos del modelo de Freundlich ajustado a los resultados experimentales .....	72

## ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1 - Diagrama simplificado del ciclo del arsénico, imagen traducida y adaptada de (Hu et al., 2020) .....	14
Figura 2 - Diagrama Eh-pH del arsénico a 25°C y 1 atmósfera de presión, imagen tomada de (Ji et al., 2017) .....	15
Figura 3 - Materiales económicos para la remediación de arsénico, imagen adaptada y traducida de (Nasrabadi et al., 2018) .....	19
Figura 4 - Estructura de zeolita y compensación de carga por un catión tomado de (Lima et al., 2019) .....	20
Figura 5 - Ejemplo de la estructura cristalina de una zeolita tipo A donde los nodos pueden representar Al, Si o O. Imagen tomada de (Pizarro et al., 2021) .....	22
Figura 6 - Modificación de la estructura interna de la zeolita al recibir un tratamiento ácido o alcalino (Wang et al., 2019) .....	24
Figura 7 - Las 5 categorías de isothermas de adsorción (Al-Ghouti & Da'ana, 2020) .....	26
Figura 8 - Diferentes categorías de adsorción entre adsorbente - adsorbato (Jiang et al., 2020) .....	27
Figura 9 - Diagrama de equilibrio de pH vs fracción de Cd a concentración 1 molar. (creado con <i>Spana</i> software) .....	30
Figura 10 - Tamices usados y zeolitas de tamaño 4-2 mm .....	37
Figura 11 - Diagramas de equilibrio de arsénico y cadmio en solución. A) 1 ppm b) 5 ppm c) 10 ppm d) 25 ppm y e) 50 ppm .....	41
Figura 12 - Desarrollo de las pruebas de adsorción .....	42
Figura 13 - Imágenes de morfología obtenida por electrones secundarios a 15 kv y 60 pa como parámetros de operación .....	47
Figura 14 - Difracción de la zeolita natural .....	49
Figura 15 - Comparación de la muestra de zeolita natural contra la estructura de heulandita .....	50
Figura 16 - Resultado de la comparación de la estructura clinoptilolita contra la difracción de la zeolita natura usando el software MAUD .....	51
Figura 17 - Isothermas de adsorción-desorción de la zeolita natural .....	52

Figura 18 - Distribución de tamaño de poro a través de la acumulación del volumen .....	53
Figura 19 - Gráfica de pH inicial vs pH final de la zeolita natural para determinación del valor de $pH_{PZC}$ con barras de intervalo de confianza ...	54
Figura 20 - Porcentaje de remoción para la zeolita conforme aumenta la concentración de los metales, manteniendo relación 3 gr:100 ml a pH de 7 con barras de intervalos de confianza .....	58
Figura 21 - Capacidad de adsorción ( $q_e$ ) de la zeolita respecto al arsénico y el cadmio. Con barras de intervalo de confianza .....	60
Figura 22 - Isotherma de adsorción de la zeolita natural para los elementos arsénico y cadmio a pH de 7 .....	63
Figura 23 - Isotherma de Langmuir y Freundlich adaptado a los datos experimentales del arsénico .....	66
Figura 24 - Isothermas de Langmuir y Freundlich ajustados a los datos experimentales del cadmio .....	67
Figura 25 - Isotherma de adsorción del arsénico aplicando el modelo de Redlich - Peterson a zeolita natural sin tratamiento .....	69
Figura 26 - Isotherma de adsorción del cadmio aplicando el modelo de Redlich-Peterson y coeficiente de determinación a zeolita natural sin tratamiento .....	70
Figura 27 - Comparación del porcentaje de remoción entre la zeolita natural y las zeolitas tratadas con $HNO_3$ a concentraciones 3, 6 y 9 molar. Con barras de error .....	74
Figura 28 - Comparación de los porcentajes de remoción de la zeolita natural contra los tratamientos con químicos .....	75

## RESUMEN

En este proyecto se caracterizó y analizó las propiedades adsorbentes de un cristal aluminosilicatos denominado zeolita, originario de Chihuahua. La caracterización por medio de difracción de rayos x comprobó que se trata de la zeolita tipo clinoptilolita de estructura heulandita. Mientras que la caracterización por método Brunauer-Emmett-Teller (BET) mostró signos de posible reactivación y la caracterización por microscopia electrónica (SEM) mostró características de material poroso. Se buscó encontrar la capacidad de adsorción para los elementos arsénico y cadmio en solución acuosa a un pH cercano a 7, además de las isothermas de adsorción. Se encontró que la remoción fue favorable alcanzando un valor máximo de  $1.015 \text{ mg g}^{-1}$  y  $1.345 \text{ mg g}^{-1}$  para el arsénico y cadmio respectivamente. Ambos metales se adaptaron mejor al modelo de Freundlich indicando una adsorción heterogénea multicapa.

Para mejorar las capacidades adsorptivas de la zeolita se realizaron diferentes tratamientos. Un tratamiento realizado fue con  $\text{HNO}_3$  a concentraciones de 3, 6 y 9M en relación 1:10. Encontrando una mejora en la adsorción de cadmio alcanzando el 98% en los 3 casos, pero con una disminución en la capacidad adsorbente del arsénico <20%. El análisis ANOVA indico que no hay diferencia significativa entre los 3 tratamientos ácidos, pero si existe diferencia al comparar los tratamientos con el porcentaje de remoción de la zeolita natural.

Además del tratamiento con ácido, se realizaron dos tratamientos químicos usando  $\text{MgO}$  y  $\text{FeCl}_3$  como reactivos. El  $\text{MgO}$  tuvo resultados similares a los tratamientos ácidos, mientras que el tratamiento con  $\text{FeCl}_3$  logro remover el 100% de los dos metales a concentración de  $10 \text{ mg L}^{-1}$  de una solución de dos elementos.

## ABSTRACT

For the development of this project, the aluminosilicate zeolite from Chihuahua state, Mexico was characterized and analyzed to see the performance in the adsorption of arsenic and cadmium simultaneously. The X ray characterization proved that the zeolite is a clinoptilolite with a heulandite structure. The BET test show possibility of reactivation and the SEM study demonstrate it is a porous material. The most favorable adsorption results are values of  $1.015 \text{ mg g}^{-1}$  and  $1.345 \text{ mg g}^{-1}$  of arsenic and cadmium respectively, obtained at a pH of 7, 3 grams of sorbent, and  $50 \text{ mg L}^{-1}$  of initial concentration of each metal. For the isotherm models, the most fit in the results is the Freundlich isotherm, explaining a heterogeneous multilayer surface adsorption. Even if the zeolite presents a capacity of adsorption of arsenic and cadmium, these can be improved with treatment.

The first treatment, zeolites were combined with  $\text{HNO}_3$  at different concentrations (3, 6 y 9 M) with a solid/solution ratio of 1:10. It was found that the zeolites treated with  $\text{HNO}_3$  have an improvement in the remotion of Cd reaching a 98% in the 3 concentrations, but suffer a decrease in the arsenic remotion reaching no more than 20%. An ANOVA analysis indicates there is no significant difference between the different concentrations of  $\text{HNO}_3$ , but a significant difference with the natural zeolite.

Another treatment performed at the zeolite were using MgO and  $\text{FeCl}_3$  at high concentrations. The treatment with MgO had similar results at the realized with  $\text{HNO}_3$ , while the treatment with  $\text{FeCl}_3$  was able to remove 100% of the two elements at a concentration of  $10 \text{ mg L}^{-1}$  each.

## INTRODUCCIÓN

Uno de los recursos más importantes para el desarrollo urbano y la vida es el agua, la cual debe ser potable y libre de contaminantes (Singh et al., 2018). Es tanta la importancia del agua, que se tiene como el Objetivo 6 de la lista de los *Objetivos Para El Desarrollo Sostenible* de las Naciones Unidas (Rickert et al., 2016). Por lo que evitar la contaminación del agua y desarrollar métodos para purificarla se ha vuelto un objetivo prioritario en todos los países (Gómez-Duarte, 2018). Los contaminantes que se encuentran en el agua son variados, tales como contaminantes orgánicos, inorgánicos y biológicos (Rickert et al., 2016), los cuales pueden surgir de actividades antropogénicas como el desecho de aguas municipales, aguas industriales o actividades agrícolas. Los cambios en el medio ambiente y el cambio climático son otras formas en las que el agua es contaminada sin presencia de actividad humana directa (Singh et al., 2018).

De los contaminantes inorgánicos se destacan los metales pesados, ya que por sus características pueden provocar grandes daños al ecosistema y la salud humana (Kozera-Sucharda et al., 2020). Ejemplos de los metales pesados encontramos arsénico, cadmio, zinc, plomo, cobre, níquel, y manganeso, entre otros (He et al., 2016; Sanaei et al., 2020). Los metales pesados tienen la característica de ser bioacumulables, persistiendo en el agua por un tiempo prolongado, son de naturaleza tóxica e inclusive pueden generar cáncer en bajas concentraciones (Hu et al., 2020). Además, los contaminantes pueden introducirse tanto en aguas superficiales como subterráneas. En México se tiene la problemática de que las aguas subterráneas se encuentran contaminadas de metales pesados, sobrepasando los límites de las leyes y

recomendaciones mundiales, mismas aguas de las cuales se tiene consumo (Villela-Martínez et al., 2020).

El arsénico y cadmio son dos elementos altamente tóxicos debido a su naturaleza. Se sabe que estos metales no pueden surgir por mecanismos ambientales en la misma locación geográfica. Lamentablemente por las acciones antropogénicas ambos metales se han puesto en contacto en cuerpos de agua al mismo tiempo, probando un aumento en la peligrosidad de ambos (Liu et al., 2019). También debido a las acciones antropogénicas es que se han encontrado grandes cantidades de estos dos elementos en aguas de consumo y uso humano, inclusive donde existen normas estrictas (Zanin et al., 2017).

La cantidad de arsénico y cadmio en aguas de consumo debe ser controlado, la OMS ha recomendado un límite en agua potable de  $10 \mu\text{g L}^{-1}$  con el fin de evitar enfermedades como la arsenicosis y el cáncer (Sanaei et al., 2020), y un límite de  $5 \mu\text{g L}^{-1}$  para el cadmio (ATSDR, 1999). Mientras que en México se ha optado por un límite máximo de  $25 \mu\text{g L}^{-1}$ , este se ha ajustado, y se ajustará gradualmente a  $10 \mu\text{g L}^{-1}$  dependiendo de la cantidad de habitantes y el año en curso, tanto para arsénico como cadmio (Secretaría de Salud, 2019).

De los diferentes métodos para la eliminación de los metales pesados para agua de consumo, el método de adsorción con materiales porosos ha resultado ser de los más populares en los últimos años, además de ser económicamente viable, de fácil acceso y que ha mostrado una alta eficiencia (Shyaa et al., 2015). Varios materiales que presentan porosidad se han propuesto como nuevos y más económicos de los ya implementados en la industria. Una de las propuestas a estos materiales son las zeolitas, que son aluminosilicatos que tienen microporos y una

carga negativa en la superficie, lo cual los convierte en un buen candidato para ser un material adsorbente de metales pesados (Singh et al., 2018).

Se han desarrollado diferentes estudios en zeolitas, inclusive como material catalítico, pero recientemente como material adsorbente y los diferentes tratamientos que puede recibir para la adsorción de varios contaminantes (Asere et al., 2019). Pero en el momento en que se agrega un tratamiento se consigue un nuevo material, del cual todavía no se comprenden en su totalidad sus capacidades de adsorción (Elboughdiri, 2020). Por tanto, se requiere mayor investigación en la zeolita natural sin tratamiento para comprender mejor su eficiencia como material adsorbente para arsénico y cadmio combinados.

## **ANTECEDENTES**

Las zeolitas se han vuelto muy populares en los últimos años generando una gran diversidad de investigaciones. Se han desarrollado diferentes estudios en zeolitas como material adsorbente de varios contaminantes, incluyendo el uso de diferentes tratamientos para mejorar su desempeño (Asere et al., 2019).

Se han encontrado estudios para la zeolita natural para remover cadmio acompañado de plomo y cobre, modificando las variables que alteran la adsorción (Elboughdiri, 2020). A pesar de que la zeolita natural es un material que presenta adsorción favorable hacia muchos elementos, las investigaciones se han inclinado en dirección a los tratamientos químicos para mejorar la efectividad.

Entre todos los tratamientos químicos encontramos zeolitas de superficie modificada (Olegario et al., 2020), zeolitas modificadas con hexacianoferrato de cobalto (Yousefi et al., 2018), tratamiento con Mg Zn Fe-CO<sub>3</sub> (Liu et al., 2019). Mientras que (Vardhan et al., 2019) desarrollaron un tratamiento con ácido sulfúrico a nano zeolitas, mientras que (Abin-Bazaine et al., 2020) lo realizó a zeolitas de mayor tamaño. Además, que se hicieron tratamientos en superficie con Fe y Zr a diferentes composiciones (Velázquez-Peña et al., 2019)

# MARCO TEORICO

## 1 - Metales pesados

Los metales pesados son elementos que se pueden encontrar naturalmente y son usados en una variedad de aplicaciones. Lo que diferencia a los metales pesados respecto a otros químicos inorgánicos es que la densidad atómica es mayor a  $4000 \text{ kg m}^{-3}$  (Wen et al., 2020). Dos de los más peligrosos son el arsénico y el cadmio los cuales se han encontrado en ubicaciones similares, a pesar de ser geológicamente incompatibles. Se ha confirmado que las actividades antropogénicas han logrado posicionar estos dos metales pesados en ubicaciones geológicas cercanas (Wang & Mulligan, 2006). La Figura 1 muestra cómo varias industrias contaminan el medio ambiente con arsénico y cómo se transporta por diferentes esferas ambientales y alteran el ciclo. Mismo ejemplo aplica para el elemento cadmio.

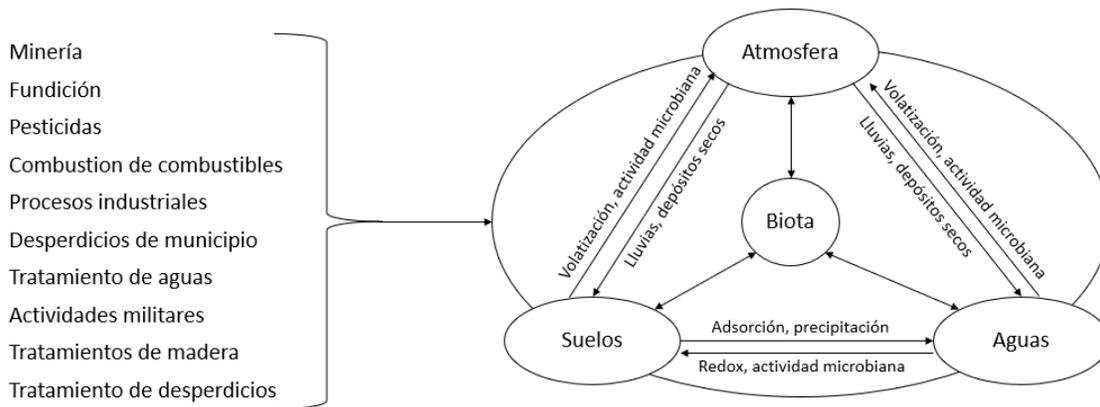


Figura 1 - Diagrama simplificado del ciclo del arsénico, imagen traducida y adaptada de (Hu et al., 2020).

El arsénico es un metaloide que tiene el símbolo As y es el elemento número 33 en la tabla periódica. A pesar de ser un metaloide entra en la categoría de metal pesado debido a su densidad atómica. Se encuentra en aguas naturales en 4 estados oxidativos: arsenato ( $\text{AsO}_4^{3-}$ ), arsenito

( $\text{H}_3\text{AsO}_3$ ), arsénico ( $\text{As}^0$ ) y arsano ( $\text{AsH}_3$ ), ya sea a modo de compuesto inorgánico u organometálico (Olegario et al., 2019). Estas variaciones químicas se deben al pH en el que se encuentre, siendo de 0-2 arsenito, 3-6 arsenato, de 7-11 arsénico y de 12-14 arsina, aunque existen otros factores que alteran este equilibrio (Wang & Mulligan, 2006). El arsénico es un elemento químico que sufre complejas interacciones en soluciones acuosas. Para resumir sus posibles estados oxidativos se usan las gráficas Eh-pH, mostradas en la Figura 2, que indican el estado oxidativo del arsénico según las condiciones.

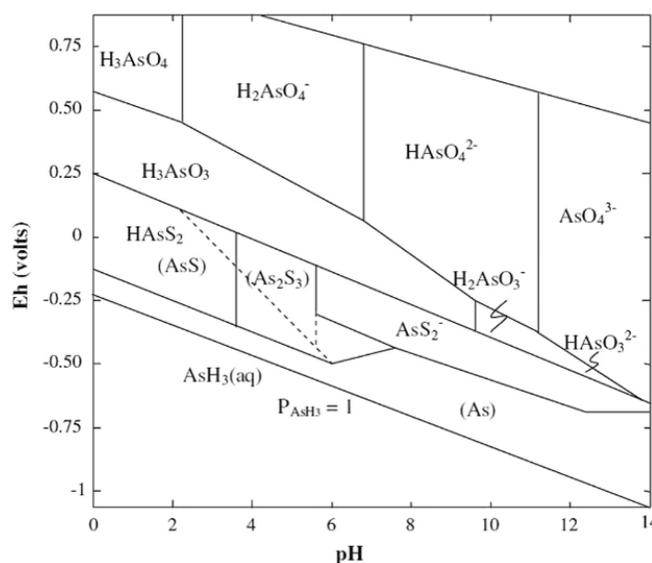


Figura 2 - Diagrama Eh-pH del arsénico a 25°C y 1 atmósfera de presión, imagen tomada de (Ji et al., 2017).

Debido a sus propiedades químicas el arsénico es muy similar al fósforo, generando competencia y la posibilidad de introducirse en plantas de consumo humano (Liu et al., 2019). Además, los principales estados en los que se encuentra el arsénico en soluciones acuosas son como arsenito y arsenato, siendo el arsenito mucho más tóxico que el arsenato. Debido a que sus propiedades fisicoquímicas le permiten ser más móvil, el arsenito es más tóxico y presenta mayores dificultades de adsorberse que el arsenato (ATSDR, 1999). Por lo que la intoxicación con arsénico puede

provenir de una fuente alimenticia o de agua de consumo. Esto ha colocado al arsénico como el principal precursor de cáncer según la agencia internacional de investigación del cáncer (González-Horta et al., 2015). Además de generar otras enfermedades como diabetes, cirrosis y problemas en la piel (Buchet & Lison, 2000).

El cadmio es un metal de símbolo Cd y un número atómico de 48. Es uno de los metales pesados que se puede encontrar en diferentes lugares; en el suelo se encuentra como mineral formando óxidos, sulfuros o cloruros (Li et al., 2018). Su forma de consumo es a través de las aguas superficiales o subterráneas, posterior a ser lixiviado del suelo (Yousefi et al., 2018). Su concentración se ha incrementado por las acciones antropogénicas provenientes de su aplicación en industrias como la de pintura, fertilizantes, baterías, entre otros (Liu et al., 2019). A diferencia del arsénico, el cadmio solo tiene un estado de oxidación como catión de carga 2 ( $\text{Cd}^{2+}$ ), aunque lo convierte en un metal tóxico (Elboughdiri, 2020; Yousefi et al., 2018). Dentro de las enfermedades que puede ocasionar su consumo se encuentran la anemia, hipertensión, desgaste muscular, osteoporosis y algunos tipos de cáncer, además de presentar alta capacidad de acumulación (Alsawalha, 2019).

Ambos metales presentan un grado de bioacumulación que se vuelve perjudicial en periodos prolongados (Asere et al., 2019). El arsénico tiene la preferencia a bioacumularse dentro de las uñas, cabellos, hígado y riñones (Buchet & Lison, 2000). Mientras que el cadmio se bioacumula en hígado y riñones (Vardhan et al., 2019).

Las instituciones gubernamentales e internacionales han puesto límites estrictos a los niveles de concentración de estos contaminantes. La ONU ha propuesto unos niveles máximos de concentración de  $0.01 \text{ mg L}^{-1}$  para arsénico (Rickert et al., 2016) y una concentración de  $0.005 \text{ mg L}^{-1}$  para

cadmio (CONAGUA, 1996; Secretaría de Salud, 2019) en aguas de consumo humano. Mientras que en México se tienen unos límites de descarga de agua a fuentes de agua no mayores a  $0.2 \text{ mg L}^{-1}$  promedio mensual y un máximo en aguas de consumo humano de  $0.025 \text{ mg L}^{-1}$  y  $0.005 \text{ mg L}^{-1}$  para arsénico y cadmio respectivamente (Pérez-Botella et al., 2019).

Con la normatividad correspondiente no significa que el problema esté resuelto, ya que en muchos lugares del mundo se siguen teniendo problemas de contaminación por estos dos metales. Lo anterior es debido a la existencia de zonas volcánicas ricas en minerales de arsénico en países como México, Taiwán, Chile, Argentina, Mongolia, Filipinas y parte oeste de USA (Buchet & Lison, 2000; McClintock et al., 2012) . Lo mismo aplica para el cadmio, que surgiendo de actividad volcánica se deposita en el suelo y es lixiviado en el agua (Li et al., 2018). Además, las acciones antropogénicas han incrementado la concentración de ambos metales fuera de los límites establecidos. Dentro de las distintas industrias se ha llegado a encontrar arsénico en los efluentes de diversas industrias (Blake et al., 2015).

## **2 - Mecanismo de adsorción**

Para la remoción de los metales pesados del agua, se han aplicado diferentes métodos que incluyen distintos mecanismos físico-químicos, entre los que se encuentran coagulación-precipitación y filtración, electrodiálisis, ósmosis inversa, mecanismos de adsorción, incineración, floculación, intercambio iónico, foto electroquímica, procesos de oxidación avanzada y tratamientos biológicos (Asere et al., 2019). Pero uno de los métodos más recomendados por la comunidad científica es el fenómeno de adsorción, debido a que es ideal para los países en vías de desarrollo. El método de adsorción resulta ser económico, práctico y ecológicamente

amigable, por lo que se ha promovido su uso en países de bajos recursos (Martínez-Martín, 1990).

El mecanismo de adsorción es un proceso termodinámico de transferencia de masa en el cual un adsorbato (partículas) son unidas a la superficie de un adsorbente (sólido) por medio de fisisorción o quimisorción (Martínez-Martín, 1990). La fisisorción consiste en la unión de los componentes por medio de atracciones de Van der Waals, mientras la quimisorción es dominada por la formación de enlaces entre componentes (Bonilla-Petriciolet et al., 2017). Las principales variables que modifican las fuerzas del proceso de adsorción son las propiedades fisicoquímicas de los componentes, la temperatura y el pH de la disolución (Pérez-Botella et al., 2019)

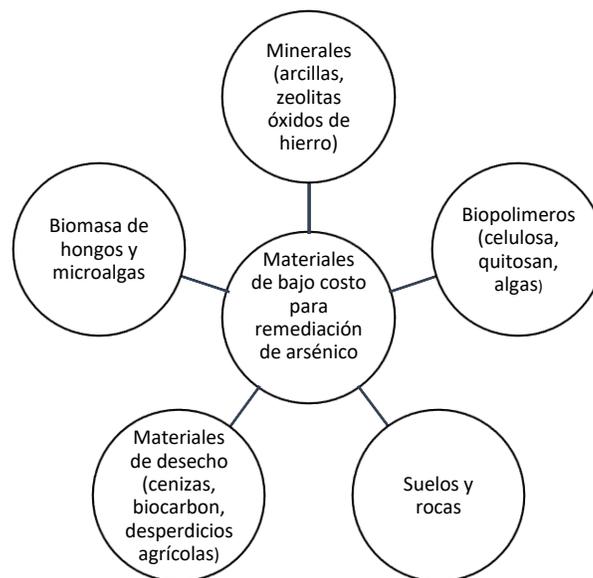
La adsorción es tener en contacto el agua contaminada de metales (adsorbatos) con un material poroso o cargado (adsorbente), para atraer física o químicamente las partículas a la superficie y removerlos de la solución (Lei et al., 2019).

Hasta la fecha, el carbón activado ha sido el recurso preferente para este proceso como material adsorbente. Este material tiene un alto grado de porosidad y por ende cuantiosa área superficial convirtiéndolo en el mejor material adsorbente para compuestos orgánicos, pero su alto costo lo vuelve prohibitivo. Otros materiales que se han empleado durante los últimos 20 años, como adsorbentes han sido la sílice gel, una variedad de minerales inorgánicos, quitosano y variedad de materiales poliméricos (Lim et al., 2013). Sin embargo, el proceso de preparación y reactivación para estos materiales es de costos elevados, haciéndolo inviable para países en vías de desarrollo y eco amigables (Zanin et al., 2017).

Se han propuesto diferentes materiales para el proceso de adsorción como los subproductos tales como lignina, cenizas, barro rojo, materiales

arcillosos; desperdicios de agricultura como cáscara de arroz, desechos de trigo, cascarones de coco y otros productos similares (Singh et al., 2018).

Se han desarrollado y encontrado diferentes materiales adsorbentes, por lo que se han definido categorías para dividir a los materiales, siendo una de esas categorías los adsorbentes económicos (Asere et al., 2019). Esta categoría se define por contener materiales que son de fácil acceso, hay gran cantidad de ellos y además son ideales para los países en vías de desarrollo (Nasrabadi et al., 2018), algunos ejemplos se muestran en la Figura 3.



*Figura 3 - Materiales económicos para la remediación de arsénico, imagen adaptada y traducida de (Nasrabadi et al., 2018).*

Dentro de los económicos encontramos a las zeolitas, material que posee intercambio catiónico y que ha ganado mucha popularidad entre la comunidad científica (Asere et al., 2019). Este material se ha probado en varios campos del proceso de adsorción, y se han desarrollado diferentes métodos de tratamiento para mejorar sus capacidades (Córdova-Rodríguez et al., 2014).

## 2.1 - Zeolitas

En la conceptualización de las microestructuras de los sólidos se observan dos formas principales, cristales y sólidos amorfos. Los cristales son aquellos que tienen como característica el tener una periodicidad de la distribución atómica (Cobas & Montero, 2008). Las zeolitas son cristales aluminosilicatos compuestos de tetraedros de  $\text{SiO}_4^-$  y  $\text{AlO}_4^-$  unidos por oxígenos compartidos, donde la carga negativa se compensa con la unión de metales alcalinos o alcalinotérreos, como se muestra en la Figura 4 (Pérez-Botella et al., 2019).

Las zeolitas fueron primeramente descubiertas por Axel F. Cronstedt en 1756, pero fue hasta 1925 que Weigel y Steinhoff reportaron su capacidad adsorbente (Agustina et al., 2017). Las zeolitas se encuentran en todo el mundo, pero debido a las diferentes regiones geográficas y por diferentes condiciones se han encontrado variaciones en la estructura cristalina, dando como consecuencia un cambio en sus capacidades físico-químicas (Pérez-Botella et al., 2019).

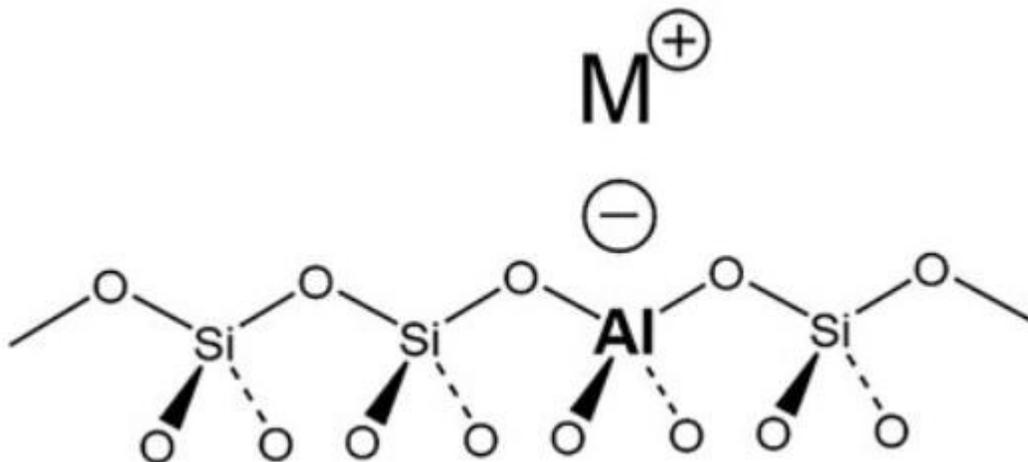


Figura 4 - Estructura de zeolita y compensación de carga por un catión imagen tomada de (Lima et al., 2019).

Tan solo en México se han encontrado más de 40 especies de zeolitas, dentro de las cuales están enalcima, chabasita, erionita, heulandita, modernita y estilbita, siendo la más abundante la clinoptilolita-heulandita (Hernández et al., 2005). Se han encontrado diversos yacimientos de zeolitas en las diferentes regiones de México, con diferentes bases, siendo principalmente modernita, erionita y clinoptilolita, (Tabla 1), (Hernández et al., 2005).

Tabla 1 - Yacimientos naturales de zeolitas en México, obtenido de (Hernández-Montoya et al., 2013)

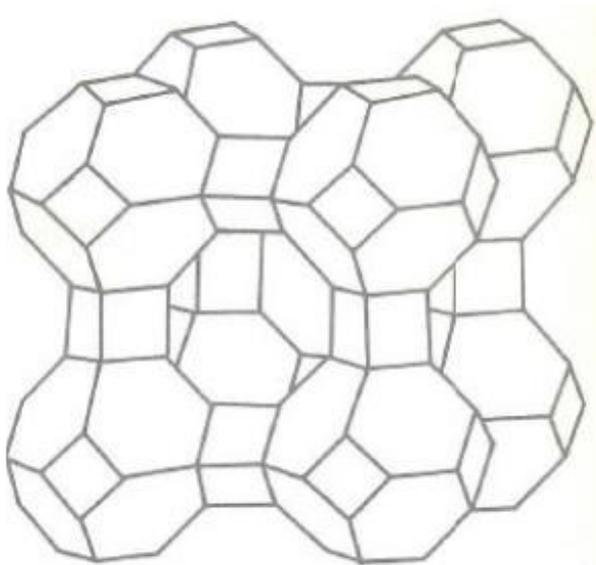
<b>Población, Estado</b>	<b>Fases cristalinas presentes (XRD)</b>
La Magdalena, Oaxaca	Mor-K
Cruillas, Tamaulipas	Mor
Tumbiscatio/Apo, Michoacán	Mor
El Viejo, Michoacán	Mor
Agua Prieta, Sonora	Eri-Mor
Etla, Oaxaca	Heu-Mor-Q
San Juan Guaymas, Sonora	Heu-Mor-Q
Tlalco, Guerrero	Heu-Mor-Q
Cerro Prieto, Chihuahua	Heu-Q
San Lucas, Zacatecas	Heu-Mor-Q
Villa de Reyes, San Luis Potosí	Heu-Q
Tepetitlán, Puebla	Heu-Q
Atzinco, Puebla	Heu-Mor-Q
Acatlán, Puebla	Heu-Q
Tetela, Puebla	Heu-Q
Vizcaíno, Baja California	Heu-Q

Heu=Clinoptilolita, Q=Cuarzo y Mor=Modernita

Una de las formas de diferenciar a las zeolitas entre sí, es a través de la relación entre silicio y aluminio, en el que se encuentran 3 tipos principales: las de bajo silicio ( $Si/Al < 2$ ), las de silicio medio ( $Si/Al 2-5$ ), y las de silicio alto ( $Si/Al > 5$ ) (Corona et al., 2005; Sanaei et al., 2020). La relación silicio/aluminio es la que define la forma y cantidad de tetraedros que se forman, como se muestra en la Figura 4. A partir de los tetraedros se generan las cavidades, canales y los poros característicos

de una zeolita (Figura 5), mientras que la cantidad de silicio presente, definirá las cargas negativas en la superficie (Elysabeth et al., 2019; Shaban & Abukhadra, 2017). Así las zeolitas tienen mesoporos o microporos, y en combinación con la carga negativa le otorgan la capacidad de remover los contaminantes catiónicos y similares (Shaban & Abukhadra, 2017).

La formación de la superficie negativa generada por la unión del aluminio con oxígeno tetraédrico, atraerá los cationes presentes como  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{K}^+$  y  $\text{Na}^+$ . Posteriormente en solución acuosa y en contacto con otros compuestos catiónicos, ocurrirá un cambio entre los cationes debido a la diferencia de carga (Kozera-Sucharda et al., 2020).



*Figura 5 - Ejemplo de la estructura cristalina de una zeolita tipo A donde los nodos pueden representar Al, Si o O. Imagen tomada de (Pizarro et al., 2021).*

Otra forma de categorizar a las zeolitas, es si son naturales o sintéticas. Las sintéticas pueden ser generadas por procesos de síntesis o transformación de una zeolita natural expuesta a un tratamiento. Dependiendo del tratamiento se observa que existe una variedad de zeolitas, como por ejemplo un baño en HCl aumentaría el área superficial

y post tratarlo con  $\text{NH}_4\text{NO}_3$  la transformara en zeolita tipo H (Pérez-Botella et al., 2019).

Las zeolitas son una propuesta económica y atractiva como material adsorbente debido a su gran área superficial, una superficie de carga negativa y su fácil obtención (Pérez-Botella et al., 2019). Originalmente la zeolita se usaba en otros procesos como procesos de secado, separación de oxígeno del aire, recuperación de dióxido de carbono, separación de olefinas de parafinas, de hidrocarburos de líneas de los ramificados, y entre otros procesos de separación (Liu et al., 2020). En las últimas dos décadas se ha encontrado que es eficaz para eliminar componentes orgánicos como tintes (Girish, 2017; Oğuz Erdoğan, 2019), metales como Pb(II), Cd(II), Cr(III), Cu(II), Mn(II), Zn(II), Ni(II) y As(V) (Abin-Bazaine et al., 2019a).

## **2.2 – Tratamientos de zeolitas**

Se han encontrado una variedad de modificaciones que se pueden realizar a las zeolitas, entre las que se encuentran el combinar zeolitas con nanopartículas, con óxidos de magnesio o realizar un ataque químico sobre la superficie (Mejía-Zamudio et al., 2009; Pizarro et al., 2021; Shokrolahzadeh et al., 2017). Dentro de los tratamientos, los más económicos son los tratamientos químicos sobre la superficie, sobre todo si el químico es altamente accesible. Varias investigaciones se han enfocado en realizar tratamientos ácidos o alcalinos en la superficie de la zeolita con el objetivo de modificar la relación Si/Al de la zeolita. Recordando que ésta es la que define ciertas propiedades de las zeolitas como la estabilidad térmica, el tamaño y cantidad de mesoporos presentes (Çakıcioğlu-Özkan & Becer, 2019).

Así encontramos que los tratamientos ácidos llegan a aumentar la relación Si/Al, al eliminar el aluminio de la estructura por medio de la desaluminación. La desaluminación ocurre cuando la zeolita entra en contacto con los iones  $H^+$  de la solución, donde estos rompen los enlaces al intentar unirse al oxígeno, lo cual desestabiliza el oxígeno. Para que el oxígeno se estabilice nuevamente este tiene que romper un enlace, y es más fácil romper el enlace Al-O ( $116 \text{ kcal mol}^{-1}$ ) que el enlace Si-O ( $160 \text{ kcal mol}^{-1}$ ) (Trisunaryanti et al., 2021). Hay que considerar qué tipo de ácido se debe usar, ya que se puede alterar según la acidez del químico. Por esta razón la mayoría de las investigaciones prefieren usar ácidos fuertes tales como  $HNO_3$  o  $H_2SO_4$ . Los dos anteriores son los mejores tratamientos para la zeolita, ya que incrementan el área superficial como consecuencia del incremento de tamaño de los poros y sin sacrificar la estructura original de la zeolita (Çakıcioğlu-Özkan & Becer, 2019). El cambio en la estructura se representa en la Figura 6, donde se observa que existe un secuestro del aluminio por el ion nitrato.

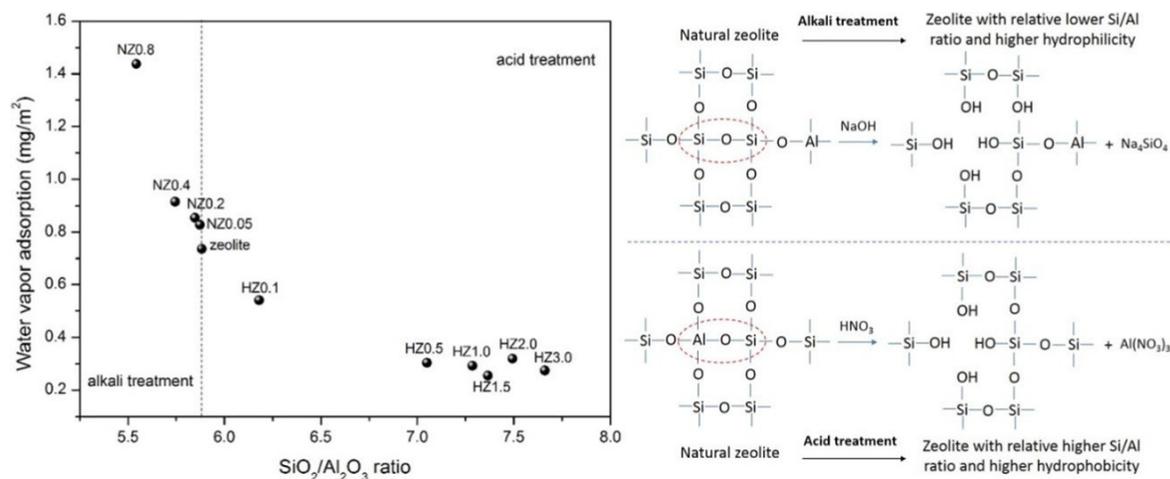


Figura 6 - Modificación de la estructura interna de la zeolita al recibir un tratamiento ácido o alcalino (Wang et al., 2019).

También están los tratamientos químicos, los cuales son una modificación realizada en la superficie. La modificación consiste en intercambiar los iones de la superficie por algún catión metálico multivalente que mejore las capacidades adsorbentes (Abdellaoui et al., 2020). Se les nombra

como adsorbentes modificados o tratados, y se puede realizar con una gran cantidad de compuestos (Mejía-zamudio et al., 2009; Velazquez-Peña et al., 2017). Uno de los más mencionados para remover arsénico es circonio y hierro, debido a que ambos tienen una alta selectividad por el contaminante (Velazquez-Peña et al., 2019).

Al realizar una modificación en la estructura de los anillos internos, como los presentados en la Figura 6, se puede incrementar el valor del área superficial. El incremento del área superficial permitirá mejorar las propiedades adsorptivas del material, por lo que varias investigaciones se han centrado en observar cuales son las mejores opciones (Shokrolahzadeh et al., 2017; Trisunaryanti et al., 2021; Wang et al., 2019).

### **3 - Isotermas de adsorción**

En el proceso de adsorción existen diversos mecanismos para que el material adsorbente capte el adsorbato. Para calcular la eficacia y cantidad máxima que puede adsorber un material, se realizan pruebas a diferentes concentraciones denominadas isotermas de adsorción. Con las isotermas se puede calcular la adsorción de uno o varios componentes en el equilibrio (Abin-Bazaine et al., 2019b). También se le conoce como datos en equilibrio, ya que relaciona la capacidad de adsorción a través de la cantidad del elemento adsorbido en la superficie del material adsorbente (Jiang et al., 2020).

Considerando los datos de equilibrio y las propiedades de adsorción surgen 5 categorías principales de isotermas de adsorción a las que se puede adaptar los datos experimentales (Figura 7). De manera tal que al graficar los datos de equilibrio se asemejara a una de las 5 posibilidades. Estas 5 categorías son una aproximación inicial, ya que se han

desarrollado más isothermas de adsorción para describir con más profundidad los mecanismos (Al-Ghouti & Da'ana, 2020).

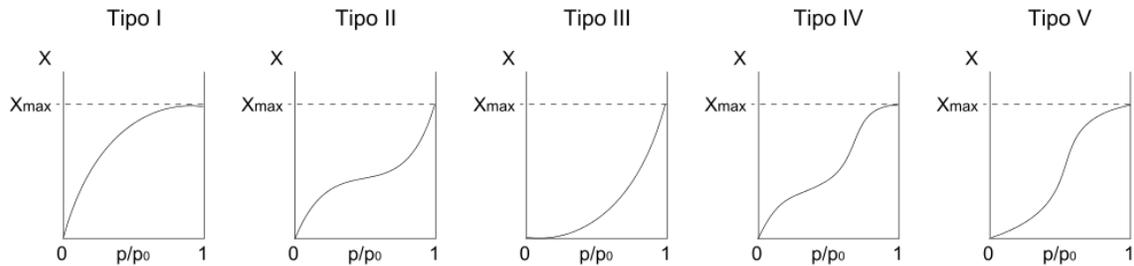


Figura 7 - Las 5 categorías de isothermas de adsorción (Al-Ghouti & Da'ana, 2020).

De las isothermas que se han desarrollado para ajustar los datos experimentales encontramos los modelos de Langmuir, Freundlich, Redlich-Peterson, Sips, Temkin, BET, y Harkins Jura, entre otros (Girish, 2017). Siendo los más usados Langmuir y Freundlich debido a su relevancia y su consideración termodinámica para describir el proceso de adsorción (Al-Ghouti & Da'ana, 2020).

Existen otras 4 categorías de relación adsorbente-adsorbato para describir el fenómeno de adsorción, en la Figura 8 se muestran las 4 posibilidades de isothermas. Estas 4 categorías son otra forma de explicar los datos de equilibrio, usándose en conjunto con los modelos ya mencionados (Jiang et al., 2020). Los diferentes modelos de relación se utilizan para comprender mejor el proceso entre la concentración de equilibrio y su capacidad de adsorción. Por ejemplo, la isoterma de adsorción tipo C muestra una relación lineal entre la concentración de equilibrio y la cantidad de material (Oğuz Erdoğan, 2019).

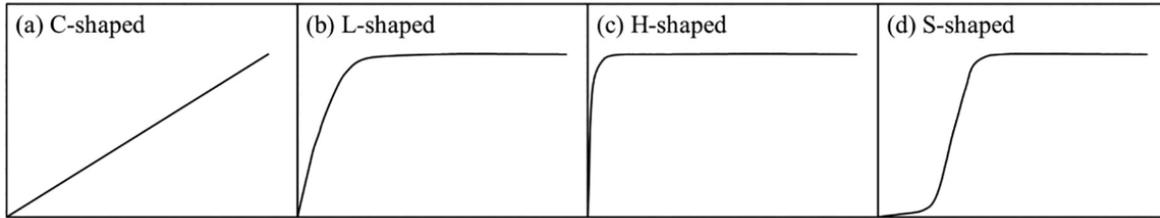


Figura 8 - Diferentes categorías de adsorción entre adsorbente - adsorbato (Jiang et al., 2020).

### 3.1 - Isotherma de Langmuir

La isoterma de Langmuir es una adaptación general utilizada para la caracterización durante la adsorción de varios químicos; como metales, componentes orgánicos, gases, etc. (Girish, 2017). En el modelo de Langmuir se asume que la energía de adsorción es similar para todos los elementos, y no se produce transmigración de elementos entre poros (Girish, 2017). La Ecuación 1 muestra la isoterma de Langmuir, la cual solo se puede usar en sistemas acuosos con sistemas de elemento heterogéneo (Abin-Bazaine et al., 2019a)

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

Donde  $q_e$  es la cantidad del elemento adsorbido por el adsorbente en el equilibrio ( $\text{mg g}^{-1}$ ),  $C_e$  es la concentración del elemento en el equilibrio en ( $\text{mg g}^{-1}$ ),  $K_L$  es la constante de la isoterma de adsorción de Langmuir ( $\text{L g}^{-1}$ ), mientras que  $q_m$  es la capacidad de adsorción máxima del adsorbente ( $\text{mg g}^{-1}$ ). La forma lineal de la ecuación 1 se muestra en la Ecuación 2, la cual es una manera más sencilla de comprender y obtener valores de la isoterma (Zanin et al., 2017).

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{q_m K_L} + \frac{1}{q_m} C_e \quad (2)$$

Además de indicar un mecanismo de adsorción con superficie homogénea, se puede determinar si existe una adsorción favorable (Ecuación 3) a partir de los parámetros de Langmuir.

$$R_L = \frac{1}{(1 + [K_L C_e])} \quad (3)$$

Con la Ecuación 3 se determina la constante del factor de separación. Se asumirá adsorción desfavorable con un valor mayor a uno, una adsorción lineal al tener  $R_L=1$ , adsorción favorable si el valor oscila entre 0 y 1, y una adsorción irreversible al tener un valor de  $K_L=0$  (Oğuz Erdoğan, 2019).

### 3.2 - Isoterma de Freundlich

La isoterma de Freundlich es similar en teoría a la isoterma de Langmuir ya que ambas son en sistemas heterogéneos. En ambos modelos se requiere del adsorbente y adsorbtivo, con diferencia de cómo surge la adsorción (Oğuz Erdoğan, 2019). La Ecuación 4 describe el modelo de la isoterma de Freundlich.

$$q_e = K_F * C_s^{\frac{1}{n}} \quad (4)$$

En este caso  $q_e$  es la cantidad de elemento adsorbido ( $\text{mg g}^{-1}$ ),  $K_f$  es la constante de adsorción de la isoterma de Freundlich ( $\text{L mg}^{-1}$ ),  $C_s$  es la concentración del elemento a adsorber en equilibrio ( $\text{mg g}^{-1}$ ) y  $n^{-1}$  es el coeficiente de adsorción adimensional de Freundlich.

Una manera más sencilla y óptima de adaptar los resultados, es linealizando la Ecuación 4, con la aplicación de logaritmos (Ecuación 5). Graficando  $\log(q_e)$  vs  $\log(C_e)$  se puede determinar si la isoterma de Freundlich describe el proceso de adsorción (Wu et al., 2010).

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

### 3.3 - Isoterma de Redlich-Peterson

El modelo de Redlich y Peterson (RP), es una manera de mejorar las ineficiencias de los modelos de Langmuir y Freundlich, al mismo tiempo que los une (Amezquita-Garcia, 2010). El modelo RP es una ecuación de tres elementos, debido a la unión de las ecuaciones de Langmuir y Freundlich. El mecanismo de adsorción no es híbrido y no se considera adsorción de monocapa ideal en este modelo (Wu et al., 2010). La ecuación RP se observa en la Ecuación 6.

$$q_e = \frac{K_R C_e}{1 + \alpha_R C_e^\beta} \quad (6)$$

Donde  $q_e$  es la masa de soluto adsorbido en el equilibrio por unidad de masa del adsorbente ( $\text{mg g}^{-1}$ ).  $K_R$  es la constante de equilibrio ( $\text{L g}^{-1}$ ). El símbolo  $\beta_R$  es la constante de RP ( $\text{L}^\beta \text{mg}^{-\beta}$ ) y  $\alpha$  es un exponente que varía de 0 a 1. Pero la forma más fácil de adaptar la ecuación anterior es linealizándola, para que sea sencillo el graficar e interpretar datos (Wu et al., 2010). La linealización de la Ecuación 6 se presenta en la Ecuación 7.

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{\alpha_R K_R} + \frac{1}{K_R} C_e^\beta \quad (7)$$

Las ecuaciones 1, 4, y 6 son consideradas la forma no lineal, y son las menos usadas debido a la complejidad de resolverlas. Mientras que las ecuaciones 2, 5, y 7 son las formas lineales y son las más usadas debido a la sencillez para graficar y obtener los datos (Peng et al., 2007).

## 4 - pH

Una propiedad de las disoluciones es el potencial hidrógeno (pH), medida de la concentración de iones hidrógeno presentes en la solución, y determina si una solución es ácida o alcalina (Wang & Mulligan, 2006). El

conocer este valor es de gran importancia para el proceso de remoción, debido a que se puede determinar la fase oxidativa de los metales pesados. Aunque no es la única variable que interviene, conociendo el pH se puede determinar la fase de arsénico y cadmio en solución acuosa, (Liu et al., 2019) como se muestra en la Figura 9.

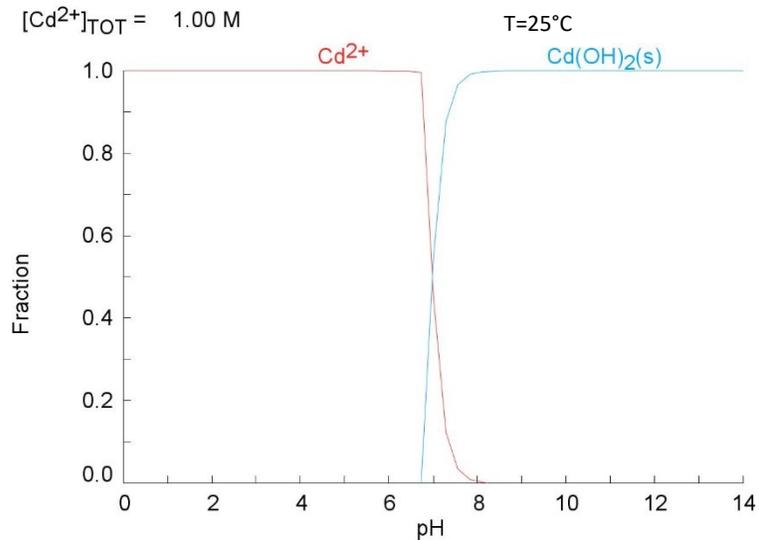


Figura 9 - Diagrama de equilibrio de pH vs fracción de Cd a concentración 1 molar. (Creado con Spana software).

En el caso del cadmio, por debajo del pH de 7, se encuentra en estado iónico y por lo tanto actuará como adsorbtivo. Valores superiores de pH 7 transformarán al cadmio a su forma hidróxido, el cual precipita. Es de gran importancia conocer el valor del pH de la solución durante procesos de remoción, debido a que existen fases que precipitan o son más difíciles de remover (Abin-Bazaine et al., 2020).

#### 4.1 - $\text{pH}_{\text{PZC}}$

El posicionamiento y composición de los átomos le dan la característica de una superficie negativa a las zeolitas. Por esta razón son conocidas como catalizadores ácidos, y por el mismo atributo se utilizan para neutralizar líquidos ácidos de drenaje (Busca, 2017). Debido a la

superficie negativa que entra en contacto con cationes alcalinos o alcalinotérreos y los remueve. Además, al tener cationes se le denomina zeolita catiónica, ya que, en contacto con líquidos, el intercambio iónico puede producir protones convirtiéndola en un ácido de Brønsted. De manera contraria, existen zeolitas con superficie positiva debido a los iones unidos a la superficie. De manera tal que encontramos zeolitas con superficie positiva o negativa.

Es posible alterar la zeolita para que la superficie sea positiva o negativa a través de la modificación del pH de la disolución. Debido a que los iones hidrógeno o hidróxidos presentes alrededor de la zeolita modifican la superficie por intercambio de iones (Abin-Bazaine et al., 2019a).

Existe un valor de pH donde la superficie de la zeolita no presenta carga positiva o negativa, se le conoce como  $\text{pH}_{\text{PZC}}$  o punto de carga cero, (Vardhan et al., 2019). Si el pH de la disolución es mayor que el  $\text{pH}_{\text{PZC}}$  ( $\text{pH} > \text{pH}_{\text{PZC}}$ ) la superficie adquiere una carga negativa, mientras que en el caso contrario ( $\text{pH} < \text{pH}_{\text{PZC}}$ ) la superficie adquiere una carga positiva (Rickert et al., 2016). Además, al realizar alguna alteración en el material adsorbente, como tratamientos ácidos, se puede modificar el valor de  $\text{pH}_{\text{PZC}}$  (Abin-Bazaine et al., 2019a). Lo anterior es crucial de definir en el proceso de adsorción, ya que si la superficie y la partícula son de la misma carga se tendrán fuerzas de repulsión actuando y disminuirá la eficacia de remoción.

## **5 – Análisis estadístico**

Los análisis estadísticos son una herramienta de apoyo en proyectos de investigación, debido a que existen análisis complejos que requieren conocer la calidad y semejanza de los datos. Existen diferentes formas de analizar estadísticamente los resultados, donde encontramos el coeficiente de determinación, propagación de errores, ANOVA (Analysis of Variance), prueba de distribución de Pearson, obtención de errores absolutos, entre muchos otros (Peng et al., 2007).

### **5.1 – Coeficiente de determinación ( $R^2$ )**

El coeficiente de determinación es un estudio realizado a los resultados para rectificar la calidad de los mismos, y observar si cumplen una hipótesis. El estudio más usado es el de aplicar el estadístico con una regresión lineal de los datos para determinar si estos tienen una semejanza al modelo propuesto (Rangabhashiyam et al., 2014). Se trata de un valor de posibilidad 0 a 1, en el que un  $R^2$  más cercano a 1 significara una semejanza al valor propuesto.

### **5.2 – Prueba Chi-cuadrada ( $\chi^2$ )**

En conjunto con el coeficiente de determinación, se utiliza para calcular la bondad de ajuste del modelo propuesto. El análisis es la suma de los cuadrados de los errores entre los datos observados y los calculados por el modelo propuesto, donde valores similares proporcionarían un  $\chi^2$  pequeño (Abin-Bazaine et al., 2019a).

### **5.3 – Media del error relativo (%ARE)**

La media del error relativo (*average relative error*) es una medida para revisar la bondad de cada modelo aplicado, similar al estudio de chi cuadrada. Es útil para revisar el modelo propuesto, donde valores

menores al 10% es indicativo de una gran similitud entre los datos observados y calculados (Peng et al., 2007).

#### **5.4 – ANOVA**

El ANOVA es una herramienta estadística enfocada en determinar la hipótesis si las medias son similares en un experimento. Para eso se requiere obtener muestras aleatorias e independientes del valor de Y asociado a diferentes niveles del factor X. Al analizar las medias de los niveles de los factores, se determina si tienen un efecto significativo sobre el valor de la variable dependiente. Realizando una comparación de la variación entre diferentes niveles con una medida de variación dentro de cada nivel (Stahle & Wold, 1989). Al existir diferencia en las comparaciones podemos afirmar que los niveles no influyen significativamente en la variable dependiente Y, por el contrario, al no existir diferencia aceptamos la hipótesis de que los niveles afectan la variable dependiente.

## JUSTIFICACIÓN

Los metales pesados como cadmio y arsénico han estado presentes en la naturaleza, pero su concentración en medios acuáticos se ha incrementado debido a acciones antropogénicas (Li et al., 2018). El cadmio se ha encontrado en grandes cantidades de suelo, por ejemplo, en China se han encontrado con más de 13,300 hectáreas contaminadas con exceso de cadmio (Wang & Mulligan, 2006). Mientras que el arsénico tiene una alta movilidad, y hay una presencia elevada en todas las partes del mundo (Liu et al., 2019). Hasta tiempos recientes, estos dos metales no se encontraban de forma natural en la misma localización, ya que sus propiedades geológicas son diferentes, pero esto ha cambiado debido a las acciones antropogénicas (Zhang et al., 2020). El tener estos dos metales pesados posee un riesgo para la salud humana y un daño grave en el medio ambiente (Vardhan et al., 2019). Los efectos que tienen ambos en la naturaleza son desequilibrios y extinción de vida acuática, mientras que en los seres humanos se presenta como un incremento en las enfermedades y mortandad. Por los daños que ocasionan, se tiene como una prioridad eliminar los metales pesados que sean perjudiciales para asegurar una calidad en el consumo del agua (Liu et al., 2019). Pero a pesar del peligro que representa, no ha habido suficientes estudios para abordar la eliminación conjunta de los dos metales (Singh et al., 2018).

El método de adsorción de metales pesados ha resultado ser una opción viable y económica, en comparación a los otros métodos existentes para la remoción de contaminantes de aguas (Sánchez-Corrales et al., 2019). Principalmente se ha usado carbón activado como material adsorbente, debido a su alta área superficial, pero éste no ha resultado económico debido al tratamiento del carbono. Se han desarrollado investigaciones extensas sobre distintos materiales adsorbentes para sustituir el carbón

activado, como cenizas, desperdicios agrícolas, nanomateriales, zeolitas, bio-adsorbentes, entre otros (Wang et al., 2020). Las zeolitas son una propuesta interesante, debido a que son aluminosilicatos de estructura específica, tienen la presencia de microporos y cargas negativas en su superficie, convirtiéndolos en excelentes materiales adsorbentes para metales catiónicos (Abin-Bazaine et al., 2019a).

Existe una gran variedad de zeolitas dependiendo de la relación aluminio/silicio, lo que altera la porosidad y carga característica. Al existir una gran variedad, se tiene que encontrar qué tipo de zeolita es idónea (Olegario et al., 2019). En México se han encontrado vetas de zeolita que han tenido poca investigación científica y que pueden ser materiales prometedores para la adsorción de arsénico y cadmio del agua (Olegario et al., 2019). Su abundancia es tal que en el estado de Chihuahua se ha encontrado una veta de zeolitas tipo clinoptilolita que pueden ser usadas para el proceso de adsorción (Abin-Bazaine et al., 2019a). Por lo que el estudio de las zeolitas como material adsorbente puede abrir más oportunidades para la eliminación del arsénico y cadmio en las aguas de consumo de Chihuahua.

## **HIPÓTESIS**

La utilización de las zeolitas como adsorbentes para el tratamiento de aguas, promoverá la remoción del arsénico y cadmio presentes en la misma, logrando reducir las concentraciones de estos metales hasta mayores a un 50%, incluso en concentraciones trazas.

### **OBJETIVO PRINCIPAL**

Determinar la efectividad de la remoción de arsénico y cadmio presentes en un agua, usando zeolitas como adsorbentes.

### **OBJETIVOS PARTICULARES**

- Caracterización de las zeolitas naturales.
- Obtener la capacidad de adsorción de arsénico y cadmio en zeolitas naturales.
- Obtener las isothermas de adsorción de las zeolitas naturales.
- Obtener la capacidad de adsorción de arsénico y cadmio en zeolitas tratadas con ácido y químicos.

# MATERIALES Y METODOS

## 1 – Preparación del material

Toda la cristalería se lavó, se enjuagó con agua desionizada y se dejó en inmersión en una solución de HNO<sub>3</sub> al 5% durante 24 horas para posteriormente enjuagar nuevamente con agua desionizada.

## 2 – Preparación de las zeolitas

Las zeolitas usadas en este trabajo se obtuvieron de un yacimiento en el estado de Chihuahua. Las zeolitas se trituraron y se tamizaron con malla número 8-4 obteniendo partículas de 4.76-2.38 mm de diámetro. Posterior a la molienda, las zeolitas se lavaron tres veces con agua desionizada, se llevaron a una estufa (Felisa, modelo FE-291), donde se dejaron 24 horas a una temperatura de 70°C para secarlas. Con el procedimiento anterior se obtuvieron las muestras denominadas "zeolita natural" (Figura 10).



*Figura 10 - Tamices usados y zeolitas de tamaño 4-2 mm.*

### **3 – Caracterización de las zeolitas**

Para la caracterización se utilizó el análisis elemental por espectrometría de emisión atómica con plasma de acoplamiento inductivo (ICP-OES), análisis de superficie por barrido de microscopio electrónico (SEM), difracción de rayos x (XRD), y análisis de área superficial por método Brunauer-Emmett-Teller (BET). El punto de carga cero de pH ( $pH_{PZC}$ ) se determinó por método general.

#### **3.1 – Análisis Elemental**

El análisis elemental se llevó a cabo en un equipo ICP-OES (Thermo Scientific, software Iteva). Se empleó el método EPA 3051a para realizar la digestión de las zeolitas, con un sistema de digestión de microondas (Anton Paar, Multiwave 3000). Las muestras digeridas se filtraron usando papel filtro número 2 (Whatman).

Para esta caracterización se hicieron dos análisis, el primero para determinar la composición elemental de las zeolitas. El segundo análisis se enfocó en la cantidad en concentración de arsénico y cadmio presentes en la estructura de las zeolitas. Los análisis se realizaron por triplicado, promediando los resultados para determinar la cantidad presente en las muestras de arsénico y cadmio.

#### **3.2 – Análisis superficial**

Para observar la superficie de los granos, se realizaron micrografías en SEM (Hitachi, SU 3500), utilizando electrones secundarios para determinar la morfología de la superficie de las zeolitas naturales. Se usaron condiciones de trabajo de 15 kV y una presión de 60 Pa. Para revisar la superficie de las zeolitas y sus poros se tomaron micrografías a 30x, 200x y 1000x de magnificación.

### **3.3 – Análisis XRD**

Para este análisis se usaron muestras de zeolitas pulverizadas (malla 100). Para determinar la difracción de las zeolitas se usaron los parámetros de 40 eV con pasos de 0.33 de un rango de 5 a 100° para  $2\theta$  en un difractómetro (Bruker, modelo D8 advance).

### **3.4 – Análisis Área Superficial**

El análisis BET fue realizado a las muestras naturales del tamaño de malla 4-8 en un Instrumento de adsorción de gas (Quantachrome, Nova 4200E), a una temperatura interna de 77.350 K y como gas de análisis se usó nitrógeno.

### **3.5 – Determinación del $pH_{PZC}$**

Para determinar el valor de pH en el que la zeolita tendrá una superficie de carga neutra, se obtuvo el valor de  $pH_{PZC}$ . Se prepararon 5 soluciones de NaCl 0.1 M, por triplicado a valores de 3, 5, 6, 8 y 9 de pH (pH inicial,  $pH_i$ ).

Para realizar el método general a las soluciones se agregó 0.2 g de zeolitas naturales a 100 ml de solución, se agitó por 24 horas y se volvió a medir el pH (pH final,  $pH_f$ ). Se graficó el pH inicial ( $pH_i$ , abscisas) y el pH final ( $pH_f$ , ordenadas) con los 5 valores obtenidos. Además, se graficó una línea equivalente de pH ( $pH_i=pH_f$ ) y donde las dos líneas interceptan se consideró como el punto del valor de  $pH_{PZC}$  del material.

#### **4 – Pruebas de adsorción de arsénico y cadmio por lotes usando zeolita**

Se prepararon soluciones iniciales bi-elementales de 1, 5, 10, 25 y 50 mg L<sup>-1</sup> de As y Cd. Se tomaron 100 ml de solución de cada concentración de As/Cd y se agregaron 3 gramos de zeolita (por triplicado).

Durante las pruebas de adsorción, se mantuvieron constantes la cantidad de adsorbente, el volumen y el pH, variando solamente la cantidad de adsorbato.

Para determinar el valor de pH óptimo se usó el software *Spana* (Puigdomenech, 2000), con el cual se pueden elaborar diferentes diagramas de equilibrio con combinaciones de diferentes elementos en solución acuosa. Se elaboraron diagramas de equilibrio para cada concentración, y a partir de los diagramas escogió el valor óptimo de pH. Con la elección del pH se busca que esté lo más cercano a neutro, para evitar la competencia con los iones H<sup>+</sup> en pH ácidos y la precipitación de metales en pH alcalino (Jeon et al., 2009).

En base a este análisis, todas las pruebas se realizaron a un pH muy cercano a 7. La Figura 11 muestra equilibrios químicos del As y Cd a concentraciones de 1, 5, 10, 25 y 50 mg L<sup>-1</sup> en solución acuosa y sus posibles interacciones a diferentes pH. Se puede observar que a un pH cercano a 7 el As existirá en forma de arsenito (H<sub>3</sub>AsO<sub>3</sub>) y el Cd estará en forma iónica con carga 2+ en todas las concentraciones, haciendo al pH 7 la opción ideal.

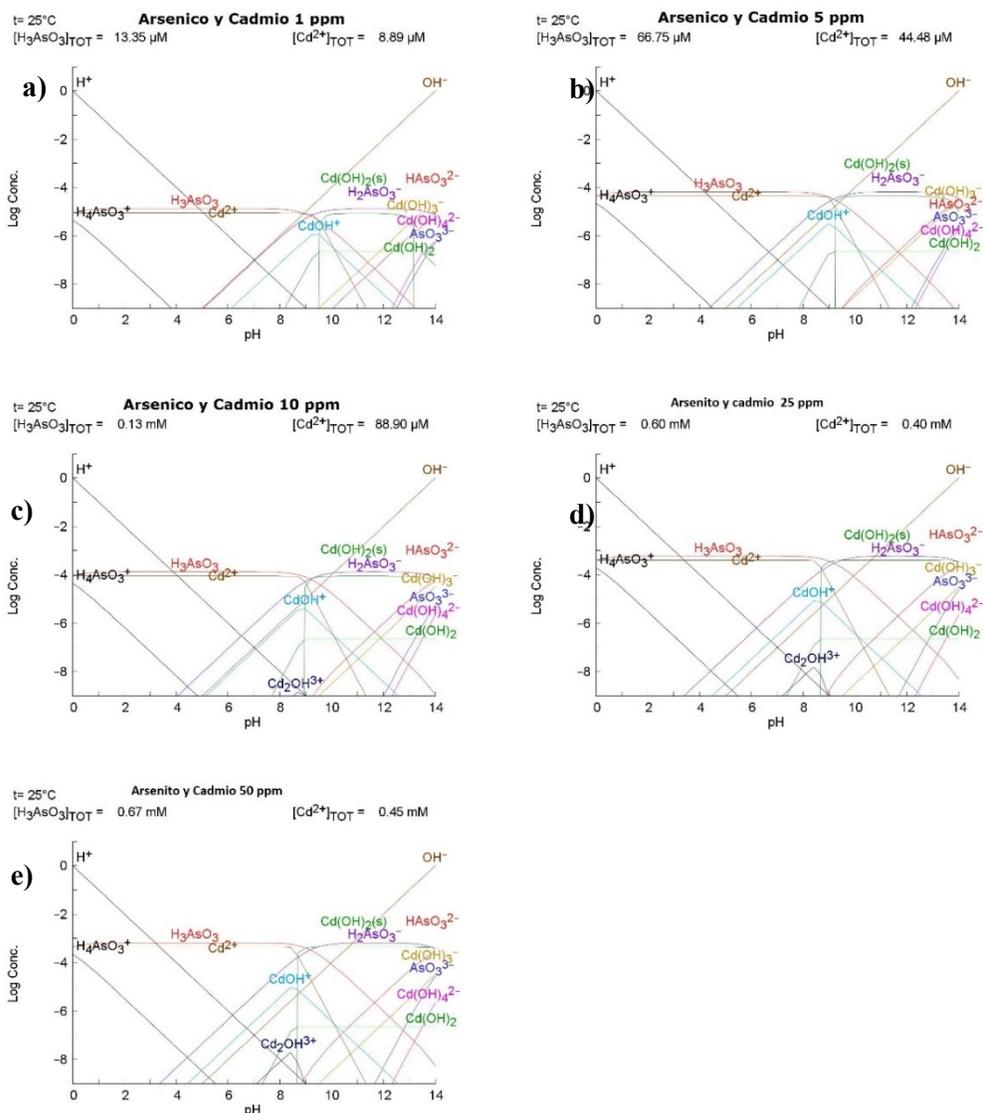


Figura 11 - Diagramas de equilibrio de arsénico y cadmio en solución. a) 1 ppm b) 5 ppm c) 10 ppm d) 25 ppm y e) 50 ppm.

Para la medición del pH se utilizó un pH metro Orión a329 de Thermo Scientific® el cual se calibró siguiendo las buenas prácticas de laboratorio. Para ajustar el pH de las muestras y los blancos se usaron soluciones de  $\text{HNO}_3$  y  $\text{NaOH}$ .

En cada prueba (batch), se ajustó el pH agregando  $\text{HNO}_3$  o  $\text{NaOH}$  gota a gota hasta llegar al valor deseado ( $\text{pH}=7$ ). Posteriormente se agitó por

15 minutos para asegurar el mezclado, repitiéndose este procedimiento hasta estabilizar el pH ( $7\pm 0.4$ ). Posteriormente se pusieron las muestras en agitación por 24 horas a 160 rpm en vasos con tapadera (Figura 12), en un agitador (Jeio Tech, Shaking Incubator SI-600). Después de las 24 horas, se comprobó que el valor de pH continuará dentro del rango ( $7\pm 0.4$ ), y se filtraron las muestras. Las soluciones filtradas se preservaron con  $\text{HNO}_3$  concentrado (1 gota) y después se llevaron a análisis. El procedimiento anterior descrito se aplicó a unas muestras en blanco, las cuales fueron preparadas con agua desionizada y zeolitas sin agregar la solución bi-elemental. De igual manera se ajustó el pH y se realizó por triplicado.



*Figura 12 - Desarrollo de las pruebas de adsorción.*

## **Análisis de pruebas**

### **4.1 – Análisis de muestras**

Las muestras y blancos preservadas con  $\text{HNO}_3$  fueron analizadas por ICP para determinar la concentración remanente de As y Cd. Se utilizaron las siguientes expresiones para calcular el porcentaje de remoción y la capacidad de adsorción del material:

$$\%Remocion = \frac{C_i - C_f}{C_i} * 100 \quad (11)$$

$$q_e = \frac{(C_i - C_f) * V}{m} \quad (12)$$

Donde,  $C_i$  y  $C_f$  son la concentración inicial y la concentración final de los adsorbatos ( $\text{mg L}^{-1}$ ) siendo el inicio la concentración antes de agregar las zeolitas y realizar las pruebas de adsorción. Mientras que la concentración final es la obtenida luego de alcanzar el equilibrio y llevar a filtración. Las otras variables a requerir son  $m$  como la masa del adsorbente (g) y  $V$  como el volumen de solución (L).

## **5 – Isotermas de adsorción.**

Las isotermas de adsorción son modelos matemáticos que describen el comportamiento del proceso de adsorción. Se utilizaron las isotermas de Langmuir y Freundlich. La isoterma de Redlich-Peterson se usó en conjunto con estas, para determinar aquella que se ajusta de mejor manera a los datos experimentales.

Existen dos maneras de aplicar los modelos, la forma lineal y la no lineal de la ecuación. Se optó por usar los modelos en su forma no lineal debido a que se reduce el error debido a la linealización (Kumar & Sivanesan, 2007).

Se graficaron los valores de  $C_f$  ( $\text{mg L}^{-1}$ ) contra la capacidad de adsorción  $q_e$  ( $\text{mg g}^{-1}$ ) para los datos experimentales y modelados. Para usar las ecuaciones 1, 5 y 9 se requiere conocer el valor de los parámetros de las ecuaciones. La determinación de los parámetros se obtuvo a través del programa *Solver* de Microsoft Excel. En el programa se compararon los valores experimentales y modelados a través de su coeficiente de

determinación, el error absoluto relativo (ARE) y distribución chi cuadrado.

## **6 -Tratamientos a las zeolitas.**

Una actividad complementaria al estudio de las zeolitas naturales y su capacidad para remover arsénico y cadmio, fue el realizar tratamientos para incrementar las capacidades de remoción. Se realizaron tres tipos de tratamientos a las zeolitas naturales. El primer tratamiento fue con  $\text{HNO}_3$  (Çakıcıoğlu-Özkan & Becer, 2019) a tres diferentes concentraciones (3M, 6M y 9M), siguiendo la metodología propuesta por (Shokrolahzadeh et al., 2017). El tratamiento consistió en introducir las zeolitas naturales en solución de  $\text{HNO}_3$ , relación 1:10 (g: mL), con agitación por 24 horas. Posteriormente se secaron en estufa a  $70^\circ\text{C}$  por otras 24 horas.

Mientras que el segundo tratamiento se utilizó MgO (99%, Sigma-Aldrich), siguiendo la propuesta de tratamiento de Mejía Zamudio et al. (2009), el cual consiste en sumergir las zeolitas, relación 1:10 (gramos: ml), en solución de  $\text{HNO}_3$  reactivo concentración 2M y MgO en concentración sobresaturada, llevar a agitación por 24 horas, y posteriormente secar en estufa a  $100^\circ\text{C}$  por 24 horas.

El tercer tratamiento utilizó  $\text{FeCl}_3$  (99.99%, Sigma-Aldrich), siguiendo también el tratamiento de Mejía-Zamudio et al. (2009).

Se realizaron pruebas de adsorción a las zeolitas tratadas, a concentración de  $10 \text{ mg L}^{-1}$  de As y Cd. Las pruebas de adsorción se realizaron de similar manera a las zeolitas naturales, con el fin de comparar porcentajes de remoción. Todas las pruebas de adsorción de zeolitas tratadas se hicieron por triplicado.

## Resultados y Discusiones

Con el fin de obtener información complementaria que ayude a entender el comportamiento de la zeolita como material adsorbente, se realizó una caracterización inicial.

### Composición química

#### Análisis químico

Se realizó un análisis químico a través de análisis elemental. Se realizó un estudio de la composición química de la zeolita natural a través de la revisión de nueve elementos (Tabla 2).

Tabla 2 – Composición (Porcentajes en masa) de elementos que componen las zeolitas naturales analizadas por ICP

Al	Ca	Fe	K	Mg	Mn	Na	Si	Ti
6.367	6.189	0.989	1.340	0.880	0.041	0.887	30.658	0.132

Del análisis elemental es que obtuvo la relación Si/Al de las zeolitas (Tabla 3). La cual es indicador de varias propiedades de las zeolitas como estabilidad térmica, tipo de estructura, y otras propiedades (Li et al., 2019).

Tabla 3 - Información de relación Si/Al de las zeolitas analizadas

Muestra	Relación Si/Al
Zeolita natural	4.815

Según Li et al., (2019) se puede determinar que las zeolitas tipo clinoptilolita son aquellas que tienen una relación Si/Al mayor a 4. Si tuvieran una relación con menor valor, la composición química no podría dar lugar a la estructura clinoptilolita. De manera tal que la zeolita analizada entra en la categoría de estructura clinoptilolita. Además de

indicar su categoría, también indica que la zeolita es estable a temperaturas altas, por lo que no perderá su estructura cristalina.

Otro punto a destacar de la composición química, es determinar el catión mayoritario en la zeolita. Este catión es referente a aquel que se une para estabilizar la carga negativa de la zeolita. De los posibles metales alcalinos y alcalinotérreos que pueden cumplir este papel se encontró al calcio, magnesio, sodio y potasio, siendo el mayoritario el calcio. De manera tal que la zeolita natural es una zeolita cálcica.

### **Niveles de arsénico y cadmio en zeolita**

Se realizó un análisis elemental para determinar la concentración de arsénico y cadmio en la estructura interna (Tabla 4).

Tabla 4 - Concentración de cadmio y arsénico en zeolitas

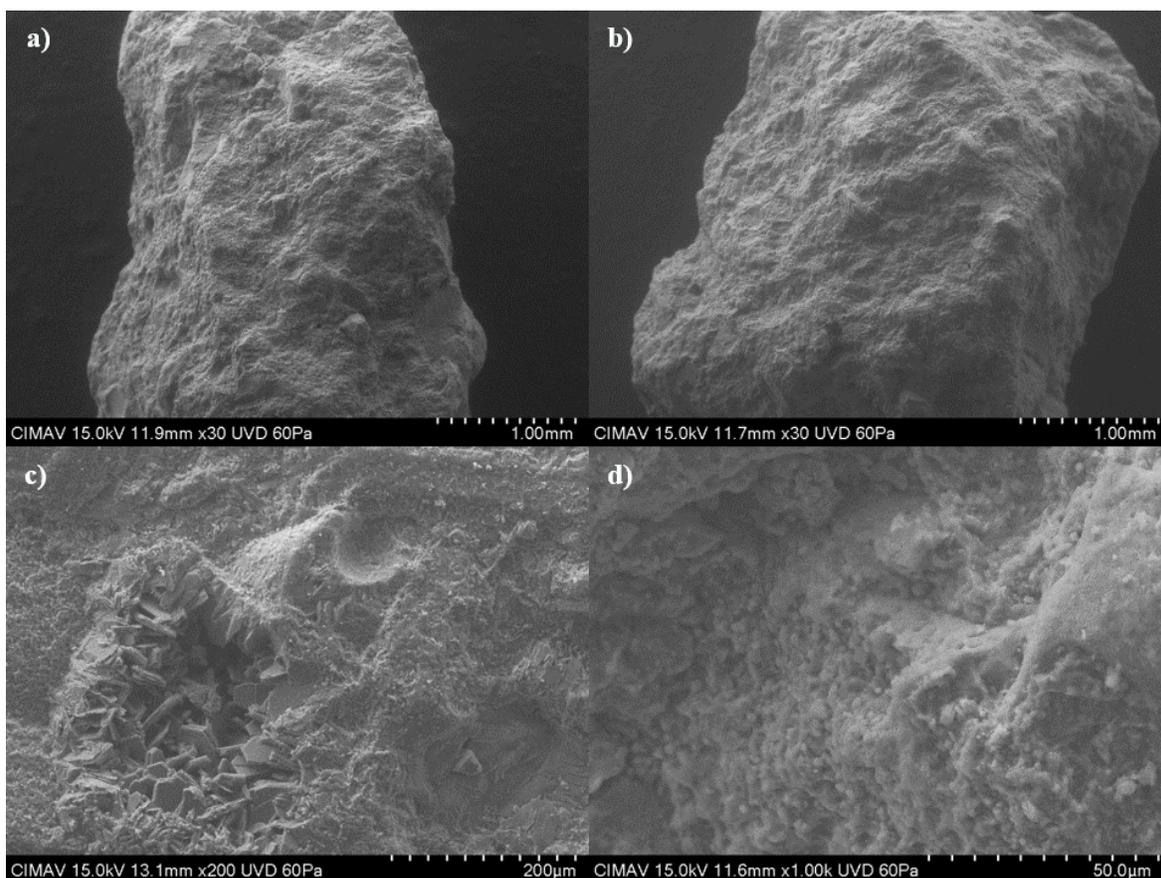
<b>Muestra</b>	<b>As (mg kg<sup>-1</sup>)</b>	<b>Cd (mg kg<sup>-1</sup>)</b>
<b>Promedio</b>	9.973	0.353

Comentado anteriormente, los lugares aledaños a donde se obtuvieron las zeolitas presentan altas concentraciones de arsénico que superan las normas establecidas (Espino-Valdez et al., 2009). Por lo que existe la posibilidad que, al conseguir las zeolitas, las mismas se contaminaran con arsénico de la zona.

La presencia de arsénico en zeolita la puede convertir en un material contaminado y no apto para su uso en procesos de remoción de arsénico. Para eliminar esta idea, se realizaron pruebas en blanco para confirmar si el arsénico presente en las zeolitas puede llegar a ser liberado (Tabla 6).

## Análisis morfológico

El análisis SEM se realizó para comprender la morfología de las muestras. Se analizaron 5 muestras de las cuales no se encontró diferencia alguna, indicando que la morfología es similar en todas las muestras. Las imágenes del SEM fueron a 30 aumentos, a 200 aumentos y a 1000 aumentos (Figura 13).



*Figura 13 - Imágenes de morfología obtenida por electrones secundarios a 15 kV y 60 Pa como parámetros de operación.*

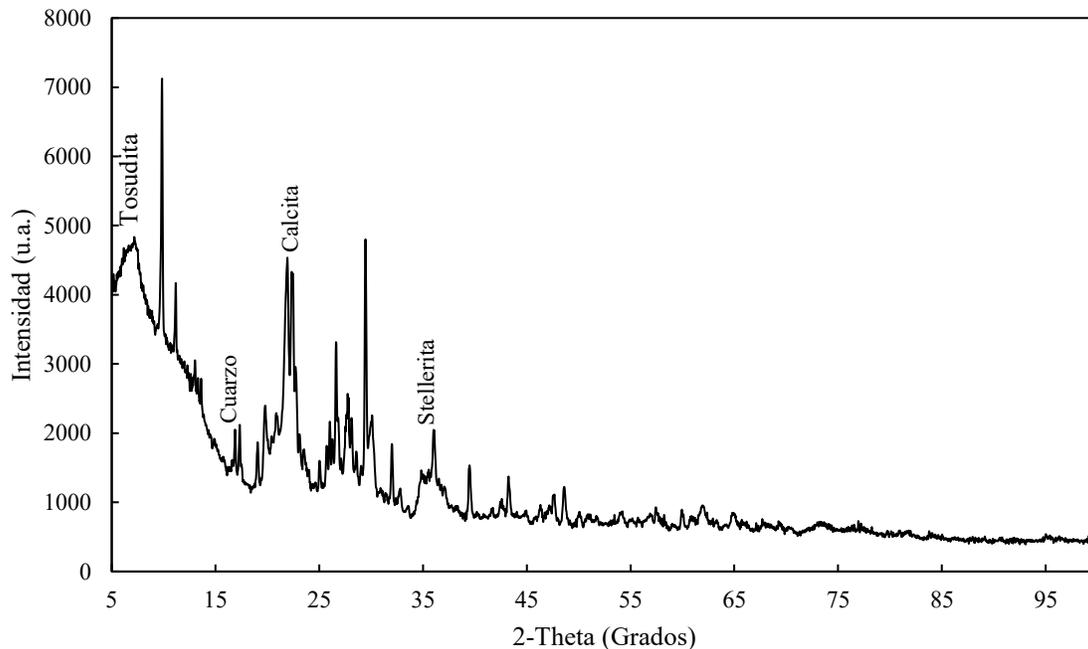
Se aprecia una morfología porosa en la superficie de las zeolitas (Figura 13-a, b). A 200 aumentos (Figura 13-c) se observa la presencia de cavidades en la superficie de las zeolitas. Dentro de la cavidad podemos observar la formación de cristalitos con una orientación preferencial similar entre ellas. Otros estudios han analizado que la orientación

preferencial mayoritaria presente es referente a una estructura cúbica con simetría monoclinica. Lo anterior es algo que se ha repetido en zeolitas tipo clinoptilolita (Simsek et al., 2013). A 1000 aumentos (Figura 13-d) se aprecia que existen poros más pequeños a los vistos en 200 aumentos indicando poros de diferente tamaño. Los poros son más pequeños a una décima parte de la regla de 50  $\mu\text{m}$ , considerándose en la categoría de mesoporos ( $>50$  nm) (Kumar & Sivanesan, 2007). Lo anterior es un beneficio extra a la morfología de la zeolita, ya que incrementa el área superficial y por ende la capacidad de adsorción se mejora.

El análisis morfológico muestra la existencia de poros y cavidades en la superficie de la zeolita; materiales con estas características son recomendados como material adsorbente. Ya que estas características son beneficiosas para el proceso de adsorción (Singh et al., 2018).

### **Análisis estructura cristalina**

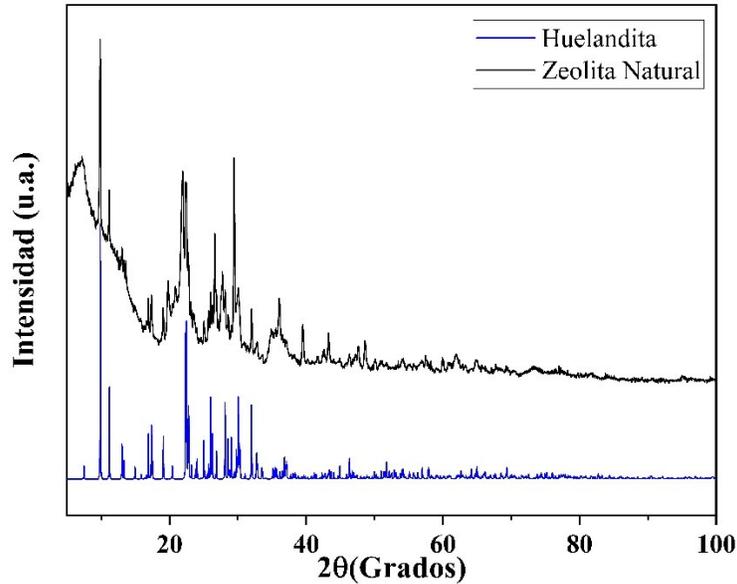
Se realizó una difracción de rayos x (XRD) a la zeolita natural para obtener su difractograma (Figura 14). En la muestra se puede observar partes con poca difracción, esto debido a la presencia de contaminantes en la zeolita. La contaminación era algo de esperarse debido a que se trata de un material natural y no sintético.



*Figura 14 - Difracción de la zeolita natural.*

Los contaminantes fueron identificados a través de la revisión bibliográfica (Abin-Bazaine et al., 2019a). Además de mencionar que la difracción comparada con lo encontrado con la revisión bibliográfica tiene muchas similitudes, indicando que se trata de zeolita tipo clinoptilolita.

Además, se realizó una comparación de difracciones entre la zeolita natural y la estructura heulandita (Figura 15). La heulandita es el nombre otorgado a la estructura interna o red cristalina de la familia de clinoptilolita. Los datos de difracción de la estructura heulandita, se obtuvieron de la Asociación de Zeolitas Internacional (<http://www.iza-online.org/>).



*Figura 15 - Comparación de la muestra de zeolita natural contra la estructura de heulandita.*

Se encuentran semejanzas de las intensidades entre la zeolita natural y la estructura heulandita. Inclusive se observa que las partes donde se identificó como contaminante no muestran semejanzas, dando a entender como diferencias. Se trata de otra afirmación para definir a esta zeolita natural como clinoptilolita de estructura heulandita. Posterior se hace la confirmación con estadística debido a que solo se realizó una comparación visual.

Para el análisis estadístico de la comparación entre la difracción obtenida y la esperada se usó el programa MAUD (Material Analysis Using Diffraction). El programa encuentra semejanzas a través del refinamiento Rietveld entre las dos difracciones. Las posiciones atómicas seleccionadas son las reportadas por (Koyama & Takeuchi, 1976), referentes a una clinoptilolita con estructura heulandita (Figura 16).

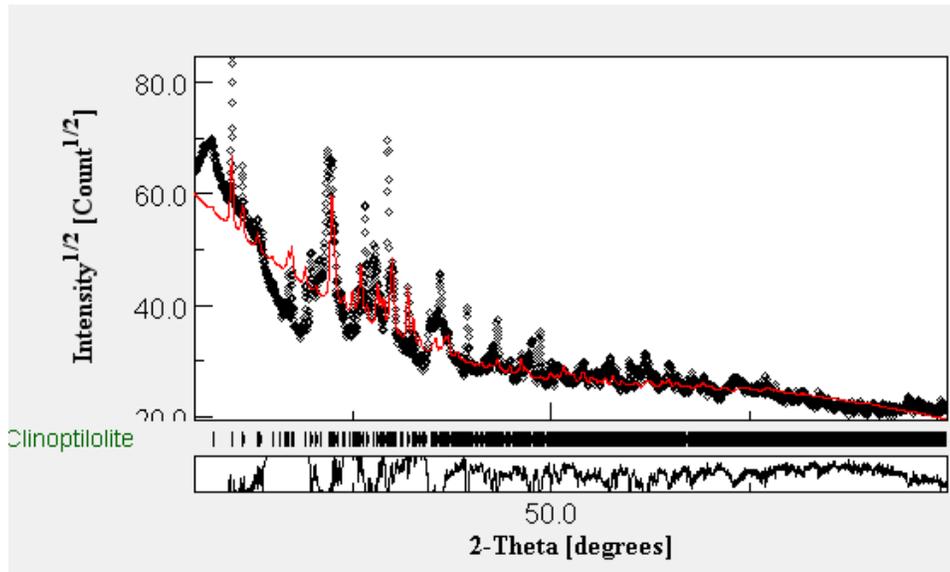


Figura 16 - Resultado de la comparación de la estructura clinoptilolita contra la difracción de la zeolita natural usando el software MAUD.

El análisis comparativo por MAUD otorga una suma de cuadrados de valor de 5.277 para la difracción de la zeolita. El valor es indicativo a una semejanza entre la estudiada y la estructura heulandita (clinoptilolita) propuesta por (Koyama & Takeuchi, 1976).

## Análisis del área superficial

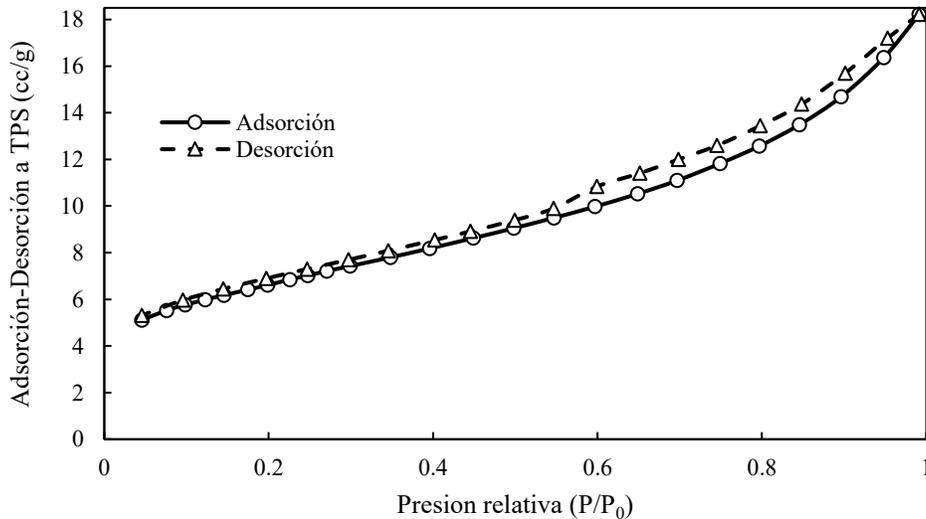
La zeolita se analizó a través del método BET, encontrando que la superficie de la zeolita natural es de  $23.047 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ . Este resultado se comparó con otros estudios realizados en zeolitas similares (Tabla 5).

Tabla 5 - Comparación del área superficial de la zeolita natural con otros estudios. Comparación del BET de un solo punto.

Tipo de Zeolita	Área superficial ( $\text{m}^2/\text{g}$ )	Autor
<b>Clinoptilolita</b>	23.047	Este proyecto
<b>Clinoptilolita</b>	21.7688	(Sánchez-Corrales et al., 2019)
<b>Clinoptilolita</b>	33.628	(Wibowo et al., 2017)

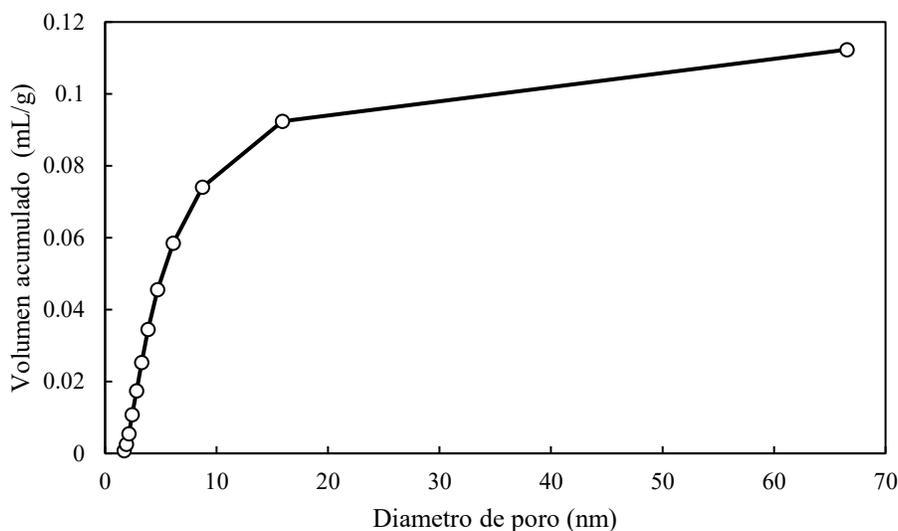
El área superficial de la zeolita natural (Tabla 5) es similar a lo reportado en otros estudios. Las variaciones existentes entre área superficial se deben a una infinidad de variables empezando por el yacimiento. A pesar

de la comparación, el valor de  $23.047 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$  es indicativo de una buena área superficial. Pero la relación de precio por superficie es mayor al ser las zeolitas más económicas que otros materiales debido a su abundancia. Además de la obtención del área superficial se obtuvo la isoterma de adsorción y desorción de la zeolita natural (Figura 17).



*Figura 17 - Isotermas de adsorción-desorción de la zeolita natural.*

Las líneas de adsorción y desorción tienen poca separación entre ellas, indicando la posibilidad de que el proceso sea reversible (Wibowo et al., 2017). Por lo que aplicando un tratamiento adecuado es posible remover los adsorbatos como arsénico y cadmio de la zeolita. Esto le da un valor agregado a la zeolita ya que se considerará como material con capacidad de regeneración. La línea de adsorción es de tipo II, el cual es el más común para los materiales no porosos teóricamente. Pero la teoría del tipo II no es muy confiable, por lo que hay materiales adsorbentes porosos de tipo II (Fagerlund, 1973).



*Figura 18 - Distribución de tamaño de poro a través de la acumulación del volumen.*

El tamaño de poro fue otro parámetro obtenido (Figura 18). Podemos decir que el 80% de los poros están en el rango de 2 a 50 nm, lo cual es indicador de mesoporo. Microporos (<2 nm) no se encuentran en una cantidad significativa ya que solo es el 2.27 % del volumen acumulado. Mientras que los macroporos (>50 nm) corresponden al 17.73 % de la distribución de tamaño de poro (Hayati-Ashtiani, 2012).

### **Determinación de $pH_{PZC}$**

Para la obtención del  $pH_{PZC}$  se graficó el pH inicial (ordenadas) y el pH final (abscisas) de los datos experimentales (Figura 19). Además de incluir una línea equivalente de pH ( $pH_i = pH_f$ ). El valor calculado de  $pH_{PZC}$  será aquel en el que intercepten las dos líneas.

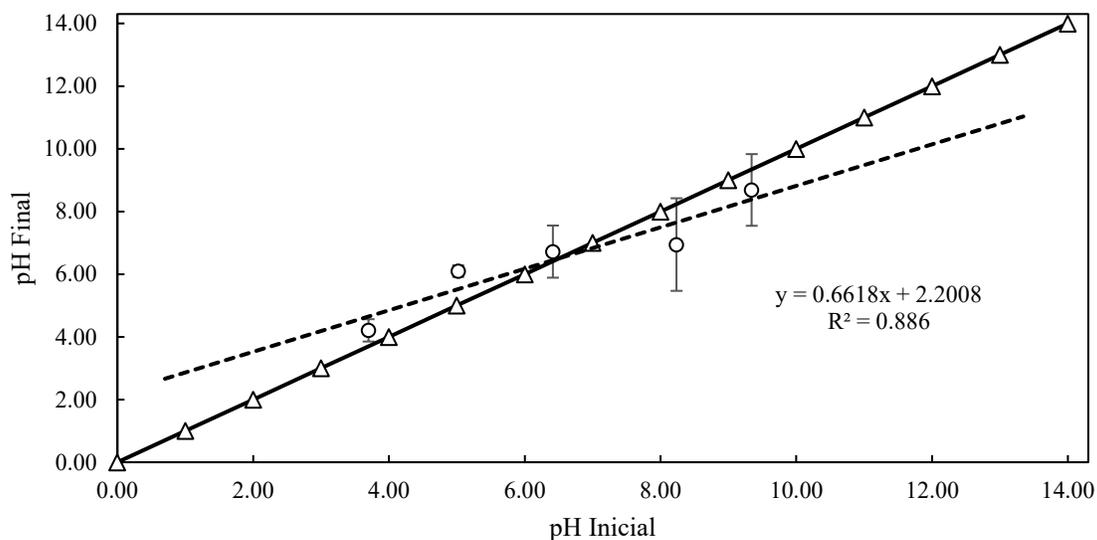


Figura 19 - Gráfica de pH inicial vs pH final de la zeolita natural para determinación del valor de  $pH_{PZC}$  con barras de intervalo de confianza.

El valor de  $pH_{PZC}$  para la zeolita natural es de 6.4, punto en el que interceptaron las dos líneas (Figura 19). Por lo que valores de pH superiores a 6.4 otorgará una superficie de carga negativa en la zeolita, y valores inferiores darán lo contrario.

El comparar el valor de  $pH_{PZC}$  con otros estudios no es algo certero, debido a que existen infinidad de variables que alteran a la zeolita. Además de considerar que varios estudios realizan lavados diferentes y métodos de obtención de valor de  $pH_{PZC}$  distintos. Por ejemplo, la cantidad de zeolitas en el experimento puede alterar los valores de pH de la solución. Por lo que tener diferentes valores de  $pH_{PZC}$  es algo de esperarse, mas no considerarse algo negativo sino un reflejo de la diversidad de zeolitas.

Pero a pesar de las diferencias existentes entre estudios, se han encontrado unos que han tenido similitudes. Ejemplificando Shokrolahzadeh et al., (2017) obtuvieron un valor de 7.1 en sus zeolitas pertenecientes a la compañía *Afrazand* de Irán. Mientras que Kragović et al., (2019), indicando un pretratamiento diferente al presentado en este

estudio, obtuvo un valor de  $pH_{PZC}$  de 6.2 a 6.5. Con lo explicado anteriormente queda claro que el valor de  $pH_{PZC}$  está dentro del rango basado en la bibliografía.

## Pruebas de adsorción de arsénico y cadmio

### Análisis de blancos

El análisis elemental demostró que las zeolitas tienen presencia de arsénico y cadmio en la composición (Tabla 4). Para asegurar que el arsénico de la zeolita no afecta al proceso de adsorción se realizaron pruebas en blanco. Los blancos fueron analizados por análisis elemental (Tabla 6) y realizado por triplicado.

Tabla 6 - Cantidad en  $mg L^{-1}$  de As y Cd que liberan las zeolitas en solución acuosa

<b>Muestra</b>	<b>Arsénico (mg/L)</b>	<b>Cadmio (mg/L)</b>
<b>BD1</b>	0.0067	0.0001
<b>BD2</b>	0.0055	0.0001
<b>BD3</b>	0.0077	0.0002
<b>Promedio</b>	0.0066	0.0001

La cantidad liberada es baja y segura basado en las normas con límites de  $0.05 mg L^{-1}$  para arsénico y  $0.005 mg L^{-1}$  para cadmio (Secretaría de Salud, 1994). Esto a pesar de que la zeolita tiene en su composición concentraciones de  $9.97$  y  $0.35 mg kg^{-1}$  de arsénico y cadmio, no hay evidencia que sean lixiviados. De manera que existe poca posibilidad que el arsénico y cadmio presentes en la zeolita llegue a afectar el proceso de remoción. Lo anterior debido a que el arsénico y cadmio presentes en la disolución no incrementan su concentración al entrar en contacto con la disolución. En los cálculos de porcentaje de remoción y capacidad de adsorción se restará el valor de los blancos ya que se considerará como parte de la contaminación proveniente de la zeolita.

## Porcentaje de remoción

Finalizado el proceso de remoción se llevaron las muestras a análisis elemental. Del análisis se obtuvieron la concentración final ( $C_f$ ) y la concentración inicial ( $C_i$ ) (Tabla 7) para las cinco pruebas a diferentes concentraciones.

Tabla 7 - Cantidad de As y Cd en  $\text{mg L}^{-1}$  de las 5 pruebas con sus concentraciones iniciales y finales

<b>Prueba</b>	<b>As inicial (<math>\text{mg L}^{-1}</math>)</b>	<b>As final (<math>\text{mg L}^{-1}</math>)</b>	<b>Cd inicial (<math>\text{mg L}^{-1}</math>)</b>	<b>Cd final (<math>\text{mg L}^{-1}</math>)</b>
<b>1 (1 ppm)</b>	0.9945	0.7604	0.9866	0.0245
<b>2 (5 ppm)</b>	5.8353	4.7634	6.4543	0.8004
<b>3 (10 ppm)</b>	11.1467	6.2679	11.3300	3.3019
<b>4 (25 ppm)</b>	26.9466	12.7533	25.8833	6.1353
<b>5 (50 ppm)</b>	50.1933	19.6234	51.7300	11.0949

A partir de los valores de  $C_f$  y  $C_i$  se calcula el porcentaje de remoción (Tabla 8) y la capacidad adsorbente (Tabla 9) ( $q_e$ ) de cada prueba. Esto es a través de las ecuaciones 11 y 12 presentadas en el marco teórico.

Tabla 8 - Porcentaje de remoción de arsénico y cadmio usando zeolita natural

<b>Prueba</b>	<b>Arsénico removido (%)</b>	<b>Cadmio removido (%)</b>
<b>1 (1 ppm)</b>	11.6715	96.9872
<b>2 (5 ppm)</b>	18.3702	80.6319
<b>3 (10 ppm)</b>	50.7981	69.7471
<b>4 (25 ppm)</b>	52.6719	77.2316
<b>5 (50 ppm)</b>	62.0268	77.2881

Podemos observar que en el caso del arsénico conforme aumenta la concentración el porcentaje de remoción va en aumento, mientras que en el cadmio observamos un estancamiento al 70% aproximadamente. Lo

anterior es indicativo de que se tiene un buen nivel de remoción para el cadmio y un nivel de remoción aceptable para el arsénico en concentraciones altas.

A concentraciones bajas de arsénico la remoción no es elevada, indicativo de un material no tan efectivo para remoción. Mientras que el cadmio resulta con una remoción superior al 70% en todos los casos, lo cual lo hace recomendable para la remoción del cadmio en solución acuosa. La dificultad para remover el arsénico es que se trata de uno de los elementos más complicados de remover de soluciones acuosas. Además de que se ha demostrado que conforme se incrementa la concentración, el porcentaje removido es mayor para arsénico (Asere et al., 2019). Se aprecia además que se crea una curva mientras se aumenta la concentración inicial del arsénico. Dando a entender que existe una interacción entre la concentración inicial y la capacidad de remoción.

Una comparación con otros estudios esclarece la eficiencia de las zeolitas para remover cadmio y arsénico simultáneamente. Comparando resultados a  $1 \text{ mg L}^{-1}$ , el caso del tratamiento de zeolita con  $\text{MgZnFe-CO}_3$  calcinado se removió el 99.7% para arsénico y cadmio (Liu et al., 2019). Esto indica que la zeolita tiene capacidad de remoción para el cadmio en su forma natural y aún más en zeolita tratada. Mientras que con el arsénico hay una diferencia notable respecto a los porcentajes de remoción entre la zeolita natural y tratada.

Otra manera de analizar el comportamiento de las zeolitas naturales es a través de su análisis gráfico (Figura 20). Se aprecia que, con el aumento de la concentración de los metales, el porcentaje de remoción se va modificando. En el arsénico se aprecia que después del tercer punto la curva se empieza aplanar, indicativo que alcanzó su porcentaje de

remoción máxima. Mientras que el cadmio se observa que se aplanan su curva al 70%.

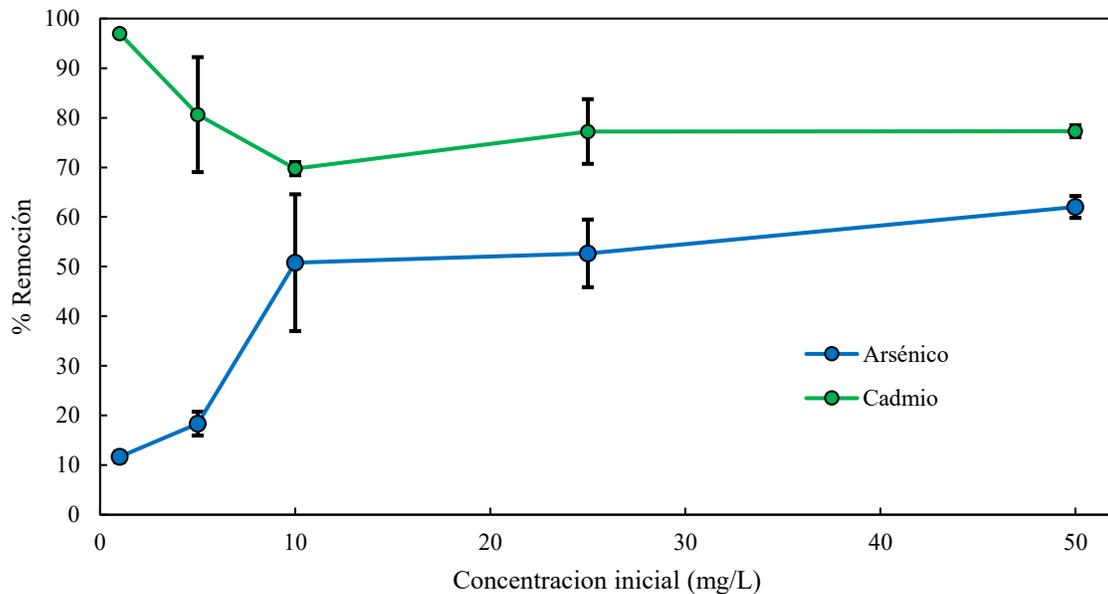


Figura 20 - Porcentaje de remoción para la zeolita conforme aumenta la concentración de los metales, manteniendo relación 3 gr:100 ml a pH de 7 con barras de intervalos de confianza.

Observando el cambio de porcentaje de remoción del cadmio, se alcanza una remoción superior al 95%, pero conforme aumenta la concentración se modifica la tendencia. Se logra apreciar que en el tercer punto (prueba a 10 mg L<sup>-1</sup>) existe un cambio en el comportamiento de sus porcentajes de remoción. Siendo primero unas curvas pronunciadas para posteriormente convertirse en líneas aplanadas. Señal de que existen diferentes mecanismos de adsorción a bajas concentraciones que a mayores concentraciones. Además, es indicativo de que el porcentaje de remoción se va alterar debido a que la ecuación es dependiente de la concentración inicial y final. Mientras que la constancia de remoción después del tercer punto puede deberse a la competencia entre poros por los dos adsorbatos (Abin-Bazaine et al., 2019a).

## Capacidad de adsorción

Para complementar los análisis, se agregan los estudios de capacidad de adsorción (Tabla 9) de la zeolita respecto a los elementos cadmio y arsénico. La capacidad de adsorción indica cuánto puede remover el material adsorbente para cada elemento por gramo de material. El análisis se realizó de manera individual sin considerar interacciones iónicas entre los elementos arsénico y cadmio.

Tabla 9 - Capacidad de adsorción para arsénico y cadmio de la zeolita natural

<b>Prueba</b>	<b><math>q_e</math> As (mg g<sup>-1</sup>)</b>	<b><math>q_e</math> Cd (mg g<sup>-1</sup>)</b>
<b>1 (1 ppm)</b>	0.0040	0.0320
<b>2 (5 ppm)</b>	0.0359	0.1782
<b>3 (10 ppm)</b>	0.1883	0.2647
<b>4 (25 ppm)</b>	0.4689	0.6521
<b>5 (50 ppm)</b>	1.0347	1.3402

En semejanza al porcentaje de remoción se observa que conforme aumenta la concentración del arsénico y cadmio la capacidad de adsorción aumenta. Existe notable diferencia entre el valor de  $q_e$  del arsénico y el cadmio, siendo una diferencia exacta de 0.3055 unidades. La diferencia entre capacidades de remoción es lo que explica el valor de porcentaje de remoción obtenidos. Teniendo una mayor preferencia la zeolita de remover cadmio que arsénico.

El análisis gráfico de la capacidad de remoción (Figura 21) otorga información del comportamiento de la zeolita. Se observa que conforme aumenta la concentración de los metales aumenta la capacidad de adsorción. En los casos donde hay mayor cantidad de contaminante, habrá más capacidad de adsorción una vez alcanzado el equilibrio por el efecto de encontrarse mayor cantidad.

Demuestra además que todavía se puede aumentar la concentración de elementos a adsorber debido a que no se denota una curva de saturación. De igual manera se aprecia que existen unos diferentes comportamientos en las dos líneas. Comportamientos que se modifican en el tercer punto (prueba a 10 mg L<sup>-1</sup>), similar al porcentaje de remoción. Siendo la primera fase un poco más curva y la segunda más recta, esta diferencia entre comportamientos es debido a diferentes mecanismos de adsorción, o inclusive una combinación de varios mecanismos donde uno es predominante. Para determinar cuál mecanismo es el que lidera se requiere un análisis de isoterma que se discute en el tema posterior.

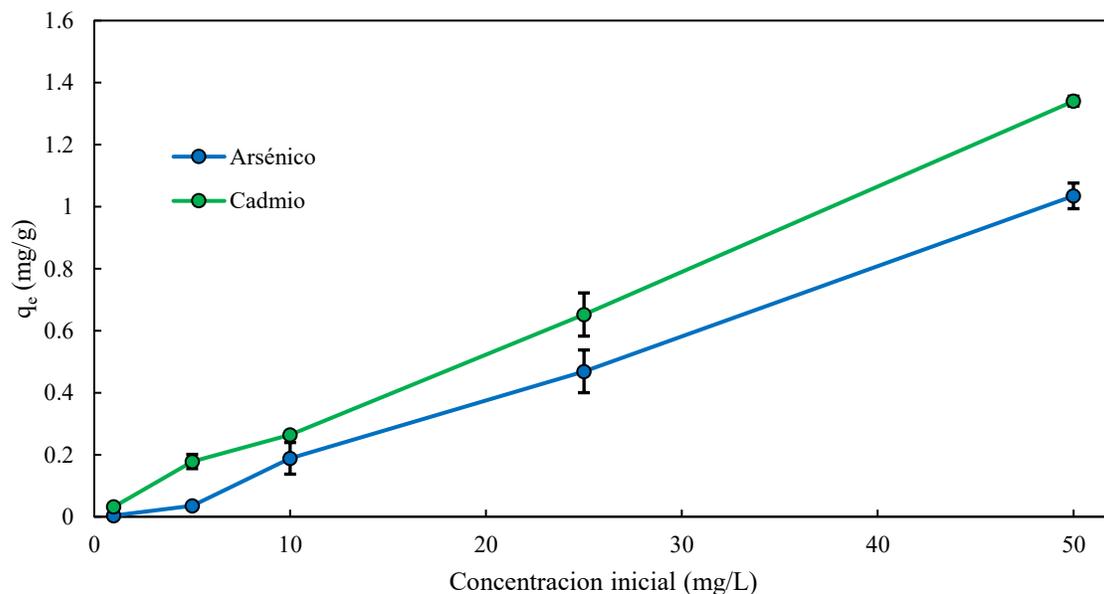


Figura 21 - Capacidad de adsorción ( $q_e$ ) de la zeolita respecto al arsénico y el cadmio. Con barras de intervalo de confianza.

Se aprecia nuevamente que la zeolita tiene mayor preferencia de adsorción al cadmio que el arsénico. Se puede deber a que el arsénico es un elemento más complejo que el cadmio, y por lo tanto es más dificultoso el proceso de adsorción (Lazo et al., 2008). Otra explicación posible es debido al  $pH_{PZC}$ , el cual proporciona una zeolita de superficie negativa. Con una superficie negativa es más sencillo la adsorción de cationes como

el cadmio, mientras que el arsénico puede convertirse en oxianión. Al tratarse de un oxianión se complica el realizar la adsorción al poseer un material adsorbente con superficie negativa (Pérez-Mínguez, 2015).

A pesar de parecer similares las curvas en escala, y con diferencia en el valor numérico de la capacidad de adsorción; hay que denotar que esta diferencia puede llegar a ser más diferentemente significativa de lo que se muestra. La diferencia se podrá apreciar al momento de realizar las pruebas de adsorción donde conforme se incremente la concentración inicial la diferencia de adsorción será mayor.

Para entender mejor la capacidad de adsorción de las zeolitas naturales de este proyecto, se buscó comparar con diversos estudios realizados. La razón por la que se decide comparar la capacidad de adsorción y no el porcentaje de remoción es debido a que la capacidad no es alterable por las variables de los procesos.

Al comparar los resultados de la primera prueba con los resultados obtenidos por Ji et al., (2017), que obtuvieron valores de 0.003746 mg As g<sup>-1</sup> y 0.0281 mg Cd g<sup>-1</sup> y, observamos que en este estudio se removió más. Logrando apreciar el caso del arsénico se encuentran valores muy similares, mientras el cadmio se tiene mayor capacidad en este estudio. Otra comparación es con el estudio de Zhu et al., (2020) encontramos que la capacidad de remoción para 5 mg L<sup>-1</sup> de cadmio (Sin arsénico presente) es de 0.32 mg Cd g<sup>-1</sup> para zeolita natural y un valor de 0.39 mg Cd g<sup>-1</sup> para zeolita modificada con ZnAl-LDHs. En comparación al valor de 0.17 mg Cd g<sup>-1</sup> obtenido de este proyecto, se aprecia que el tratamiento mejora la capacidad de adsorción. Además, el tener un solo elemento genera menor competencia por los poros y por ende una mayor capacidad de adsorción por el único elemento.

La comparación con la capacidad de adsorción de zeolitas que recibieron un tratamiento demuestra una clara diferencia. En el caso de Li et al., (2018) que realizaron un tratamiento a zeolitas con hierro cero valente a nano escala. Obtuvieron a partir de una concentración inicial de Cd de 50 mg L<sup>-1</sup> una capacidad de adsorción de 48.63 mg Cd g<sup>-1</sup>. Comparando resultados de este proyecto con el valor de 48.63 mg Cd g<sup>-1</sup> con lo obtenido en este estudio que 1.34 mg Cd g<sup>-1</sup> se aprecia la diferencia entre zeolitas tratadas y naturales. Mientras que en zeolita tratada con vinagre de madera se obtuvo capacidad de adsorción de 0.024 mg As g<sup>-1</sup> y 23.67 mg Cd g<sup>-1</sup> para Liu et al., (2019). En el caso de polímeros funcionales ENFMs con quitosano tiene un valor de hasta 30.8 mg g<sup>-1</sup> para arsénico. Mientras que polímeros como poliindol encontró una capacidad de remoción de 26.7 mg g<sup>-1</sup> para cadmio sin competencia elemental Li et al., (2018) y Liu et al., (2019).

Con lo anterior se concluye que las zeolitas naturales tienen buena remoción de cadmio, y el arsénico sólo es removido eficientemente a concentraciones altas. Lo que las convierte en un buen material adsorbente para la remoción de metales pesados. Pero al momento de compararse con materiales tratados se observa una clara diferencia en capacidades de adsorción, debido al incremento.

## **Isotermas**

### **Isoterma general**

Con los valores de concentración final ( $C_f$ ) y la capacidad de adsorción ( $q_e$ ) de las pruebas de adsorción, se realiza el ajuste para las isotermas de adsorción. Con las isotermas de adsorción se puede comprender el mecanismo de adsorción para cada elemento adsorbido. De manera tal

que se entenderá en qué momento es efectivo el material adsorbente y en cuáles no (Ji et al., 2017).

La isoterma general es graficar los valores de  $C_f$  y  $q_e$  y ver el tipo de curva que resulta. Determinar el tipo de curva otorga información del comportamiento que existe entre el adsorbato y adsorbente una vez alcanzado el equilibrio (Oğuz Erdoğan, 2019). En la Figura 22, se puede observar la cuasi curva formada a partir de la gráfica de  $C_f$  vs  $q_e$ .

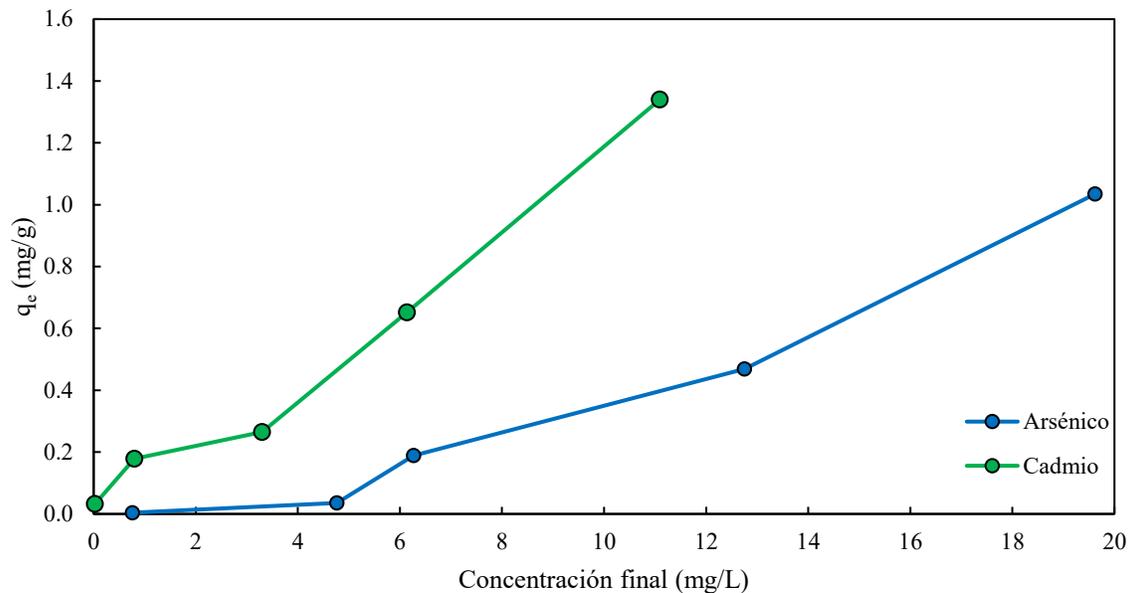


Figura 22 - Isoterma de adsorción de la zeolita natural para los elementos arsénico y cadmio a pH de 7.

La Figura 22 muestra las isotermas de adsorción del arsénico y cadmio con zeolita natural sin tratamiento a temperatura ambiente, con modificación en la concentración inicial de los adsorbatos. Se observa en la gráfica que se asemeja a una línea recta, una isoterma de línea recta indica que se trata de una adsorción de partición no competitiva (Sanaei et al., 2020).

Al tratarse de una cuasi curva el tipo de isoterma es de tipo C, esto debido a que se trata de una línea recta en su mayoría para ambos metales. Un

tipo de adsorción de línea recta indica que conforme se aumenta la cantidad de adsorbente más adsorbato podrá eliminarse. Dicho de otra manera, entre más zeolitas se encuentren disponibles en la solución mayor capacidad de remoción se tendrá. Lo anterior es correcto para este experimento, pero varios autores han encontrado que las zeolitas llegan a tener una capacidad de remoción limitada conforme se aumenta la cantidad de adsorbente (Abin-Bazaine et al., 2019a).

El límite de adsorción es debido a que se empiezan a saturar los poros, y no existe mayor posibilidad de adsorción. Por lo que la curva tipo C solo es válida para los niveles de concentración estudiados. Se prevé que conforme se aumente la concentración esta curva se convierta en tipo L o H. Lo anterior debido a que en algún momento los poros de las zeolitas se saturaran con mayores cantidades de adsorbato (Jiang et al., 2020; Limousin et al., 2007).

Otro punto de vista desde el cual se puede abordar este análisis es el revisar el tipo de categoría al que pertenece pudiendo ser tipo I a tipo V. La isoterma tipo II es la que más se asemeja al isoterma obtenido (Fig. 22), debido a las curvas. La isoterma tipo II describe que existe una adsorción de monocapa a bajas concentraciones y una multicapa a concentraciones altas (Al-Ghouti & Da'ana, 2020); indicando que existe un punto de inflexión en el que cambia el tipo de mecanismo de adsorción. Para los dos elementos, el tercer punto (concentración inicial de  $10 \text{ mg L}^{-1}$ ) es el punto de inflexión. Punto de inflexión que se observa tanto en las gráficas del porcentaje de remoción (Fig. 20) como en la capacidad de adsorción (Fig. 21).

Otro punto a destacar, y que ya se ha mencionado anteriormente, es que la zeolita tiene mayor preferencia de eliminar el cadmio que el arsénico. Lo analizado en la Figura 22 no es suficiente para comprender el

mecanismo de adsorción, por lo que es requerido comprobarlos con otros métodos. De manera tal que se ajustaron los valores obtenidos para las isotermas de Langmuir, Freundlich y Redlich-Peterson

### **Isoterma de Langmuir y Freundlich en arsénico**

Existen dos maneras de realizar el gráfico de las isotermas de adsorción, siendo el uso de la ecuación en su forma lineal y no lineal. Ambos métodos son correctos de usar, pero el que es preferible es la forma lineal debido a que facilita el manejo de los datos. Pero el realizar cambios matemáticos como la linealización puede alterar los datos representados debido a la naturaleza del proceso matemático (Kumar & Sivanesan, 2007). Por lo que, bajo ciertas circunstancias, no es recomendable el usar las ecuaciones de las isotermas en su forma linealizada; ya que de lo contrario el análisis de error sufrirá incrementos significativos porque se analizan los datos directos de la formulas y no del comportamiento (Foo & Hameed, 2010).

Por lo anteriormente descrito es que en este proyecto se optó usar la forma no lineal de las ecuaciones de las isotermas. Otra ventaja adicional al usar la forma no lineal de las isotermas, es poder comparar varias isotermas de un elemento en la misma gráfica, esto debido a que se manejan las mismas variables en los dos ejes, y poder alcanzar valores de errores aceptables requerido para un análisis estadístico conciso (Foo & Hameed, 2010).

Las ecuaciones 1 y 4 del marco teórico son referentes a las isotermas de Langmuir y Freundlich respectivamente en su forma no lineal. En las ecuaciones se hace mención a los valores de concentración final ( $C_f$ ) y a la capacidad de adsorción ( $q_e$ ). Valores que ya se calcularon y analizaron en los resultados de adsorción, por lo que el único requerimiento para

adaptar las isothermas a los datos experimentales es determinar los parámetros. Para determinar los parámetros se usó el programa *Solver* de *Excel* para ajustar los valores. Para comparar la efectividad de una isoterma al adaptarse a los datos se aplicaron los análisis de coeficiente de determinación, chi cuadrado y el error absoluto relativo (%EAR).

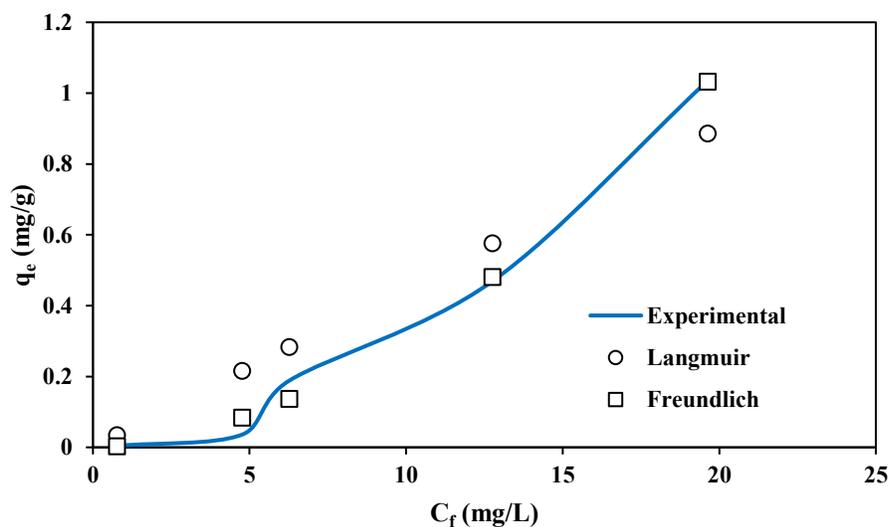


Figura 23 - Isotherma de Langmuir y Freundlich adaptado a los datos experimentales del arsénico.

Al usar la ecuación no lineal se pueden analizar los modelos Freundlich y Langmuir para el arsénico en una misma gráfica (Figura 23). Los parámetros estadísticos (Tabla 10) dan información de cuál de las dos isothermas se adapta mejor a los datos experimentales. Aquel modelo que se adapte mejor será el que describa el mecanismo de adsorción.

Tabla 10 - Datos estadísticos de las isothermas para arsénico

Modelo	$R^2$	$\chi^2$	%ARE
Langmuir	0.895	0.09	268
Freundlich	0.992	0.12	39.3

De los modelos utilizados, el que mejor se ajusta a los datos experimentales del arsénico es la isoterma de Freundlich. Debido a que el

coeficiente de determinación es más cercano a la unidad y el %ARE es menor. A pesar que el chi cuadrado es mejor en Langmuir, solo es indicación de qué tan estadísticamente unidos están los valores (Al-Ghouti & Da'ana, 2020). Lo que ayuda a determinar cuál se ajusta más es el %ARE que es inferior con Freundlich.

El modelo de Freundlich es indicativo de que la adsorción se lleva a cabo en un sistema multicapas y heterogéneo. Lo que es referente a que las energías de adsorción y la afinidad no son constantes en todos los sitios (Al-Ghouti & Da'ana, 2020).

### Isoterma de Langmuir y Freundlich en cadmio

Para cadmio se repitió el procedimiento de ajustar los modelos de Langmuir y Freundlich a los datos experimentales usando la ecuación no lineal (Figura 24).

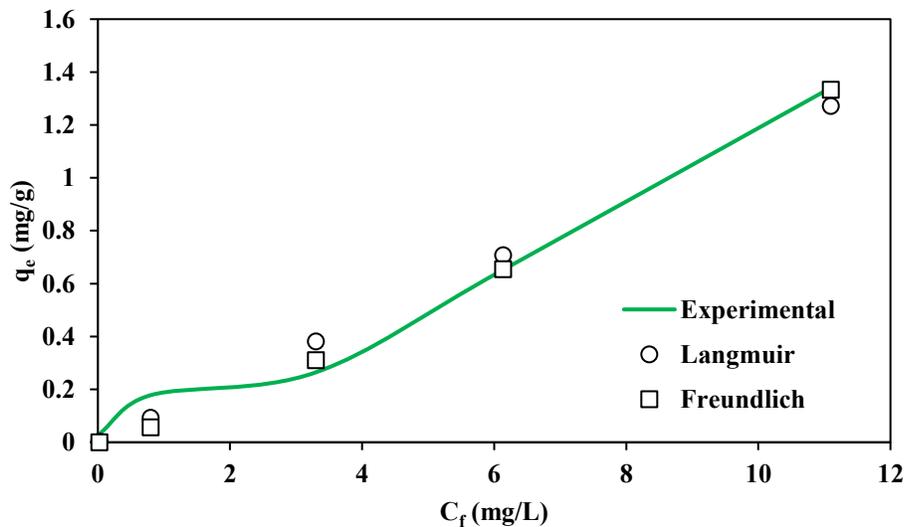


Figura 24 - Isotermas de Langmuir y Freundlich ajustados a los datos experimentales del cadmio.

En esta ocasión se observa que los modelos están mejor ajustados a comparación del arsénico, debido a la preferencia de la zeolita sobre el cadmio. Para determinar la isoterma es requerido un análisis por

coeficiente de determinación, chi cuadrado y %ARE de las isothermas aplicadas a los datos experimentales de cadmio (Tabla 11).

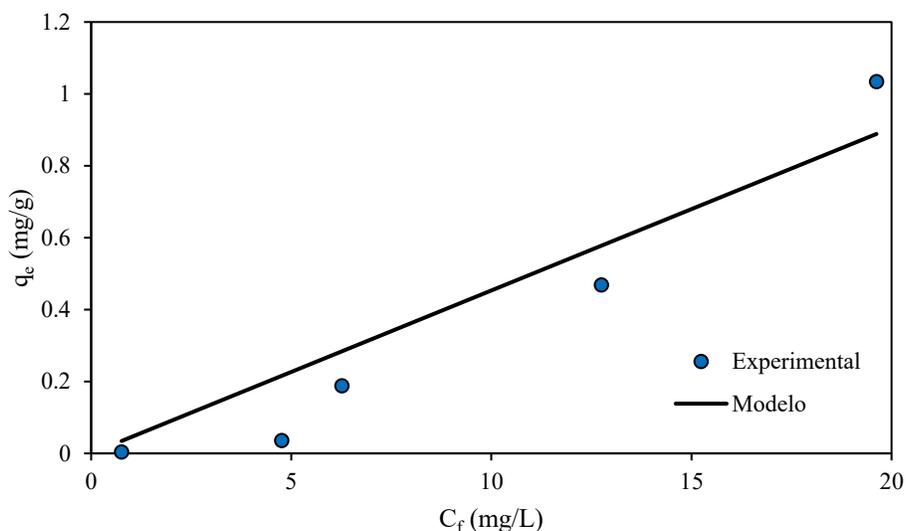
Tabla 11 - Datos estadísticos de los modelos Langmuir y Freundlich ajustados a cadmio

<b>Modelo</b>	<b>R<sup>2</sup></b>	<b><math>\chi^2</math></b>	<b>%ARE</b>
<b>Langmuir</b>	0.9757	0.1275	39.3692
<b>Freundlich</b>	0.9838	0.1213	36.7632

De igual manera que el caso del arsénico, la isoterma que mejor se adapta a los datos experimentales es Freundlich. Por lo que para la adsorción de arsénico y cadmio se tendrá una adsorción heterogénea y multicapa para ambos. Hay que destacar que los parámetros analizados (Tabla 11) son muy similares. Para poder confirmar que la isoterma de Freundlich es correcto, se emplea la isoterma de Redlich-Peterson.

### **Isoterma de Redlich - Peterson**

En el marco teórico se explicó que la isoterma RP es una combinación de Langmuir y Freundlich, y una forma de mejorar las ineficiencias de los modelos mencionados. Además, es una herramienta que puede indicar si es más semejante a Langmuir o Freundlich según el valor de la variable beta (Wu et al., 2010). Este modelo es de 3 parámetros, por lo que no resulta sencillo ajustar los datos, pero se puede seguir usando el programa *SOLVER*. De manera que en esta ocasión se tendrá que separar las isothermas para arsénico (Figura 25) y cadmio (Figura 26) con el valor de beta que mejor se ajuste (Girish, 2017; Wu et al., 2010).



*Figura 25 - Isotherma de adsorción del arsénico aplicando el modelo de Redlich - Peterson a zeolita natural.*

Se observa que en el caso del isoterma de RP aplicado a arsénico (Fig. 25) el valor mayor de  $R^2$  (0.9431) es a un valor de beta de 0.0001. La comparación realizada con otros valores de beta, dan como resultado una reducción en el valor del coeficiente de determinación. Como se mencionó anteriormente, el valor de beta es indicativo si se tienen más características de Langmuir o de Freundlich. Conforme se acerca beta a un valor de 0, se elimina la parte inferior de la ecuación 6 convirtiéndola en una semejante de Freundlich (Girish, 2017; Wu et al., 2010). Así que en este caso el mecanismo del arsénico tiene una semejanza mayor a Freundlich que Langmuir, y considerando el valor tan pequeño de beta, se puede decir que hay nula similitud a Langmuir. Esto es concuerda con lo analizado en Langmuir y Freundlich anteriormente, donde el arsénico tenía mayor preferencia por la isoterma de Freundlich.

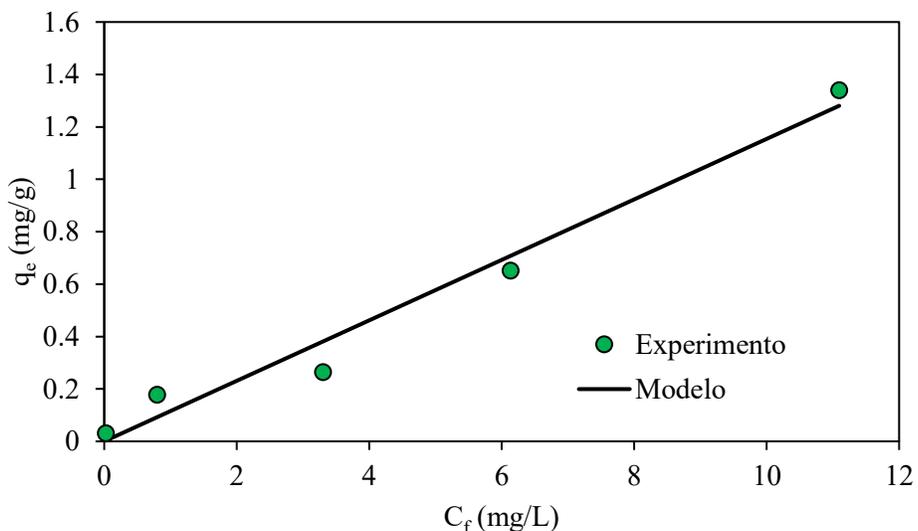


Figura 26 - Isoterma de adsorción del cadmio aplicando el modelo de Redlich-Peterson y coeficiente de determinación a zeolita natural.

En el caso del cadmio se aprecia que, de los diferentes valores de beta la mejor opción es en el caso del valor de 0.0001 de beta otorgando un valor de coeficiente de determinación de 0.9878 (Fig. 26). Como en el caso del arsénico, se tiene un valor de beta muy cercano al cero, por lo que es indicativo que se acerca más al isoterma de Freundlich.

Una vez revisadas las isotermas podemos analizar los valores que proporcionarían información del sistema y su análisis probabilístico (Tabla 12), que indican los valores anteriormente discutidos de beta, además de otorgarnos los  $\chi^2$  y %ARE.

Tabla 12 - Valores obtenidos de las isotermas de Redlich-Peterson

	<b>Kpr</b>	<b>Beta</b>	<b><math>\beta</math></b>	<b>R<sup>2</sup></b>
<b>Arsénico</b>	0.0590	0.3035	0.0001	0.9431
<b>Cadmio</b>	1.7802	14.4219	0.0001	0.9878

Como se discutió anteriormente el valor de beta es muy cercano a cero para ambos casos, y a su vez el valor que más interesa para determinar a cuál isoterma se asemeja más. Los otros valores solo favorecen al

cadmio, dando otra indicación que la preferencia del elemento a adsorber es el cadmio seguido por el arsénico.

### Parámetros de los modelos de Langmuir y Freundlich

Una vez analizado cuál es el modelo que más se ajusta podemos revisar los parámetros que ofrecen los modelos, se realizó en ambos ya que se obtuvo un buen nivel de correlación. El análisis de estos parámetros otorgará una mejor comprensión del mecanismo de adsorción de los dos metales con el adsorbente (Tabla 13).

Tabla 13 - Valores obtenidos del isoterma de Langmuir para arsénico y cadmio

Elemento	$q_m$ (mg g <sup>-1</sup> )	KL (L mg <sup>-1</sup> )	R <sup>2</sup>	$\chi^2$	%ARE
<b>Arsénico</b>	314.6954	0.0001	0.8956	0.0940	268.4071
<b>Cadmio</b>	105.3655	0.0011	0.9757	0.1275	39.3692

Empezando con los parámetros de Langmuir podemos observar que la capacidad de adsorción máxima ( $q_m$ ) es mayor para el arsénico, con un KL muy bajo. Lo anterior no es correcto debido a que el cadmio fue el que se removió más durante las pruebas de adsorción, además que el %ARE es elevado. En cambio, observamos que el cadmio presenta una capacidad de adsorción de 105.36 mg g<sup>-1</sup>, lo cual es más correcto si consideramos el %ARE del elemento.

Se puede calcular un parámetro extra a partir de los datos anteriores conocido como factor del parámetro de equilibrio (RL). Este parámetro indica si la adsorción es favorable o no y se calcula con la ecuación 3 (Tabla 14).

Tabla 14 - Valores de RL para arsénico y cadmio usando los valores de los parámetros de Langmuir

Elemento	RL
<b>Arsénico</b>	0.9973
<b>Cadmio</b>	0.9972

Valores de RL que están dentro del rango de valor de 0 a 1, indican que existe adsorción favorable o, dicho de otra manera, es que existe un mecanismo de adsorción. El valor de RL esta cercano a la unidad, un valor unitario es indicativo que se tiene una adsorción lineal. Una adsorción lineal es referente a que a mayor cantidad de material adsorbente mayor capacidad existirá (Abin-Bazaine et al., 2019b). Además, comparando el valor de RL con el coeficiente de determinación es entendible que existe una adsorción favorable. El mecanismo de Langmuir otorga información extra del mecanismo de adsorción, pero no es el más adecuado para representar los resultados y su mecanismo de adsorción.

La isoterma de Freundlich es el más adecuado para representar los resultados y describir el mecanismo de adsorción. Pero al tratarse de otra ecuación los parámetros a analizar son completamente diferentes (Tabla 15). Por lo que en el caso de Freundlich no se puede calcular la capacidad máxima de adsorción como se realizó con Langmuir.

Tabla 15 - Parámetros obtenidos del modelo de Freundlich ajustado a los resultados experimentales

<b>Elemento</b>	<b>n</b>	<b>Kf (L mg<sup>-1</sup>)</b>	<b>R<sup>2</sup></b>	<b>χ<sup>2</sup></b>	<b>%ARE</b>
<b>Arsénico</b>	0.5636	0.0052	0.9929	0.07	45.9
<b>Cadmio</b>	0.8322	0.0740	0.9838	0.12	36.7

Al igual que en el caso de Langmuir, se tiene un coeficiente para determinar el tipo de adsorción a esperar, siendo en este caso el coeficiente denominado n. Este coeficiente indica que dentro de un rango de 0 a 1 se tiene una adsorción favorable y una no linealidad entre la concentración de la solución y lo adsorbido (Abin-Bazaine et al., 2019a). Para el caso del cadmio se cumple lo anteriormente dicho, ya que conforme aumenta la concentración del adsorbato el porcentaje no se altera. Mientras que en el caso del arsénico podemos observar que el valor se encuentra dentro del rango, pero con un valor menor. Indicando que

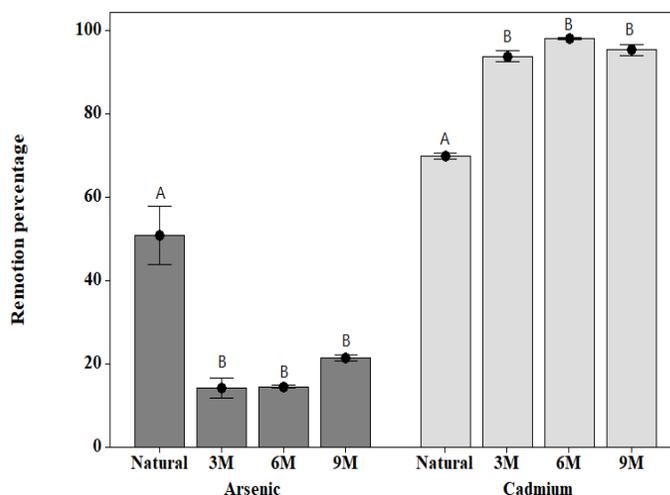
el arsénico no tiene una adsorción tan favorable en comparación con el cadmio. Otro parámetro a analizar es el coeficiente de distribución  $K_f$ , el cual entre mayor sea el valor mayor adsorción será posible. Para este caso el cadmio tiene un mayor valor, indicando que se tiene una preferencia por el mismo (Wu et al., 2010).

## **Tratamiento a zeolitas**

Se realizaron tratamientos para mejorar la capacidad de adsorción del arsénico y cadmio usando zeolita natural. Esto se puede lograr a través de tratamientos térmicos y químicos que mejoran las cualidades adsorptivas. Se realizó un tratamiento con ácido nítrico a diferentes concentraciones. Otro tratamiento fue sobre la superficie del material con  $MgO$  y  $FeCl_3$  como químicos. Para poder realizar las comparaciones se siguieron los mismos procedimientos de las pruebas de adsorción. Las comparaciones se realizaron con las pruebas de la zeolita natural a concentración inicial de  $10 \text{ mg L}^{-1}$  para los dos elementos.

## **Tratamientos ácidos**

Se realizaron 3 tratamientos ácidos a concentraciones de 3M, 6M y 9M de ácido nítrico como químico de tratamiento. Se siguió el procedimiento descrito en la metodología para realizar el tratamiento. De manera tal que una vez ajustado el pH a 7, las muestras se filtraron y se llevaron a análisis elemental para la determinación de la concentración final. Se realizó una comparación entre el porcentaje de remoción de los tres tratamientos y la zeolita natural (Fig. 27).



*Figura 27 - Comparación del porcentaje de remoción entre la zeolita natural y las zeolitas tratadas con HNO<sub>3</sub> a concentraciones 3, 6 y 9 molar. Con barras de error.*

La comparación muestra que el tratamiento logra un aumento en el porcentaje de remoción del cadmio en comparación a la zeolita natural. Siendo la zeolita natural una remoción promedio del 70.24%, mientras que se tienen remociones del 93.62% para 3M, 98% para 6M y 95.23% para 9 M. A pesar de que no existe una diferencia significativa entre los distintos tratamientos (>5%) el tratamiento con mayor remoción de cadmio fue a una concentración de 6M de ácido nítrico.

Mientras que en el arsénico se logra observar que existe una disminución en el porcentaje de remoción con el tratamiento. Para el arsénico se encontró una remoción del 50.8% con zeolita natural mientras que en los tratamientos se removi6 un 14.24% para 3M, un 14.46% 6M y un 21.37% para 9M de concentración. El mejor tratamiento, en este grupo de datos obtenidos con tratamientos ácidos para remover arsénico es a una concentración de 9 M de ácido nítrico. Aunque lo anterior no es recomendable debido a que la zeolita natural, sin recibir algùn tratamiento, tiene mayor porcentaje de remoción de arsénico.

El análisis ANOVA de una vía con método Tukey indica que existe una diferencia entre la media de la zeolita natural y las zeolitas tratadas, pero no existe diferencia entre las medias de las zeolitas tratadas. De manera que el realizar un tratamiento ácido genera una diferencia en las capacidades adsorbentes, pero la concentración no genera cambio en las capacidades adsorbentes en el rango de 3 a 9 molar.

### Tratamiento con MgO y FeCl<sub>3</sub>

El siguiente tratamiento realizado a las zeolitas fue el utilizar óxido de magnesio y cloruro férrico. De igual manera estos tratamientos se compararon con los resultados de la zeolita natural y se analizaron a través de un ANOVA con método de Tukey (Fig. 28).

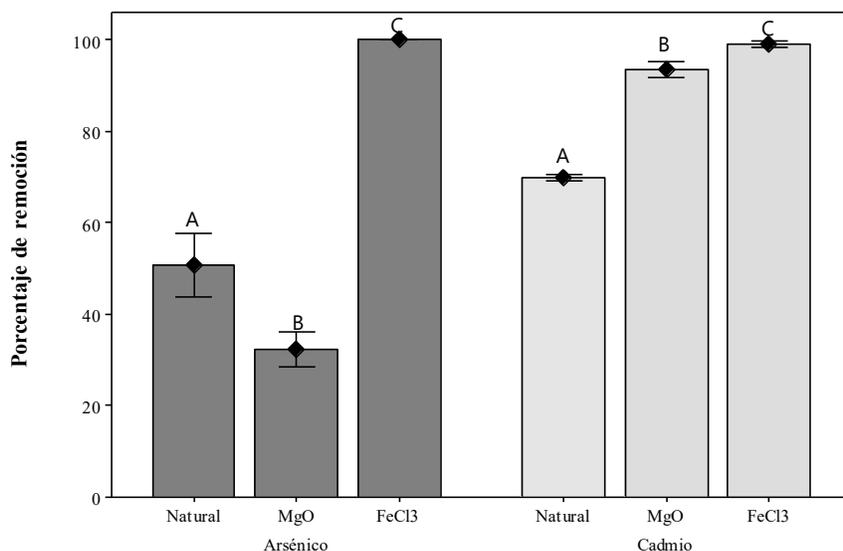


Figura 28 - Comparación de los porcentajes de remoción de la zeolita natural contra los tratamientos con químicos.

El tratamiento con MgO presenta una similitud a los tratamientos ácidos, donde se mejora la remoción del cadmio, pero con una disminución en la remoción del arsénico.

Mientras el tratamiento realizado con FeCl<sub>3</sub> se obtuvo un 100% de remoción de arsénico y un 98.83% de cadmio. Comparando todos los

tratamientos y los datos de la zeolita natural, es claro que el tratamiento con  $\text{FeCl}_3$  es la mejor opción para remover arsénico y cadmio a una concentración a  $10 \text{ mg L}^{-1}$  cada uno. Un análisis ANOVA con Tukey de los datos anteriores demuestra que hay diferencia significativa en los tres casos estudiados.

Resumiendo, los tratamientos ácidos logran mejorar la capacidad de remoción del cadmio, y probablemente también lo hagan con cationes similares. Pero el tratamiento ácido no logra remover efectivamente el arsénico, ya que existe una disminución en su capacidad de remoción. Esto puede ser debido a una alteración en el  $\text{pH}_{\text{PZC}}$ , ya que los tratamientos ácidos logran disminuir el valor (Abin-Bazaine et al., 2020), de tal manera que con el pH trabajado ( $\text{pH}=7$ ) se tenga una superficie completamente negativa. Una superficie completamente negativa no es beneficioso para la remoción del arsénico que puede actuar como oxianión (Pérez-Mínguez, 2015). De manera contraria puede ser beneficioso para el cadmio que actuara con carga contraria.

Por otro lado, el tratamiento con  $\text{MgO}$  dio resultados similares al visto con los tratamientos ácidos. Mientras que el tratamiento con  $\text{FeCl}_3$  logro remover completamente el arsénico y cadmio de la solución. Por lo que el mejor tratamiento que pueden recibir las zeolitas para mejorar su capacidad de remoción es el realizado con  $\text{FeCl}_3$ .

Como trabajo a futuro quedaría corroborar la eficacia de los tratamientos a través de pruebas a diferentes concentraciones. Además de obtener el valor de  $\text{pH}_{\text{PZC}}$  para verificar si existe una modificación en el valor y si este cambio logra alguna modificación en el porcentaje de remoción.

## CONCLUSIONES

La caracterización de la zeolita demostró que se trata de un material adsorbente poroso. Se presenta una clinoptilolita cálcica, con posibilidad de regeneración y con mesoporos principalmente.

Las zeolitas son capaces de remover arsénico y cadmio simultáneamente de solución acuosa. A concentraciones elevadas ( $10 \text{ mg L}^{-1}$ ) se logra remover más del 50% para los dos elementos, pero a concentraciones menores el arsénico no se remueve adecuadamente. Por lo que se requiere de otro tratamiento para remover el arsénico en concentraciones trazas. Además, que es necesario realizar más estudios sobre el proceso de adsorción para poder optimizar y remover en simultáneo los adsorbatos.

El modelo de Freundlich describe el mecanismo de adsorción para arsénico y cadmio en zeolita natural. Se trata de una adsorción multicapas y heterogénea en superficie. Además, la isoterma se adaptó al modelo C, pero al ser no posible se ajustará eventualmente al tipo H o L, conforme se incremente la concentración. Indicación que no se ha alcanzado el máximo de adsorción por parte de la zeolita. De igual manera se ajusta al isoterma de tipo II, indicando que existe un punto de inflexión donde cambia el mecanismo y la capacidad de adsorción.

Los tratamientos con ácido nítrico demostraron una mejoría en comparación con la zeolita natural para remover cadmio, pero con disminución en la capacidad para remover arsénico.

El tratamiento con MgO mostro similitudes a los tratamientos ácidos. Mientras que el  $\text{FeCl}_3$  resulto ser la mejor opción para remover arsénico y cadmio en solución acuosa alcanzando una remoción casi completa.

## BIBLIOGRAFÍA

- Abdellaoui, Y., Gamero-Melo, P., Díaz-Jiménez, L., Ponce-Caballero, C., & Giacomán-Vallejos, G. (2020). Synthesis and Surface Modification of Small Pore Size Zeolite W for Improving Removal Efficiency of Anionic Contaminants from Water. *Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology*, 105(6), 934–940. <https://doi.org/10.1007/s00128-020-03036-z>
- Al-Ghouti, M. A., & Da'ana, D. A. (2020). Guidelines for the use and interpretation of adsorption isotherm models: A review. *Journal of Hazardous Materials*, 393(1), 122383–122405. <https://doi.org/10.1016/J.JHAZMAT.2020.122383>
- Alsawalha, M. (2019). Overview of current and future perspectives of saudi arabian natural clinoptilolite zeolite: A case review. In *Journal of Chemistry* (Vol. 2019). Hindawi Limited. <https://doi.org/10.1155/2019/3153471>
- Amézquita García, H. J. (2010). *Modificación de la capacidad adsorbente de fibras de carbón activado para la eliminación de metales pesados* (Doctoral dissertation, Universidad Autónoma de Nuevo León).
- Aseré, T. G., Stevens, C. v., & du Laing, G. (2019). Use of (modified) natural adsorbents for arsenic remediation: A review. *Science of the Total Environment*, 676, 706–720. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2019.04.237>
- ASTDR. (1999). *Resumen de Salud Pública Cadmio*. [www.atsdr.cdc.gov/es](http://www.atsdr.cdc.gov/es)
- Abin-Bazaine, A. A., Aquino-De los Ríos, G. S., Rodríguez-Vázquez, L. M., Santellano-Estrada, E., Rodríguez-Piñeros, S., Villareal-Guerrero, F., Cortes-Palacios L., & Campos-Trujillo, A. (2020). Effect of Acid Treatment on the Physicochemical Characteristics and Sorption Capacity of a Natural Zeolite. *Journal of Environment and Earth Science*, 10(9), 2224–3216. <https://doi.org/10.7176/JEES/10-9-05>
- Abin-Bazaine, A. A., Aquino-De Los Ríos, G. S., Rodríguez-Vázquez, L. M., Santellano-Estrada, E., Rodríguez-Piñeros, S., & Cortés-Palacios, L. (2019a). Copper Removal by Acid-

Conditioned Zeolite, Part I: Equilibrium, and Numerical Simulations. *Journal of Environment and Earth Science*, 9(3), 2224–3216. <https://doi.org/10.7176/JEES>

Abin-Bazaine, A. A., Aquino-De Los Ríos, G. S., Rodríguez-Vázquez, L. M., Santellano-Estrada, E., Rodríguez-Piñeros, S., & Cortés-Palacios, L. (2019b). Copper Removal by Acid-Conditioned Zeolite, Part II: Kinetics, and Thermodynamic Studies. *Journal of Environmental and Earth Science*, 9(3), 2224–3216. <https://doi.org/10.7176/JEES>

Blake, J. M., Avasarala, S., Artyushkova, K., Ali, A. M. S., Brearley, A. J., Shuey, C., Robinson, W. P., Nez, C., Bill, S., Lewis, J., Hirani, C., Pacheco, J. S. L., & Cerrato, J. M. (2015). Elevated Concentrations of U and Co-occurring Metals in Abandoned Mine Wastes in a Northeastern Arizona Native American Community. *Environmental Science and Technology*, 49(14), 8506–8514. <https://doi.org/10.1021/acs.est.5b01408>

Bonilla-Petriciolet, A., Mendoza-Castillo, D. I., & Reynel-Ávila, H. E. (2017). Adsorption processes for water treatment and purification. In *Adsorption Processes for Water Treatment and Purification*. Springer International Publishing. <https://doi.org/10.1007/978-3-319-58136-1>

Buchet, J.-P., & Lison, D. (2000). Clues and Uncertainties in the Risk Assessment of Arsenic in Drinking Water. *Food and Chemical Toxicology*, 38(1), 81–85. [www.elsevier.com/locate/foodchemtox](http://www.elsevier.com/locate/foodchemtox)

Busca, G. (2017). Acidity and basicity of zeolites: A fundamental approach. *Microporous and Mesoporous Materials*, 254, 3–16. <https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2017.04.007>

Çakıcıoğlu-Özkan, F., & Becer, M. J. (2019). Effect of the acid type on the natural zeolite structure. *Journal of The Turkish Chemical Society*, 2(2), 69–74.

Cobas, L. E. F., & Montero, M. E. F. (2008). *La relación estructura-simetría-propiedades en cristales y policristales* (3rd ed.). Reverté.

CONAGUA. (1996). *NOM-001-SEMARNAT-1996*. Que establece los límites máximos permisibles de contaminantes en las descargas de aguas residuales y bienes nacionales. [http://dof.gob.mx/nota\\_detalle.php?codigo=4863829&fecha=06/01/1997](http://dof.gob.mx/nota_detalle.php?codigo=4863829&fecha=06/01/1997)

- Córdova Rodríguez, V., Tito Ferro, D., Rodríguez Iznaga, I., Acosta Chávez, R., & Quintana Puchol, R. (2014). Caracterización de la zeolita natural de Palmarito de Cauto y su valoración como intercambiador iónico. *Minería y Geología*, 30(4), 1–20.
- Corona, L., Hernández, M., Lara, V., Petranoskii, V., Portillo, R., Rojas, F., & Salgado, M. (2005). Evaluación de la porosidad de zeolitas naturales por medio de curvas diferenciales de adsorción. *Revista Internacional de Contaminación Ambiental*, 21.
- Elboughdiri, N. (2020). The use of natural zeolite to remove heavy metals Cu (II), Pb (II) and Cd (II), from industrial wastewater. *Cogent Engineering*, 7(1), 1782623. <https://doi.org/10.1080/23311916.2020.1782623>
- Elysabeth, T., Zulnovri, Ramayanti, G., Setiadi, & Slamet. (2019). Modification of Lampung and Bayah natural zeolite to enhance the efficiency of removal of ammonia from wastewater. *Asian Journal of Chemistry*, 31(4), 873–878. <https://doi.org/10.14233/ajchem.2019.21810>
- Emilia Agustina, T., Aprianti, T., & Miskah, S. (2017). Treatment of Wastewater Containing Hexavalent Chromium Using Zeolite Ceramic Adsorbent in Adsorption Column. *International Journal on Advanced Science Engineering*, 7(2).
- Espino Valdez, M. S., Barrera Prieto, Y., & Herrera Peraza, E. (2009). Presencia de arsénico en la sección norte del acuífero Meoqui-Delicias del estado de Chihuahua, México. *Medio Ambiente y Desarrollo Sustentable*, 3(1), 8–18.
- Fagerlund, G. (1973). Determination of specific surface by the BET method. *Matériaux et Construction*, 6(3), 239–245.
- Foo, K. Y., & Hameed, B. H. (2010). Insights into the modeling of adsorption isotherm systems. *Chemical Engineering Journal*, 156(1), 2–10. <https://doi.org/10.1016/J.CEJ.2009.09.013>
- Girish, C. R. (2017). Various isotherm models for multicomponent adsorption: a review. *Ijci et\_08\_10\_010 International Journal of Civil Engineering and Technology*, 8(10), 80–86. <http://www.iaeme.com/IJCIET/index.asp80http://http://www.iaeme.com/ijci et/issues.asp?JType=IJ>

CIET&VType=8&IType=10http://www.iaeme.com/IJCIET/issues.asp?JType=IJCIET&VType=8&IType=10

- Gómez-Duarte, O. G. (2018). Contaminación del agua en países de bajos y medianos recursos, un problema de salud pública. In *Revista Facultad de Medicina* (Vol. 66, Issue 1, pp. 7–8). Universidad Nacional de Colombia. <https://doi.org/10.15446/revfacmed.v66n1.70775>
- González-Horta, C., Ballinas-Casarrubias, L., Sánchez-Ramírez, B., Ishida, M. C., Barrera-Hernández, A., Gutiérrez-Torres, D., Zacarias, O. L., Jesse Saunders, R., Drobná, Z., Mendez, M. A., García-Vargas, G., Loomis, D., Stýblo, M., & del Razo, L. M. (2015). A concurrent exposure to arsenic and fluoride from drinking water in Chihuahua, Mexico. *International Journal of Environmental Research and Public Health*, *12*(5), 4587–4601. <https://doi.org/10.3390/ijerph120504587>
- Hayati-Ashtiani, M. (2012). Characterization of Nano-Porous Bentonite (Montmorillonite) Particles using FTIR and BET-BJH Analyses. *Particle & Particle Systems Characterization*, *28*(3–4), 71–76. <https://doi.org/10.1002/ppsc.201100030>
- He, K., Chen, Y., Tang, Z., & Hu, Y. (2016). Removal of heavy metal ions from aqueous solution by zeolite synthesized from fly ash. *Environmental Science and Pollution Research*, *23*(3), 2778–2788. <https://doi.org/10.1007/s11356-015-5422-6>
- Hernández, M. Á., Rojas, F., Corona, L., Lara, V. Hu., Portillo, R., Salgado, M. A., & Petranoskii, V. (2005). Evaluación de la porosidad de zeolitas naturales por medio de curvas diferenciales de adsorción. *Revista Internacional de Contaminación Ambiental*, *21*(2), 71–81.
- Hernández-Montoya, V., Pérez-Cruz, M. A., Mendoza-Castillo, D. I., Moreno-Virgen, M. R., & Bonilla-Petriciolet, A. (2013). Competitive adsorption of dyes and heavy metals on zeolitic structures. *Journal of Environmental Management*, *116*, 213–221. <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2012.12.010>
- Hu, G., Rana, A., Mian, H. R., Saleem, S., Mohseni, M., Jasim, S., Hewage, K., & Sadiq, R. (2020). Human health risk-based life cycle assessment of drinking water treatment for heavy metal(oids)

- removal. *Journal of Cleaner Production*, 267(1), 121980–121983.  
<https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2020.121980>
- Jeon, C. S., Baek, K., Park, J. K., Oh, Y. K., & Lee, S. do. (2009). Adsorption characteristics of As(V) on iron-coated zeolite. *Journal of Hazardous Materials*, 163(2–3), 804–808.  
<https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2008.07.052>
- Ji, X., Liu, S., Hua, P., Bocharnikova, E. A., Matychenkov, V. v., & Khomyakov, D. M. (2017). Cadmium and arsenic adsorption in aqueous systems in the presence of monosilicic acid. *Moscow University Soil Science Bulletin*, 72(5), 199–206. <https://doi.org/10.3103/s0147687417050040>
- Jiang, N., Erdős, M., Moulton, O. A., Shang, R., Vlugt, T. J. H., Heijman, S. G. J., & Rietveld, L. C. (2020). The adsorption mechanisms of organic micropollutants on high-silica zeolites causing S-shaped adsorption isotherms: An experimental and Monte Carlo simulation study. *Chemical Engineering Journal*, 389(1), 123968–123977. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2019.123968>
- Koyama, K., & Takeuchi, Y. (1976). Clinoptilolite: the distribution of potassium atoms and its role in thermal stability. *Zeitschrift Fur Kristallographie*, 145(1), 216–239.
- Kozera-Sucharda, B., Gworek, B., & Kondzielski, I. (2020). The simultaneous removal of zinc and cadmium from multicomponent aqueous solutions by their sorption onto selected natural and synthetic zeolites. *Minerals*, 10(4), 343–360. <https://doi.org/10.3390/min10040343>
- Kragović, M., Stojmenović, M., Petrović, J., Loredó, J., Pašalić, S., Nedeljković, A., & Ristović, I. (2019). Influence of Alginate Encapsulation on Point of Zero Charge (pH pzc ) and Thermodynamic Properties of the Natural and Fe(III)-Modified Zeolite. *Procedia Manufacturing*, 32, 286–293. <https://doi.org/10.1016/j.promfg.2019.02.216>
- Lazo, J. C., Navarro, A. E., Sun-Kou, M. R., & Llanos, B. P. (2008). Síntesis y caracterización de arcillas organofílicas y su aplicación como adsorbentes del fenol. *Revista de La Sociedad Química Del Perú*, 74(1), 3–19.
- Lei, T., Li, S. J., Jiang, F., Ren, Z. X., Wang, L. L., Yang, X. J., Tang, L. H., & Wang, S. X. (2019). Adsorption of Cadmium Ions from an Aqueous Solution on a Highly Stable Dopamine-Modified

Magnetic Nano-Adsorbent. *Nanoscale Research Letters*, 14(1), 1–17.

<https://doi.org/10.1186/s11671-019-3154-0>

Li, Z., Wang, L., Meng, J., Liu, X., Xu, J., Wang, F., & Brookes, P. (2018). Zeolite-supported nanoscale zero-valent iron: New findings on simultaneous adsorption of Cd(II), Pb(II), and As(III) in aqueous solution and soil. *Journal of Hazardous Materials*, 344, 1–11.

<https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2017.09.036>

Li, Z., Wu, L., Sun, S., Gao, J., Zhang, H., Zhang, Z., & Wang, Z. (2019). Disinfection and removal performance for *Escherichia coli*, toxic heavy metals and arsenic by wood vinegar-modified zeolite. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 174, 129–136.

<https://doi.org/10.1016/j.ecoenv.2019.01.124>

Lim, C. K., Bay, H. H., Neoh, C. H., Aris, A., Abdul Majid, Z., & Ibrahim, Z. (2013). Application of zeolite-activated carbon macrocomposite for the adsorption of Acid Orange 7: Isotherm, kinetic and thermodynamic studies. *Environmental Science and Pollution Research*, 20(10), 7243–7255.

<https://doi.org/10.1007/s11356-013-1725-7>

Lima, J. Z., Raimondi, I. M., & Rodrigues, V. G. S. (2019). Preliminary Study of the Adsorption Capacity of Pb, Zn and Cd Through Zeolite and Organic Compost. In *IAEG/AEG Annual Meeting Proceedings, San Francisco, California, 2018 - Volume 3* (pp. 27–33). Springer International Publishing. [https://doi.org/10.1007/978-3-319-93130-2\\_4](https://doi.org/10.1007/978-3-319-93130-2_4)

Limousin, G., Gaudet, J. P., Charlet, L., Szenknect, S., Barthès, V., & Krimissa, M. (2007). Sorption isotherms: A review on physical bases, modeling and measurement. *Applied Geochemistry*, 22(2), 249–275. <https://doi.org/10.1016/J.APGEOCHEM.2006.09.010>

Liu, J., Wu, P., Li, S., Chen, M., Cai, W., Zou, D., Zhu, N., & Dang, Z. (2019). Synergistic deep removal of As(III) and Cd(II) by a calcined multifunctional MgZnFe-CO<sub>3</sub> layered double hydroxide: Photooxidation, precipitation and adsorption. *Chemosphere*, 225, 115–125.

<https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2019.03.009>

- Liu, X., Xu, H., Wang, L., Qu, Z., & Yan, N. (2020). Surface nano-traps of Fe<sub>0</sub>/COFs for arsenic(III) depth removal from wastewater in non-ferrous smelting industry. *Chemical Engineering Journal*, 381. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2019.122559>
- Martínez Martín, J. M. (1990). Adsorción física de gases y vapores por carbones. In *Adsorción Física de gases y vapores por carbones* (Espagráfic, Vol. 2). Universidad de Alicante.
- McClintock, T. R., Chen, Y., Bundschuh, J., Oliver, J. T., Navoni, J., Olmos, V., Lepori, E. V., Ahsan, H., & Parvez, F. (2012). Arsenic exposure in Latin America: Biomarkers, risk assessments and related health effects. In *Science of the Total Environment* (Vol. 429, pp. 76–91). <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2011.08.051>
- Mejía-Zamudio, F., Valenzuela-garcía, J. L., Aguayo-salinas, S., Meza-figueroa, D., Encinas Rosales, L., & Juárez, B. (2009). Adsorción de arsénico en zeolita pretratada con óxidos de magnesio. *Rev. Int. Contam. Ambient*, 25(4), 217–227.
- Nasrabadi, M., Omid, M. H., Mazdeh, A. M., & Shahriari, T. (2018). Cadmium adsorption by natural zeolite in a circular flume. *Int. J. Environmental Technology and Management*, 21, 174–189.
- Oğuz Erdoğan, F. (2019). Freundlich, Langmuir, Temkin and Harkins-Jura isotherms studies of H<sub>2</sub> adsorption on porous adsorbents. *Chemistry & chemical technology Chem. Chem. Technol*, 13(2), 129–135. <https://doi.org/10.23939/chcht13.02.129>
- Olegario, E., Nadurata, S. A., dela Merced, S. A., & dela Paz, E. (2020). Surface functionalized Philippine natural zeolite for arsenic adsorption in an aqueous solution. *Japanese Journal of Applied Physics*, 59(SA). <https://doi.org/10.7567/1347-4065/ab45fc>
- Olegario, E., Pelicano, C. M., Felizco, J. C., & Mendoza, H. (2019). Thermal stability and heavy metal (As<sup>5+</sup>, Cu<sup>2+</sup>, Ni<sup>2+</sup>, Pb<sup>2+</sup> and Zn<sup>2+</sup>) ions uptake of the natural zeolites from the Philippines. *Materials Research Express*, 6(8), 085204. <https://doi.org/10.1088/2053-1591/ab1a73>
- Peng, G., Chen, X., Wu, W., & Jiang, X. (2007). Modeling of water sorption isotherm for corn starch. *Journal of Food Engineering*, 80(2), 562–567. <https://doi.org/10.1016/j.jfoodeng.2006.04.063>

- Pérez Mínguez, I. (2015). *Ecotoxicología del arsénico en suelos de la comunidad de madrid*.  
<https://eprints.ucm.es/48830>
- Pérez-Botella, E., Palomino, M., Valencia, S., & Rey, F. (2019). Zeolites and other adsorbents. In *Green Energy and Technology* (pp. 173–208). Springer Verlag. [https://doi.org/10.1007/978-981-13-3504-4\\_7](https://doi.org/10.1007/978-981-13-3504-4_7)
- Pizarro, C., Escudey, M., Caroca, E., Pavez, C., & Zúñiga, G. E. (2021). Evaluation of zeolite, nanomagnetite, and nanomagnetite-zeolite composite materials as arsenic (V) adsorbents in hydroponic tomato cultures. *Science of the Total Environment*, 751.  
<https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2020.141623>
- Puigdomenech, I. (2000). Windows software for the graphical presentation of chemical speciation. *Abstracts of Papers of the American Chemical Society*, U760--U760.
- Rangabhashiyam, S., Anu, N., Giri Nandagopal, M. S., & Selvaraju, N. (2014). Relevance of isotherm models in biosorption of pollutants by agricultural byproducts. In *Journal of Environmental Chemical Engineering* (Vol. 2, Issue 1, pp. 398–414). Elsevier Ltd.  
<https://doi.org/10.1016/j.jece.2014.01.014>
- Rickert, B., Chorus, I., & Schmoll, O. (2016). *Protecting surface water for health identifying, assessing and managing drinking-water quality risks in surface-water catchments* (WHO, Vol. 1).  
<http://www.who.int>
- Sanaei, L., Tahmasebpoor, M., Khatamian, M., & Divband, B. (2020). Arsenic Removal from Aqueous Solutions using Iron Oxide-modified Zeolite: Experimental and Modeling Investigations. *AUT Journal of Mechanical Engineering*, 4(2). <https://doi.org/10.22060/AJME.2020.17214.5849>
- Sánchez-Corrales, V. M., Quiroz Castillo, J. M., Leyva Ramos, R., Cota Arriola, O., Leyva Pacheco, J., García Bedoya, D., Ramírez Leal, R., & Cruz Campas, M. E. (2019). Adsorción de Trihalometanos en solución acuosa utilizando Zeolita natural modificada. *Biotecnia*, 21(2), 123–128.  
<https://doi.org/10.18633/biotecnia.v21i2.938>

- Secretaría de Salud. (1994). *NOM-127-SSA1-1994 Salud ambiental. Agua para uso y consumo humano. Límites permisibles de calidad y tratamientos a que debe someterse el agua para su potabilización.*
- Secretaría de Salud. (2019). Agua para uso y consumo humano. Límites permisibles de la calidad del agua. Norma Oficial Mexicana NOM-127-SSA1-2017. In *DOF*.  
[https://www.dof.gob.mx/nota\\_detalle.php?codigo=5581179&fecha=06/12/2019](https://www.dof.gob.mx/nota_detalle.php?codigo=5581179&fecha=06/12/2019)
- Shaban, M., & Abukhadra, M. R. (2017). Geochemical evaluation and environmental application of Yemeni natural zeolite as sorbent for Cd<sup>2+</sup> from solution: kinetic modeling, equilibrium studies, and statistical optimization. *Environmental Earth Sciences*, 76(8). <https://doi.org/10.1007/s12665-017-6636-3>
- Shokrolahzadeh, A., Shokuhi Rad, A., & Adinehvand, J. (2017). Modification of Nano Clinoptilolite Zeolite Using Sulfuric Acid and Its application Toward Removal of Arsenic from Water Sample. *Journal of Nanoanalysis*, 4(1), 48–58. <https://doi.org/10.22034/jna.2017.01.006>
- Shyaa, A. A., Hasan, O. A., & Abbas, A. M. (2015). Synthesis and characterization of polyaniline/zeolite nanocomposite for the removal of chromium (VI) from aqueous solution. *Journal of Saudi Chemical Society*, 19(1), 101–107. <https://doi.org/10.1016/j.jscs.2012.01.001>
- Simsek, E. B., Özdemir, E., & Beker, U. (2013). Process optimization for arsenic adsorption onto natural zeolite incorporating metal oxides by response surface methodology. *Water, Air, and Soil Pollution*, 224(7), 1–14. <https://doi.org/10.1007/s11270-013-1614-1>
- Singh, N. B., Nagpal, G., Agrawal, S., & Rachna. (2018). Water purification by using Adsorbents: A Review. *Environmental Technology and Innovation*, 11, 187–240.  
<https://doi.org/10.1016/j.eti.2018.05.006>
- Stahle, L., & Wold, S. (1989). Analysis of Variance (ANOVA). *Chemometrics and Intelligent Laboratory Systems*, 6(1), 259–272.
- Trisunaryanti, W., Wijaya, K., Suryani, D., & Chasanah, U. (2021). The Effect of HNO<sub>3</sub> and/or NaOH Treatments on Characteristics of Mordenite. In *Zeolites [Working Title]*. IntechOpen.  
<https://doi.org/10.5772/intechopen.96444>

- Vardhan, K. H., Kumar, P. S., & Panda, R. C. (2019). A review on heavy metal pollution, toxicity and remedial measures: Current trends and future perspectives. *Journal of Molecular Liquids*, 290, 111197–111219. <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2019.111197>
- Vasanth Kumar, K., & Sivanesan, S. (2007). Sorption isotherm for safranin onto rice husk: Comparison of linear and non-linear methods. *Dyes and Pigments*, 72(1), 130–133. <https://doi.org/10.1016/j.dyepig.2005.07.020>
- Velazquez-Peña, G. C., Olguín-Gutiérrez, M. T., Solache-Ríos, M. J., & Fall, C. (2017). Significance of FeZr-modified natural zeolite networks on fluoride removal. *Journal of Fluorine Chemistry*, 202, 41–53. <https://doi.org/10.1016/j.jfluchem.2017.09.004>
- Velazquez-Peña, G. C., Solache-Ríos, M., Olguin, M. T., & Fall, C. (2019). As(V) sorption by different natural zeolite frameworks modified with Fe, Zr and FeZr. *Microporous and Mesoporous Materials*, 273, 133–141. <https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2018.07.003>
- Villela-Martínez, D. E., Leyva-Ramos, R., Aragón-Piña, A., & Navarro-Tovar, R. (2020). Arsenic Elimination from Water Solutions by Adsorption on Bone Char. Effect of Operating Conditions and Removal from Actual Drinking Water. *Water, Air, and Soil Pollution*, 231(5), 201. <https://doi.org/10.1007/s11270-020-04596-w>
- Wang, C., Leng, S., Guo, H., Cao, L., & Huang, J. (2019). Acid and alkali treatments for regulation of hydrophilicity/hydrophobicity of natural zeolite. *Applied Surface Science*, 478, 319–326. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2019.01.263>
- Wang, H., Xu, J., & Sheng, L. (2020). Purification mechanism of sewage from constructed wetlands with zeolite substrates: A review. In *Journal of Cleaner Production* (Vol. 258). Elsevier Ltd. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2020.120760>
- Wang, S., & Mulligan, C. N. (2006). Occurrence of arsenic contamination in Canada: Sources, behavior and distribution. *Science of the Total Environment*, 366(2–3), 701–721. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2005.09.005>

- Wen, J., Yan, C., Xing, L., Wang, Q., Yuan, L., & Hu, X. (2020). Simultaneous immobilization of As and Cd in a mining site soil using HDTMA-modified zeolite. *Environmental Science and Pollution Research*, 28(8), 9935–9945. <https://doi.org/10.1007/s11356-020-11477-6>
- Wibowo, E., Rokhmat, M., Sutisna, Khairurrijal, & Abdullah, M. (2017). Reduction of seawater salinity by natural zeolite (Clinoptilolite): Adsorption isotherms, thermodynamics and kinetics. *Desalination*, 409, 146–156. <https://doi.org/10.1016/j.desal.2017.01.026>
- Wu, F. C., Liu, B. L., Wu, K. T., & Tseng, R. L. (2010). A new linear form analysis of Redlich-Peterson isotherm equation for the adsorptions of dyes. *Chemical Engineering Journal*, 162(1), 21–27. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2010.03.006>
- Yousefi, T., Raza Moazami, H., Mahmudian, H. R., Torab-Mostaedi, M., & Moosavian, M. A. (2018). Modification of natural zeolite for effective removal of Cd(II) from wastewater. *J. Water Environ. Nanotechnol*, 3(2), 150–156. <https://doi.org/10.22090/jwent.2018.02.006>
- Zanin, E., Scapinello, J., de Oliveira, M., Rambo, C. L., Franscescon, F., Freitas, L., de Mello, J. M. M., Fiori, M. A., Oliveira, J. V., & Dal Magro, J. (2017). Adsorption of heavy metals from wastewater graphic industry using clinoptilolite zeolite as adsorbent. *Process Safety and Environmental Protection*, 105, 194–200. <https://doi.org/10.1016/j.psep.2016.11.008>
- Zhang, X., Xue, Y., Gao, J., He, C., Ji, Y., & Dou, Y. (2020). Comparison of adsorption mechanisms for cadmium removal by modified zeolites and sands coated with Zn-layered double hydroxides. *Chemical Engineering Journal*, 380(1), 122578–122588. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2019.122578>
- Zhu, F., Zheng, Y.-M., Zhang, B.-G., & Dai, Y.-R. (2020). A critical review on the electrospun nanofibrous membranes for the adsorption of heavy metals in water treatment. *Journal of Hazardous Materials*, 401(1), 123608–123630. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2020.123608>