

DOI: 10.24850/j-tyca-2022-03-05

Artículos

## **Remoción de arsénico (V) utilizando zeolita natural: pruebas de columna de lecho fijo**

## **Removal of arsenic (V) using natural zeolite: Fixed bed column tests**

Humberto Burgos<sup>1</sup>, <https://orcid.org/0000-0003-4608-7052>

Jaime Gárfias<sup>2</sup>, <https://orcid.org/0000-0001-6388-2109>

Richard Martel<sup>3</sup>, <https://orcid.org/0000-0003-4219-5582>

Javier Salas<sup>4</sup>, <https://orcid.org/0000-0002-1297-7893>

<sup>1</sup>Instituto Interamericano de Tecnología y Ciencias del Agua (IITCA),  
Universidad Autónoma del Estado de México, Toluca, Estado de México,  
México, [hburgoshuezo@gmail.com](mailto:hburgoshuezo@gmail.com)

<sup>2</sup>Instituto Interamericano de Tecnología y Ciencias del Agua (IITCA),  
Universidad Autónoma del Estado de México, Toluca, Estado de México,  
México, [jgarfiass@gmail.com](mailto:jgarfiass@gmail.com)

<sup>3</sup>Institut National de la Recherche Scientifique (INRS-ETE), Québec,  
Canada, [richard.martel@ete.inrs.ca](mailto:richard.martel@ete.inrs.ca)

<sup>4</sup>Facultad de Ingeniería (FI-UAEM), Universidad Autónoma del Estado de México, Toluca, Estado de México, México, proyectos@javersalasg.com

Autor para correspondencia: Humberto Burgos,  
hburgoshuezo@gmail.com

## Resumen

La contaminación hídrica con arsénico ha recibido especial atención debido a sus implicaciones sanitarias para la población. Por ello, su remoción del agua subterránea es de vital importancia. El principal objetivo de este trabajo fue investigar el desempeño de remoción y la capacidad de sorción de arsénico disuelto en soluciones multiiónicas utilizando un material mineral natural de bajo costo y, paralelamente, poder comparar su capacidad de sorción a partir de su forma tanto natural como modificada químicamente. Para ello, se implementaron columnas de lecho fijo empacadas con zeolitas naturales (ZN) y modificadas químicamente (ZMQ) con  $\text{H}_2\text{SO}_4$  1 M. Los estudios de sorción demostraron que el acondicionamiento químico mejoró la capacidad máxima de sorción ( $q_e$ ), el tiempo de ruptura, el tiempo de saturación y el volumen efluente con concentración igual o menor a 10  $\mu\text{g/l}$  en 150, 45, 88 y 281 %, de manera correspondiente, respecto de la ZN. Las curvas de ruptura para la remoción de As (V) se ajustaron con varios modelos matemáticos,

siendo el modelo no lineal de Thomas el que mejor reprodujo la cinética de sorción bajo las condiciones operativas implementadas. La difracción de rayos X concluyó que no hay cambio estructural en la zeolita posterior a la modificación química, por lo que el incremento de la capacidad de sorción de la ZMQ se atribuyó a los cambios morfológicos y de composición química elemental en la superficie de las mismas. Estos resultados muestran que la ZMQ puede utilizarse como una alternativa viable, desde el punto de vista de eficiencia depurativa respecto de su forma no acidificada, para la remoción de As (V).

**Palabras clave:** arsénico, ácido sulfúrico, acondicionamiento químico, clinoptilolita, depuración, curva de ruptura.

## Abstract

Water pollution with arsenic has received special attention due to its health implications for the population. Therefore, its removal from groundwater is of vital importance. The main objective of this work was to investigate the removal performance of dissolved arsenic in multi-ionic solutions using a low-cost mineral material and, in parallel, to be able to compare its sorption capacity from its nature as a chemically modified form. To do this, fixed bed columns packed with natural zeolites (ZN) and chemically modified (ZMQ) with 1 M  $\text{H}_2\text{SO}_4$  were implemented. Sorption studies showed that chemical conditioning improved the maximum

sorption capacity ( $q_e$ ), the breakthrough time, the exhaustion time and the effluent volume with a concentration equal to or less than 10  $\mu\text{g/L}$ , correspondingly by 150, 45, 88 and 281 %, concerning the ZN. The breakthrough curves for the removal of As (V) were fitted with various mathematical models, being the Thomas nonlinear model the one that best reproduced the kinetics of sorption under the implemented operating conditions. The X-ray diffraction concluded that there is no structural change in the zeolite after the chemical modification, therefore, the increase in the sorption capacity of the ZMQ was attributed to the morphological and elemental chemical composition changes on their surface. These results show that the ZMQ can be used as a viable alternative, from the point of view of purifying efficiency, concerning its non-acidified form, for the removal of As (V).

**Keywords:** Arsenic, sulfuric acid, chemical conditioning, clinoptilolite, depuration, breakthrough curve.

Recibido 15/09/2020

Aceptado 10/05/2021

## Introducción

El arsénico es un elemento contaminante común en el agua de consumo humano de diversas regiones de América Latina (Bundschuh *et al.*, 2012). Su entrada al medio acuoso subterráneo se debe a su desorción desde los minerales que lo contienen (Simsek, 2013), así como a actividad geotermal (Tyrovola, Nikolaidis, Veranis, & Kallithrakas-Kontos, 2006) y biológica (Baskan & Pala, 2011). Estos factores, junto a la concomitancia de condiciones de pH y potencial de óxido reducción adecuados, determinan tanto sus niveles de concentración como la especiación del mismo. En aguas subterráneas predominan las formas inorgánicas de oxianiones de arsenito trivalente [As (III)] y arsenato pentavalente [As (V)] (Wang & Mulligan, 2006); el primero es el más tóxico para el ser humano y el menos móvil en acuíferos.

Su consumo en agua se ha vinculado con la condición denominada hidroarsenicismo crónico regional endémico (HACRE), así como con cáncer, implicaciones en la reproducción y afecciones cardiovasculares, enfermedades de pulmón y, en niños, con problemas cognitivos, bajo peso al nacer y, en casos graves, muerte neonatal (Concha, Nermell, & Vahter, 1998). Este contexto de riesgo llevó a la Organización Mundial de la Salud (2006) a reducir la concentración máxima admisible de 50 a 10 µg/l de arsénico total en agua para consumo humano, planteando así un

reto importante en cuanto a la búsqueda de alternativas eficientes de depuración (Chiavola, D'Amato, & Baciocchi, 2012).

En la investigación de eficiencia depurativa, técnicas de oxidación, coagulación-floculación, sorción, intercambio iónico y el uso de membranas han sido exploradas como alternativas de reducción de las concentraciones del metaloide en el agua. Estas metodologías son, en muchos de los casos, eficientes en la remoción de arsénico. Sin embargo, podrían no ser técnica, ambiental o económicamente viables, por el requerimiento de equipos sofisticados, su poca capacidad de utilización en áreas marginales (Silva-Martínez, Flores-Villanueva, & Blass-Amador, 2005) o la generación de residuos que representan un riesgo de contaminación ambiental. La evidencia de problemas sanitarios derivados de su utilización puede encontrarse en el desarrollo de procesos de oxidación, en los que pueden generarse subproductos químicos tóxicos y carcinógenos resultantes del mismo (Mondal, Bhowmick, Chatterjee, Figoli, & Van-der-Bruggen, 2013). Por otro lado, el requerimiento de altas dosis de coagulantes, que incrementan los costos de producción, y la consecuente producción de desechos secundarios limitan, por ejemplo, el uso de  $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$  como material para la remoción de As (V) (Baskan & Pala, 2010). En este sentido deben buscarse tecnologías más adecuadas, de bajo costo, alta eficiencia y que no generen posibles daños colaterales a la salud, con el objetivo de reducir las concentraciones de arsénico presente en el agua de consumo humano.

Los procesos de sorción han sido investigados ampliamente como una opción de remoción de contaminantes presentes en el agua de consumo humano. Presentan la ventaja de ser una tecnología económica y eficiente (Mondal & Garg, 2017), y un mecanismo útil en la remoción de As (V) desde la fase acuosa (Siljeg, Foglar, & Gudelj, 2012; Roy, Mondal, Bhattacharya, Das, & Das, 2013). Se han descrito numerosos materiales y metodologías como opciones adecuadas para realizar la remoción de arsénico disuelto en agua (Yadanaparthi, Graybill, & Wandruszka, 2009); sin embargo, a la fecha existen aún muchas limitantes metodológicas en su abordaje: (1) hay énfasis en el desarrollo de pruebas estáticas de batch (Fufa, Alemayehu, & Lennartz, 2014; Asere *et al.*, 2017); (2) se resalta la capacidad depurativa en sistemas acuosos monoiónicos (Shokrolahzadeh, Rad, & Adinehvand, 2017); (3) algunas investigaciones realizan pruebas de columna de lecho fijo sin un proceso de modelación matemática (Baskan & Pala, 2014), limitando su aplicabilidad para un proceso posterior de dimensionamiento a mayor escala, y (4) el uso de materiales onerosos, como el carbón activado (Valencia-Ríos & Castellar-Ortega, 2013), los convierte en alternativas no viables (Mohan & Pittman, 2007). De esta forma, el estudio de la remoción de arsénico desde la fase acuosa, utilizando procesos de sorción, tiene aún aspectos que deben ser investigados y profundizados, con el fin de lograr eficiencias depurativas adecuadas a los estándares sanitarios internacionalmente establecidos.

En función de las premisas antes mencionadas y de la importancia sanitaria estratégica que la remoción de arsénico tiene para el ser humano, el principal objetivo de este trabajo fue investigar el desempeño de remoción de arsénico disuelto en soluciones multiiónicas, utilizando como material sorbente zeolitas tipo clinoptilolita para, en una etapa posterior, establecer una evaluación comparativa de la capacidad de sorción de éstas a partir de su forma natural y modificada químicamente. En consecuencia, la estructuración de esta investigación fue sistematizada para: (1) generar un material sorbente de bajo costo basado en la modificación de sus características químicas, morfológicas y estructurales a partir de su acondicionamiento químico; (2) medir su comportamiento depurativo en condiciones dinámicas en un sistema de competencia iónica multicomponente, y (3) establecer las bases matemáticas que rigen su desempeño de remoción bajo condiciones experimentales controladas. Esta perspectiva permitió establecer conclusiones respecto del funcionamiento y la capacidad depurativa de las zeolitas tipo clinoptilolita en cuanto a la remoción de As (V) presente en una solución acuosa, realizada a través de procesos de sorción como mecanismo de acción.

## **Materiales y métodos**

## **Preparación de agua sintética utilizada en las pruebas de sorción**

Esta investigación incorporó soluciones sintéticas multiiónicas basadas en la composición aniónica y catiónica mayoritaria, así como de As (V) determinadas en dos manantiales de naturaleza kárstica. Para ello, en abril de 2019, se muestrearon dos fuentes utilizadas para consumo humano en el municipio de Ixtapan de la Sal, al sur del Estado de México: (a) Agua Amarga 1 y (b) Agua Amarga 2. Estas fuentes presentan altas concentraciones de bicarbonatos, sulfatos y arsénico total; este último, en una concentración promedio de 285  $\mu\text{g/l}$  para el periodo muestreado, derivado de la mezcla de dichas fuentes con agua termal. De este modo, sus facies hidroquímicas corresponden con el tipo Ca-Mg-Cl, enriquecidas por la disolución de calcita y dolomita en función de la naturaleza carbonatada del acuífero (Burgos, Garfias, Martel, & Salas-García, 2020).

El proceso seguido para la formulación de esta solución sintética se describe ampliamente en trabajos similares (Smith, Davison, & Taylor,

2002; Bibiano-Cruz, Garfias, Llanos, Martel, & Salas-García, 2016). Las soluciones sintéticas patrón utilizadas para todos los iones mayoritarios fueron preparadas con agua desionizada y el uso de cantidades apropiadas de sales grado analítico de  $\text{CaCO}_3$ ,  $\text{CaCl}_2$ ,  $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{KHCO}_3$ ,  $\text{NaHCO}_3$ ,  $\text{NaSO}_4$  y  $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ . Además de esta solución sintética, se preparó una solución patrón de 277 mg As (V)/l por dilución de cantidades adecuadas de sales de  $\text{Na}_2\text{HAsO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  en agua desionizada. A partir de este patrón se prepararon las soluciones finales de concentración deseada (Tabla 1), tratando en todo el proceso de mantener la condición de electroneutralidad.

**Tabla 1.** Concentración catiónica y aniónica promedio utilizada para la composición del agua sintética y su comparación con los resultados experimentales.

| Variable química | Concentración    |                  |                              |                              |
|------------------|------------------|------------------|------------------------------|------------------------------|
|                  | Original (meq/l) | Ajustada (meq/l) | Solución sintética 1 (meq/l) | Solución sintética 2 (meq/l) |
| $\text{HCO}_3^-$ | 8.82             | 8.45             | 7.20                         | 7.04                         |
| $\text{NO}_3^-$  | 0.05             | 0.05             | 0.03                         | 0.02                         |

|                               |        |      |        |        |
|-------------------------------|--------|------|--------|--------|
| Cl <sup>-</sup>               | 8.14   | 7.81 | 5.06   | 5.19   |
| SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> | 2.96   | 2.84 | 2.36   | 2.56   |
| Na <sup>+</sup>               | 8.72   | 9.11 | 9.65   | 9.79   |
| Mg <sup>2+</sup>              | 1.37   | 1.43 | 1.71   | 1.82   |
| K <sup>+</sup>                | 0.49   | 0.51 | 0.47   | 0.55   |
| Ca <sup>2+</sup>              | 7.76   | 8.11 | 4.17   | 4.13   |
| As (V)                        | 0.0184 | -    | 0.0162 | 0.0173 |
| Electroneutralidad (%)        | -4.25  | 0    | 4.42   | 4.74   |

\*La composición de solución sintética 1 y 2 se empleó en la prueba con ZN y ZMQ, respectivamente.

La especiación de arsénico con el programa PHREEQC (Avilés *et al.*, 2013) determinó la presencia de un 97.2 % de As (V), considerando así pertinente la síntesis de la solución solamente con la inclusión de éste. El pH en las soluciones sintetizadas se determinó cercano a ocho, por lo que su ajuste no fue necesario, ya que éste es el valor considerado como óptimo para el material utilizado (Shokrolahzadeh *et al.*, 2017).

## **Acondicionamiento químico de la zeolita tipo clinoptilolita**

El tratamiento ácido ha demostrado ser útil en la mejora de las propiedades de sorción de las zeolitas (Silva, Lecus, & Corrao, 2019). Por ello, en esta investigación se utilizaron zeolitas tipo clinoptilolita procedentes de un depósito sedimentario cercano a la región de Tehuacán en el estado de Puebla, México (Bibiano-Cruz *et al.*, 2016).

Con el objetivo de comparar el efecto que tuvo la modificación química en la mejora de los procesos de sorción de As (V), en esta investigación se utilizaron dos tratamientos. El primero consistió en ZN, la cual fue molida y tamizada en tamaño de partícula de 8 a 10 mesh (diámetros de 2.36 y 1.68 mm), y enjuagada por 6 h en agua destilada. Para completar este procedimiento, la fase líquida se separó y el sólido se secó a 65 °C por 24 horas.

Un segundo tratamiento estuvo conformado por ZMQ. La modificación química de su superficie se basó en la metodología descrita por Shokrolahzadeh *et al.* (2017). Para tal fin, una parte de la ZN se preparó para el primer tratamiento, se separó y agitó en una solución de ácido sulfúrico de 1 M por 24 h, para después ser filtrada y enjuagada con

agua destilada hasta obtener un pH de 7 en el agua de lavado. Posterior a ello, estas zeolitas se secaron a 70 °C por 24 horas.

## **Caracterización microscópica, química y mineralógica de las partículas sorbentes**

Con el objetivo de verificar los cambios morfológicos en el mineral, se obtuvieron micrografías de la superficie de la zeolita clinoptilolita a través de microscopía electrónica de barrido (MEB) con equipo JEOL SM-IT100, con especificaciones de W.D. 12 mm, por la metodología de electrones retrodispersos, y con aumentos de 33× y 500×. Las micrografías se desarrollaron para: (a) ZN y (b) ZMQ. Además, con el equipo antes mencionado, se determinó su composición química elemental con análisis de espectroscopía de rayos X por dispersión de energía (EDS) en tres estadios del mineral: (a) ZN; (b) ZMQ previo al proceso de sorción; y (c) ZMQ posterior al proceso de sorción, es decir, el material empacado en la columna que se hallaba ya saturado luego del proceso de filtración realizado. Este material, por lo tanto, fue denominado ZMF. En ese sentido, la diferencia entre el estadio (b) y (c) estribó en que en el

segundo estaban adsorbidos sobre su superficie tanto el arsénico como algunos iones mayores presentes en la solución sintética utilizada en la prueba. Puesto que, a diferencia de los estadios (a) y (b), la ZMF se hallaba húmeda luego de la prueba, ésta se secó a temperatura ambiente por 24 h para proceder a la realización del análisis EDS. Cada una de las muestras se analizó en dos puntos diferentes, con el objetivo de obtener un valor promedio representativo de composición (Tabla 2); para la cuantificación del porcentaje de masa de los elementos constitutivos se determinó una desviación estándar relativa promedio menor al 5 %.

**Tabla 2.** Composición elemental de las zeolitas naturales (ZN), zeolitas modificadas químicamente (ZMQ) y zeolitas modificadas químicamente posterior al tratamiento de depuración de arsénico en las pruebas de columna (ZMF).

| Material | Composición (% de masa) |       |      |      |      |       |      |      |      |
|----------|-------------------------|-------|------|------|------|-------|------|------|------|
|          | Elemento químico        |       |      |      |      |       |      |      |      |
|          | C                       | O     | Na   | Mg   | Al   | Si    | K    | Ca   | Fe   |
| ZN       | 5.63                    | 53.37 | 2.51 | 0.67 | 7    | 25.66 | 2.51 | 1.03 | 1.53 |
| ZMQ      | 4.04                    | 56.25 | 1.54 | 0.67 | 7.51 | 29.05 | 1.86 | 0.69 | 0.75 |
| ZMF      | 4.88                    | 52.76 | 1.7  | 0.56 | 7.94 | 27.99 | 1.89 | 0.9  | 0.86 |

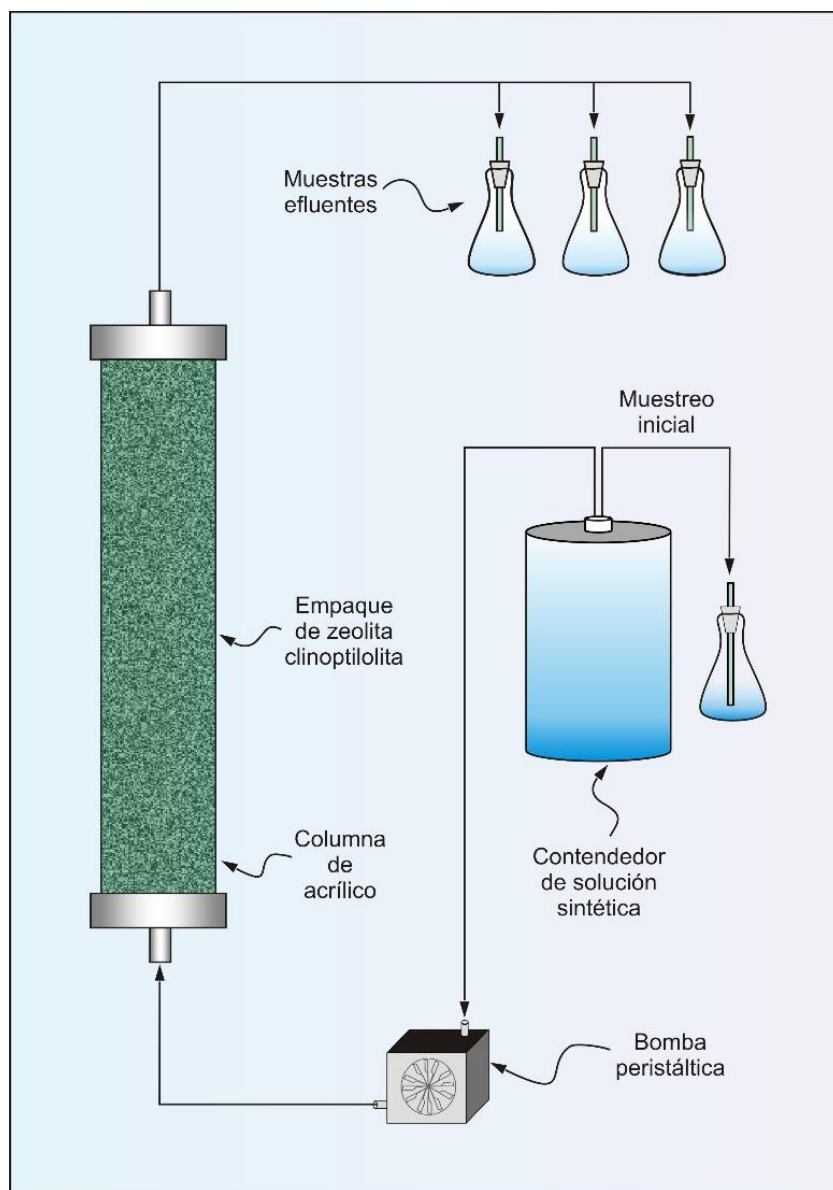
Asimismo, se realizó análisis de difracción de rayos X de polvos (DRXP) con Difractómetro Brooker modelo D-8 Advance, en dos momentos: (a) ZN y (b) ZMQ, con el objetivo de investigar la estructura cristalina y composición mineralógica, así como para visualizar los posibles cambios estructurales inducidos en la zeolita con la modificación química implementada.

### **Pruebas de sorción en columnas de lecho fijo empacadas con zeolita**

Las pruebas de remoción de arsénico se llevaron a cabo en columnas de acrílico de 40 cm de alto y 5 cm de diámetro interno empacadas con ZN y ZMQ, a razón de 772 g de material sorbente en cada una de ellas. El volumen poro (VP) fue determinado en 0.431 l, que corresponde a una porosidad  $n = 0.54$ . La porosidad se calculó a partir de la relación existente entre el volumen de la columna ocupado por espacios vacíos (volumen poroso) por unidad de volumen de columna utilizado, empleando una adaptación de la metodología desarrollada por Moret-Fernández y López (2015). Similar valor,  $n = 0.65$ , reportan Baskan y

Pala (2014) para zeolita tipo clinoptilolita de diámetro 0.5-1.0 mm utilizadas en pruebas de columna.

La Figura 1 muestra el esquema de funcionamiento de las pruebas de columna. Para su ejecución se completaron tres etapas. En la primera, las columnas se llenaron a su capacidad total con agua desionizada para eliminar el aire atrapado y asegurar el máximo contacto entre zeolita y solución sintética. Para ello, se utilizó una tasa de flujo ( $Q_v$ ) de 5 ml/min, hasta que la misma se igualó con la registrada a la salida de la columna. Una vez alcanzado este estado, se procedió con la segunda etapa, consistente en la inyección de una solución sintética multiiónica, con un  $Q_v$  de 10 ml/min, valor comúnmente reportado en investigaciones similares para pruebas de depuración de contaminantes (Zeinali, Ghoreyshi, & Najafpour, 2010).



**Figura 1.** Esquema general de funcionamiento de las pruebas de sorción realizadas en columnas de lecho fijo empacadas con zeolitas (modificado de Bibiano-Cruz *et al.*, 2016).

La tercera etapa estuvo constituida por la medición, a determinados intervalos de tiempo, de variables fisicoquímicas de interés, las cuales, con base en tres criterios, se consideraron representativas: (1) por su influencia a partir de la naturaleza carbonatada de la zona utilizada como referencia; (2) su mayor cuantificación en el agua natural emulada, y (3) por ser importantes en mostrar la tendencia de la evolución depurativa del sistema. En este sentido, el análisis de la eficiencia de remoción comprendió la medición de la conductividad eléctrica (CE), sólidos disueltos totales (SDT), bicarbonatos ( $\text{HCO}_3^-$ ), pH, alcalinidad (ALK), sulfatos ( $\text{SO}_4^{2-}$ ) y arsénico total (As).

## Métodos analíticos

El pH, la conductividad eléctrica (CE) y los sólidos disueltos totales (SDT) se determinaron en campo con un equipo portátil Thermo Scientific Orion Star A329; la alcalinidad, con un equipo Digital Titrator modelo 16900, utilizando como agente titulante ácido sulfúrico; los bicarbonatos, de acuerdo con la metodología descrita por Esteller, Martínez-Florentino,

Morales-Reyes, Cardona y Expósito (2019), a partir de la determinación de alcalinidad y pH; los sulfatos, en laboratorio, con metodología de colorimetría utilizando equipo portátil DR 850, empleando como agente titulante nitrato de bario; el arsénico total se determinó por flama con generador de hidruros utilizando celda de cuarzo, con equipo Perkin Elmer AAnalyst 200, el cual tiene un límite de detección de 0.001 mg/l; el control de calidad utilizado consistió en solución elemental de 100 mg/l, Marca Environmental Express Cat#QCS-27.

## **Análisis de parámetros de diseño de columnas**

La curva de ruptura experimental (CRE) expresa la evolución en el tiempo de la capacidad depurativa de los materiales utilizados. Este comportamiento se visualiza como la concentración normalizada  $C_t/C_0$  ( $C_t$  y  $C_0$  son las concentraciones de arsénico efluente y afluente, respectivamente), en función del tiempo normalizado (número de VP), del volumen de rendimiento o del tiempo de operación, para condiciones de operación específicas.

El área bajo la curva cuantificada para esta relación define la sorción total en la columna a saturación  $q_{\text{tot}}$  (mg), y se define por la Ecuación (1) (Keshtkar, Kafshgari, & Mousavian, 2012):

$$q_{\text{tot}} = \frac{Q_v \cdot C_0}{1000} \int_0^{t_s} \left(1 - \frac{C_t}{C_0}\right) dt, \quad (1)$$

donde  $t_s$  es el tiempo de saturación de la columna (min);  $Q_v$ , la tasa de flujo (ml/min);  $C_0$ , la concentración inicial de arsénico en la solución (mg/l), y  $C_t$  es la concentración de arsénico a saturación. El  $t_s$  se definió para la presente investigación para el momento en que  $C_t/C_0 = 0.9$ , considerando que, posterior a dicho valor, la forma de la mayoría de CRE tiende a ser estable para la concentración normalizada de la variable de interés (Zhao, Zhang, Sun, Wu, & Wu, 2017).

Al dividir la masa total ( $q_{\text{tot}}$ ) por la masa de material sorbente empacado en la columna (g), puede establecerse la capacidad máxima de sorción experimental  $q_e$  (mg/g) (Ecuación (2)):

$$q_e = \frac{q_{\text{tot}}}{M} \quad (2)$$

La cantidad total de arsénico (mg) suplementado a la columna hasta saturación puede determinarse con la Ecuación (3):

$$AS_{\text{tot}} = \frac{C_0 \cdot Q_v \cdot t_s}{1000}, \quad (3)$$

donde  $C_0$ ,  $Q_v$  y  $t_s$  se definen de forma análoga a la Ecuación (1). Adicionalmente, la remoción porcentual del contaminante a saturación en la columna puede calcularse a partir de la Ecuación (4):

$$\%ASR = \frac{q_{\text{tot}}}{AS_{\text{tot}}} \cdot 100 \quad (4)$$

La sorción total de contaminante a ruptura  $q_r$  (mg) (Ecuación (5)):

$$q_r = \frac{(C_0 - C_r) \cdot t_r \cdot Q_v}{1000} = (C_0 - C_r) \cdot V_r, \quad (5)$$

donde  $V_r$  es el volumen total de efluente colectado hasta la ruptura;  $C_r$ , la concentración del contaminante (mg/l) de  $V_r$  al tiempo de ruptura  $t_r$ , definido en esta investigación como  $C_t/C_0 = 0.1$ . De forma análoga a la Ecuación (2), la sorción total de arsénico por unidad de masa, al tiempo de ruptura, fue determinada a partir de la Ecuación (6):

$$q_{tr} = \frac{q_r}{M} \quad (6)$$

donde  $M$  corresponde al peso seco del material sorbente (g) empacado en la columna.

## **Modelación matemática de las curvas experimentales de ruptura**

Se han desarrollado diversos modelos matemáticos para explicar los procesos de sorción de contaminantes desarrollados en columnas de lecho fijo, los cuales tienen una función clave para el dimensionamiento desde pruebas de laboratorio hacia una escala funcional piloto o industrial (Lodeiro, Herrero, & Sastre-de-Vicente, 2006). Para esta investigación, la modelación se hizo para la sorción de arsénico total, utilizando los modelos descritos a continuación.

### **El modelo de Thomas**

Este modelo (Thomas, 1944) es uno de los más empleados para medir el desempeño en las pruebas de columna. La forma lineal del modelo de Thomas (TL) se muestra en la Ecuación (7) (Chiavola *et al.*, 2012):

$$\ln \left( \frac{C_0}{C_t} - 1 \right) = \frac{k_T q_T M}{Q_v} - k_T C_0 t \quad (7)$$

donde  $C_0$  es la concentración influente (mg/l);  $C_t$ , la concentración efluente a un tiempo  $t$  (mg/l);  $Q_v$ , la tasa de flujo influente (ml/min);  $M$ , el peso seco total (g) de material empacado en la columna;  $k_T$ , la constante de velocidad de Thomas (ml/min mg), y  $q_T$  es la concentración máxima en la fase sólida estimada por el modelo (mg/g). Los valores de  $k_T$  y  $q_T$  se determinaron a partir de los datos experimentales graficando  $\ln(C_0/C_t - 1)$  en función del tiempo  $t$  cuando la columna se opera a una tasa de flujo  $Q_v$  determinada. Esta gráfica corresponde a la forma  $y = b + mx$ , donde los términos  $y = \ln(C_0/C_t - 1)$ ,  $x = t$ ,  $m$  (pendiente de la recta)  $= k_T C_0$  y  $b$  (intercepto de la recta con el eje "y")  $= k_T q_T M / Q_v$ .

La forma no lineal del modelo de Thomas (TNL) fue igualmente utilizada, considerando la alta idoneidad de ajuste de las CRE obtenidas en pruebas de columna desarrolladas por otros autores (Bibiano-Cruz *et*

*et al.*, 2016). La Ecuación (8) (Chiavola *et al.*, 2012) representa su forma no lineal:

$$\frac{C_t}{C_0} = \frac{1}{1 + \exp\left(\frac{k_T q_T M}{Q_v} - k_T C_0 t\right)} \quad (8)$$

Los parámetros  $k_T$  y  $q_T$  se determinaron por regresión no lineal de la Ecuación (8) a los datos obtenidos para las CRE, establecidas para el modelo como la concentración normalizada ( $C_t/C_0$ ) en función del tiempo  $t$  de operación de la columna. El resto de los parámetros se define de forma similar al modelo de Thomas (Ecuación (7)).

## El modelo de Yan

Yan, Viraraghavan y Chen (2001) propusieron un modelo modificado de dosis-respuesta, el cual minimiza el error que resulta del uso del modelo de Thomas, especialmente a muy cortos o muy largos tiempos de operación. Su forma lineal (YL) se expresa en la Ecuación (9):

$$\ln \left( \frac{C_t}{C_0 - C_t} \right) = a_{\text{mdr}} \ln V - a_{\text{mdr}} \ln \left( \frac{M q_Y}{C_0} \right), \quad (9)$$

donde  $V$  es el volumen de rendimiento (L);  $a_{\text{mdr}}$ , la constante del modelo dosis-respuesta modificada (1/L), y  $q_Y$  es, al igual que el modelo de Thomas, la concentración máxima en la fase sólida (mg/g). El resto de variables se establecen de acuerdo con lo ya definido para el modelo de Thomas (Ecuación (7)). Los parámetros de interés  $a_{\text{mdr}}$  y  $q_Y$  pueden determinarse a partir de la gráfica de  $\ln(C_t/(C_0 - C_t))$  como función de  $\ln V$ , donde la pendiente es igual a  $a_{\text{mdr}}$  y el punto de intercepción es igual a  $a_{\text{mdr}} \ln(M q_Y / C_0)$ . La forma no lineal de la ecuación de Yan (YNL) se representa en la Ecuación (10) (Usman *et al.*, 2014):

$$\frac{C_t}{C_0} = 1 - \frac{1}{1 + \left( \frac{V}{b} \right)^a}, \quad (10)$$

donde  $a$  y  $b$  son las constantes del modelo y  $V$  es el volumen de rendimiento. Los parámetros  $k_Y$  y  $q_Y$  se pueden determinar a partir de  $a = k_Y C_0 / Q$  y  $b = q_Y M / C_0$ ; el resto de los parámetros se establecen de manera análoga con la definición brindada en la Ecuación (9). Los valores de  $a$  y  $b$  se estimaron por regresión no lineal de la Ecuación (10) a los datos de las CRE, expresadas por la relación de la concentración normalizada ( $C_t / C_0$ ) en función del volumen de rendimiento ( $V$ ).

## Ecuación de advección dispersión

La ecuación de advección dispersión (EAD) fue propuesta por Wierenga y Van-Genuchten (1989); esta ecuación describe el transporte unidimensional de un soluto adsorbente bajo condiciones de flujo en estado estable a través de un medio poroso (Zhao *et al.*, 2017). El transporte unidimensional que representa el transporte en equilibrio en suelos homogéneos se describe en la Ecuación (11):

$$R \frac{\partial C}{\partial t} = D \frac{\partial^2 C}{\partial x^2} - v \frac{\partial C}{\partial x} \quad (11)$$

donde  $x$  y  $t$  denotan la profundidad (cm) y el tiempo (min);  $C$ , la concentración del soluto de interés (mg/l);  $D$ , el coeficiente de dispersión hidrodinámico (cm<sup>2</sup>/min);  $v$ , la velocidad promedio del flujo (cm/min), y  $R$  es el factor de retardación, el cual describe el efecto del equilibrio de sorción lineal sobre el transporte (adimensional). El programa CXTFIT/Microsoft Excel 2013 (Tang, Mayes, Parker, & Jardine, 2010) se usó para la estimación de los parámetros hidrodinámicos  $R$ ,  $D$  y  $v$ . Este

programa retoma una solución analítica de la Ecuación (11) y —por ajuste no lineal, basado en mínimos cuadrados de los residuos, llevada a cabo por medio del módulo Solver— optimiza y define los valores más adecuados de los parámetros de interés.

## **Análisis estadístico del error de ajuste de los modelos matemáticos**

La determinación del modelo que brindó la mejor adecuación de los datos experimentales se realizó por medio del cálculo de cinco índices de ajuste: (1) error máximo (ME), (2) raíz del error cuadrático medio (RMSE), (3) coeficiente de correlación ( $R^2$ ), (4) coeficiente de eficiencia (EF) y (5) el coeficiente de masa residual (CRM) (Chiavola *et al.*, 2012; Kanzari, Hachicha, & Bouhlila, 2015; Salas-García, Garfias, Martel, & Bibiano-Cruz, 2017). Homaei, Dirksen y Feddes (2002) describen las expresiones matemáticas relacionadas con ellos. Ante una coincidencia exacta entre valores modelados y experimentales de las variables en estudio, se esperarían los siguientes resultados en los índices utilizados:  $ME = 0$ ,  $RMSE = 0$ ,  $R^2 = 1$ ,  $EF = 1$  y  $CRM = 0$ .

## Resultados y discusión

### Preparación de agua sintética utilizada en las pruebas de sorción

La Tabla 1 resume la concentración determinada en campo, la cual representa la concentración promedio de los sitios Agua Amarga 1 y 2. El procedimiento utilizado por Smith *et al.* (2002) y Bibiano-Cruz *et al.* (2016) parte de la definición de una electroneutralidad del 0 % (columna “concentración ajustada”), a partir de la cual se generaron los cálculos para la síntesis final. Puesto que las pruebas de sorción para la ZN y la ZMQ se realizaron en dos momentos diferentes, fue necesaria la preparación de una solución sintética para cada etapa, denominadas 1 y 2, respectivamente. Su electroneutralidad fue de 4.42 y 4.74 %, respectivamente.

respectivamente, valores considerados adecuados para los objetivos planteados en la investigación.

## **Caracterización química, microscópica y mineralógica de las partículas sorbentes**

### **Espectroscopía de rayos X por dispersión de energía**

La Tabla 2 muestra la composición elemental de los tres estadios verificados en la investigación: ZN, ZMQ y ZMF. Los elementos predominantes en las muestras son carbono, oxígeno, sodio, magnesio, aluminio, silicio, potasio, hierro y calcio, siendo el oxígeno y el silicio los más abundantes. En términos generales, en la ZMQ se registra un descenso en las concentraciones de sodio, potasio, hierro y calcio, lo cual indica un posible mecanismo de intercambio iónico (Vázquez-Mejía, Martínez-Miranda, Fall, Linares-Hernández, & Solache-Ríos, 2015). Por el

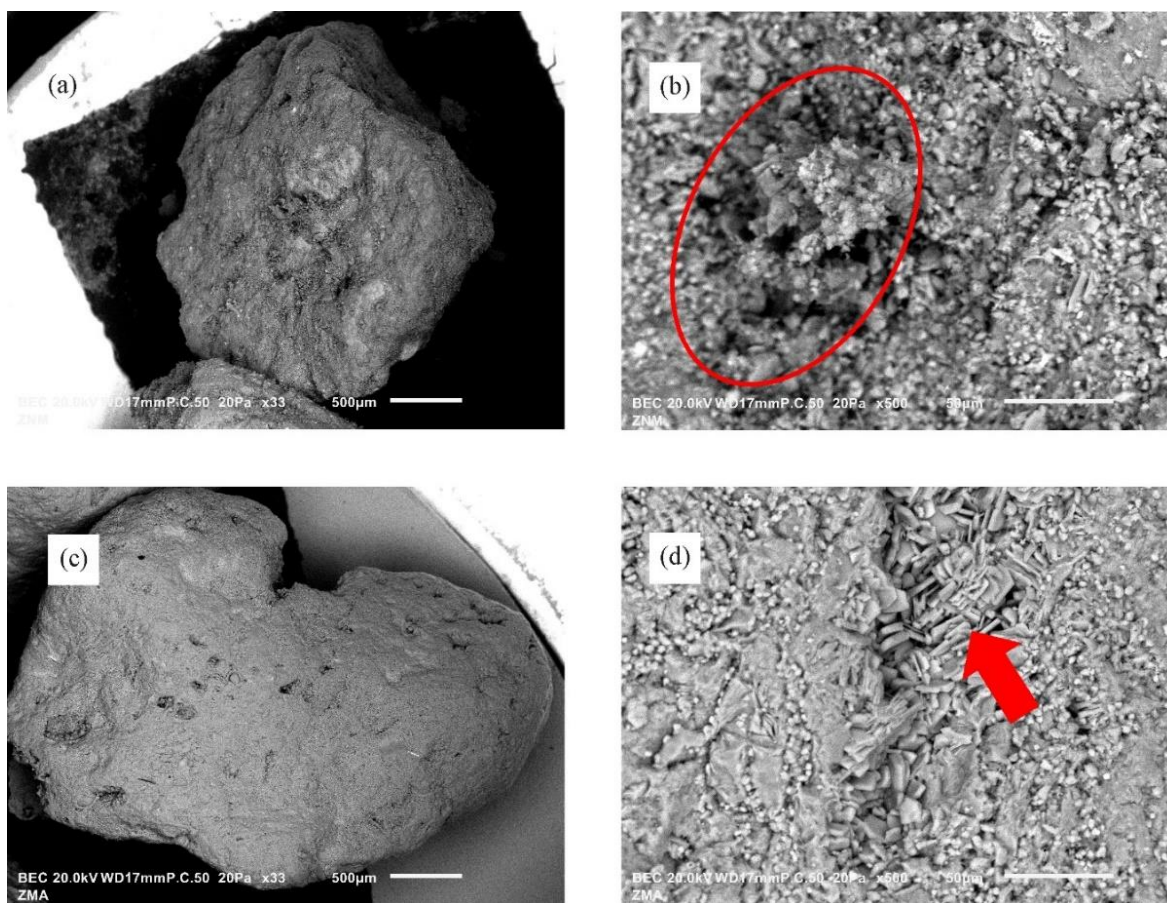
lado contrario, se verificó un aumento de las concentraciones de aluminio (7.28 %), oxígeno (5.39 %) y silicio (13.21 %).

Por otra parte, para la ZMF, puede verificarse el incremento en la concentración de elementos catiónicos como calcio (30.43 %), potasio (1.61 %) y sodio (10.38 %), lo que demostraría la afinidad del mineral por éstos, tal como lo establecen Mohan y Pittman (2007). Es importante resaltar que no se pudo cuantificar arsénico como parte de la composición de la ZMF, debido, posiblemente, a que la concentración porcentual del elemento se hallaba por debajo del límite mínimo de detección del equipo utilizado. En comparación con estos resultados, Lizama-Allende, Henry-Pinilla y Díaz-Droguett (2017), evaluando zeolitas para la remoción de As (V) disuelto en agua ácida y utilizando un microscopio electrónico de barrido FEI Quanta 250, sí determinaron, en el análisis EDS, la presencia de arsénico como parte de la composición química elemental de la superficie de las zeolitas posterior al proceso de sorción.

### **Microscopía electrónica de barrido**

Las micrografías electrónicas de barrido de la ZN y ZMQ se muestran en la Figura 2 (a-d). La superficie de la ZN muestra irregularidades que se

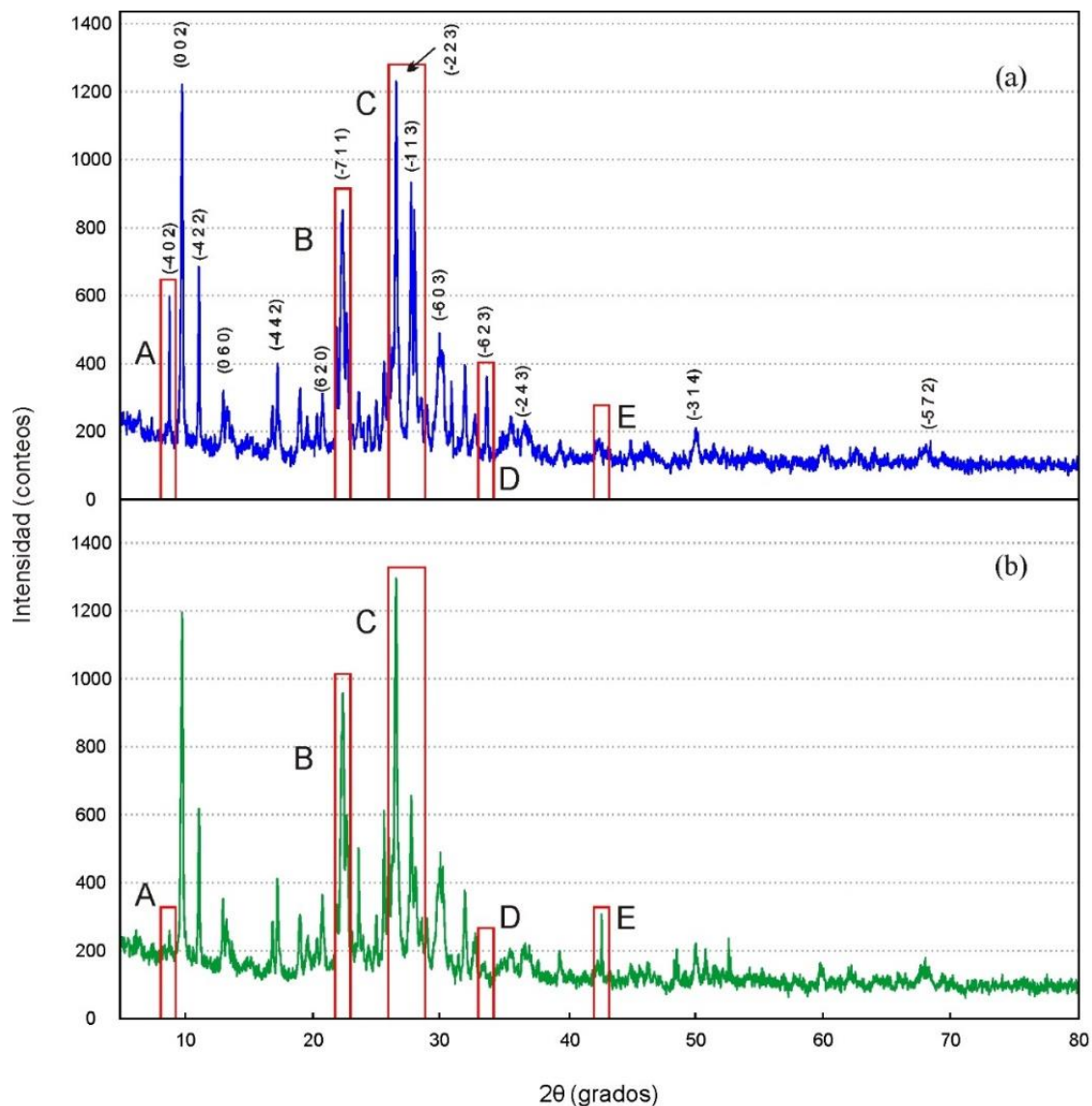
manifiestan en profundidades y aglomeración de partículas (Figura 2b, círculo rojo). Puede verificarse que existe un cambio en la morfología después de la modificación química (Figura 2 (c y d)), generándose la aparición de formas laminares (flechas rojas), que presentan diferencias perceptibles, principalmente en longitud. Los resultados coinciden con los obtenidos por Silva *et al.* (2019), quienes utilizando modificación con ácido sulfúrico, registraron, para las zeolitas tipo clinoptilolita, estructuras elongadas hexagonales que presentaban diferencia notable respecto de la morfología de la ZN sin tratamiento.



**Figura 2.** Imágenes de composición electrónica de retrodispersión correspondientes a la zeolita tipo clinoptilolita antes y después de la modificación química ácida: (a) ZN 33×, (b) ZN 500×, (c) ZMQ 33× y (d) ZMQ 500×.

## **Difracción de rayos X de polvos**

La Figura 3a muestra el difractograma obtenido por DRXP para la ZN, el cual fue comparado respecto del patrón ICSD (Inorganic Crystal Structure Database), código de colección 087847, comprobándose que la fase mineral principal de la roca zeolítica utilizada corresponde con la clinoptilolita. La Figura muestra asimismo la indexación realizada con respecto al patrón ICSD mencionado.



**Figura 3.** Patrón resultante del análisis de difracción de rayos X de polvo realizada a la zeolita tipo clinoptilolita utilizada en la investigación: (a) ZN y (b) ZMQ. Las letras A a la E identifican los principales  $2\theta$

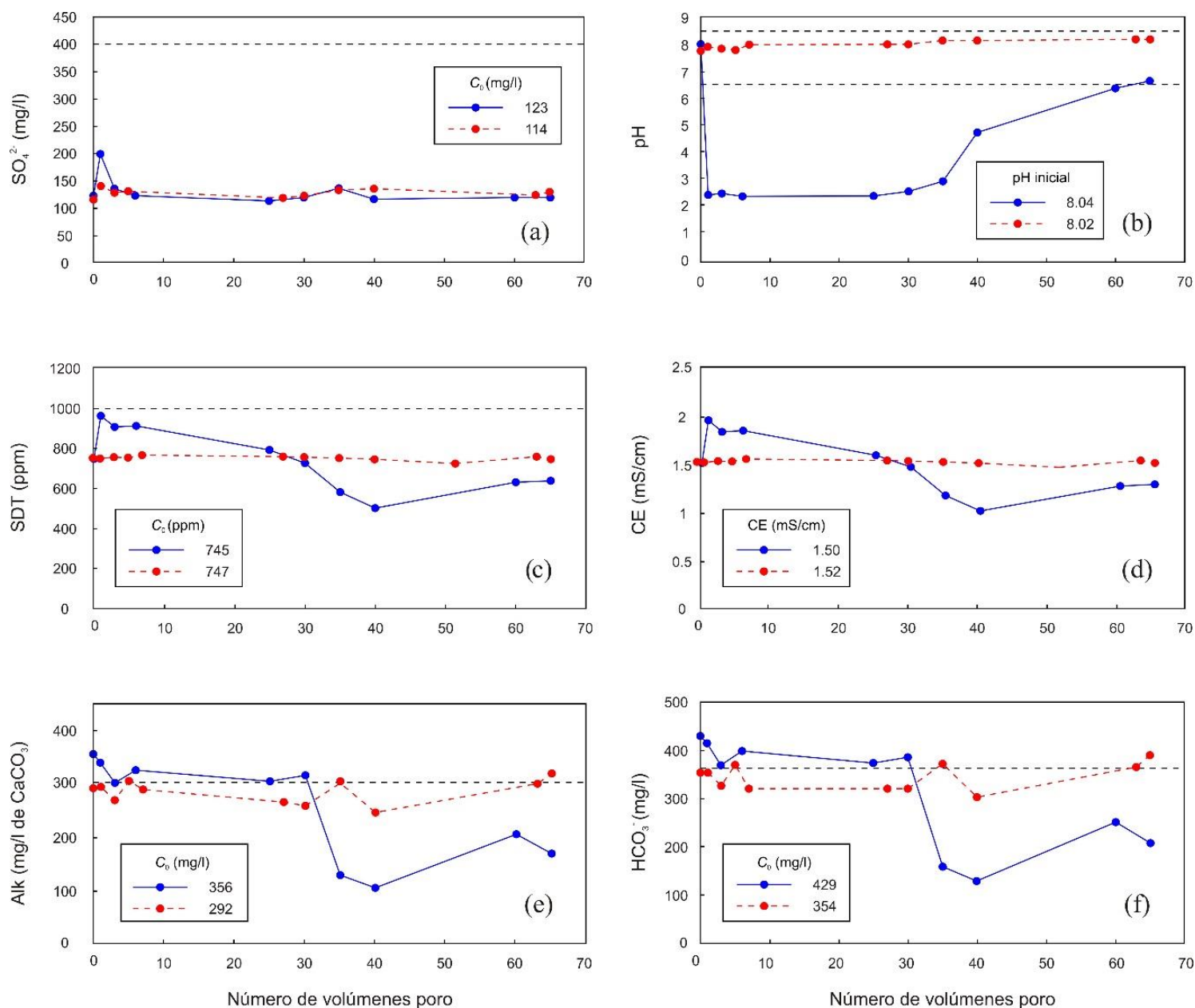
(grados) en los que ocurren las variaciones más representativas en los conteos del difractograma.

Los difractogramas realizados a la ZN (Figura 3a) y la ZMQ (Figura 3b) son similares, y se puede considerar que la modificación química no cambia dicho patrón, pues no hay nuevos picos ni se generan desplazamientos horizontales en ellos, sino sólo cambios en su intensidad, atribuibles al proceso de modificación realizado (Torres-Pérez, 2005). Se pueden identificar cinco cambios principales en la intensidad identificados en la ZMQ respecto de la ZN, los cuales se señalan con las letras A a la E (Figura 3 (a y b)). Similar evidencia de la no afectación de la estructura cristalina de las zeolitas —posterior a su acondicionamiento químico— ha sido reportada previamente en investigaciones similares (Torres-Pérez, 2005; Garay-Rodríguez *et al.*, 2018).

## **Pruebas de columna de lecho fijo empacadas con zeolitas**

### **Análisis de elementos de interés en el sistema depurativo**

La Figura 4 muestra la evolución de las variables fisicoquímicas analizadas en el sistema de columnas de tratamiento, las cuales se utilizaron como elementos adicionales para examinar su desempeño depurativo. Los sulfatos (Figura 4a) muestran una tendencia estable para el sistema de columna empacada con la ZN y la ZMQ para todo el tiempo de operación. De forma semejante, McDonald, Reddy, Singh, Prakash-Singh y Mukherjee (2015) no reportan afinidad de sorción de este anión hacia partículas de CuO usadas en la remoción de arsénico, factor considerado deseable pues, comúnmente, los sulfatos se reportan como aniones que reducen la eficiencia de remoción en sistemas multiiónicos.



**Figura 4.** Evolución de las variables fisicoquímicas en el sistema de tratamiento de columna de lecho fijo empacada con ZN (líneas rojas

discontinuas) y ZMQ (Línea azul continua) durante el proceso de remoción de As (V) para un  $Q_v$  de 10 ml/min: (a) sulfatos, (b) pH, (c) sólidos disueltos totales, (d) conductividad eléctrica, (e) alcalinidad y (f) bicarbonatos. Líneas discontinuas horizontales negras representan el límite máximo permisible estipulado en la NOM-127-SSA1-1994. Recuadros en cada Figura indican la concentración o cuantificación inicial de la variable fisicoquímica en el agua sintética inyectada a la columna.

El pH (Figura 4b) para la ZN tiende a ser más estable que para las determinaciones registradas para la ZMQ. Para esta última, esta variable, que parte de un valor de ocho desde la solución sintética inyectada a la columna, baja a una cuantificación de 2.38 para mostrar, posteriormente, una tendencia ascendente. Es necesario hacer notar que conforme el tiempo de prueba avanza, el pH tiende a neutralizarse e incluso a lograr cuantificaciones que están dentro de los límites mínimo y máximo estipulados en la Norma Oficial Mexicana NOM-127-SSA1-1994 (Secretaría de Salud, 2000), mostrando la capacidad de la zeolita de amortiguar el pH para la prueba de ZMQ y para mantenerlo a partir de la realizada con la ZN. Otros autores han señalado previamente esta capacidad amortiguadora del pH de las zeolitas; en ese sentido, Córdova-Rodríguez, Garcell-Puyans y Rodríguez-Iznaga (2018) establecieron que esta tendencia responde al hecho de que conforme el lecho sorbente se va saturando, los iones  $\text{OH}^-$  encuentran cada vez menos sitios de sorción

y, por ende, empiezan a aumentar su concentración en el efluente de la columna de tratamiento.

En términos depurativos, estas variaciones en el pH determinadas en la investigación (Figura 4b) estarían generando que el As (V) permanezca en la forma  $\text{H}_2\text{AsO}_4^-$ , en el rango de pH de 2.5 a 6, y en forma de  $\text{H}_2\text{AsO}_4^-$  y  $\text{HAsO}_4^{2-}$  en el rango de 6 a 6.5, algo que en términos prácticos representaría un rango adecuado para funcionamiento bajo diversas circunstancias. Se han investigado otros adsorbentes efectivos para la sorción de arsénico en rangos de pH similares, como la puzolana recubierta con hierro y aluminio (Vázquez-Mejía *et al.*, 2015), y la escoria roja recubierta con cerio (Asere *et al.*, 2017), con pH óptimo en el rango 3-10.

Los SDT y la CE (Figuras 4c y 4d) tienen, para la prueba con ZMQ, una tendencia a la baja con respecto al tiempo de operación de la columna, mostrando una disposición a la estabilización al final de la prueba, por lo que deberán considerarse periodos mayores para validar una conclusión más puntual respecto del efecto en estas variables. A diferencia de la ZMQ, la ZN muestra para ambas variables tendencia constante durante la operación de la columna. Esto podría demostrar la influencia que los cambios operados por la modificación química tendrían sobre la capacidad de remoción de otros elementos no cuantificados en la investigación y que formaron parte de la solución sintética utilizada. Esto puede sustentarse a través de la Tabla 2, donde para la ZMF se observa

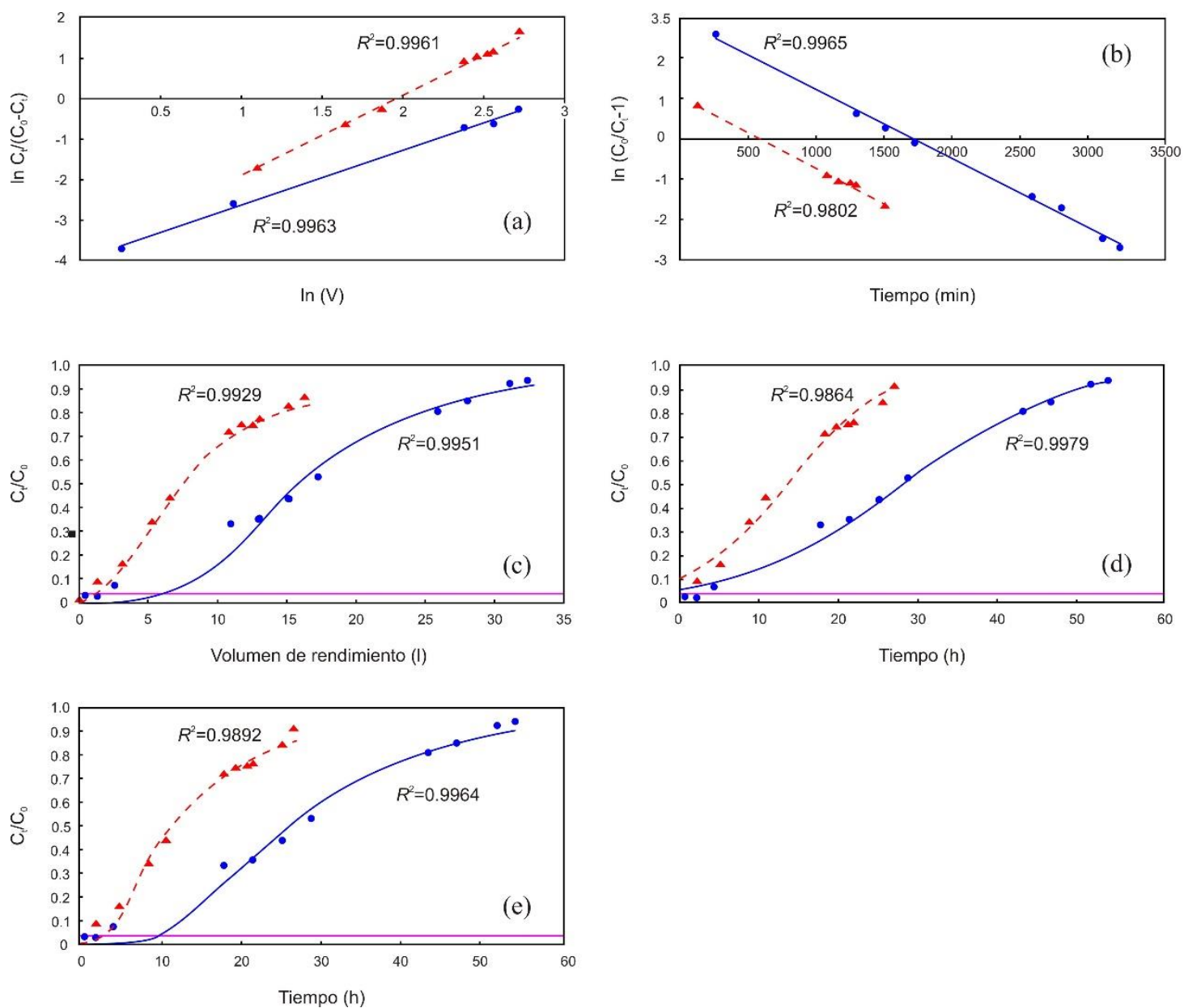
un incremento de la concentración de elementos catiónicos, entre los que destacan sodio, potasio y calcio.

Los variables químicas alcalinidad y bicarbonatos (Figuras 4e y 4f) muestran, para la ZN, una tendencia estable, ocurriendo solamente pequeños cambios a la baja; mientras que para la ZMQ es una tendencia decreciente, situación que puede explicarse en función de las cuantificaciones de pH registradas en la investigación. En este sentido, para la ZMQ se registraron valores de pH menores a cinco hasta 40 VP, generando un 90 % de la especie  $\text{H}_2\text{CO}_3$  volátil contra un 10% de  $\text{HCO}_3^-$ , pudiendo darse pérdidas del primer compuesto a partir de ello. Esto llevaría a concluir que la reducción en las concentraciones de  $\text{HCO}_3^-$  se debe a dicho mecanismo y no a la competencia por sitios de sorción en la zeolita.

En contraposición a ello, la evolución del pH para la ZN (Figura 4b) muestra una tendencia más estable, con un valor promedio de 7.98 para el periodo de operación. Esto determina un 3 % del compuesto  $\text{H}_2\text{CO}_3$  respecto de un 97 % de  $\text{HCO}_3^-$  presente en solución, explicando de tal manera las concentraciones más estables de este último en el efluente de la columna operada con ZN.

## **Curvas experimentales de ruptura para la sorción de arsénico**

Las Figura 5 (c, d y e) muestra las CRE para las pruebas con ZN y ZMQ, a partir de lo cual se obtuvieron los parámetros de interés resumidos en la Tabla 3. Puede apreciarse que hay un incremento de los tiempos de ruptura y saturación en la ZMQ respecto de la ZN. El mayor efecto puede constatarse para el tiempo de saturación, el cual casi se duplica, pasando de 26.6 h a 50 h en la ZMQ.



**Figura 5.** Curvas de predicción del proceso de sorción de As (V) en la columna de lecho fijo empacada con ZN (triángulos y modelación en

línea discontinua) y ZMQ (puntos y modelación en línea continua) para un  $Q_v$  de 10 ml/min: (a) modelo lineal de Yan, (b) modelo lineal de Thomas, (c) modelo no lineal de Yan, (d) modelo no lineal de Thomas y (e) ecuación de advección dispersión. Línea magenta horizontal indica LMA de concentración de 10  $\mu\text{g/l}$ .

**Tabla 3.** Resumen de los parámetros experimentales de las columnas de sorción empacadas con ZN y ZMQ para la remoción de As (v).

| Parámetro | Unidades | Zeolita |         |
|-----------|----------|---------|---------|
|           |          | ZN      | ZMQ     |
| $C_0$     | mg/l     | 0.2432  | 0.2598  |
| $Q_v$     | ml/min   | 10      | 10      |
| $M$       | g        | 772     | 772     |
| $t_r$     | h        | 4       | 5.79    |
| $V_r$     | l        | 2.40    | 3.47    |
| $t_s$     | h        | 26.6    | 50      |
| $V_s$     | l        | 22      | 30      |
| $V_{10}$  | l        | 1.6     | 6.1     |
| $q_{tr}$  | mg/g     | 0.0001  | 0.00009 |
| $q_e$     | mg/g     | 0.002   | 0.005   |

|       |   |       |       |
|-------|---|-------|-------|
| $AsR$ | % | 47.48 | 48.51 |
|-------|---|-------|-------|

$C_0$ : concentración inicial de arsénico en la solución;  $Q_v$ : tasa de flujo;  $M$ : peso seco de zeolita;  $t_r$ : tiempo de ruptura;  $V_r$ : volumen a ruptura;  $t_s$ : tiempo de saturación;  $V_s$ : volumen a saturación;  $V_{10}$ : volumen en el que la concentración es menor o igual a  $10\mu\text{g/l}$ ;  $q_{tr}$ : capacidad de sorción a ruptura;  $q_e$ : capacidad máxima de sorción experimental (a saturación);  $AsR$ : remoción porcentual de arsénico a saturación; ZN: zeolita natural; ZMQ: zeolita modificada químicamente.

Un aumento significativo, del 150 %, registra el parámetro  $q_e$  con la implementación de la ZMQ (cuantificado en 0.005 mg/g) respecto de la ZN (Tabla 3). Este resultado difiere del reportado por Baskan y Pala (2014), quienes determinaron un  $q_e$  de 0.009 mg/g, utilizando un  $Q_v$  de 2 ml/min en columnas empacadas con zeolita clinoptilolita modificada con hierro y sodio.

Es importante resaltar que Yunnan *et al.* (2017) establecen la existencia de una relación inversa entre las variables  $q_e$  y  $Q_v$ . La investigación realizada por Roy *et al.* (2013), quienes utilizan carbón de caña de azúcar modificado, ilustra esta tendencia y muestra, adicionalmente, la alta sensibilidad al cambio que tiene la primera en función de la modificación de la segunda. En ese sentido, la función de segundo orden que relaciona dichas variables estableció que un incremento pequeño en el  $Q_v$ , de 7.0 a 7.8 ml/min induciría una reducción drástica del  $q_e$ , pasando de 0.0236 a 0.0004 mg/g. Como consecuencia de ello, puede afirmarse que una reducción en el  $Q_v$  estaría induciendo

mejoras sustanciales en el  $q_e$  logrado en la columna de tratamiento empacada con ZMQ.

La Tabla 4 compara el parámetro  $q_e$  de algunas investigaciones similares relacionadas con la remoción de As (V). Puede establecerse que las zeolitas reportan los valores más bajos de capacidad de sorción respecto del resto de materiales utilizados; sin embargo, esta característica podría verse compensada por ser las zeolitas un material de gran disponibilidad, abundancia y bajo costo (Wang, Terdkiatburana, & Tadé, 2008; Han *et al.*, 2010; Baskan & Pala, 2011).

**Tabla 4.** Comparación de la capacidad de sorción máxima ( $q_e$ ) para diferentes materiales y condiciones de operación para el As (v).

| Material sorbente           | Modificación                       | Operación | Condiciones de operación                                          | $q_e$ | Referencia           |
|-----------------------------|------------------------------------|-----------|-------------------------------------------------------------------|-------|----------------------|
| Zeolita tipo clinoptilolita | 1 M H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> | Columna   | $M$ : 772 g; $C_0$ : 0.2598 mg/l As (V); $Q_v$ : 10 ml/min; pH: 8 | 0.005 | Esta investigación   |
| Zeolita tipo clinoptilolita | 0.1 M FeCl <sub>3</sub>            | Batch     | $R$ : 150 rpm;<br>$M$ : 500 mg;                                   | 0.009 | Baskan y Pala (2011) |

|                             |                                             |         |                                                                      |       |                               |
|-----------------------------|---------------------------------------------|---------|----------------------------------------------------------------------|-------|-------------------------------|
|                             |                                             |         | pH: 7; $C_0$ : 100 $\mu\text{g/l}$                                   |       |                               |
| Zeolita                     | 2 mol/L NaCl y<br>0.1 mol/L $\text{FeCl}_3$ | Batch   | R: 100 rpm/ 24 h; M: 1 g; $C_0$ : 30 $\mu\text{g/l}$ ; S: 1 000 ml   | 0.196 | Siljeg <i>et al.</i> (2012)   |
| Carbón de caña de azúcar    | 1.0 M solución ácida de Tioglicol           | Columna | M: 6 g; $C_0$ : 1.5 mg/l As (V); $Q_v$ : 3.0 ml/min; pH: 6           | 0.084 | Roy <i>et al.</i> (2013)      |
| Zeolita tipo clinoptilolita | 0.1 M $\text{FeCl}_3$                       | Columna | $C_0$ : 100 $\mu\text{g/l}$ As (V); $Q_v$ : 2 ml/min; pH: 6.5        | 0.009 | Baskan y Pala (2014)          |
| Carbón activado             | óxido de cerio                              | Batch   | M: 0.01 g; R: 200 rpm por 24 h; $C_0$ : 1-150 mg/l As (V); S: 100 ml | 43.60 | Yu, Zhang, Yang y Chen (2017) |
| Granos de residuo de        | 2 mol/L NaOH                                | Columna | M: 353 g; $C_0$ : 2.0 mg/l As (V); $Q_v$ : 0.91                      | 1.42  | Yunnen <i>et al.</i> (2017)   |

|                         |                                                               |       |                                                                                   |       |                            |
|-------------------------|---------------------------------------------------------------|-------|-----------------------------------------------------------------------------------|-------|----------------------------|
| industria de la cerveza |                                                               |       | ml/min; H: 32 cm                                                                  |       |                            |
| Piedra pómez            | 0.25M<br>$\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ | Batch | R: 200 rpm por 24 h; pH: 7; S: 25 ml; $C_0$ : 0.25 mg/l As (V); $T^\circ$ : 24 °C | 0.051 | Asere <i>et al.</i> (2017) |

$Q_v$ : tasa de flujo;  $C_0$ : concentración inicial; R: revoluciones;  $M$ : masa de adsorbente; H: altura de columna utilizada; S: volumen de solución utilizado en prueba batch;  $T^\circ$ : temperatura;  $q_e$ : capacidad máxima de sorción experimental en mg/g; pH hace referencia a la cuantificación en la solución inicial utilizada en la prueba.

Estos menores valores de  $q_e$  reforzarían lo expresado por Campos y Buchler (2007) respecto de que la mayoría de las zeolitas poseen una carga estructural neta negativa, y por ella éstas tienen poca o ninguna afinidad por las especies aniónicas. De esta forma, el incremento del  $q_e$  obtenido con la ZMQ (Tabla 3), respecto de la ZN, podría explicarse por el hecho de que la modificación química realizada ejerció, posiblemente, cambios en la carga de la zeolita.

Evidencia adicional para explicar el incremento de la capacidad de sorción de la ZMQ puede hallarse en lo señalado por Yunnan *et al.* (2017), en cuanto a la importancia del incremento de sitios de unión, en el que los iones metálicos juegan un papel significativo. Esto se sustentaría en

el incremento del 7.28 % en el contenido de aluminio posterior a la modificación química implementada (Tabla 2), elemento que actuaría como puente adsorbiendo aniones de arsenato sobre el mineral modificado (Vázquez-Mejía *et al.*, 2015).

Especial consideración merece el  $q_e$  determinado para la ZMQ, 0.005 mg/g, el cual difiere del resultado obtenido, de 0.009 y 0.256 mg/g, respectivamente, por Baskan y Pala (2014), y Shokrolahzadeh *et al.* (2017), utilizando, igualmente, zeolitas modificadas químicamente. Una diferencia operativa importante entre las investigaciones es el tamaño de partícula utilizada, la cual, para la ZMQ osciló entre los 2.36 mm y 1.68 mm, mientras que para los autores antes mencionados lo hizo entre 0.5-1.0 y 50-200 nm, respectivamente. La diferencia granulométrica utilizada ha demostrado tener influencia en la capacidad de remoción de los materiales sorbentes, pues como reportan Córdova-Rodríguez *et al.* (2018), un menor tamaño de partícula propiciaría tanto una mayor superficie como sitios de sorción para el As (V). Como consecuencia de ello, esta variable se considera de importancia, junto al  $Q_v$ , en los resultados de la capacidad de sorción logrados con la ZMQ.

Una consideración adicional que debe ser enfatizada es el volumen efluente que la ZMQ puede producir con concentraciones iguales o menores a los 10 µg/l establecidos como límite máximo admisible (LMA) para agua de consumo humano (Tabla 3). En ese sentido, éstas generan un máximo de 6.1 l por debajo de ese LMA en las condiciones de operación

establecidas. Existe una gran similitud entre este valor y los 8 l determinados por Baskan y Pala (2014), y difiere considerablemente de los 3.2 l establecidos por Xu, Nakajima y Ohki (2002), utilizando ambos zeolitas como material sorbente. Estas diferencias permiten concluir que la ZMQ se ubica en términos depurativos en un nivel competitivo adecuado, considerando que para fines prácticos es importante conocer este volumen antes del inicio de operación de un sistema de tratamiento (Vera-Cabezas *et al.*, 2018).

De manera análoga a lo expuesto para el parámetro  $q_e$ , la reducción del  $Q_v$  podría aumentar el número de VP a los cuales la concentración registrada de arsénico total en el efluente iguale o sobrepase el LMA. Zou, Bai, Zhao, Li y Han (2011), y Roy *et al.* (2013) establecieron que la reducción del  $Q_v$  produce un aumento en el tiempo de ruptura y, por ende, del tiempo en el que se logren concentraciones efluentes superiores al LMA debido al mayor tiempo que el sorbato tiene para unirse a la superficie del sorbente.

### **Modelación matemática de las curvas de ruptura de la sorción de As (V)**

Basado en los procesos de sorción realizados en las columnas de lecho fijo implementadas, la Tabla 5 reúne, para la prueba realizada con ZMQ, los parámetros de interés de los modelos implementados. El parámetro adsorción máxima del modelo ( $q$ ) es similar entre los modelos utilizados, variando entre 0.0054 y 0.0057 mg/g, presentándose sólo una diferencia relativamente pequeña con respecto a YL (0.0063 mg/g).

**Tabla 5.** Estimación de los parámetros de los modelos y los índices de ajuste utilizados para el proceso de sorción de As (V) realizado en las pruebas de columna de lecho fijo empacada con ZMQ.

| Parámetro/<br>índice     | Modelo |        |        |         |        |
|--------------------------|--------|--------|--------|---------|--------|
|                          | TL     | TNL    | YL     | YNL     | EAD    |
| $K$ (l/min·mg)           | 0.0066 | 0.0064 | -      | 0.1266  | -      |
| $q$ (mg/g)               | 0.0057 | 0.0056 | 0.0063 | 0.0054  | -      |
| $a_{\text{mdr}}$ (1/l)   | -      | -      | 1.3607 | -       | -      |
| $a$ (1/l)                | -      | -      | -      | 3.2884  | -      |
| $b$ (l)                  | -      | -      | -      | 16.1900 | -      |
| $v$ (cm/h)               | -      | -      | -      | -       | 1.7955 |
| $D$ (cm <sup>2</sup> /h) | -      | -      | -      | -       | 9.9467 |
| $R$                      | -      | -      | -      | -       | 1.3792 |

|       |               |               |               |        |               |
|-------|---------------|---------------|---------------|--------|---------------|
| ME    | 0.1768        | 0.0326        | 0.1145        | 0.0303 | <b>0.0295</b> |
| RMSE  | 0.0993        | <b>0.0152</b> | 0.0821        | 0.0230 | 0.0199        |
| $R^2$ | 0.9965        | <b>0.9979</b> | 0.9963        | 0.9951 | 0.9964        |
| EF    | 0.9965        | <b>0.9975</b> | 0.9963        | 0.9943 | 0.9957        |
| CRM   | <b>0.0000</b> | -0.0060       | <b>0.0000</b> | 0.0117 | 0.0099        |

TL: Thomas lineal; TNL: Thomas no lineal; YL: Yan lineal; YNL: Yan no lineal; EAD: ecuación de advección dispersión; ME: error máximo; RMSE: raíz del error cuadrático medio;  $R^2$ : coeficiente de determinación; EF: eficiencia del modelo; CRM: coeficiente de masa residual; R, ME, RMSE, EF y CRM son adimensionales. Los valores en negrita de los índices de ajuste indican el valor más cercano al ideal.

Además, la constante de velocidad del modelo ( $K$ ), que caracteriza la rapidez de transferencia de soluto desde el líquido a la fase sólida, presenta bastante similitud entre los modelos TL y TNL, presentándose una diferencia significativa con respecto a YNL (0.1266 l/min·mg). Similares resultados de cercanía de los valores calculados de  $q$  y  $K$  fueron obtenidos por Bibiano-Cruz *et al.* (2016) para la remoción de dureza utilizando clinoptilolita natural y modificada, comparando los modelos TL y TNL.

Adicionalmente, la Tabla 5 muestra los parámetros  $v$ ,  $D$  y  $R$  determinados para la EAD a través del módulo CXTFIT/Excel para los datos experimentales; sus valores ajustados fueron 1.7955 cm/h, 9.9467 cm<sup>2</sup>/h y 1.3792 (adimensional), respectivamente. Similares resultados

para  $D$ , implementando CXTFIT, fueron determinados por Yu, Warrick y Conklin (1999) en el análisis de las CRE para evaluar el transporte de una solución con NaCl. Sus valores oscilaron entre 6.06 y 12.9 cm<sup>2</sup>/h, para una profundidad de columna de 54.5 a 100.5 cm. Por otra parte, valores coincidentes para el parámetro  $R$  fueron observados por Zhao *et al.* (2017) en pruebas de columna de lecho fijo empacadas con arena de granulometría media para evaluar el transporte de una solución de KCl. Se reportaron valores de 1.125 a 1.396.

Las Figura 5 (a-e) muestra el ajuste de los datos experimentalmente determinados y la modelación realizada, pudiendo apreciarse que para todos los modelos existe una representación adecuada de las CRE. De las curvas de modelación, es importante revisar la diferencia en la pendiente establecida para la ZMQ respecto de la ZN. En ese sentido, Bibiano-Cruz *et al.* (2016) mencionan que lo escarpado de la curva es “una medida de la eficiencia de la columna para lograr la saturación”. De esta forma, la menor pendiente determinada para la ZMQ determinaría una mayor capacidad de alcanzar la saturación, redundado con ello en un mayor tiempo de contacto sorbente-sorbato, expresándose en una mayor capacidad de sorción ( $q_e$ ) (Tabla 3).

Es importante recalcar el comportamiento de los modelos no lineales utilizados: Yan (Figura 5c), Thomas (Figura 5d) y EAD (Figura 5e), los cuales, en ningún caso, representan adecuadamente los estadios iniciales de la CRE. Esta tendencia difiere del comportamiento obtenido

por Radnia, Ghoreyshi, Younesi, Masomi y Pirzadeh (2013), quienes determinaron que el modelo YNL brindaba un ajuste adecuado de los datos experimentales iniciales de la curva de ruptura resultante de la sorción de Fe (II) sobre la superficie de quitosano.

### **Análisis estadístico del error de ajuste de los modelos de sorción**

La Tabla 5 reúne los índices estadísticos de ajuste utilizados para los modelos implementados para el proceso de sorción realizado en la columna empacada con ZMQ. Puede apreciarse que el índice ME oscila entre 0.0295 y 0.1768, mientras que el RMSE lo hace entre 0.0152 y 0.0993. Por otro lado, el  $R^2$  presenta variaciones de 0.9951 a 0.9979; EF varía entre 0.9943 y 0.9975, y el CRM presenta valores desde -0.0060 hasta 0.0117.

Esto demuestra la idoneidad tanto de los modelos lineales como de los no lineales en la representación del fenómeno de sorción desarrollado en las columnas, siendo los últimos los que mejor se adecuan en función de los índices de ajuste utilizados a las CRE. Entre ellos, el modelo TNL es el más idóneo respecto de los otros cuatro modelos implementados, en

función de los valores obtenidos para los índices RMSE,  $R^2$  y EF, considerándose por ello que éste sería el más adecuado para escalar un proceso de depuración a nivel de campo.

Esta tendencia coincide con los resultados mostrados por Bibiano-Cruz *et al.* (2016), al evaluar la remoción de dureza presente en agua utilizando zeolita tipo clinoptilolita, al emplear los modelos TL y TNL, situación que fue atribuida a la pendiente determinada en la curva de modelación, aspecto previamente discutido para los resultados obtenidos para la ZN y la ZMQ (Figura 5).

Utilizando un enfoque adicional al tema de la idoneidad de los modelos en la descripción del proceso de sorción, Radnia *et al.* (2013) establecen como prioritaria la comparación del parámetro  $q$ . Este parámetro (Tabla 5), para los modelos TL, TNL y YNL, muestra, entre ellos, una tendencia de cuantificación bastante similar y además muy cercana al valor experimental ( $q_e$ ) (Tabla 3), lo que demostraría la aplicabilidad de dichos modelos en la explicación del fenómeno de sorción en la columna (Bibiano-Cruz *et al.*, 2016). Aunque se observó una mayor idoneidad estadística para el modelo TNL (Tabla 5), la igualmente adecuada predicción del  $q_e$  por los modelos TL y YNL no debería ser ignorada (Radnia *et al.*, 2013).

## Conclusiones

La remoción de arsénico presente en agua de consumo humano ha sido un tema de interés en las últimas décadas por las graves implicaciones sanitarias a las que grandes grupos poblacionales están expuestos. En esta investigación fueron implementadas pruebas de sorción utilizando zeolitas tipo clinoptilolita naturales y modificadas químicamente, empacadas en columnas de lecho fijo, para la remoción de arsénico desde la fase acuosa.

Como consecuencia de lo anterior, la modificación química implementada indujo cambios morfológicos y químicos con los cuales se obtuvo un cambio positivo en su capacidad de sorción y, por ende, en las características de la curva de ruptura experimental. Se observó una mayor afinidad del As (V) en la ZMQ respecto de su forma natural, de acuerdo con la revisión de los parámetros  $q_e$  (0.005 mg/g), tiempo de ruptura y tiempo de saturación. Fue posible un incremento importante en el volumen efluente con concentraciones menores o iguales a 10 µg/l, con lo que se logró tratar un total de 14 VP, tomando como referencia dicho LMA.

La simulación de la cinética de sorción mostró que el modelo no lineal de Thomas predice de modo adecuado el desempeño depurativo de la columna empacada con ZMQ con los valores más idóneos de tres índices de ajuste: el coeficiente de correlación, el coeficiente de eficiencia y la raíz del error cuadrático medio. Por ello, este modelo puede ser apropiado para el escalamiento en pruebas de campo para la remoción de arsénico. Este paso sería importante para evaluar la eficiencia del material bajo condición multicomponente, en la que el antagonismo iónico natural podría ser una limitante en su desempeño de remoción.

Puede concluirse que el acondicionamiento ácido realizado en las zeolitas potenció la remoción de arsénico presente en solución acuosa, permitiendo de esta forma la preparación de un material sorbente de características adecuadas, caracterizado por su bajo costo, gran abundancia, fácil adquisición y, principalmente, tasas de eficiencia depurativa adecuadas bajo distintas condiciones. Por ello, podrían utilizarse para la depuración del metaloide bajo condiciones dinámicas de operación. No obstante lo anterior, y por sus implicaciones directas en la capacidad sorbente del material, investigaciones futuras podrían enfocarse en pruebas adicionales a distintas concentraciones iniciales de As (V), menores tasas de flujo, mayores tiempos de contacto y residencia del soluto e, incluso, hacia la reducción en la granulometría del material sorbente.

## Agradecimientos

Los autores desean agradecer a la Universidad Autónoma del Estado de México; al Laboratorio de Calidad del Agua del Instituto Interamericano de Tecnología y Ciencias del Agua por el apoyo técnico brindado; al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (Conacyt); al Dr. Uvaldo Hernández, técnico responsable de realización de análisis en el Laboratorio de Difracción de Rayos X de Polvos del Centro Conjunto de Investigación en Química Sustentable UAEM-UNAM por el apoyo brindado; y al Dr. Víctor Castrejón, técnico del Centro de Cooperación Academia-Industria del Tecnológico de Estudios Superiores de Jocotitlán, en el Estado de México, quien operativizó las pruebas de MEB-EDS. Además, reconocemos los valiosos comentarios y sugerencias de los revisores anónimos que mejoraron sustancialmente el contenido del artículo.

## Referencias

- Asere, T. G., Fufa, F., Gijs, D. L., Stevens, C. V., Tessema, D. A., & Verbeken, K. (2017). Adsorption of As (III) *versus* As (V) from aqueous solutions by cerium-loaded volcanic rocks. *Environmental Science and Pollution Research*, 24, 20446-20458. DOI: 10.1007/s11356-017-9692-z. DOI: 10.1007/s11356-017-9692-z
- Avilés, M., Garrido, S. E., Esteller, M. V., De-La-Paz, J. S., Nájera, C., & Cortés, J. (2013). Removal of groundwater arsenic using a household

- filter with iron spikes and stainless Steel. *Journal of Environmental Management*, 131, 103-109. DOI: 10.1016/j.jenvman.2013.09.037
- Baskan, M. B., & Pala, A. (2014). Batch and fixed-bed column studies of arsenic adsorption on the natural and modified clinoptilolite. *Water, Air, Soil Pollution*, 225, 1978. DOI: 10.1007/s11270-013-1798-4
- Baskan, M. B., & Pala, A. (2011). Removal of arsenic from drinking water using modified natural zeolite. *Desalination*, 281, 396-403. DOI: 10.1016/j.desal.2011.08.015
- Baskan, M. B., & Pala, A. (2010). A statistical experiment design approach for arsenic removal by coagulation process using aluminum sulfate. *Desalination*, 254, 42-48. DOI: 10.1016/j.desal.2009.12.016
- Bibiano-Cruz, L., Garfias, J., Llanos, H., Martel, R., & Salas-García, J. (2016). Batch and column test analyses for hardness removal using natural and homoionic clinoptilolite: Breakthrough experiments and modeling. *Sustain. Water Resources Management*, 2, 183-197. DOI: 10.1007/s40899-016-0050-y
- Bundschuh, J., Litter, M. I., Parvez, F., Román-Ross, G., Nicolli, H. B., Jean, J. S.,..., & Toujaguez, R. (2012). One century of arsenic exposure in Latin America: A review of history and occurrence from 14 countries. *Science of the Total Environment*, 429, 2-35. DOI: 10.1016/j.scitotenv.2011.06.024

- Burgos, H., Garfias, J., Martel, R., & Salas-García, J. (2020). Caracterización espacio-temporal de la distribución de arsénico en un acuífero kárstico en el sur del Estado de México. *Boletín de la Sociedad Geológica Mexicana*, 73(1), 1-31. DOI: 10.18268/BSGM2021v73n1a160820
- Campos, V., & Buchler, P. M. (2007). Anionic sorption onto modified natural zeolites using chemical activation. *Environmental Geology*, 52, 1187-1192. DOI: 10.1007/s00254-006-0556-y
- Chiavola, A., D'Amato, E., & Baciocchi, R. (2012). Ion exchange treatment of groundwater contaminated by arsenic in the presence of sulphate. Breakthrough experiments and modeling. *Water, Air, Soil Pollution*, 223, 2373-2386. DOI: 10.1007/s11270-011-1031-2
- Concha, G., Nermell, B., & Vahter, M. V. (1998). Metabolism of inorganic arsenic in children with chronic high arsenic exposure in northern Argentina. *Environmental Health Perspectives*, 106(6), 355-359. DOI: 10.1289/ehp.98106355
- Córdova-Rodríguez, C. V., Garcell-Puyans, L. R., & Rodríguez-Iznaga, I. (2018). Remoción del cromo de residuales alcalinos con zeolita natural, en una columna de adsorción de lecho fijo. *Tecnología Química*, 38(2), 210-222.
- Esteller, M. V., Martínez-Florentino, A. K., Morales-Reyes, G. P., Cardona, A., & Expósito, J. L. (2019). Mixing processes between thermal waters and non-thermal waters: A case study in Mexico.

*Environmental Earth Sciences*, 78, 295. DOI: 10.1007/s12665-019-8311-3

- Fufa, F., Alemayehu, E., & Lennartz B. (2014). Sorptive removal of arsenate using termite mound. *Journal of Environmental Management*, 132, 188-196. DOI: 10.1016/j.jenvman.2013.10.018
- Garay-Rodríguez, M. E., Gutiérrez-Arzaluz, M., Mejía-Saavedra, J., Carrizalez-Yanez, L., Mugica-Álvarez, V., & Torres-Rodríguez, M. (2018). Natural Mexican zeolite modified with iron to remove arsenic ions from water sources. *Proceedings*, 2, 1312. DOI: 10.3390/proceedings2201312
- Han, R., Wang, Y., Sun, Q., Wang, L., Song, J., He, X.,..., & Dou, C. (2010). Malachite green adsorption onto natural zeolite and reuse by microwave irradiation. *Journal of Hazardous Materials*, 175, 1056-1061. DOI: 10.1016/j.jhazmat.2009.10.118
- Homaee, M., Dirksen, C., & Feddes R. A. (2002). Simulation of root water uptake: Non-uniform transient salinity using different macroscopic reduction functions. *Agricultural Water Management*, 57(2), 89-109. DOI: 10.1016/S0378-3774(02)00072-0
- Kanzari, S., Hachicha, M., & Bouhlila, R. (2015). Laboratory Method for Estimating Solute Transport Parameters of Unsaturated Soils. *American Journal of Geophysics, Geochemistry and Geosystems*, 1(4), 149-154.

- Keshtkar, A. R., Kafshgari, F., & Mousavian, M. A. (2012). Binary biosorption of uranium (VI) and nickel (II) from aqueous solution by Ca-pretreated *Cystoseira indica* in a fixed-bed column. *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry*, 292, 501-512. DOI: 10.1007/s10967-011-1436-9
- Lizama-Allende, K., Henry-Pinilla, D., & Diaz-Droguett, D. E. (2017). Removal of arsenic and iron from acidic water using zeolite and limestone: Batch and column studies. *Water, Air, Soil Pollution*, 228, 275. DOI: 10.1007/s11270-017-3466-6
- Lodeiro, P., Herrero, R., & Sastre-de-Vicente, M. E. (2006). The use of protonated *Sargassum muticum* as biosorbent for cadmium removal in a fixed-bed column. *Journal of Hazardous Materials*, B137, 244-253. DOI: 10.1016/j.jhazmat.2006.01.061
- McDonald, K. J., Reddy, K. J., Singh, N., Prakash-Singh, R., & Mukherjee S. (2015). Removal of arsenic from groundwater in West Bengal, India using CuO nanoparticle adsorbent. *Environmental Earth Sciences*, 73, 3593-3601. DOI: 10.1016/S0160-4120(01)00116-7
- Mohan, D., & Pittman, Jr. C. U. (2007). Arsenic removal from water/wastewater using adsorbents. A critical review. *Journal of hazardous Materials*, 142, 1-53. DOI: 10.1016/j.jhazmat.2007.01.006
- Mondal, P., Bhowmick, S., Chatterjee, D., Figoli, A., & Van-der-Bruggen, B. (2013). Remediation of inorganic arsenic in groundwater for safe

water supply: A critical assessment of technological solutions.  
*Chemosphere*, 92, 157-170. DOI:  
10.1016/j.chemosphere.2013.01.097

Mondal, M. K., & Garg, R. (2017). A comprehensive review on removal of arsenic using activated carbon prepared from easily available waste materials. *Environmental Science and Pollution Research*, 24, 13295-13306. DOI: 10.1007/s11356-017-8842-7

Moret-Fernández, D., & López, M. V. (2015). Un método sencillo para la estimación de la porosidad de un agregado de suelo. *Estudios en la Zona no Saturada*, 12(ZNS'15), 3-6. Recuperado de <https://digital.csic.es/handle/10261/136762>

Organización Mundial de la Salud. (2006). *Guías para la calidad del agua potable, Primer Apéndice a la tercera Edición. Volumen 1, Recomendaciones*. Organización Mundial de la Salud. Recuperado de [https://www.who.int/water\\_sanitation\\_health/dwq/gdwq3\\_es\\_full\\_lowres.pdf](https://www.who.int/water_sanitation_health/dwq/gdwq3_es_full_lowres.pdf)

Radnia, H., Ghoreyshi, A. A., Younesi, H., Masomi, M., & Pirzadeh, K. (2013). Adsorption of Fe (II) from aqueous phase by chitosan: Application of physical models and artificial neural network for prediction of breakthrough. *International Journal of Engineering*, 26(8), 845-858. DOI: 10.5829/idosi.ije.2013.26.08b.06

Roy, P., Mondal, N. K., Bhattacharya, S., Das, B., & Das, K. (2013). Removal of arsenic (III) and arsenic (V) on chemically modified low-

cost adsorbent: Batch and column operations. *Applied Water Science*, 3, 293-309. DOI: 10.1007/s13201-013-0082-5

Salas-García, J., Garfias, J., Martel, R., & Bibiano-Cruz, L. (2017). A low-cost automated test column to estimate soil hydraulic characteristics in unsaturated porous media. *Geofluids*, 2017, 1-13. DOI: 10.1155/2017/6942736

Secretaría de Salud. (2000). *NOM 127-SSA1-1994, Norma Oficial Mexicana, Modificación a la Norma Oficial Mexicana. Salud ambiental. Agua para uso y consumo humano. Límites permisibles de calidad y tratamientos a que debe someterse el agua para su potabilización*. Recuperado de <http://www.salud.gob.mx/unidades/cdi/nom/127ssa14.html>

Shokrolahzadeh, A., Rad, A. S., & 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. DOI: 10.22034/JNA.2017.01.006

Siljeg, M., Foglar, L., & Gudelj, I. (2012). The removal of arsenic from water with natural and modified clinoptilolite. *Chemistry and Ecology*, 28(1), 75-87. DOI: 10.1080/02757540.2011.619531

Silva, M., Lecus, A., Lin, Y., & Corrao, J. (2019). Tailoring natural zeolites by acid treatments. *Journal of Materials Science and Chemical Engineering*, 7, 26-37. DOI: 10.4236/msce.2019.72003

- Silva-Martínez, S., Flores-Villanueva, S., & Blass-Amador, G. (2005). Reparación de un gel a partir de desechos de aluminio y su uso en la eliminación de arsénico en agua para consumo humano. *Revista Internacional de Contaminación Ambiental*, 21(4), 171-181.
- Simsek, C. (2013). Assessment of naturally occurring arsenic contamination in the groundwater of Sarkisla Plain (Sivas/Turkey). *Environmental Earth Sciences*, 68, 691-702. DOI: 10.1007/s12665-012-1771-3
- Smith, E. J., Davison, W., & Taylor, H. (2002). Methods for preparing synthetic freshwaters. *Water Research*, 36, 1286-1296. DOI: 10.1016/S0043-1354(01)00341-4
- Tang, G., Mayes, M. A., Parker, J. C., & Jardine, P. M. (2010). CXTFIT/Excel-A modular adaptable code for parameter estimation, sensitivity analysis and uncertainty analysis for laboratory or field tracer experiments. *Computers & Geosciences*, 36, 1200-1209. DOI: 10.1016/j.cageo.2010.01.013
- Thomas, H. C. (1944). Heterogeneous ion exchange in a flowing system. *Journal of the American Chemistry Society*, 66, 1664-1666. DOI: 10.1021/ja01238a017
- Torres-Pérez, J. (2005). *Evaluación de las propiedades adsorbentes de una roca zeolítica modificada para la remoción de colorantes azoicos como contaminantes del agua* (tesis de licenciatura). Toluca, Estado de México, México: Universidad Autónoma del Estado de México.

- Tyrovola, K., Nikolaidis, N. P., Veranis, N., & Kallithrakas-Kontos, N. (2006). Arsenic removal from geothermal waters with zero-valent iron--Effect of temperature, phosphate and nitrate. *Water Research*, 40(12), 2375-2386. DOI: 10.1016/j.watres.2006.04.006
- Usman, M., Martin, S., Cimetiere, N., Giraudet, S., Chatain, V., & Hanna K. (2014). Sorption of nalidixic acid onto micrometric and nanometric magnetites: Experimental stud and modeling. *Applied Surface Science*, 299, 136-145. DOI: 10.1016/j.apsusc.2014.01.197
- Valencia-Ríos, J. S., & Castellar-Ortega, G. C. (2013). Predicción de las curvas de ruptura para la remoción de plomo (II) en disolución acuosa sobre carbón activado en una columna empacada. *Revista Facultad de Ingeniería Universidad de Antioquia*, 66, 141-158. Recuperado de <https://revistas.udea.edu.co/index.php/ingenieria/article/view/15231>
- Vázquez-Mejía, G., Martínez-Miranda, V., Fall, C., Linares-Hernández, I., & Solache-Ríos, M. (2015). Comparison of Fe-Al-modified natural materials by an electrochemical method and chemical precipitation for the adsorption of F<sup>-</sup> and As (V). *Environmental Technology*. DOI: 10.1080/09593330.2015.1074724
- Vera-Cabezas, L. M., Bermejo-Campos, D., Uguña-Rosas, M. F., García-Alvear, N., Flores-Zamora, M., & Brazales, D. (2018). Modelado en columna de lecho fijo para la bioadsorción de Cd<sup>2+</sup> y Pb<sup>2+</sup> con cáscara

de cacao. *Revista Internacional de Contaminación Ambiental*, 34(4), 611-620. DOI: 10.20937/RICA.2018.34.04.05

- Wang, S., & Mulligan, C. N. (2006). Occurrence of arsenic contamination in Canada: Sources, behaviour and distribution. *Science of the Total Environment*, 366, 701-721. DOI: 10.1016/j.scitotenv.2005.09.005
- Wang, S., Terdkiatburana, T., & Tadé, M. O. (2008). Adsorption of Cu (II), Pb (II) and humic acid on natural zeolite tuff in single and binary systems. *Separation and Purification Technology*, 62, 64-70. DOI: 10.1016/j.seppur.2008.01.004
- Wierenga, P. J., & Van-Genuchten, M. T. (1989). Solute transport through small and large unsaturated soil columns. *Ground Water*, 27, 35-42. DOI: 10.1111/j.1745-6584.1989.tb00005.x
- Xu, Y. H., Nakajima, T., & Ohki, A. (2002). Adsorption and removal of arsenic (V) from drinking water by aluminum-loaded Shirasu-zeolite. *Journal of Hazardous Materials*, B92, 275-287. DOI: 10.1016/S0304-3894(02)00020-1
- Yadanaparthi, S. K. R., Graybill, D., & Wandruszka, R. V. (2009). Adsorbents for the removal of arsenic, cadmium, and lead from contaminated waters. *Journal of Hazardous Materials*, 171, 1-15. DOI: 10.1016/j.jhazmat.2009.05.103

- Yan, G., Viraraghavan, T., & Chen, M. (2001). A new model for heavy metal removal in a biosorption column. *Adsorption Science & Technology*, 19(1), 25-43. DOI: 10.1260/0263617011493953
- Yu, C., Warrick A. W., & Conklin M. H. (1999). A moment method for analyzing breakthrough curves of step inputs. *Water Resources Research*, 35(11), 3567-3572. DOI: 10.1029/1999WR900225
- Yu, Y., Zhang, C., Yang, L., & Chen, J. P. (2017). Cerium oxide modified activated carbon as an efficient and effective adsorbent for rapid uptake of arsenate and arsenite: Material development and study of performance and mechanisms. *Chemical Engineering Journal*, 315, 630-638. DOI: 10.1016/j.cej.2016.09.068
- Yunnen, C., Ye, W., Chen, L., Lin, G., Jinxia, N., & Rushan, R. (2017). Continuous fixed-bed column study and adsorption modeling: Removal of arsenate and arsenite in aqueous solution by organic modified spent grains. *Polish Journal of Environmental Studies*, 26 (4), 1847-1854. DOI: 10.15244/pjoes/68869
- Zeinali, F., Ghoreyshi, A. A., & Najafpour, G. D. (2010). Adsorption of dichloromethane from aqueous phase using granular activated carbon: Isotherm and breakthrough curve measurements. *Middle-East Journal of Scientific Research*, 5(4), 191-198. Recuperado de [https://www.researchgate.net/profile/Ghasem\\_Najafpour/publication/284042427\\_Adsorption\\_of\\_dichloromethane\\_from\\_aqueous\\_phase](https://www.researchgate.net/profile/Ghasem_Najafpour/publication/284042427_Adsorption_of_dichloromethane_from_aqueous_phase)

e\_using\_granular\_activated\_carbon\_Isotherm\_and\_breakthrough\_curve\_measurements/links/5654a5e908aefe619b1a0437.pdf

Zhao, P., Zhang, X., Sun, C., Wu, J., & Wu, Y. (2017). Experimental study of conservative solute transport in heterogeneous aquifers. *Environmental Earth Sciences*, 76, 421. DOI: 10.1007/s12665-017-6734-2

Zou, W., Bai, H., Zhao, L., Li, K., & Han, R. (2011). Characterization and properties of zeolite as adsorbent for removal of uranium (VI) from solution in fixed bed column. *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry*, 288, 779-788. DOI: 10.1007/s10967-011-1026-x