



**CENTRO INTERDISCIPLINARIO DE INVESTIGACIÓN PARA EL
DESARROLLO INTEGRAL REGIONAL UNIDAD DURANGO**

**EVALUACION DE ALUMINOSILICATOS PARA EL
DESARROLLO DE NANOMATERIALES CON APLICACIÓN EN
REMOCION DE ARSENICO EN EL AGUA**

TESIS

**QUE PARA OBTENER EL GRADO DE
MAESTRO EN CIENCIAS EN GESTIÓN AMBIENTAL**

PRESENTA

CINTIA ESMERALDA IRIGOYEN RUIZ

DIRECTORES:

DRA. LAURA SILVIA GONZÁLEZ VALDÉZ

DR. MIGUEL ANGEL ESCOBEDO BRETADO



Victoria de Durango, Dgo. Octubre 2018.



SIP-14-BIS

INSTITUTO POLITÉCNICO NACIONAL
SECRETARÍA DE INVESTIGACIÓN Y POSGRADO

ACTA DE REVISIÓN DE TESIS

En la Ciudad de Durango, Dgo. siendo las 10:00 horas del día 6 del mes de junio del 2018 se reunieron los miembros de la Comisión Revisora de la Tesis, designada por el Colegio de Profesores de Estudios de Posgrado e Investigación del: CIIDIR-IPN Unidad Durango para examinar la tesis titulada:

Evaluación de aluminosilicatos para el desarrollo de nanomateriales con aplicación en remoción de arsénico en agua

Presentada por el alumno:

IRIGOYEN

RUÍZ

CINTIA ESMERALDA

Apellido paterno

Apellido materno

Nombre(s)

Con registro:

B	1	6	0	7	8	3
---	---	---	---	---	---	---

aspirante de:

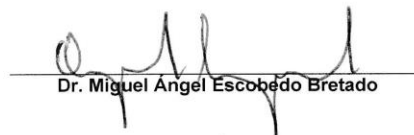
MAESTRÍA EN CIENCIAS EN GESTIÓN AMBIENTAL

Después de intercambiar opiniones los miembros de la Comisión manifestaron **APROBAR LA TESIS**, en virtud de que satisface los requisitos señalados por las disposiciones reglamentarias vigentes.

LA COMISIÓN REVISORA

Directores de tesis


Dra. Laura Silvia González Valdez

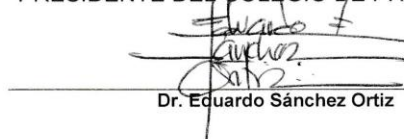

Dr. Miguel Ángel Escobedo Bretado


Dr. José Antonio Ávila Reyes


Dra. Norma Almaraz Abarca


M. en C. Néstor Naranjo Jiménez

PRESIDENTE DEL COLEGIO DE PROFESORES


Dr. Eduardo Sánchez Ortiz



CENTRO INTERDISCIPLINARIO
DE INVESTIGACIÓN PARA EL
DESARROLLO INTEGRAL REGIONAL
C.I.I.D.I.R.
UNIDAD DURANGO
I.P.N.



SIP-13-BIS

INSTITUTO POLITÉCNICO NACIONAL SECRETARÍA DE INVESTIGACIÓN Y POSGRADO

ACTA DE REGISTRO DE TEMA DE TESIS Y DESIGNACIÓN DE DIRECTORES DE TESIS

México, D.F. a 04 de mayo del 2018

El Colegio de Profesores de Estudios de Posgrado e Investigación de CIIDIR-IPN Durango en su sesión ordinaria No. 04 celebrada el día 04 del mes de mayo conoció la solicitud presentada por el(la) alumno(a):

IRIGOYEN

RUÍZ

CINTIA ESMERALDA

Apellido paterno

Apellido materno

Nombre (s)

Con registro:

B	1	6	0	7	8	3
---	---	---	---	---	---	---

Aspirante de: Maestría en Ciencias en Gestión Ambiental

1.- Se designa al aspirante el tema de tesis titulado:

Evaluación de aluminosilicatos para el desarrollo de nanomateriales con aplicación en remoción de arsénico en agua

De manera general el tema abarcará los siguientes aspectos:

2.- Se designan como Directores de Tesis a los Profesores:

Dra. Laura Silvia González Valdez y Dr. Miguel Ángel Escobedo Bretado

3.- El trabajo de investigación base para el desarrollo de la tesis será elaborado por el alumno en:
El CIIDIR-IPN Unidad Durango

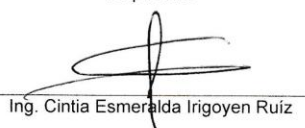
que cuenta con los recursos e infraestructura necesarios.

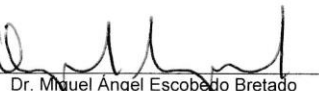
4.- El interesado deberá asistir a los seminarios desarrollados en el área de adscripción del trabajo desde la fecha en que se suscribe la presente hasta la aceptación de la tesis por la Comisión Revisora correspondiente:

Directores de Tesis

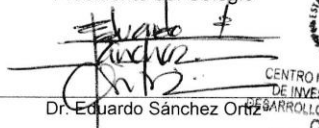

Dra. Laura Silvia González Valdez

Aspirante


Ing. Cintia Esmeralda Irigoyen Ruiz

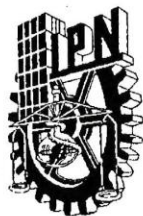

Dr. Miguel Ángel Escobedo Bretado

Presidente del Colegio


Dr. Eduardo Sánchez Ortiz



CENTRO INTERDISCIPLINARIO
DE INVESTIGACIÓN PARA EL
DESARROLLO INTEGRAL REGIONAL
C.I.I.D.I.R.
UNIDAD DURANGO
I.P.N.



INSTITUTO POLITÉCNICO NACIONAL
SECRETARÍA DE INVESTIGACIÓN Y POSGRADO

CARTA CESIÓN DE DERECHOS

En la Ciudad de Durango, Dgo., el día **05** del mes de **mayo** del año **2018**, la que suscribe **Cintia Esmeralda Irigoyen Ruíz** alumna del Programa de **Maestría en Ciencias en Gestión Ambiental**, con número de registro **B160783**, adscrita al **Centro Interdisciplinario de Investigación para el Desarrollo Integral Regional Unidad Durango. CIIDIR-IPN Unidad Durango**, manifiesta que es la autora intelectual del presente trabajo de Tesis bajo la dirección de la **Dra. Laura Silvia González Valdez** y del **Dr. Miguel Ángel Escobedo Bretado** y cede los derechos del trabajo titulado “**Evaluación de aluminosilicatos para el desarrollo de nanomateriales con aplicación en remoción de arsénico en agua**”, al Instituto Politécnico Nacional para su difusión, con fines académicos y de investigación.

Los usuarios de la información no deben reproducir el contenido textual, gráficas o datos del trabajo sin el permiso expreso de la autora y/o directores del trabajo. Este puede ser obtenido escribiendo a las siguientes direcciones esmeraldacb14@hotmail.com, lsgv2001@yahoo.com y miguel.escobedo@ujed.mx. Si el permiso se otorga, el usuario deberá dar el agradecimiento correspondiente y citar la fuente del mismo.

CINTIA ESMERALDA IRIGOYEN RUÍZ

Esta tesis se realizó en el Centro Interdisciplinario de Investigación para el Desarrollo Integral Regional, CIIDIR-IPN Unidad Durango, en el Laboratorio de Instrumentación, bajo la dirección de la Dra. Laura Silvia González Valdez y en el laboratorio de catálisis en la Facultad de Ciencias Químicas de Durango, bajo la dirección del Dr. Miguel Ángel Escobedo Bretado.

DEDICATORIA

A mi hijo Leonardo por ser mi mayor fuente de motivación y por el tiempo que me ausente para poder culminar el presente trabajo.

ÍNDICE GENERAL

ÍNDICE DE TABLAS	i
ÍNDICE DE FIGURAS	ii
LISTA DE ACRÓNIMOS.....	iii
RESUMEN.....	iv
ABSTRAC	v
INTRODUCCIÓN.....	1
I. ANTECEDENTES.....	3
1.1. Agua.....	3
1.2. Disponibilidad hídrica	3
1.2.1. Disponibilidad hídrica a nivel mundial	3
1.2.2. Disponibilidad de agua en México.....	4
1.2.3. Disponibilidad de agua en Durango.....	4
1.3. Arsénico.....	5
1.3.1. Química del arsénico.....	5
1.3.2. Efectos en la salud humana	7
1.3.3. Normatividad	8
1.4. Contaminación del agua.....	8
1.4.1. Contaminación del agua por arsénico en el mundo	8
1.3.2. Contaminación del agua por arsénico en México	10
1.4.2. Contaminación del agua por arsénico en Durango	10
1.5. Alternativas de tratamiento.....	11
1.5.2. Oxidación	11
1.5.3. Intercambio Iónico	12
1.5.4. Adsorción	12
1.6. Zeolitas.....	13
1.6.1. Aplicaciones	15
1.7. Nanotecnología.....	16
II. Justificación.....	18
III. Hipótesis	18
IV. Objetivos.....	18
4.1. Objetivo general.....	18
4.2. Objetivos específicos	18

V. Materiales y métodos	19
5.1. Preparación y caracterización de muestras de zeolitas	19
5.1.1. Fluorescencia de rayos X.....	19
5.1.2. Difracción de Rayos X.....	20
5.1.3. Microscopía Electrónica de Barrido.....	20
5.2. Desarrollo del nanomaterial	21
5.3. Diseño experimental	21
5.4. Pruebas de remoción de arsénico	21
5.5. Análisis por espectrofotometría de absorción atómica.	22
5.6. Análisis de datos	23
VI.- RESULTADOS Y DISCUSIÓN	24
6.1. Caracterización de zeolita	24
6.1.1. Fluorescencia de rayos X.....	24
6.1.2. Difracción de Rayos X.....	26
6.2. Caracterización de muestras sometidas a molienda	28
6.2.1. Difracción de rayos X de muestras sometidas a molienda.....	28
6.2.2. Determinación de tamaño de cristal	31
6.2.3. Microscopio electrónico de barrido	33
6.3. Adsorción de arsénico	39
6.3.1. Parámetros de adsorción As.....	43
6.3.2. Modelo de superficie de respuesta	45
VII. Conclusiones	51
VIII. Recomendaciones	52
IX. Bibliografía	53

ÍNDICE DE TABLAS

Tabla 1: Forma trivalente del As.	5
Tabla 2: Forma pentavalente del As.	6
Tabla 4: Clasificación de algunas zeolitas (Bosch y Schifter, 1997)	14
Tabla 5: Diseño experimental	21
Tabla 6: Análisis cualitativo en fluorescencia de rayos X de zeolitas.	24
Tabla 7: Resultados de remoción con muestra heulandita sin molienda.	39
Tabla 8: Resultados de remoción con muestra clinoptilolita sin molienda.	40
Tabla 9: Resultados de remoción de zeolita tipo heulandita sometida a molienda.	41
Tabla 10: Resultados de remoción de zeolita tipo clinoptilolita sometida a molienda.	42
Tabla 11: Análisis de regresión múltiple.	49
Tabla 12: Análisis de regresión múltiple utilizando los parámetros de tipo de zeolita, pH y tiempo de contacto.	50

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1: Diagrama Eh-pH del sistema As-H ₂ O.	6
Figura 2: Diagrama de pruebas de remoción de As en medio acuoso.	22
Figura 3: Resultados de FRX: a) Zeolita Z ₁ , b) zeolita Z ₂ , c) zeolita Z ₃	24
Figura 4: Resultados de patrón de difracción de rayos X para la muestra Z ₁	26
Figura 5: Resultados de patrón de difracción de rayos X para la muestra Z ₂ Heulandita.	27
Figura 6: Resultados de patrón de difracción de rayos X para la muestra Z ₃ Clinoptilolita. .	27
Figura 7: Difractogramas de muestras de tipo heulandita sometidas a molienda.	29
Figura 8: Difractogramas de muestras tipo clinoptilolita sometidas molienda.	29
Figura 9: Difractograma de muestra clinoptilolita indexada.	30
Figura 10: Difractograma de muestra heulandita indexada.	31
Figura 11: Tamaño de cristal de la muestra de zeolita tipo clinoptilolita.	32
Figura 12: Tamaño de cristal de la muestra de zeolita tipo Heulandita.	32
Figura 13: Morfología clinoptilolita.	33
Figura 14: Morfología heulandita.	33
Figura 15: Microfotografías (MEB) de zeolita heulandita mag.100 a) original heulandita 0 h, b) 4 h, c) 6 h y d) 8 h.	34
Figura 16: Microfotografías (MEB) de zeolita clinoptilolita mag.100. a) Original 0 h, b) 4 h, c) 6 h y d) 8 h.	35
Figura 17: Microfotografías (MEB) indicando el tamaño de partícula de clinoptilolita (magnitud 100 a 50 000. a) 0h, b) después de 4 h de molienda, c) después de 6 h de molienda, y d) después de 8h de molienda.	36
Figura 18: Microfotografías (MEB) indicando el tamaño de partícula de heulandita (magnitud 100 a 50 000. a) 0 h, b) después de 4 h de molienda, c) después de 6 h de molienda, y d) después de 8 h de molienda.	37
Figura 19: Influencia del pH (5, 7 y 10) y el tiempo de contacto en el porcentaje de remoción de As por zeolitas sin moler.	44
Figura 20: Influencia del pH (5, 7 y 10) y el tiempo de contacto en el porcentaje de remoción de As por zeolitas sometidas a molienda (8 h).	45
Figura 21: Representación geométrica del diseño de superficie de respuesta ZH0 Y ZC0.	46
Figura 22: Líneas de contorno de la superficie de tiempo de contacto-pH.	47
Figura 23: Representación geométrica del diseño de superficie de respuesta.	48
Figura 24: Líneas de contorno de la superficie de tiempo de contacto-pH.	48

LISTA DE ACRÓNIMOS

As (III)	Arsenito
As (V)	Arsenato
ATSDR	Agencia para Sustancias Tóxicas y el Registro de Enfermedades
CIIC	Centro Internacional de Investigación sobre el Cáncer
CONAGUA	Comisión Nacional del Agua
DRX	Difracción de rayos x
FAO	La Organización de las Naciones Unidas para la Alimentación y la Agricultura
FRX	Fluorescencia de rayos x
h	Hora
JCPDS	Comité Conjunto de Estándares de Difracción.
KeV	Kiloelectronvoltio
kV	kilovoltio
MEB	Microscopio Electrónico de Barrido
nm	Nanómetro
NOM	Norma Oficial Mexicana
OMS	Organización Mundial de la salud
pH	Potencial de hidrogeno
rpm	Revoluciones por minuto
SEMARNAT	Secretaría del Medio Ambiente y Recursos Naturales
µg	Microgramo
µm	Micrómetro

RESUMEN

El arsénico es un elemento que se encuentra de manera natural en cuerpos de agua subterránea y es considerado un problema en diferentes partes del mundo debido a sus efectos tóxicos en la salud humana, como daños en la piel (hiperqueratosis e hiperpigmentación, entre otros) y su potencial carcinogénico. Existen diversas tecnologías para la remoción de arsénico, sin embargo, muchos de ellos presentan desventajas como el costo de operación y mantenimiento. Los nanomateriales han ganado relevancia en la remediación ambiental, por mejorar propiedades en la materia. Este trabajo tuvo como objetivo evaluar aluminosilicatos para desarrollar nanomateriales con aplicación en remoción de arsénico presente en el agua. Se utilizaron diferentes muestras de zeolita que se caracterizaron por medio de fluorescencia de rayos x, difracción de rayos x y microscopio electrónico de barrido. Después, las mismas muestras se molieron mecánicamente durante 4 h, 6 h, y 8 h y se caracterizaron de la misma manera para conocer los cambios ocurridos en la estructura y tamaño de partícula. Finalmente, se realizaron pruebas de remoción de arsénico variando pH y tiempo. Como resultado de la caracterización se identificaron dos tipos de zeolita, clinoptilolita y heulandita. Tras ser sometidas a 8 h de molienda se obtuvieron partículas menores a 100 nm. Los resultados obtenidos del diseño de remoción demostraron que las zeolitas sin tratamiento de molienda adsorbieron hasta un 80 % de As, mientras que las sometidas a 8 h de molienda adsorbieron hasta un 98.8 % de As. Se concluye que los nanomateriales a base de zeolita molida son una alternativa eficiente para la remoción de As presente en el agua.

Palabras claves: Arsénico, zeolita, molienda, adsorción.

ABSTRAC

Arsenic is an element found naturally in bodies of groundwater, it is a problem in different parts of the world due to its toxic effects on human health, as damage to the skin (hyperkeratosis and hyperpigmentation, among others) and its carcinogenic potential. There are several technologies for the removal of arsenic; however, many of them have such disadvantages as the cost of operation and maintenance. Nanomaterials have relevance in environmental remediation, because they improve the properties of materials. In the current research, the evaluation of aluminosilicates to develop nanomaterials with application in the removal of arsenic present in water was carried out. Different samples of zeolite were characterized by X-ray fluorescence, X-ray diffraction and scanning electron microscope. Then, the same samples were mechanically ground for 4, 6 and 8 h, and they were characterized in the same manner in order to determine the changes in the structure and particle size. Finally, arsenic removal tests were carried out varying the pH and time. The result of the characterization revealed two types of zeolite, clinoptilolite and heulandite. After 8 h of grinding, less than 100 nm particles were obtained. The results of the arsenic removal indicated that non-ground zeolites adsorbed up to 80 % of As, whereas zeolites grounded for 8 h adsorbed up to 98.8 % of As. It was concluded that nanomaterials made of ground zeolite represent a reliable alternative for the arsenic removal from water.

Keywords: Arsenic, zeolite, grinding, adsorption.

INTRODUCCIÓN

El medio ambiente está cada vez más deteriorado por el crecimiento poblacional y la industrialización. La escasez de agua es uno de los principales problemas ambientales que enfrenta el mundo. La disponibilidad del recurso hídrico está ligada con la calidad del agua, ya que diversos factores tanto naturales como antropogénicos, afectan sus propiedades.

Uno de los principales contaminantes en el agua son los metales pesados (Lu y Astruc, 2018). La remoción de arsénico es un campo de investigación importante en cuestión ambiental (Khatamian *et al.*, 2018), por tratarse de un problema de salud pública, debido a que afecta a diferentes países como Argentina, Brasil, Chile, China, India, México y Taiwán, entre otros (Galetovic y Fernicola, 2003).

El arsénico es un elemento semimetálico que se encuentra naturalmente en las rocas y suelos, contaminando el agua que entra en contacto con estos componentes naturales (Meltem y Aysegul, 2011). Otras fuentes de contaminación reportadas son las industrias fundidoras de metales, las fábricas de semiconductores y vidrio, la agricultura por el uso de algunos plaguicidas con alto contenido de arsénico, y la extracción minera de otros elementos (Rangel *et al.*, 2015).

La ingestión prolongada a altas concentraciones de arsénico puede causar efectos en la salud humana (Galetovic y Fernicola, 2003). Principalmente daña la piel, el hígado, sistema nervioso, vejiga y corazón (Castro de Esparza, 2006). Este metal se ha relacionado con cáncer de pulmón, riñón, vesícula, y piel (Nava-Ruíz y Méndez-Armenta, 2011). La OMS recomienda como concentración máxima 0.01 mg/L en agua potable, al igual que la Norma Oficial Mexicana NOM-201-SSA1-2015.

Existen diversas tecnologías para remover el arsénico del agua, como la coagulación y filtración (D' Ambrosio, 2005), oxidación (Litter *et al.* 2010), intercambio iónico. (Caviedes, 2015) y adsorción (Meltem y Aysegul, 2011).

Uno de los materiales con capacidad de adsorción son las zeolitas (Mejía-Zamudio, 2009). Las zeolitas son los aluminosilicatos microporosos y cristalinos que contiene elementos como Na, K, Mg y Ca y cuentan con una estructura porosa (Ates, 2018). Sin embargo, para aumentar la capacidad de remoción es necesario modificarlas.

La nanotecnología proporciona prometedoras alternativas para mejorar la eficiencia de diferentes materiales. Un nanomaterial tiene dimensiones inferiores a 100 nm (Almanza-Núñez *et al.*, 2011). Al disminuir el tamaño de partícula se obtienen propiedades físicas y químicas únicas, tales como mayor área superficial, actividad superficial y afinidad específica (Lu y Astruc, 2018).

Este trabajo tuvo como objetivo evaluar aluminosilicatos para el desarrollo de nanomateriales con aplicación en remoción de arsénico en agua. Para lograr el objetivo, el trabajo se dividió en etapas, a saber: la caracterización de material zeolítico, la obtención de nanopartículas, y la evaluación de la remoción de As.

I. ANTECEDENTES

1.1. Agua.

El agua es una sustancia de gran importancia para la vida, sus características y estructura hacen que tenga excepcionales propiedades que son imprescindibles para la subsistencia, tanto para el ser humano, como los animales y plantas. El agua es una sencilla molécula conformada por dos átomos de hidrogeno y uno de oxígeno que están unidos por un enlace covalente (Carbajal y González, 2012).

1.2. Disponibilidad hídrica

1.2.1. Disponibilidad hídrica a nivel mundial

La disponibilidad del agua promedio anual en el mundo es aproximadamente 1,386 millones de km³, de los cuales el 97.5 % corresponde a agua salada y tan sólo el 2.5 %, es agua dulce, es decir 35 millones de km³ (CONAGUA, 2011).

Del agua dulce disponible, se estima que el 68.9 % se encuentra en forma de glaciales, hielo o nieve, por lo que no está disponible para el consumo humano. Solo el 0.3 % está en lagos y ríos, esta porción se puede considerar como renovable. Solo un 29.9 % del agua subterránea está disponible para el consumo humano, y el 0.9 % incluye humedad del suelo y agua permanente (UNESCO, 2015).

El principal uso del recurso hídrico a nivel mundial, según estimaciones de la FAO, (2008) es el agrícola, con el 72 % de la extracción total y alrededor del 20 % del agua se emplea en la industria, el equivalente de un consumo de 130 m³/persona/año.

1.2.2. Disponibilidad de agua en México

La disponibilidad natural del recurso hídrico depende del balance entre el agua que entra al sistema por medio de la precipitación y lo que se pierde por la evaporación en los cuerpos de agua y la evapotranspiración vegetal (SEMARNAT, 2014).

México dispone aproximadamente del 0.1 % del total de agua dulce disponible en el mundo, se considera un porcentaje importante para un territorio, el cual está catalogado como zona semidesértica. México recibe alrededor de 1,489 mil millones de metros cúbicos al año de agua en forma de precipitación, de los cuales el 67 % se obtiene entre los meses de junio y septiembre, sobre todo en la región sur-sureste (Chiapas, Oaxaca, Campeche, Quintana Roo, Yucatán, Veracruz y Tabasco), en donde se recibe 49.6 % de la lluvia. Del total, 73 % se evapotranspira y regresa a la atmósfera, el 22 % escurre por los ríos o arroyos y 6 % se infiltra al subsuelo de forma natural y recarga los acuíferos (CONAGUA, 2015).

Según la SEMARNAT (2014) en México, las actividades que ejercen mayor presión en los recursos hídricos son las agropecuarias. En el año 2012, aproximadamente el 76 % del agua fue utilizada en riego y actividades ganaderas, el 14.5 % de agua se utiliza para abastecimiento público, y poco más del 9 % es destinada al uso industrial y generación de energía eléctrica.

1.2.3. Disponibilidad de agua en Durango

En el país existen grandes diferencias con respecto a la disponibilidad de agua. En el caso de los estados del norte, en el cual está ubicado Durango, éstos reciben 25 % de agua de las lluvias (INEGI, 2015).

El estado de Durango se encuentra representado por regiones hidrológicas, las cuales mantienen las diferentes actividades primarias. De acuerdo a SAGARPA (2014), estas regiones son:

- Nazas-Aguanaval, con el 42.22 % de la superficie estatal.
- Presidio-San Pedro, con el 25.48 % de la superficie estatal.
- Bravo-Conchos, ubicada al norte de la entidad.

- Mapimí, al norte de Durango.
- Lerma-Santiago, con el 3.16 % de la superficie estatal; ubicada en la zona sur.
- El Salado, en la porción más oriental del Estado, con un 0.87 % de la superficie estatal.

1.3. Arsénico

El arsénico es un elemento químico que pertenece al grupo metaloide, ya que posee propiedades físicas y químicas tanto de los metales como de los no metales (Gasque, 2013). El arsénico es un elemento considerado entre los veinte más abundantes sobre la tierra. Está presente en trazas de rocas, suelo, agua y aire (Galetovic y Fernicola, 2003).

El arsénico es un elemento químico extraordinario por su variedad de formas en las que se le puede encontrar, ya sea en sus compuestos naturales o en compuestos sintéticos, y en el estado elemental (Gasque, 2013).

1.3.1. Química del arsénico

Los compuestos de arsénico se catalogan en inorgánicos u orgánicos, dependiendo de la ausencia o presencia de enlaces arsénico-carbono. El átomo de arsénico existe en la forma elemental y en los estados de oxidación trivalente (tabla 1) y pentavalente (tabla 2) (Sánchez y Rodríguez, 2000).

Tabla 1: Forma trivalente del As.

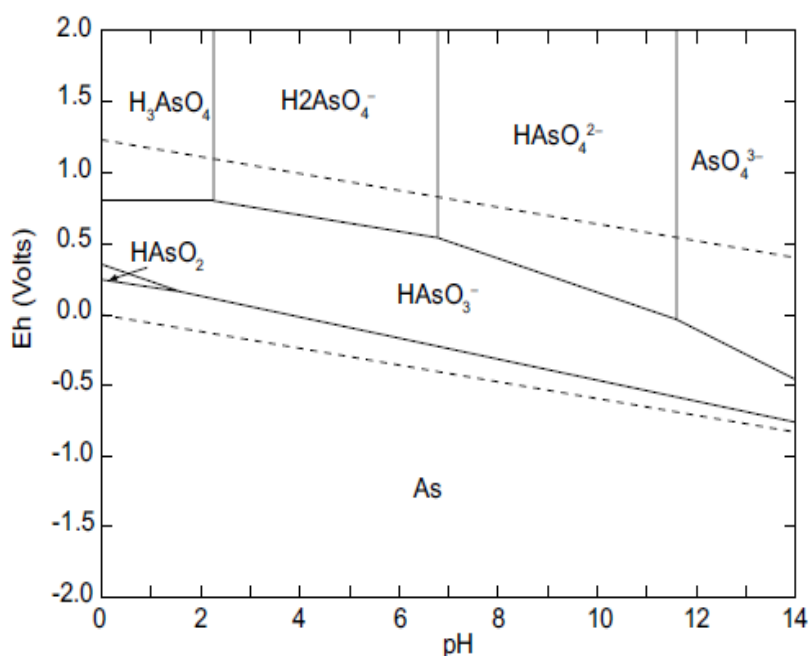
Nombre	Formula
Hidrógeno arseniado	AsH ₃
Trióxido de arsénico	As ₂ O ₃
Ácido arsenioso	H ₃ As ₃ O ₃
Meta arsenito potásico	KAsO ₂
Arsenito de sodio	AsO ₃ Na ₃

Tabla 2: Forma pentavalente del As.

Nombre	Formula
Anhídrido arsénico	As_2O_5
Ácido arsénico	AsO_4H_3
Arseniato de sodio	AsO_4Na_3

Los estados de oxidación más comunes de arsénico inorgánico en el agua son el arsénico trivalente As^{3+} y es encontrado en aguas subterráneas y el arsénico pentavalente As^{5+} que prevalece en aguas superficiales (Mejía-Zamudio *et al.*, 2009). En el intervalo de pH natural del agua las especies de As (V) se encuentran cargadas negativamente y las de As (III) son eléctricamente neutras (Sánchez y Rodríguez, 2000).

El arsénico en medio acuoso se comporta de forma compleja y depende de varios factores que incluyen el pH y el potencial redox (Eh) que se muestra en la figura 1, además, el arsénico es un elemento que requiere condiciones de oxidación o reducción moderadas o altas para solubilizarlo (Mejía-Zamudio *et al.*, 2009).

**Figura 1:** Diagrama Eh-pH del sistema As-H₂O.

1.3.2. Efectos en la salud humana

La principal vía de exposición del arsénico al cuerpo es la ingesta, pero también ocurre por vía dérmica, aunque en menor cantidad (ATSDR, 2013). El proceso de eliminación biológica del As ocurre en un periodo de dos a cuatro días, ocurriendo en un 50 % a un 90 %; el resto se elimina lentamente y se acumula principalmente en uñas, piel y cabello (Alarcón *et al.*, 2001).

La ingesta de agua con altas concentraciones de arsénico pueden causar graves daños a la salud debido a su capacidad para depositarse y distribuirse en los diferentes órganos (OMS, 2016), principalmente daña la piel, el hígado, los pulmones, riñón, sistema nervioso, vejiga, y corazón (Castro de Esparza, 2006).

La OMS (2016) menciona que uno de los principales síntomas se pueden observar en la piel, apareciendo pigmentación, lesiones cutáneas y dureza en las palmas de las manos y plantas de los pies, esta enfermedad es conocida como hiperqueratosis.

Además, el Centro Internacional de Investigación sobre el Cáncer (CIIC) catalogó al arsénico como cancerígeno para los humanos, al provocar cáncer de piel, de vejiga, y pulmón, tras la exposición prolongada a altos niveles de arsénico. Estos efectos se producen tras una exposición mínima de aproximadamente cinco años (OMS, 2016).

El grado de toxicidad del arsénico inorgánico depende de diferentes factores como son el tiempo de exposición, metabolismo, dieta, características genéticas, estado de salud, sexo, y la presencia de otros elementos. Los niños y las personas con deficiencias nutricionales son las que están más vulnerables debido a su poca capacidad de metilar el arsénico y por lo tanto retienen más este elemento (Castro de Esparza, 2006).

1.3.3. Normatividad

La OMS (2016) después de considerar los millones de casos de personas afectadas en diferentes partes del mundo por los efectos del arsénico, lo ha clasificado como carcinogénico perteneciente al grupo “A”, por lo que establece una concentración máxima de 0.01 mg/L en el agua potable.

Con respecto a México, el límite máximo permisible hasta el año 2000 era de 0.05 mg/L (Norma Oficial Mexicana NOM 127-SSA1-1994), pero con la modificación de la norma, el límite permisible de arsénico se fue reduciendo, de tal manera que para el 2005 era de 0.025 mg/L. Actualmente, la Norma Oficial Mexicana NOM-201-SSA1-2015 establece 0.01 mg/L.

1.4. Contaminación del agua

1.4.1. Contaminación del agua por arsénico en el mundo

El arsénico es un elemento que se encuentra de manera natural en cuerpos de agua subterránea. Frecuentemente se encuentra en pequeñas cantidades; sin embargo, es suficiente para causar daños a la salud.

La contaminación del agua causada por el arsénico es un problema que se presenta en varias regiones en el mundo. Se estima que aproximadamente 140 millones de personas en 50 países consumen agua que rebasa los límites permisibles (OMS, 2016). Esto incluye un estimado de 13 millones de personas en los Estados Unidos y alrededor de 70 millones personas en Bangladesh.

La presencia de este elemento es un tema de interés también en países como Bolivia, Argentina, Chile, India, México, Tailandia, Brasil y Perú, en los cuales se han presentado serios casos de contaminación (Bocanegra *et al*, 2002).

La amenaza más importante de contaminación por arsénico del medio ambiente está en el agua debido a la diversidad de fuentes con la existencia de este elemento no deseado, como se muestra en la tabla 3. Las concentraciones de As en el agua natural

son bajas, pero concentraciones de arsénico elevadas son comunes en aguas subterráneas como resultado de las condiciones naturales o impactos antropogénicos (Galetovic y Fernicola, 2003).

Tabla 3: Concentración de arsénico en diferentes fuentes de agua.

Fuente	Concentración	Razones de concentración de As
Ríos y lagos	0.1 – 0.8 µg/L	Fuentes geotermales, aguas subterráneas y contaminación industrial.
Mar y Océanos	Menor de 2 µg/L	Fuentes geotermales, actividad industrial y la desembocadura de ríos
Aguas superficiales y subterráneas	Mayor a 10 µg/L.	Fuentes geotermales, la actividad agrícola y minería.
En rocas y suelos	menores que 20 mg/kg de suelo	Zonas volcánicas.
En el aire	varía entre 1 y 10 ng/m ³	En áreas rurales
	Valores cercanos a los 20 ng/m ³ .	Es levemente más alto en áreas urbanas.

Fuente: Galetovic y Fernicola, 2003.

Generalmente, la presencia de arsénico en el agua se debe tanto a factores naturales (origen geológico) por ejemplo en México, Argentina, Chile y Perú, pero también se debe a actividades antropogénicas (minería y refinería de metales) como es en el caso de Chile, Bolivia y Perú. Y en menor proporción a la agricultura por el empleo de plaguicidas (Castro de Esparza, 2006).

1.3.2. Contaminación del agua por arsénico en México

La presencia de arsénico en México se debe principalmente al cinturón volcánico con suelos ricos en arsénico, lo cual provoca que se contaminen los mantos freáticos (Castro de Esparza, 2006). Otras fuentes de contaminación son las industrias de fundición de metales, las fábricas que producen semiconductores y vidrio, la agricultura por el uso de plaguicidas con arsénico, y la liberación de minerales ricos en arsénico durante la extracción minera de otros elementos (Rangel *et al.*, 2015).

En México se utiliza el agua subterránea como principal fuente de abastecimiento de agua potable; sin embargo, existen poblaciones que presentan problemas de contaminación ocasionadas por sustancias de origen inorgánico. Uno de los elementos más preocupantes es el arsénico. Los principales estados afectados por esta problemática de contaminación por arsénico se localizan principalmente en los estados de Chihuahua, Coahuila, Durango, Hidalgo, Nuevo León, Puebla, Sonora y San Luis Potosí, siendo la Comarca Lagunera, dentro los estados de Coahuila y Durango, la región donde se alcanzan las mayores concentraciones (Alarcón *et al.*, 2001).

1.4.2. Contaminación del agua por arsénico en Durango

La Ciudad de Durango se abastece del acuífero Valle del Guadiana, el cual se encuentra sobre-explotado, al contar con un déficit de 34.9 millones de metros cúbicos/año y es por ello que se encuentra en veda de explotación, esto tiene como consecuencia que el agua contenga algunos elementos como arsénico y flúor. El agua subterránea del acuífero Valle del Guadiana presenta concentraciones por encima de lo permitido por la Norma Oficial Mexicana (NOM-201-SSA1-2015) para arsénico en algunos pozos, por esta condición el agua se considera con calidad deteriorada (CONAGUA, 2016).

1.5. Alternativas de tratamiento

Por lo general, el tratamiento de agua potable está enfocado a remover color, turbiedad y microorganismos de origen fecal. Esta remoción se logra a través de procesos como coagulación, sedimentación, filtración, y desinfección. Pero cuando existen elementos químicos, como el arsénico, es necesario aplicar técnicas más complejas (Castro de Esparza, 2006). A continuación se describen algunos métodos y aspectos más relevantes.

1.5.1 Coagulación y filtración

El proceso de coagulación convierte el arsénico soluble en un producto insoluble permitiendo así su separación por medio de la sedimentación o filtración. Los coagulantes más frecuentes son las sales metálicas. Esta es una de las tecnologías más utilizada en el mundo (D' Ambrosio, 2005).

D' Ambrosio (2005), menciona algunos de los factores que afectan la eficiencia de remoción:

- Tipo de coagulante
- Tiempo de mezcla
- pH (se obtiene menor eficiencia a valores muy bajos o muy altos)
- Estado de oxidación
- Concentración del arsénico
- Temperatura
- Presencia de otros solutos inorgánicos (fosfatos, sulfatos, calcio y carbonatos)

1.5.2. Oxidación

Este proceso consiste en una reacción química donde un metal o un no metal ceden electrones, y esto provoca que aumente su estado de oxidación (Litter *et al.*, 2010).

La mayoría de las tecnologías de remoción de arsénico son eficientes cuando el elemento está presente en el estado pentavalente, porque la forma trivalente no está cargada a pH debajo de 9.2. Por ello, deben oxidarse los componentes arsenicales.

Sin embargo, la oxidación sin otros tratamientos físicos o químicos no remueve el arsénico del agua (D'Ambrosio, 2005).

Mediante este proceso se oxida el arsenito a arsenato para mejorar su remoción en procesos complementarios (Castro de Esparza, 2006). El arsenito puede oxidarse mediante diferentes agentes químicos como el cloro gaseoso, el hipoclorito, peróxido de hidrógeno, óxidos de manganeso (D'Ambrosio, 2005).

1.5.3. Intercambio Iónico

Es el proceso a través del cual los iones en solución se transfieren a una matriz sólida que, a su vez libera iones de un tipo diferente, pero de la misma carga (Caviedes, 2015). El intercambio iónico es el proceso fisicoquímico de intercambio reversible de iones entre fase líquida y sólida, donde no existe un cambio permanente en la estructura del sólido. La solución se pasa a través del lecho hasta que se satura y comienza la remoción. En ese momento, la fase sólida se reactiva con una solución que lleva los contaminantes retenidos para disposición como efluente líquido. Las resinas de intercambio iónico se basan en la utilización de una matriz polimérica de enlace cruzado (D'Ambrosio, 2005).

1.5.4. Adsorción

La adsorción consiste en la acumulación de una sustancia sobre la superficie de un sólido generalmente poroso. La adsorción se puede considerar un fenómeno superficial, en el que el adsorbato se acumula en la superficie del sólido como consecuencia de las interacciones entre la superficie y el adsorbato. Las fuerzas intermoleculares desequilibradas que existen en la superficie de un sólido provocan ya sea la atracción o repulsión entre las moléculas que se encuentran en una solución líquida y la superficie del sólido (Litter *et al.*, 2010).

Dependiendo del tipo de interacción entre el adsorbato y la superficie del adsorbente, este método se clasifica en física o química. La adsorción física resulta de las interacciones intermoleculares débiles entre la superficie del sólido y las moléculas del adsorbato en solución. Las interacciones pueden ser electrostáticas, las moléculas no

se adsorben sobre un sitio específico en la superficie y se pueden mover libremente en la superficie. La adsorción química es una interacción entre la superficie específica del adsorbente y las moléculas del adsorbato. Y por lo general, se involucra con enlaces químicos. Además, este tipo de adsorción es muy específica ya que ocurre solamente sobre cierto tipo de sitios activos de la superficie del adsorbente (Litter *et al.*, 2010).

El arsénico es un elemento que es fuertemente atraído a los sitios de sorción sobre la superficie de varios materiales (Litter *et al.*, 2010).

Esta técnica muestra ventajas como remoción de una gran variedad de contaminantes, cinética rápida, alta capacidad y selectiva dependiendo de adsorbente de lo cual también depende su rendimiento (Caviedes, 2015).

Algunos de los materiales con más altas capacidades de adsorción son la alúmina activada, carbón activado, y zeolitas naturales, entre otros (Mejía-Zamudio, 2009).

1.6. Zeolitas

Las zeolitas son minerales aluminosilicatos con estructura cristalina, microporosos, basados en un esqueleto estructural aniónico rígido, con canales y cavidades bien definidas. La estructura tridimensional de la zeolita está formada por tetraedros de $(\text{SiO}_4)^{4-}$ y $(\text{AlO}_4)^{5-}$ unidos por la compartición de vértices formando puentes de oxígeno (Leiva-Ramos *et al.*, 2001).

Las zeolitas contienen grandes cationes, principalmente de Ca, Na, K, Sr, Ba, y moléculas de agua (Ostrooumov, 2014). Su fórmula (1) general es:



El nombre de zeolita proviene del griego zeo que significa “que hierve” y lithos “piedra”, por el hecho de que ebulen al ser calcinados (Costafreda, 2011).

Costafreda (2011) menciona las siguientes características generales de las zeolitas:

- Diámetro de poro: 2 a 12 angstroms.
- Diámetro de cavidades: 6 a 12 angstroms.
- Superficie interna: entre 500 y 1000 m²/g.
- Capacidad de intercambio catiónico: 0 a 650 meq/100g.
- Capacidad de adsorción: <0,35 cm³/g.
- Estabilidad térmica: desde 200 hasta más de 1.000 °C.

El proceso de formación de las zeolitas naturales empieza cuando el enfriamiento de la lava se da de tal forma que se cristaliza dando la formación de zeolitas por medio acuoso salino y alcalino. También la zeolitización ocurre mediante la caída violenta de la temperatura en una lava basáltica (Bosch y Schifter, 1997).

Los depósitos de zeolita de mayor importancia en México son los de los estados de Sonora y Oaxaca; sin embargo, existen otros depósitos en San Luis Potosí, Puebla, Guanajuato, y es probable que también en Veracruz, Michoacán, Tlaxcala, y Guerrero (Ostrooumov, 2014).

Actualmente se conocen aproximadamente 40 tipos de zeolitas naturales y más de 150 sintéticas (Pavón *et al.*, 2000; Charkhi, *et al.*, 2010). En la tabla 4 se muestra los principales grupos de zeolitas.

Tabla 4: Clasificación de algunas zeolitas (Bosch y Schifter, 1997)

Clasificación	Formula
Grupo de las analcimas	
Analcimas	Na ₁₆ (Al ₁₆ Si ₃₂ O ₉₆) 16 H ₂ O
Wairakita	Ca ₁₆ (Al ₁₆ Si ₃₂ O ₉₆) 16 H ₂ O
Leucita	K ₁₆ (Al ₁₆ Si ₃₂ O ₉₆)
Grupo de las natrolitas	
Natrolita	Na ₁₆ (Al ₁₆ Si ₂₄ O ₈₀) 16 H ₂ O
Edingtonita	Ba ₁₆ (Al ₄ Si ₆ O ₂₀) 6 H ₂ O
Thomsonita	Na ₄ Ca ₈ (Al ₂₀ Si ₂₀ O ₈₀) 24 H ₂ O

Grupo de las filipsitas	
Filipsita	$(K,Na)_5 (Al_5Si_{11}O_{32}) 10 H_2O$
Garronia	$NaCa_{2.5}(Al_6Si_{10}O_{32}) 14 H_2O$
Gismondina	$Ca_4(Al_8Si_{28}O_{32}) 16 H_2O$
Grupo de las heuladitas	
Heulandita	$Ca_4(Al_8Si_{28}O_{72}) 24 H_2O$
Clinoptilolita	$Na_6(Al_6Si_{30}O_{72}) 24 H_2O$
Estilbita	$Na_{16}(Al_{16}Si_{32}O_{96}) 16 H_2O$
Grupo de las mordenitas	
Mordenita	$Na_6(Al_8Si_{40}O_{96}) 24 H_2O$
Ferrierita	$Na_{1.5}Mg_2 (Al_{5.5}Si_{24}O_{72}) 18 H_2O$
Grupo de chabasitas	
Chabasita	$Ca_2(Al_4Si_8O_{24}) 13 H_2O$
Erionita	$(Ca,MgNa,K)_{4.5}(Al,Si_{27}O_{72}) 27 H_2O$
Grupo de las faujasitas	
Faujasitas	$Na_{12}Ca_{12}Mg_{11}(Al_{59}Si_{133}O_{384}) 266 H_2O$

1.6.1. Aplicaciones

Las propiedades y usos de las zeolitas han sido exploradas en muchas disciplinas científicas y actualmente las zeolitas naturales tienen diferentes aplicaciones industriales; pueden ser usadas como desecantes debido a su gran afinidad por el agua y como tamices moleculares porque sus canales y cavidades solo permiten el paso de moléculas de cierto tamaño. Varias zeolitas naturales se han usado como intercambiadores iónicos en la remoción de algunos iones en aguas residuales y potables. Otra aplicación común es como alimento de animales (Bosch y Schifter, 1997).

1.7. Nanotecnología

Durante las últimas décadas, la nanotecnología y la nanociencia han cobrado una notable relevancia en diferentes campos. Se puede definir nanociencia al estudio de los fenómenos y la manipulación de materiales a una escala nanométrica y la nanotecnología se refiere al diseño, caracterización y aplicación de sistemas complejos, por medio del control de la forma, el tamaño y algunas propiedades de la materia a escala nanométrica (Mendoza, 2007).

Los materiales que tienen al menos alguna de sus dimensiones menores a 100 nm se puede considerar un nanomaterial (Almanza-Núñez *et al.*, 2011). Estos nanomateriales poseen nuevas propiedades, comportamientos, y propiedades químicas y físicas diferentes, dependientes del tamaño (Poole y Owens, 2007).

En las últimas décadas se han estudiado numerosas aplicaciones para este tipo de materiales, que tienen gran relevancia en áreas claves como la remediación ambiental, industria química, medicina, bioseguridad, industria automotriz, telecomunicaciones, entre otras más aplicaciones (Almanza-Núñez *et al.*, 2011). Es por ello que cada vez existe mayor interés en sintetizar nanomateriales. Los métodos de síntesis se pueden comprender en dos categorías, las aproximaciones “de arriba hacia abajo” y las “de abajo hacia arriba”. La primera consiste en la división de un sólido en fracciones más pequeñas. Este método implica la molienda o desgaste, y procesos químicos, entre otros. La segunda, “de abajo hacia arriba”, consta de la fabricación de nanopartículas a través de la condensación de átomos o entidades moleculares en una fase gaseosa o en solución (Zanella, 2012).

En la molienda de partículas por medio de molinos de alta energía, las partículas se obtienen por medios físicos, recuperando las de tamaño nanométrico. Las diferentes condiciones de activación mecanoquímica de sólidos cristalinos pueden producir también alteraciones y cambios tanto en la textura como en la estructura de las partículas, que pueden dar como resultado una alta diversidad de propiedades a los materiales, por lo que el interés en el desarrollo de este tipo de materiales se ha incrementado. La mecanosíntesis por reacción entre metales y óxidos ha sido estudiada en algunos sistemas con la finalidad de obtener materiales

nanoestructurados. Varios de los métodos que se utilizan para producir nanomateriales requieren de instrumentación compleja y costosa, siendo la molienda mecánica, una de las más prácticas y accesibles (Zanella, 2012).

II. Justificación

El agua es considerada un recurso vital, sin embargo existen regiones alrededor del mundo que se ven afectadas por la escasez de este recurso. Factores naturales y antropogénicos han impactado la disponibilidad de este recurso. El agua subterránea disponible para consumo humano está expuesta a diversos factores que afectan su calidad, como la infiltración de contaminantes desde la superficie y la contaminación por suelos ricos en metales. Dentro de este último grupo, el arsénico representa un problema importante debido a su elevado potencial de provocar daños a la salud. Actualmente, existen diversos procesos para remover el arsénico del agua; sin embargo, las tecnologías más eficientes tienen costos elevados. Por ello, es preciso plantear soluciones de bajo costo, que sean eficientes. El proceso de adsorción empleando nanopartículas a base de aluminosilicatos es una alternativa que ofrece entre otras muchas ventajas al ser económicamente accesibles y eficientes.

III. Hipótesis

A partir del uso de un nanomaterial estructurado a base de zeolita es posible aumentar la remoción de arsénico en el agua.

IV. Objetivos

4.1. Objetivo general

Evaluar materiales de aluminosilicato para el desarrollo de nanomateriales y su aplicación en remoción de arsénico presente en el agua destinada al consumo humano.

4.2. Objetivos específicos

- Caracterizar e identificar aluminosilicatos para conocer con sus propiedades.
- Obtener nanomateriales a partir de aluminosilicatos mediante un proceso de molienda mecánica, que permita modificar sus características.
- Realizar pruebas de remoción de arsénico mediante un diseño experimental seleccionado.

V. Materiales y métodos

Las etapas de la investigación fueron:

- Preparación y caracterización de muestras de zeolitas.
- Desarrollo de nanomaterial a base de zeolita.
- Caracterización de nanomaterial.
- Diseño experimental de remoción de arsénico.
- Pruebas de remoción de arsénico.
- Análisis estadístico de los datos.

5.1. Preparación y caracterización de muestras de zeolitas

Se utilizó una muestra proveniente de Canatlán, Dgo., proporcionada por el Centro Interdisciplinario de Investigación para el Desarrollo Integral Regional unidad Durango (CIIDIR), y dos comerciales, una de San Luis Potosí y otra de la comercializadora Zeonatura, ubicada en la ciudad de Durango.

Previo a la caracterización, las muestras de zeolitas se molieron en un mortero de ágata y posteriormente fueron tamizadas en una malla #140 (105 μm), esto con la finalidad de acondicionar la muestra para su análisis.

Las características físicas de la zeolita influyen en gran medida en la eficiencia de remoción, por ello se utilizaron diferentes técnicas de caracterización para determinar las propiedades del material.

5.1.1. Fluorescencia de rayos X

Para conocer los elementos que se encuentran en las muestras de zeolita se utilizó un espectrómetro de fluorescencia de rayos x por dispersión de energía (X-Supreme 8000). Utilizando 10 KeV y una atmosfera de helio para eliminar oxígeno y nitrógeno del aire, con la finalidad de que estos elementos no afecten los resultados.

5.1.2. Difracción de Rayos X

Se empleó un difractómetro de rayos X para conocer la estructura e identificar el tipo de zeolita. Los análisis se realizaron con un difractómetro RIGAKU, utilizando una radiación Cu K α ($\lambda = 1.54 \text{ \AA}$), un ángulo de 2θ y un tiempo de dos horas.

5.1.3. Microscopía Electrónica de Barrido

Se utilizó un microscopio electrónico de barrido (SEM-FIB) QUANTA 3D FEG, operado a 5 kV, con una distancia de trabajo de 5mm, para obtener la morfología superficial y el tamaño de partícula de las zeolitas.

Para alcanzar condiciones óptimas de operación, las muestras fueron recubiertas con una película de oro para minimizar la carga y mejorar la resolución, para esta preparación se utilizó un Sputter Coater SPI-MODULE.

5.1.4. Tamaño de Cristal

Para determinar el tamaño de cristal se utilizó el método de Scherrer. El tamaño se estimó con la ecuación de Scherrer (1)

$$\beta = \frac{K \times \lambda}{FWHM (S) \times \cos \theta} \quad (1)$$

En donde:

- $K=1$ factor de forma del cristal
- $\lambda = 1.5406$ longitud de onda de radiación utilizado
- $\theta = 26.6$ posición del pico de difracción
- $FWHM (S)$ = es el ancho a la altura media del pico de difracción de la muestra

5.2. Desarrollo del nanomaterial

Para reducir de tamaño de partícula de las muestras de zeolita se utilizó un molino Spex 8000 M. Como medio de molienda se utilizó un vial de acero inoxidable y bolas de acero, de las cuales 3 de ellas tenían una medida de 1/2 pulgada y 16 de 7/32 pulgadas. La carga utilizada en el vial fue con una relación peso polvo-bola de 1:10, fijando 4g de zeolita y un peso de 40g de bolas de acero. Para determinar el efecto del tiempo de molienda, ésta se evaluó después de 4, 6, y 8 horas.

5.3. Diseño experimental

Para establecer el diseño de experimentos y evaluar las diferentes variables, así como los parámetros de operación durante las pruebas de remoción de arsénico en medio acuoso se utilizaron los datos de la tabla 5.

Tabla 5: Diseño experimental

Variables de diseño			Parámetros a considerar		Variable de respuesta
Zeolitas	pH	Tiempo de contacto	Concentración inicial As	Hidromódulo	Concentración final As
	5, 7 y 10	30, 120, 300 y 1440 minutos	0.1 mg/L	0.20 g 20 mL	

5.4. Pruebas de remoción de arsénico

El procedimiento utilizado para las pruebas de remoción se describe a continuación.

Se prepararon soluciones de As a concentración de 0.1 mg/L y se ajustó el pH (5, 7 y 10) con hidróxido de sodio (NaOH) y ácido clorhídrico (HCl). En cada experimento se colocaron 20 mL de solución de As 0.1 (mg/L) y 0.2 g de zeolita, en recipientes de 100mL. Posteriormente, se llevaron a agitación a diferentes tiempos (30, 120, 300, y 1440 minutos) a 300 rpm. Finalmente, las muestras se filtraron con papel Whatman 2. En la figura 2, se observa el diagrama del proceso.

Todos los experimentos se realizaron por duplicado para estimar la reproducibilidad en condiciones idénticas. Se reportaron los valores medios de remoción.

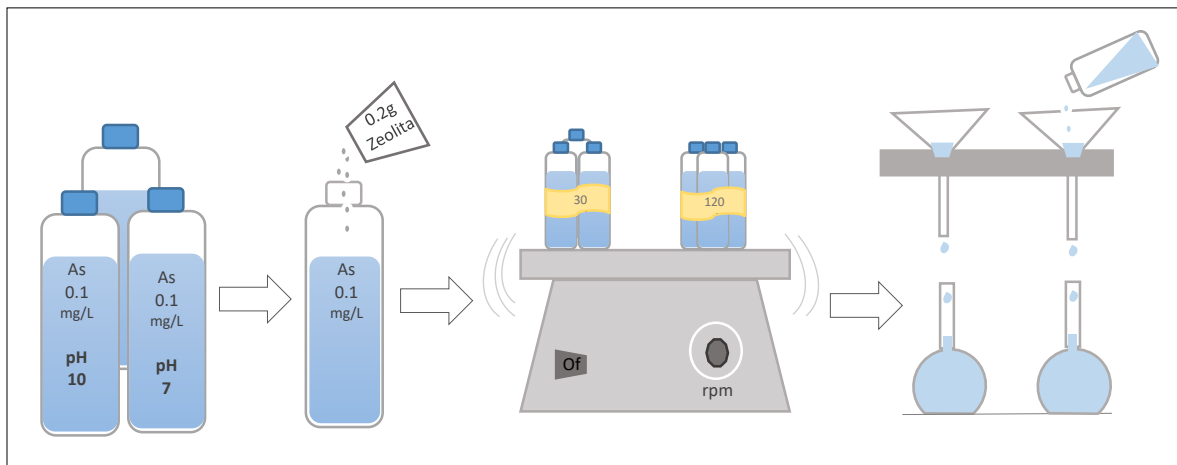


Figura 2: Diagrama de pruebas de remoción de As en medio acuoso.

5.5. Análisis por espectrofotometría de absorción atómica

Las muestras se analizaron en un espectroscopio de absorción atómica (Perkin Elmer PinAAcle 900H), con la técnica de horno de grafito para determinar As.

El porcentaje de remoción se calculó por medio de la ecuación (2)

$$\%R = \frac{C_0 - C_f}{C_0} 100\% \quad (2)$$

Donde:

- %R= Porcentaje de remoción.
- C_0 =Concentración inicial de As (mg/L).
- C_f =Concentración final de As (mg/L).

5.6. Análisis de datos

Para el análisis estadístico de los datos obtenidos se utilizó un análisis de superficie de respuesta con el fin de encontrar los valores óptimos de las variables independientes (pH y tiempo de contacto) que maximizan la variable de respuesta (eficiencia de remoción), utilizando el paquete estadístico Statistica 7. Además, se realizó un análisis de regresión múltiple para identificar las variables significativas ($p < 0.5$).

VI.- RESULTADOS Y DISCUSIÓN

6.1. Caracterización de zeolita

6.1.1. Fluorescencia de rayos X

Los elementos presentes en los materiales zeolítico se resumen en la tabla 6.

Tabla 6: Análisis cualitativo en fluorescencia de rayos X de zeolitas.

Muestra	Elementos							
	Al	Si	K	Ca	Sc	Ti	Fe	Mn
Z ₁		✓	✓	✓			✓	
Z ₂	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓
Z ₃	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓

El resultado característico de un análisis de FRX se muestra en la figura 3.

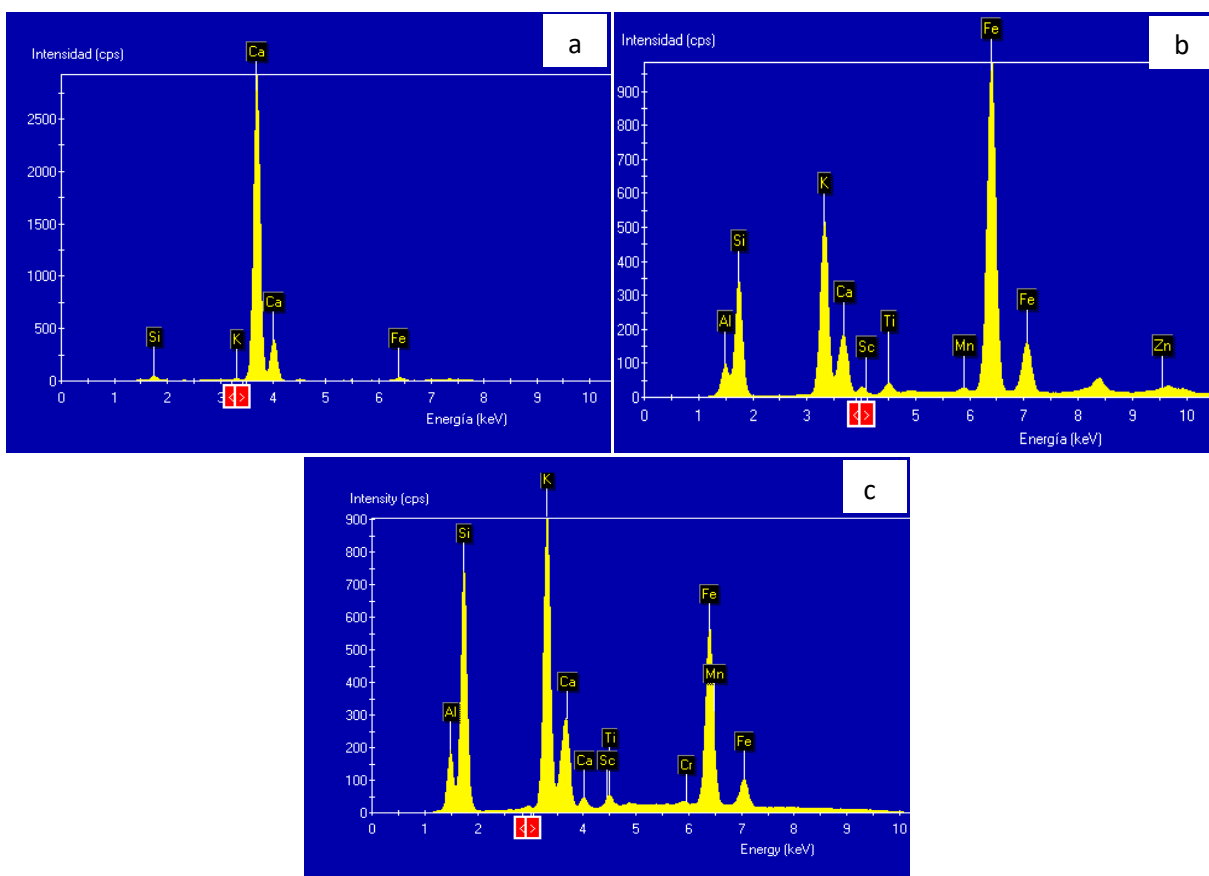


Figura 3: Resultados de FRX: a) Zeolita Z₁, b) zeolita Z₂, c) zeolita Z₃.

Una de las características de las zeolitas es que estructuralmente se basan en redes extendidas de AlO_4 y SiO_4 , (Pavón *et al.*, 2000; Corona *et al.*, 2009) y de acuerdo a este análisis, la muestra Z_1 no contiene Al, quedando fuera de la clasificación de zeolita. Las muestras Z_2 y Z_3 contienen los elementos característicos de un material zeolítico, de acuerdo con lo publicado por Baek *et al.* (2018), quienes indican que los elementos que comúnmente posee una zeolita son principalmente Na, Ca, y K. Camacho *et al.* (2011), también reportan Fe, Mn, y Ti en zeolitas.

6.1.2. Difracción de Rayos X

Los difractogramas de las muestras se compararon con la base de datos JCPDS (Joint Committee on Powder Diffraction Standards) para conocer las faces e identificar el tipo de zeolita. En la muestra Z_1 (figura 4), se observan las señales características de la presencia de calcita (CaCO_3) de acuerdo a la carta 00-072-1651 y de cristobalita (SiO_2) correspondiente a la carta 00-075-0923. La muestra Z_2 (figura 5) coincide con la carta 00-073-2448, esto indica que el componente principal es zeolita tipo heulandita ($\text{CaAl}_2\text{Si}_7\text{O}_{16}(\text{H}_2\text{O})_6$), mientras la muestra Z_3 se trata de una clinoptilolita de acuerdo a la carta 00-080-1557, mostrada en la figura 6.

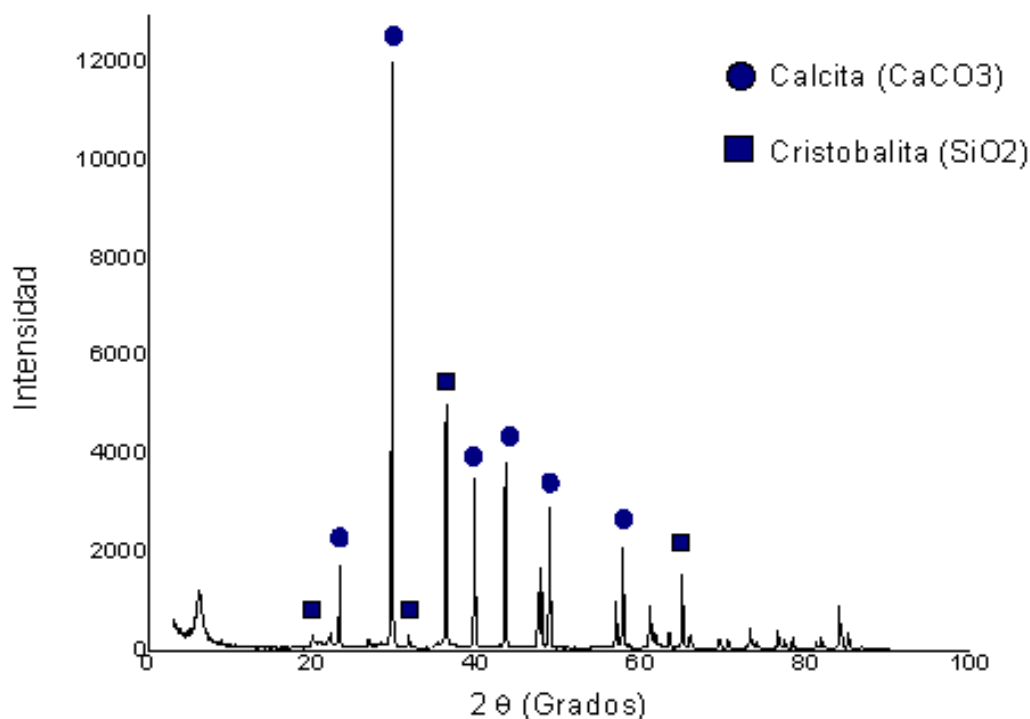


Figura 4: Resultados de patrón de difracción de rayos X para la muestra Z_1 .

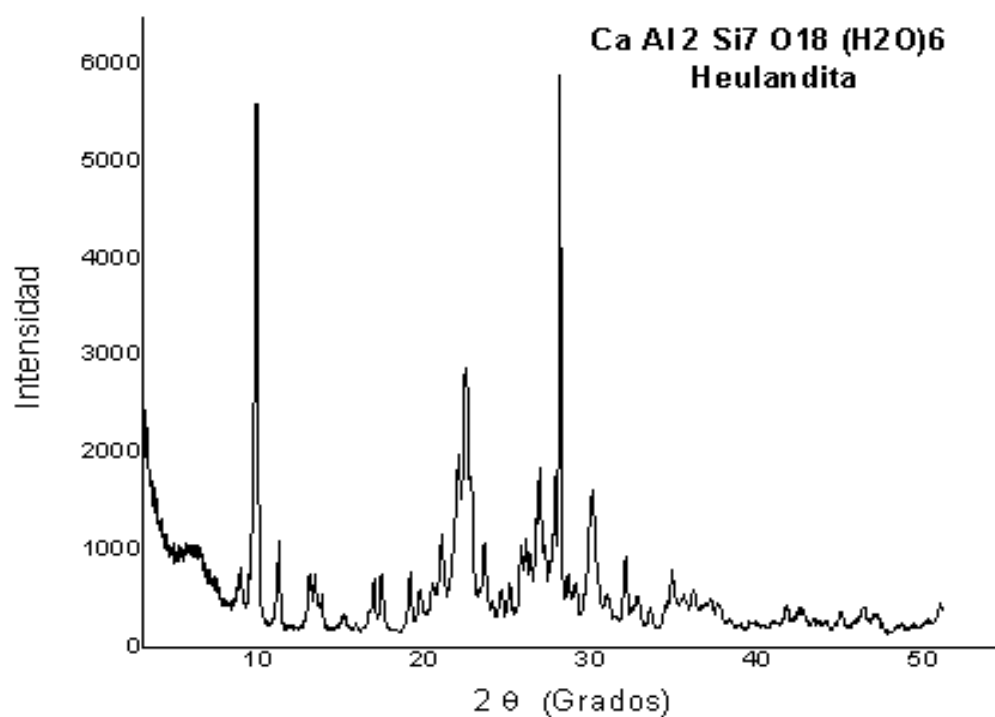


Figura 5: Resultados de patrón de difracción de rayos X para la muestra Z₂ Heulandita.

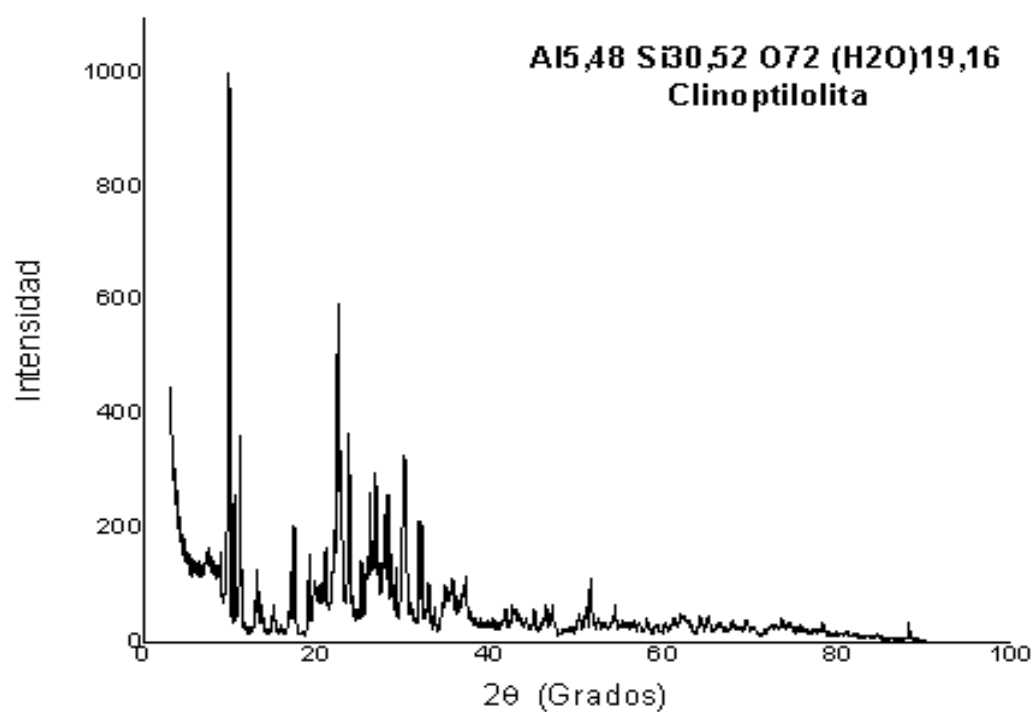


Figura 6: Resultados de patrón de difracción de rayos X para la muestra Z₃ Clinoptilolita.

Se observan en las figuras 4-6 que los difractogramas de las muestras presentan señales agudas, indicando estructuras cristalinas.

Mejía-Zamudio *et al.* (2009) reportaron en su estudio componentes de zeolita tipo chabazita ($\text{Ca}_2\text{Al}_4\text{Si}_8\text{O}_{24} \cdot 12\text{H}_2\text{O}$) y en menor proporción heulandita ($\text{Ca}_2(\text{Al}_2\text{Si}_7\text{O}_{18}) \cdot 6\text{H}_2\text{O}$), también encuentran algunas impurezas como cuarzo (SiO_2).

6.2. Caracterización de muestras sometidas a molienda

6.2.1. Difracción de rayos X de muestras sometidas a molienda

Los difractogramas obtenidos de las muestras sometidas a diferentes horas de molienda se muestran en las figuras 7 y figura 8. En ellas se puede comparar cada tratamiento de molienda con respecto a la muestra original. Los picos característicos del patrón original desaparecen de forma continua en función del aumento del tiempo de molienda y la mayoría no son visibles después de 4 h. Algunos de los picos son más anchos y con menor intensidad, esto indica una disminución en el tamaño del cristal. Este mismo comportamiento fue reportado por Charkhi *et al.* (2010), quienes observaron un cambio en la estructura de nano polvos moliendo clinoptilolita, no obstante, el cambio es menos drástico, esto se debe a que Charkhi *et al.* (2010) usaron un molino de bolas planetario, que tiene menos intensidad que el molino de alta energía. En el trabajo realizado por Zielinski *et al.* (1995), se reportaron cambios semejantes en muestras de zeolitas sintetizadas, las cuales fueron sometidas a molienda.

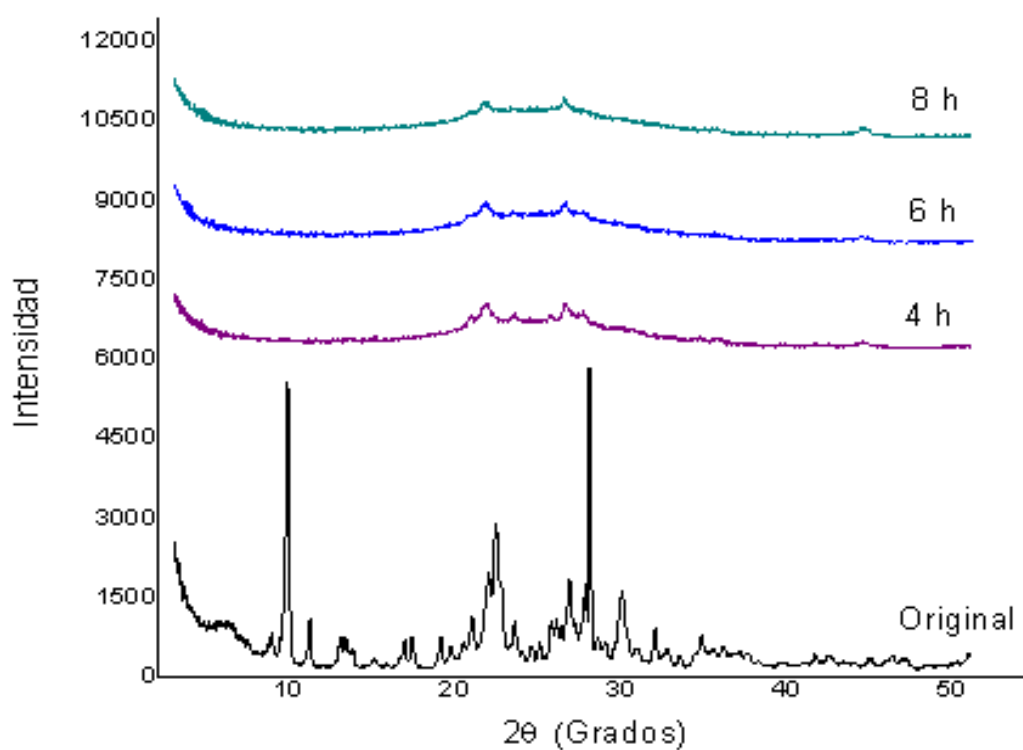


Figura 7: Difractogramas de muestras de tipo heulandita sometidas a molienda.

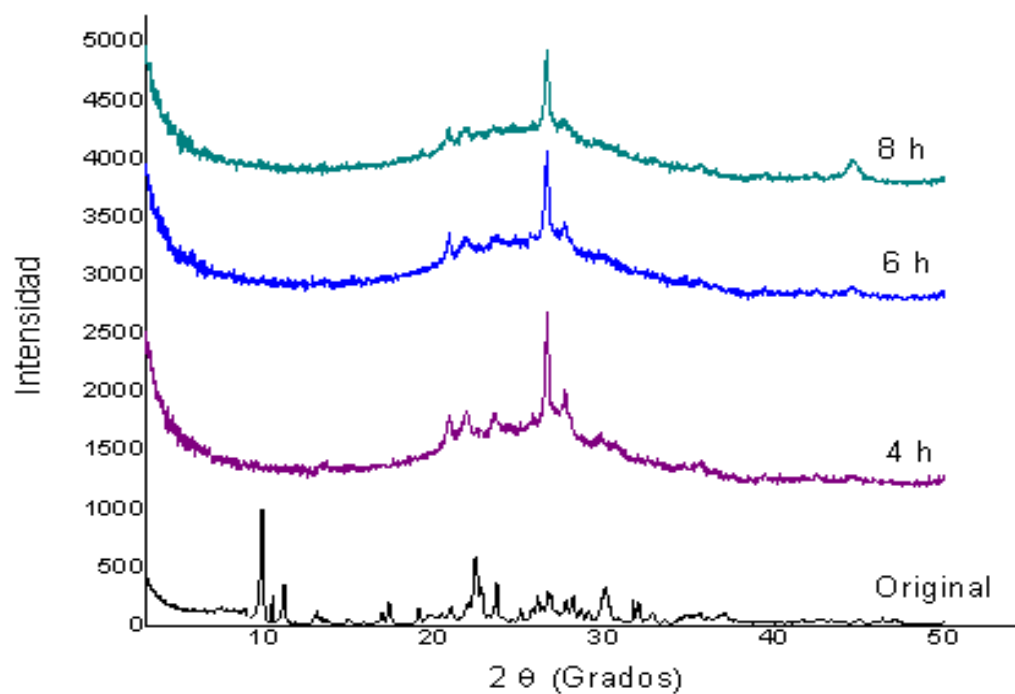


Figura 8: Difractogramas de muestras tipo clinoptilolita sometidas molienda.

El cambio observado en la estructura se debe a una menor cristalinidad en el material, es decir, se vuelve amorfo, el mayor efecto aparece después de 4h de molienda. A partir de ese tiempo, el cambio no varía de forma significativa. La amorfización de las zeolitas puede ser atribuida a la ruptura de los enlaces estructurales de Si-O-Si y Si-O-Al, debido al colapso ocurrido en la estructura cristalina, por la acción de las fuerzas mecánicas del molino (Charkhi *et al.*, 2010).

Existen diferentes efectos en los materiales debido a la alta energía de molienda, por ello se identificaron (indexaron) las muestras de 4h (en las cuales se observó un mayor impacto), con la finalidad de conocer qué compuestos químicos se liberaron en el proceso de molienda. En el caso de la muestra de clinoptilolita (figura 9) se encontraron silicato de aluminio (Al_2SiO_5), óxido de silicio (SiO_2), carbonato de calcio (CaCO_3), y óxido de hierro (Fe_2O_3). Mientras que en la muestra de heulandita, se liberaron elementos como silicato de aluminio (Al_2SiO_5) y óxido de silicio (SiO_2) (figura 10).

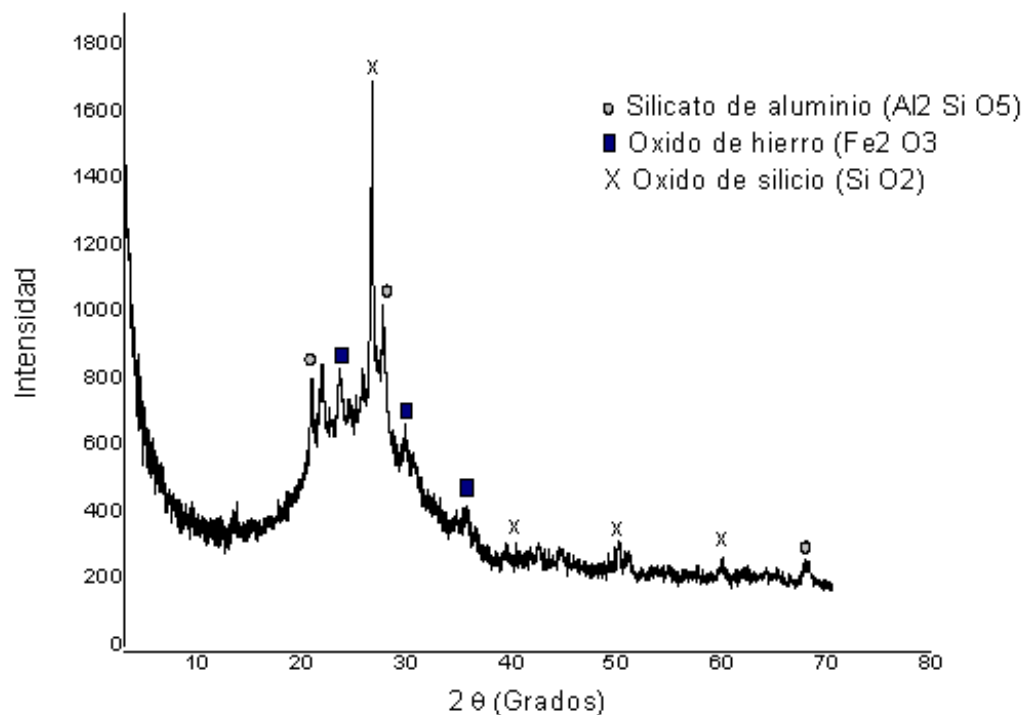


Figura 9: Difractograma de muestra clinoptilolita indexada.

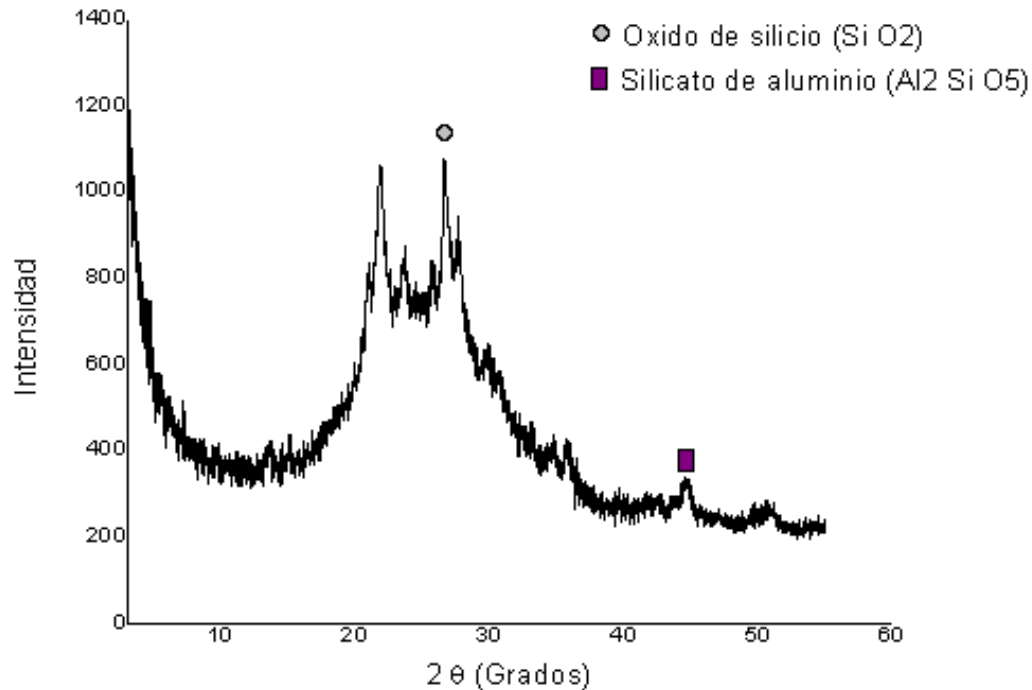


Figura 10: Difractograma de muestra heulandita indexada.

6.2.2. Determinación de tamaño de cristal

Utilizando los patrones de DRX y la ecuación de Sherrer fue posible calcular el tamaño de cristal. Se puede observar en las figuras 11 y figura 12, que el tamaño de cristal disminuyó con el tiempo de molienda, alcanzando un mínimo de 8 nm y 15 nm, esto se debe a las fracturas ocasionadas a las partículas por los impactos de las bolas de acero empleadas durante la molienda. A medida que aumenta el tiempo de molienda, la velocidad de refinamiento va disminuyendo, es por ello que se observa un mayor cambio de 0 h a 4 h y después no existe una disminución significativa a las 6 h y 8 h de molienda. Este comportamiento fue observado por Guzmán *et al.* (2010) al obtener polvos de una aleación Ag – ZnO por medio de molienda mecánica, en la que evaluó el tamaño de partícula en relación al tiempo de molienda.

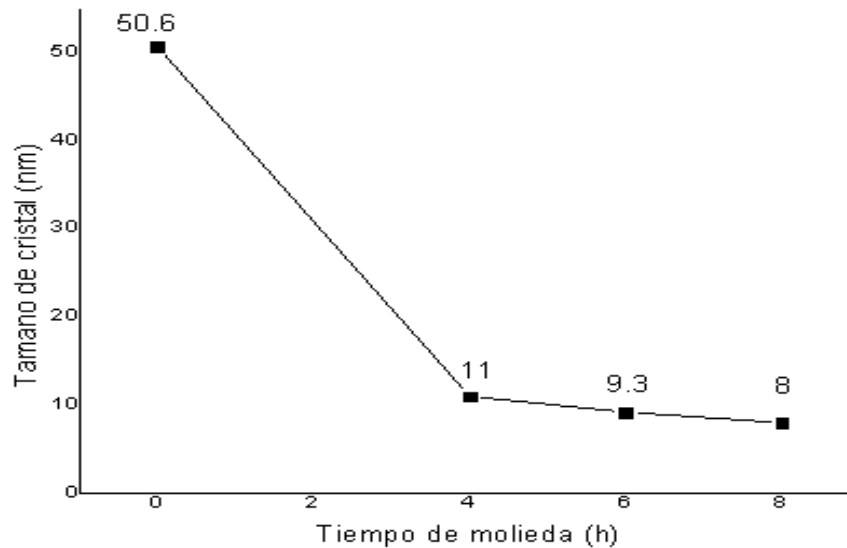


Figura 11: Tamaño de cristal de la muestra de zeolita tipo clinoptilolita.

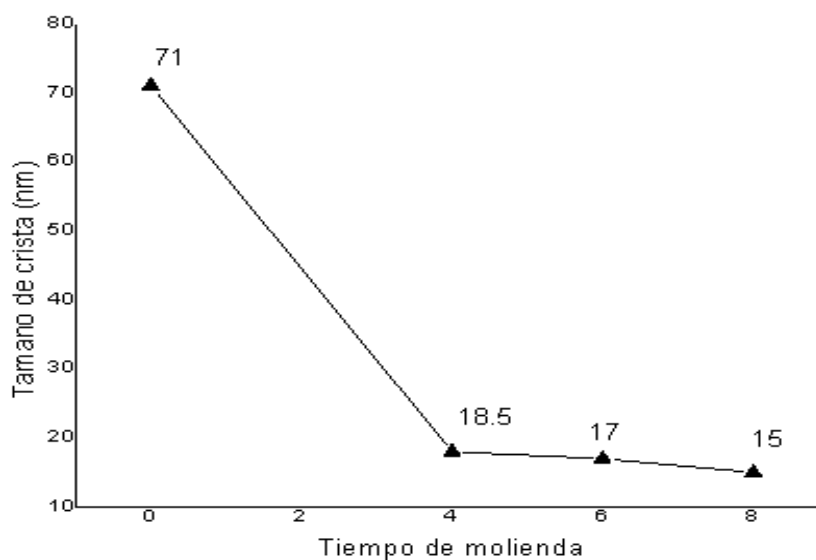


Figura 12: Tamaño de cristal de la muestra de zeolita tipo Heulandita.

Cabe mencionar que existe un tamaño mínimo de cristal, en el cual el refinamiento se detiene, esto sucede cuando existe un equilibrio entre los procesos de deformación plástica y la recuperación del material (Guzmán *et al.*, 2010).

6.2.3. Microscopio electrónico de barrido

El análisis de MEB reveló la morfología de las muestras. La zeolita tipo clinoptilolita (figura 13) presentó cristales delgados en forma tabular de distinta geometría y tamaños diferentes, mientras que la muestra de heulandita presentó cristales en forma de láminas delgadas, como se observa en la figura 14. Este aspecto se ha reportado anteriormente en otras zeolitas (Hernández, 2010; Rodríguez-Fuentes y Rodríguez-Iznaga, 2009).

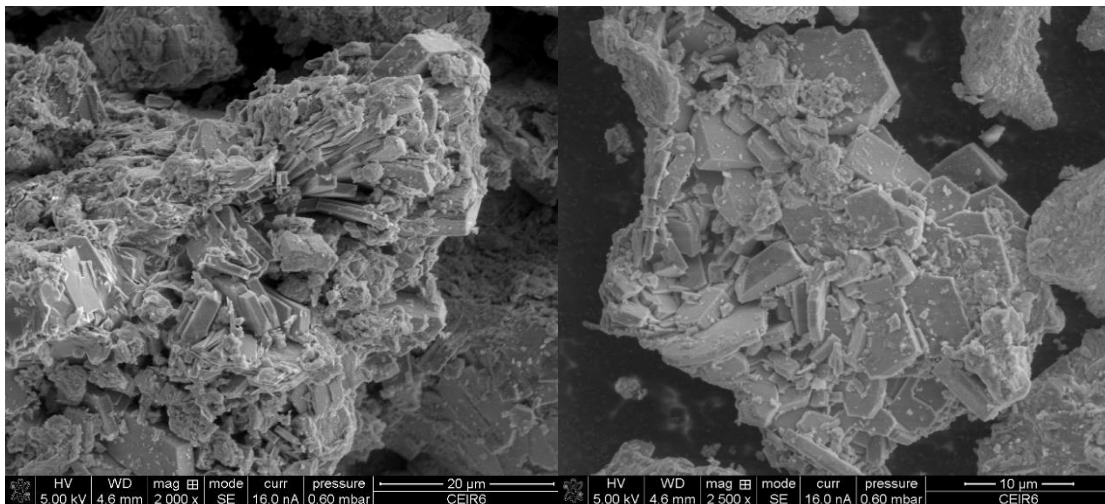


Figura 13: Morfología clinoptilolita.

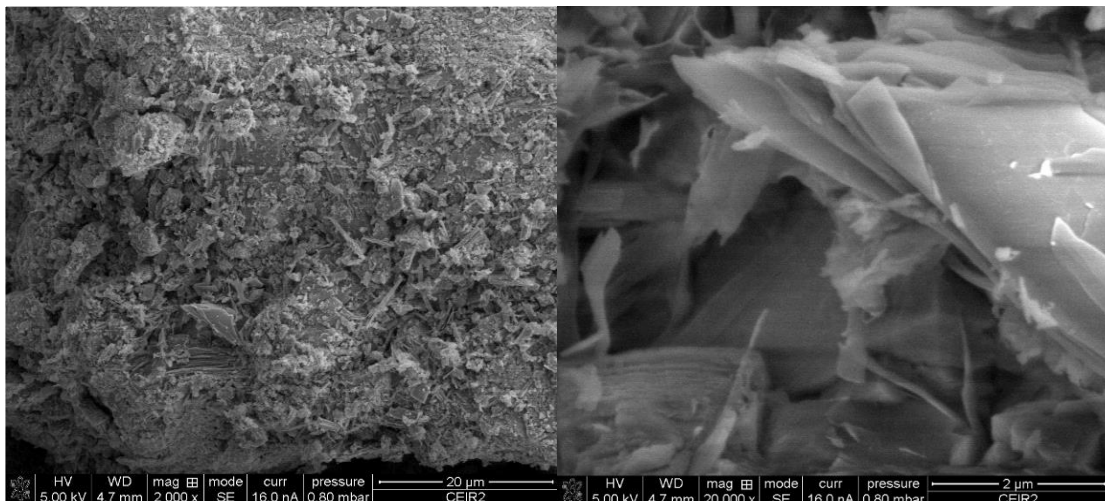


Figura 14: Morfología heulandita.

6.2.3.1. Tamaño de partícula

Las zeolitas al ser sometidas a molienda mecánica a diferentes horas (4h, 6h, y 8h) mostraron cambios notables. En la heulandita (figura 15) y en la clinoptilolita (figura 16) se observa que conforme aumenta el tiempo de molienda, las partículas disminuyen de tamaño y se vuelven homogéneas.

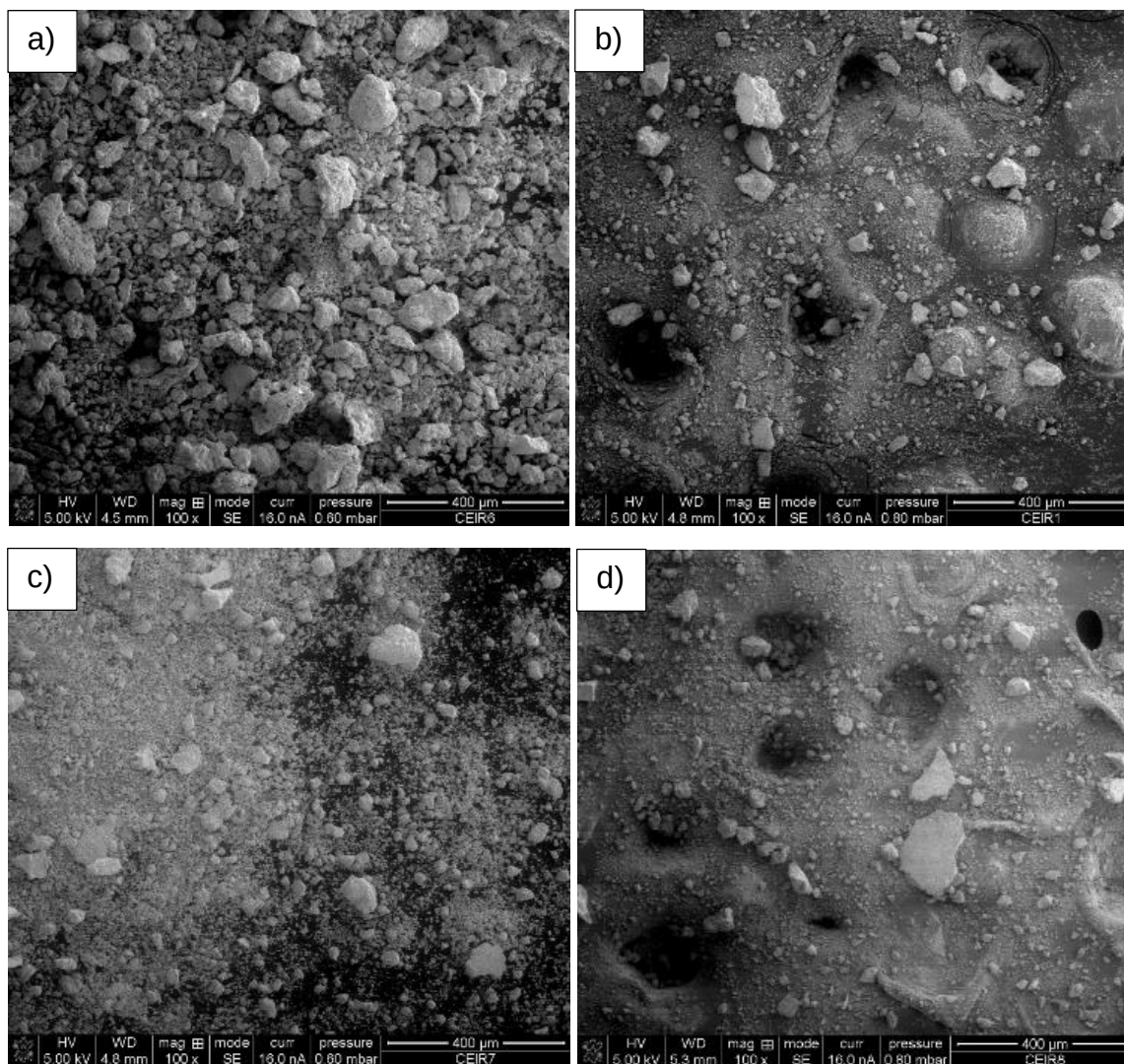


Figura 15: Microfotografías (MEB) de zeolita heulandita mag.100 a) original heulandita 0 h, b) 4 h, c) 6 h y d) 8 h.

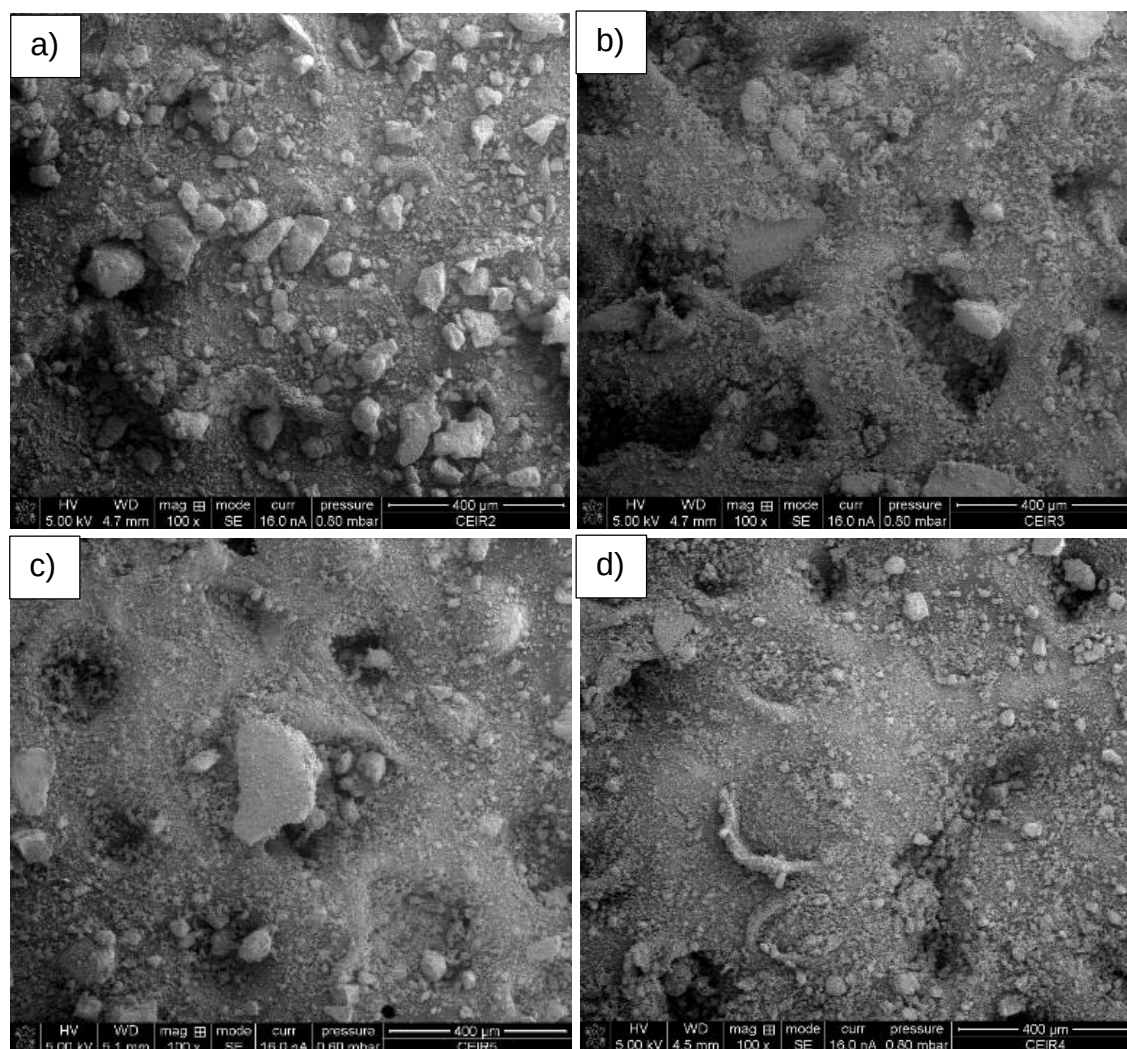


Figura 16: Microfotografías (MEB) de zeolita clinoptilolita mag.100. a) Original 0 h, b) 4 h, c) 6 h y d) 8 h.

En la figura 17 se muestran las microfotografías, a diferentes magnitudes, del material zeolítico correspondiente a la clinoptilolita. Este análisis confirmó que se disminuyó el tamaño de partícula, se encontró que el tamaño varió de 132.5 μm a 49 μm para el material de partida (figura 17a), el tamaño varió de 500 nm a 100 nm después de 24 h (figura 17b), que se obtuvieron partículas entre 150 nm y 106 nm después de 6 h (figura 17c), y que después de 8 h se obtuvieron partículas entre 67 nm a 38 nm (figura 17d).

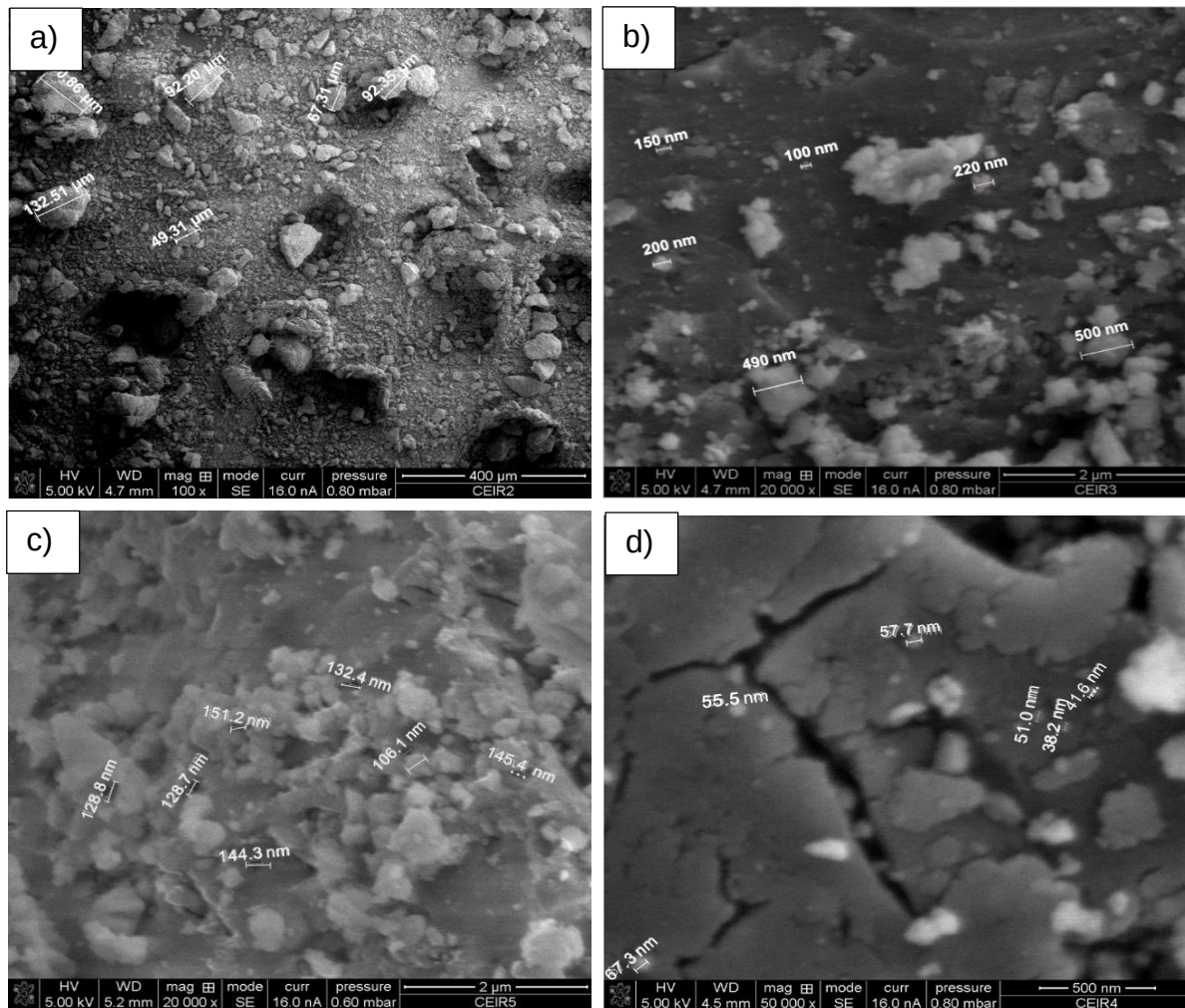


Figura 17: Microfotografías (MEB) indicando el tamaño de partícula de clinoptilolita (magnitud 100 a 50 000. a) 0h, b) después de 4 h de molienda, c) después de 6 h de molienda, y d) después de 8h de molienda.

Los resultados de MEB en la heulandita (figura 18) son similares a los obtenidos en la clinoptilolita, se puede observar en la figura 18 que los tamaños de partícula que variaron entre 181 μm a 50 μm en el material de partida, la figura 18b muestra que después de 4 h, las partículas tuvieron entre 700nm a 310 nm. Después de 6 h se observan tamaños que variaron desde 260 nm a 88 nm (figura 18c), y después de 8 h las partículas alcanzaron entre 72 nm y 35 nm (figura 18d).

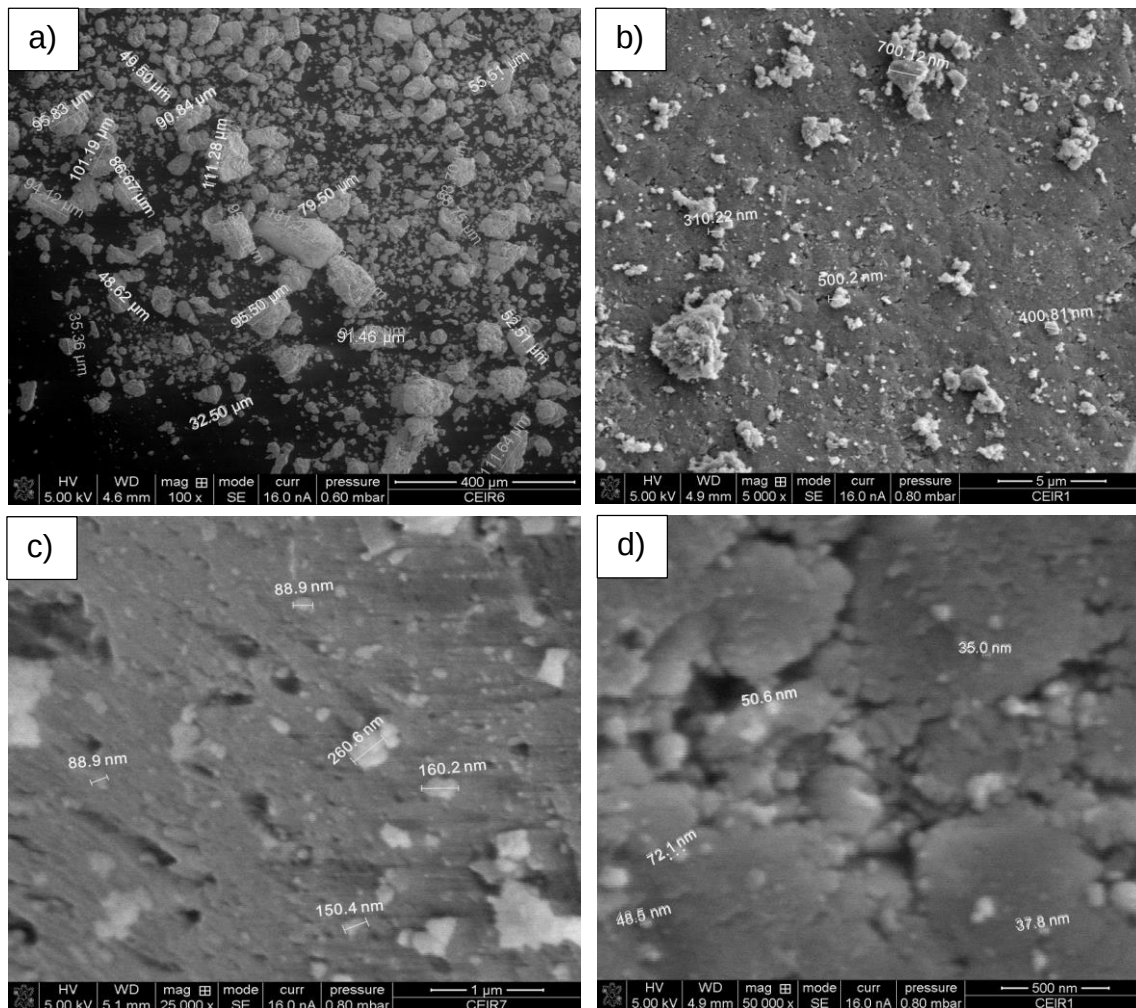


Figura 18: Microfotografías (MEB) indicando el tamaño de partícula de heulandita (magnitud 100 a 50 000. a) 0 h, b) después de 4 h de molienda, c) después de 6 h de molienda, y d) después de 8 h de molienda.

Autores como Lu y Astruc (2018) y Yanyang *et al.* (2016) mencionan que las dimensiones que debe tener un nanomaterial son inferiores a 100 nm. De acuerdo a los resultados obtenidos mediante MEB, a 8 h de molienda se alcanza un tamaño menor a 100 nm, por lo tanto, el material obtenido se puede considerar un nanomaterial. Resultados similares han sido reportado por Charkhi *et al.* (2010), quienes obtuvieron un nanomaterial a base clinoptilolita utilizando un molino de bolas planetario, alcanzando dimensiones entre 100 nm a 30 μm en un periodo de 4 horas.

Tomando en cuenta los resultados anteriormente mencionado se eligieron las zeolitas con 8 horas de molienda para evaluar la eficiencia de remoción de As, ya que estas mostraron el menor tamaño de partícula y cristal, por consiguiente, poseían mayor área de contacto, además, el tamaño de partícula fue homogéneo a este tiempo.

6.3. Adsorción de arsénico

Para realizar las pruebas de remoción As se utilizaron 4 muestras de zeolita; heulandita (ZH0) y clinoptilolita (ZC0) sin molienda y los nanomateriales obtenidos de heulandita (ZH8) y clinoptilolita (ZC8) después de 8 h de molienda. Se compararon las cuatro muestras con la finalidad de comprobar si aumentaba la eficiencia de remoción de As al utilizar un nanomaterial a base de zeolita.

De acuerdo a los parámetros establecidos en el experimento de remoción de As (tabla 5), utilizando ZH0 y ZC0 se obtuvieron los resultados mostrados en la tabla 7, donde se puede observar que los porcentajes de remoción de As variaron de 54.8% a 68.4% utilizando ZH0.

Tabla 7: Resultados de remoción con muestra heulandita sin molienda.

Muestra	pH	Tiempo de contacto (min)	% (As) Remoción
ZH05T30	5	30	58.3
ZH05T2	5	120	65.7
ZH05T5	5	300	63.4
ZH05T24	5	1440	60.2
ZH07T30	7	30	57.6
ZH07T2	7	120	68.4
ZH07T5	7	300	66.1
ZH07T24	7	1440	62.4
ZH0T1030	10	30	54.8
ZH0T102	10	120	62.3
ZH0T105	10	300	59.2
ZH0T1024	10	1440	57.4

En la tabla 8, los resultados obtenidos utilizando ZC0 variaron de 56.7 % a 80.7 % de remoción de As. En contraste a lo reportado por Chutia *et al.* (2009), quienes probaron dos tipos de zeolitas, modernita y clinoptilolita, en condiciones similares a las del presente trabajo, obteniendo para la primera 52 % de eficiencia y para clinoptilolita 40 %. Mejía-Zamudio *et al.* (2009) reportaron eficiencias de aproximadamente de 30% utilizando una zeolita tipo chabazita natural, y al pretratar esta zeolita con óxidos de magnesio obtuvieron porcentajes de remoción hasta de 90 %. Las zeolitas naturales son utilizadas como un adsorbente eficaz; sin embargo, para aumentar sus características superficiales y mejorar su eficacia de remoción es necesario modificar este material (Meltem y Aysegul, 2011).

Tabla 8: Resultados de remoción con muestra clinoptilolita sin molienda.

Muestra	pH	Tiempo de contacto (min)	%[As] Remoción
ZC05T30	5	30	56.7
ZC05T2	5	120	63.5
ZC05T5	5	300	67.8
ZC05T24	5	1440	71.5
ZC07T30	7	30	64.2
ZC07T2	7	120	70.1
ZC07T5	7	300	74.8
ZC07T24	7	1440	80.7
ZC0T1030	10	30	62.0
ZC0T102	10	120	64.2
ZC0T105	10	300	64.8
ZC0T1024	10	1440	67.7

Además, se observó que la clinoptilolita tuvo mejores resultados de adsorción de As en comparación con la heulandita. Una de las diferencias entre estos dos tipos de zeolita es la presencia estructural adicional de sílice en la clinoptilolita, que incrementa su estabilidad, añadiendo que es mayor la relación Si/Al (Pavón *et al.*, 2000). La clinoptilolita es una de las zeolitas más utilizadas en remoción de metales pesados (Leyva-Ramos, 2001).

Las zeolitas sometidas a 8 horas de molienda dieron mejores resultados de absorción de As en comparación a las zeolitas originales (sin molienda). La tabla 9, muestra que ZH8 alcanzó un rango de 80.4 % a 96 %. Mientras que ZC8 obtuvo eficiencias que varían entre 87 % a 98.8 % de eficiencia de remoción (tabla 10).

Tabla 9: Resultados de remoción de zeolita tipo heulandita sometida a molienda.

Muestra	pH	Tiempo de contacto (min)	%[As] Remoción
ZH85T30	5	30	81.2
ZH85T2	5	120	83.7
ZH85T5	5	300	87.65
ZH85T24	5	1440	80.4
ZH87T30	7	30	84.95
ZH87T2	7	120	86.8
ZH87T5	7	300	87.8
ZH87T24	7	1440	91.7
ZH8T1030	10	30	88.55
ZH8T102	10	120	90.3
ZH8T105	10	300	96.95
ZH8T1024	10	1440	96.5

Tabla 10: Resultados de remoción de zeolita tipo clinoptilolita sometida a molienda.

Muestra	pH	Tiempo de contacto (min)	%[As] Remoción
ZC85T30	5	30	89.95
ZC85T2	5	120	91.015
ZC85T5	5	300	87.65
ZC85T24	5	1440	97.6
ZC87T30	7	30	88.75
ZC87T2	7	120	90.1
ZC87T5	7	300	92.95
ZC87T24	7	1440	93.35
ZC8T1030	10	30	95.8
ZC8T102	10	120	98.8
ZC8T105	10	300	96.8
ZC8T1024	10	1440	94.65

La existencia de una mayor eficiencia de remoción para ZH8 y ZC8 en comparación a ZH0 y ZC0 se debe principalmente a la reducción de tamaño de partícula, lo que provoca áreas superficiales más grandes disponibles para interacción. Además, durante el proceso de molienda los cristales parcialmente destruidos pueden exponer parte de su estructura interna de poro, teniendo así más sitios activos (Charkhi *et al.*, 2010).

6.3.1. Parámetros de adsorción As

Influencia del tiempo en el proceso de remoción de As

El tiempo de contacto es un parámetro importante para la adsorción de As. De acuerdo a las tablas 7 y 8, se puede observar que más del 50 % de As fue adsorbido durante los primeros 30 minutos de contacto, utilizando ZH0 Y ZC0. Mientras que las muestras ZH8 y ZC8 (tabla 9 y tabla 10) alcanzaron más del 80 % de remoción en este mismo tiempo. Es decir, que aproximadamente el 80 % de la remoción de As sucedió durante los primeros 30 minutos de contacto, mientras que el 10-15 % adicional ocurrió en las siguientes horas. Este comportamiento fue similar al observado por Meltem y Aysegul (2011), quienes reportaron que el 70 % de adsorción de As sucedió en los primeros 5 minutos de contacto y se volvió constante después de 60 minutos, utilizando zeolitas.

El comportamiento descrito se debe principalmente a la disponibilidad de una gran cantidad de sitios de sorción al principio del proceso. Añadiendo a esto, que las zeolitas utilizadas son un material poroso y por lo tanto, el esparcimiento del soluto en los poros es más accesible al inicio.

Influencia del pH en el proceso de remoción de As

Con respecto al efecto del pH en el proceso de adsorción de As, se puede observar en la figura 19, que a un pH de 7 se obtuvieron mejores eficiencias de remoción, para las zeolitas sin molienda. Esto coincide con lo reportado con Camacho *et al.* (2011), quienes evaluaron una zeolita tipo clinoptilolita bajo condiciones ácidas altas (pH de 2-3), encontrando que la adsorción de arsénico era mínima; sin embargo, al incrementar el pH a 6 se consiguió un mayor porcentaje de remoción y a medida que el pH aumentó de 6 a 9 la adsorción de As disminuyó.

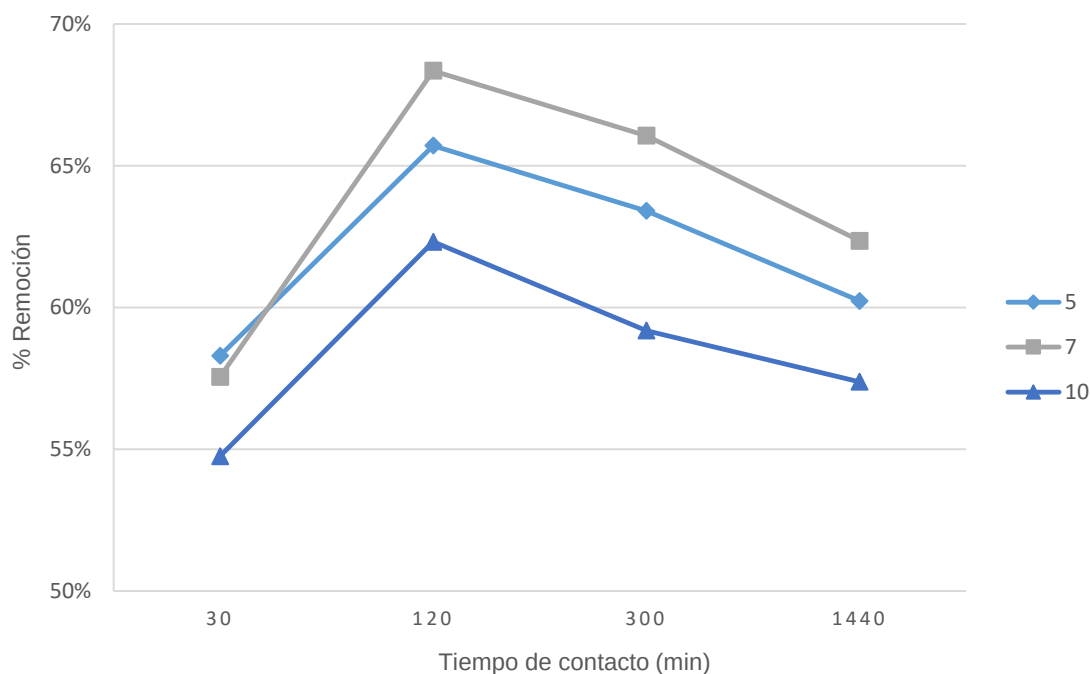


Figura 19: Influencia del pH (5, 7 y 10) y el tiempo de contacto en el porcentaje de remoción de As por zeolitas sin moler.

El efecto del pH en la eficiencia de remoción As en las zeolitas sometidas a molienda fue diferente, alcanzando mejor adsorción con un pH de 10 (figura 20). Este comportamiento se puede deber a los cambios que sufrió la zeolita en el momento de ser molida, ya que al indexarla encontramos compuestos químicos como el óxido de hierro. Rivera y Piña (2005) mencionan que el óxido de hierro modifica las características superficiales de la zeolita, transformando su carga eléctrica superficial neta a valores positivos. Dicha característica favorece la adsorción de especies de arsénico (negativas) mediante interacciones electrostáticas (Meltem y Aysegul, 2011).

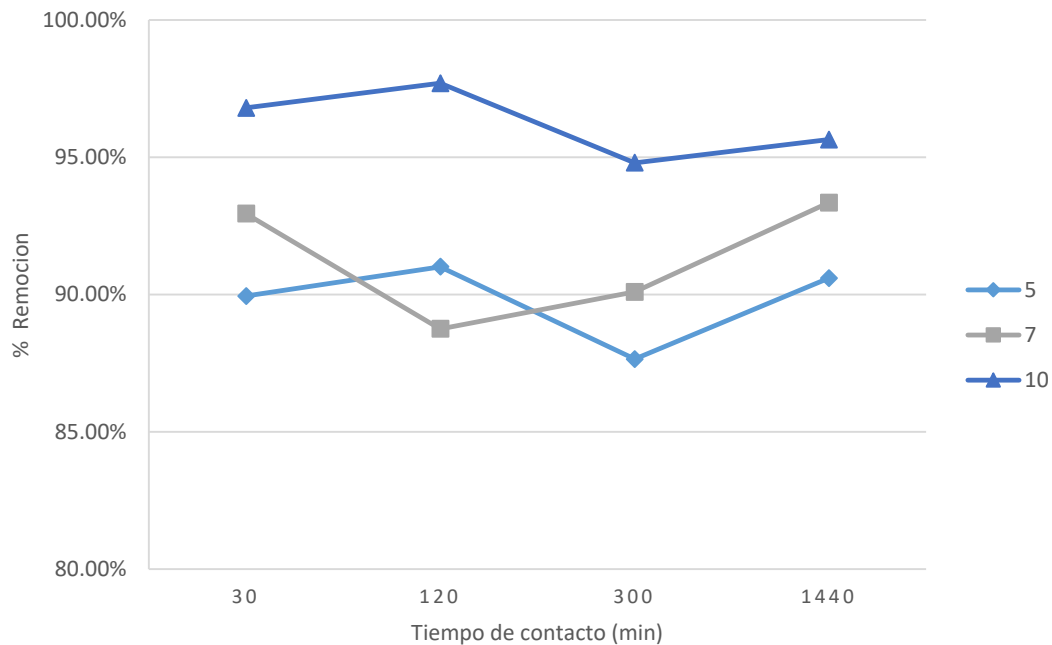


Figura 20: Influencia del pH (5, 7 y 10) y el tiempo de contacto en el porcentaje de remoción de As por zeolitas sometidas a molienda (8 h).

Otros factores que pueden ser considerados en la eficiencia de remoción son la relación sólido/líquido (S/L) y la concentración inicial de As. Mejía-Zamudio *et al.*, (2009) utilizaron zeolita natural pretratada con un contenido de peso de 1, 5.5 y 10 g, en 25 mL de solución de As a diversas concentraciones (0.05, 0.275, y 0.5 mg/L) y reportaron que al incrementar la relación S/L, la adsorción de arsénico fue mayor y al incrementar la concentración inicial de arsénico, mejorando el porcentaje de remoción.

6.3.2. Modelo de superficie de respuesta

La figura 21 muestra la representación geométrica de superficie de respuesta con un comportamiento de placa con curvatura, donde la variable de respuesta es el porcentaje de remoción de As y los factores son el tiempo de contacto y el pH. La escala de colores indica las variables que son óptimas para obtener una mayor eficiencia de remoción. Señalando que los máximos porcentajes se encuentran con un pH entre 6 y 8, con tiempos de contacto entre 600 y 1220 minutos, mientras que los porcentajes más bajos de remoción se encuentran a un pH de 4 y a un pH arriba de

10, también existe una disminución de remoción después de 24 horas. Este comportamiento se puede apreciar mejor en las líneas de contorno de la superficie en la figura 22.

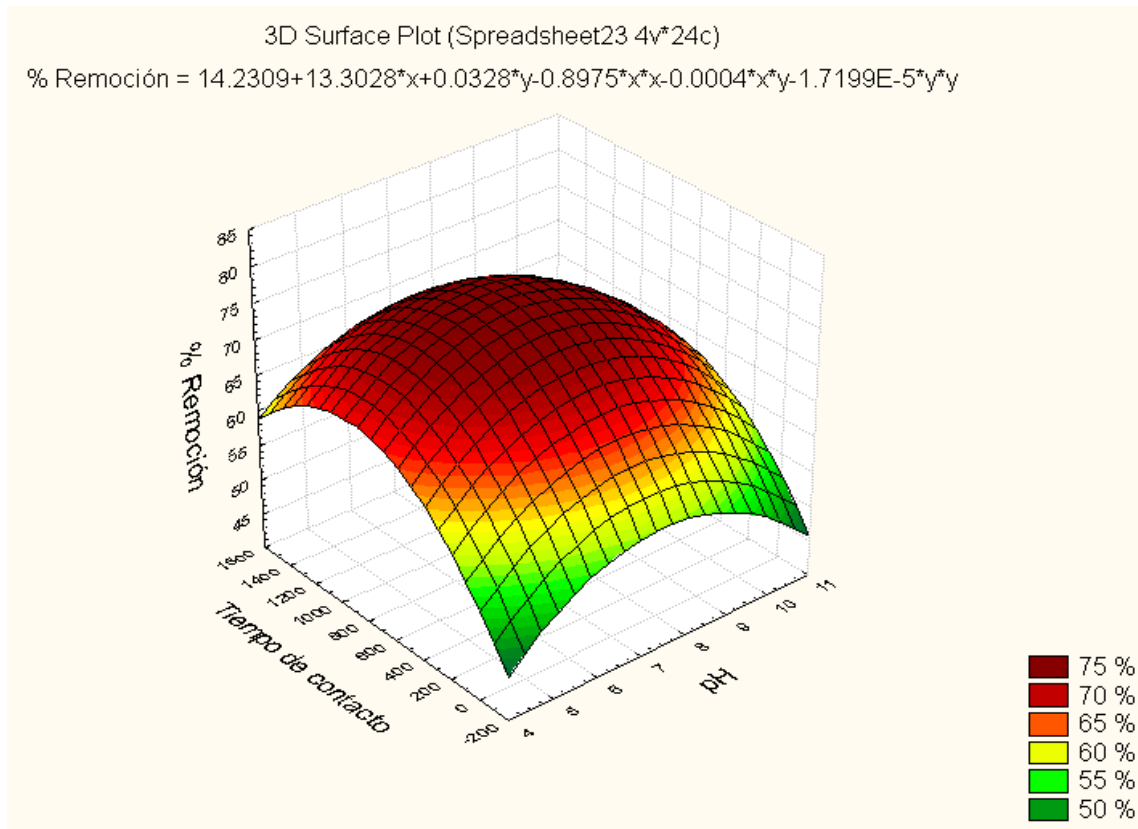


Figura 21: Representación geométrica del diseño de superficie de respuesta ZH0 Y ZC0.

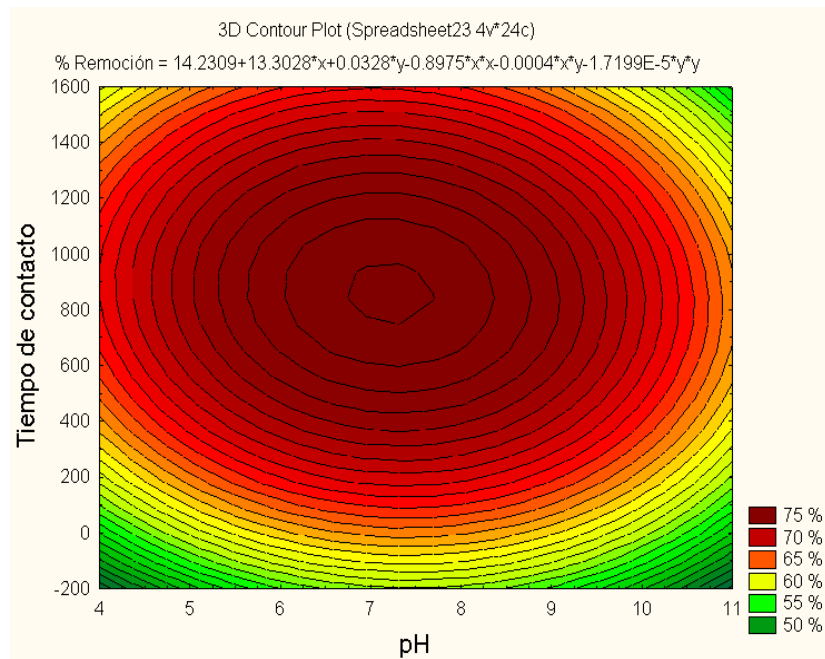


Figura 22: Líneas de contorno de la superficie de tiempo de contacto-pH.

Como se ilustra en la figura 23, la geometría del diseño de superficie de respuesta utilizando ZH8 y ZC8 indica que los puntos en los que existe mayor remoción (más de 96 %) se dan con un pH mayor a 9 y con un tiempo de contacto que supera los 400 minutos, mientras que con un pH menor de 7 se obtienen porcentajes de remoción menores a 86 %. Este comportamiento se puede apreciar mejor en la figura 24, en las líneas de contorno.

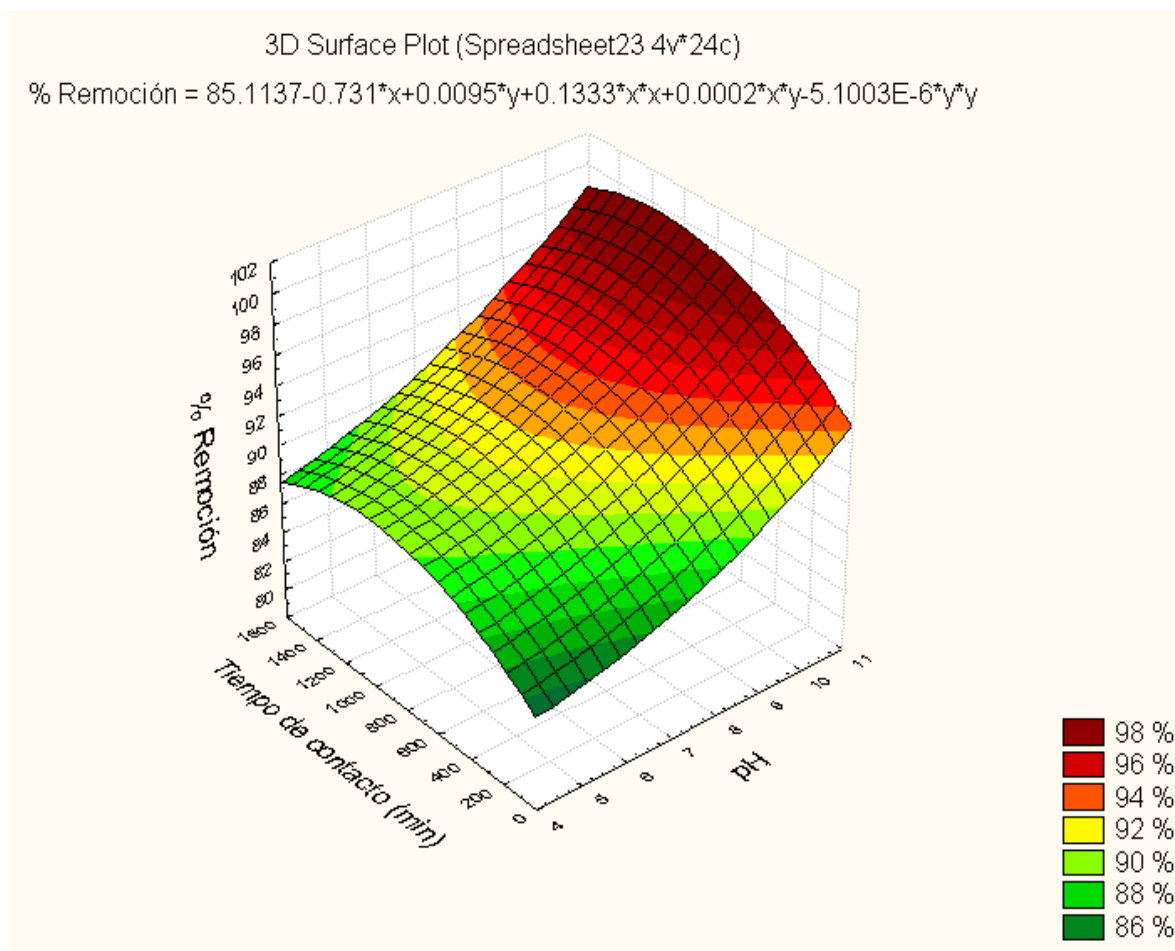


Figura 23: Representación geométrica del diseño de superficie de respuesta.

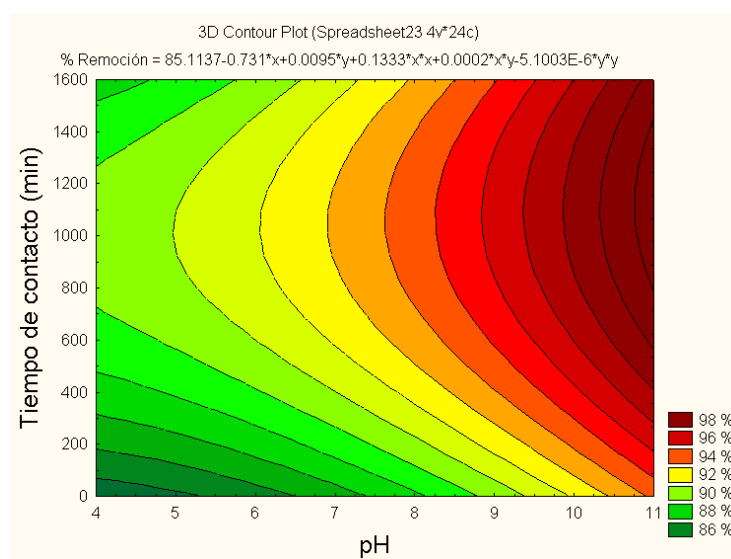


Figura 24: Líneas de contorno de la superficie de tiempo de contacto-pH.

El valor del coeficiente de R^2 ajustada se puede considerar aceptable, este estadístico indica el índice de capacidad predictiva del modelo de regresión. Es decir, que se podría esperar que el modelo explique un 88 % (tabla 11) de la viabilidad del diseño experimental.

Tabla 3: Análisis de regresión múltiple.

Estadística	Valor
Múltiple R	0.92013
Múltiple R^2	0.88664
Ajuste R^2	0.87618
Error estándar estimado	1.73033

En la tabla 12 se observa el resultado de regresión múltiple, en ella se puede apreciar que el valor de p para el tiempo de contacto fue mayor a 0.05, indicando que la variable de tiempo de contacto no es significativa, es decir, que no tiene efecto con respecto a la eficiencia de remoción, dado que su capacidad de adsorción se considera muy rápida. Sin embargo, el tipo de zeolita y pH tienen un efecto significativo.

Tabla 4: Análisis de regresión múltiple utilizando los parámetros de tipo de zeolita, pH y tiempo de contacto.

	Beta	Std.Err. Of Beta	B	t(20)	p-level
Intercepción			69.13082	17.78423	0.000000
Tipo de zeolita	0.535663	0.139861	6.15125	3.82997	0.001047
pH	0.491422	0.139861	1.37317	3.51365	0.002185
Tiempo de contacto (min)	0.283457	0.139861	0.00287	2.02670	0.056235

VII. Conclusiones

El presente trabajo muestra que la molienda mecánica es una alternativa para el desarrollo de nanomateriales utilizando zeolitas naturales, mostrando que a 8 horas de molienda se obtienen partículas menores a 100 nm. Además, se puede observar un cambio en la estructura, pasando de cristalina a amorfa, así mismo, que se desprenden algunos compuestos químicos.

Se obtuvo una eficiencia de remoción de As entre 50 % a 80 % utilizando las zeolitas sin ser sometidas a molienda.

Al utilizar nanomateriales a base de zeolitas las eficiencias de adsorción de As aumentan, alcanzando una máxima de 98.8 % de adsorción. Esto se debe principalmente a la reducción del tamaño de partícula, lo que provoca áreas superficiales más grandes disponibles para la interacción.

Los resultados de diseño de experimentos determinaron que el tipo de zeolita y el pH, son parámetros significativos para la adsorción de As.

La zeolita tipo clinoptilolita tienen mayor capacidad de adsorción en comparación que la heulandita y presentan un incremento significativo de adsorción, después de ser sometidas a molienda.

Las mejores condiciones para obtener mayores porcentajes de adsorción de As son a un pH de 7 para zeolitas sin molienda y un pH de 10 para nanomateriales a base de zeolita.

El tiempo de contacto no influye en la capacidad de adsorción de As.

VIII. Recomendaciones

Debido a que existen diferentes factores que pueden afectar la eficiencia de remoción de As, incluida la concentración y especiación del As, pH, tiempo, así como, otros elementos encontrados en el agua, se recomienda probar los nanomateriales usando agua real a tratar.

IX. Bibliografía

Agencia para Sustancias Tóxicas y el Registro de Enfermedades (ATSDR). 2013. Arsénico. Consultado en: https://www.atsdr.cdc.gov/es/csem/arsenic/docs/arsenic_csem_spanish.pdf, fecha de consulta: 14 de mayo de 2017.

Alarcón, M., Flores, I., Romero, P., Martín, I., Trejo, R. 2001. Contenido de arsénico en el agua potable del valle del Guadiana, México. Ingeniería Hidráulica en México. Vol. 16 (4), Pp. 63-70.

Almanza-Núñez, M., Almendarez-Camarillo, A., Martinez-Gonzalez, G., Louvier-Hernandez, J., Fierro-González, J. (2011). Síntesis, Caracterización y aplicaciones de nanomateriales en catálisis y polímeros. CONCYTEG. Vol. 6 (72), Pp. 693-713.

Ates, A. (2018). Effect of alkali-treatment on the characteristics of natural zeolites with different compositions. Journal of Colloid and Interface Science 523, Pp. 266–281.

Baek, W., Ha, S., Hong, S., Kim, S., Kim, Y. 2018. Cation exchange of cesium and cation selectivity of natural zeolites: Chabazite, stilbite, and heulandite. Microporous and Mesoporous Materials 264. Pp. 159–166.

Bocanegra O., Bocanegra, E., Álvarez, A. 2002. Arsénico en aguas subterráneas: su impacto en la salud. Groundwater and human development. ISBN 987-544-063-9. Pp. 21-28.

Bosch, P., Schifter, I., 1997. La zeolita una piedra que hierve. Segunda edición. ISBN 968-16-5257-6. México.

Camacho, L., Parra, R., Deng, D., 2011. Arsenic removal from groundwater by MnO₂-modified natural clinoptilolite zeolite: Effects of pH and initial feed concentration. Journal of Hazardous Materials 189. Pp. 286–293.

Carbajal, A., González, M., 2012. Propiedades y funciones biológicas del agua. Agua para la salud. Pasado, presente y futuro. Editorial CSIC. Madrid. Pp. 33-45.

Castro de Esparza, M. 2006. Presencia de arsénico en el agua de bebida en América latina y su efecto en la salud pública. Tercer Seminario Internacional sobre Evaluación y Manejo de las Fuentes de Agua de Bebida contaminadas con Arsénico. Universidad de Chile. CEPIS/SDE/OPS. Santiago, Chile.

Castro de Esparza, M.L. 2006. Natural Arsenic in Groundwaters of Latin America. International Congress Mexico City, Centro Panamericano de Ingeniería Sanitaria y Ciencias del Ambiente. CEPIS-SB/SDE/OPS. Perú.

Caviedes, D., Muñoz, R., Perdomo, A., Rodríguez, D., Sandoval, I., 2015. Tratamientos para la Remoción de Metales Pesados Comúnmente Presentes en Aguas Residuales Industriales. Revista Ingeniería y Región. Vol.13 (1). Pp. 73-90

Charkhi, A., Kazemian, H., Kazemeini, M., 2010. Optimized experimental design for natural clinoptilolite zeolite ball milling to produce nano powders. Powder Technology 203. Pp. 389–396.

Chutia, P., Kato, P., Kojima, T., Satokawa, S., 2009. Adsorption of As (V) on surfactant-modified natural zeolites. Journal of Hazardous Materials 162. Pp. 204–211.

Comisión Nacional del agua (CONAGUA). 2011. Agua en el mundo. Estadísticas del agua en México. Consultado en: http://www.conagua.gob.mx/conagua07/contenido/documentos/sina/capitulo_8.pdf, fecha de consulta: 20 de marzo 2017.

Comisión Nacional del agua (CONAGUA). 2015. Agua. Visión general del agua en México. Consultado en: <https://agua.org.mx/cuanta-agua-tiene-mexico/#cuanta-hay>, fecha de consulta: 23 de marzo 2017.

Comisión Nacional del agua (CONAGUA). 2016, La gobernanza, un nuevo paradigma para garantizar el agua futura en Durango. Secretaría de Agricultura, Ganadería, Desarrollo Rural, Pesca y Alimentación. Consultado en: http://www.conagua.gob.mx/conagua07/contenido/documentos/GOBERNADOR_DURANGO.pdf, fecha de consulta: 23 de septiembre de 2017.

Costafreda, J. 2011. Las zeolitas Aspectos generales. Tectosilicatos con características especiales: las zeolitas naturales. Editoriales fundación Gómez-Pardo. Madrid. Pp. 4-11

D'Ambrosio, C. 2005. Evaluación y selección de tecnologías disponibles para remoción de arsénico. Memorias IV Congreso Hidrogeológico Argentino. Río Cuarto, Argentina. Pp 1-11.

Food and Agriculture Organization of the United Nations (FAO). 2008. Information System on Water and Agriculture, Aquastat. Consultado en: <http://www.fao.org/nr/water/aquastat/data/query/index.html>, fecha de consulta: 22 de enero de 2018.

Galetovic, A., Fernicola, N. 2003. Arsénico en el agua de bebida: un problema de salud pública. Revista Brasileira de Ciências Farmacêuticas. Vol. 39, (4). Pp. 22-29.

Gasque, L., 2013. Arsénico, el elemento inclasificable. Educación Química. Vol. 24. Pp. 495-500.

Guzmán D., Navea L., Troncoso L., Aguilar C., Ordoñez S., Serafini D., Tapia P. 2010. Estudio de la obtención de polvos de una aleación Ag – ZnO mediante aleado mecánico y molienda reactiva, para uso en contactores eléctricos. X Congreso Internacional de Metalurgia y Materiales. Asociación Argentina de Materiales. Chile.

Hernández M., Rojas F., Lara V., Portillo R., Castelán R., Pérez G., Salas R. 2010. Estructura porosa y propiedades estructurales de mordenita y clinoptilolita. Superficies y Vacío. Vol. 23. Pp.51-56.

Instituto Nacional de Estadística y Geografía (INEGI). 2015. Agua potable y drenaje. Consultado en: <http://cuentame.inegi.org.mx/territorio/agua/dispon.aspx?tema=T> Fecha de consulta: 4 de enero 2017.

Khatamian, M., Khodakarampoor, N., Saket-Oskoui, M. 2018. Efficient removal of arsenic using graphene-zeolite based composites. *Journal of Colloid and Interface Science* 523. Pp. 266–281.

Leyva-Ramos. R., Sánchez M., Hernández M., Guerrero, R. 2001. Remoción de metales pesados de solución acuosa por medio de clinoptilolitas naturales. *Revista Contaminación Ambiental*. Vol 17. Pp. 129-136.

Litter, M., Sancha, A., Ingallinella, A., 2010. Tecnologías económicas para el abatimiento de arsénico en aguas. Editado por CYTED. Argentina. ISBN: 978-84-96023-74-1.

Lu F., Astruc, D. 2018. Nanomaterials for removal of toxic elements from water. *Coordination Chemistry Reviews*. Vol. 356. Pp. 147–164

Lu, F., Astruc, D. 2018. Nanomaterials for removal of toxic elements from water. *Coordination Chemistry Reviews* 356. Pp. 147–164

Mejía-Zamudio, F., Valenzuela-García, J., Aguayo-Salinas, S., Meza-Figueroa, D. 2009. Adsorción de arsénico en zeolita natural pretratada con óxidos de magnesio. *Revista Contaminación Ambiental*. Vol. 25 (4). Pp. 217-227.

Meltem B., Aysegul P. 2011. Removal of arsenic from drinking water using modified natural zeolite. *Desalination* 281. Pp. 396–403.

Mendoza, G., Rodríguez-López, J. 2007. La nanociencia y la nanotecnología: una revolución en curso. *Perfiles Latinoamericana México*. Vol.14 (29).

Nava-Ruíz, C., Méndez-Armenta, M. 2011. Efectos neurotóxicos de metales pesados (cadmio, plomo, arsénico y talio). *Neurociencia México*. Vol. 16 (3).Pp. 140-147.

Norma Oficial Mexicana NOM-127-SSA1-1994. (Modificación), Salud Ambiental. Agua para uso y consumo humano. Límites permisibles de calidad y tratamientos a que debe someterse el agua para su potabilización. *Diario Oficial de la Federación*, 20 de junio de 2000.

Norma Oficial Mexicana NOM-201-SSA1-2015, Productos y servicios. Agua y hielo para consumo humano, envasados y a granel. Especificaciones sanitarias. Diario Oficial de la Federación, 22 de diciembre de 2015.

Organización de las Naciones Unidas para la Educación, la Ciencia y la Cultura. (UNESCO). 2015. Agua para un mundo sostenible. Informe de las Naciones Unidas sobre los recursos hídricos en el mundo. Consultado en: <http://www.unesco.org/new/es/natural-sciences/environment/water/wwap/wwdr/2015-water-for-a-sustainable-world/>, fecha de consulta: 20 de enero de 2018.

Organización Mundial de la Salud (OMS). 2016. Arsénico. Centro de prensa de la Organización Mundial de la Salud. Consultado en: <http://www.who.int/mediacentre/factsheets/fs372/es/>, fecha de consulta: 2 de diciembre de 2016.

Ostrooumov, M., 2014. Zeolitas de México: Diversidad Mineralógica y aplicaciones. Consultado en: https://www.researchgate.net/publication/235924910_Zeolitas_de_Mexico_Diversidad_Mineralogica_y_aplicaciones, fecha de consulta: 28 de marzo de 2017.

Pavón, S., Thelma B., Campos, E., Olguín, M. T. 2000. Remoción de níquel, cadmio y zinc del agua, utilizando clinoptilolita heulandita. Ciencia Ergo Sum. Vol.7 (3).

Poole, C., Owens, J., 2007. Introducción a la Nanotecnología. Editorial Reverté, S. A. México.

Rangel, E., Montañez L., Luévanos, M., Balagurusamy, N. 2015. Impacto del arsénico en el ambiente y su transformación por microorganismos. Terra Latinoamericana. Vol. 33 (2).Pp. 2-8.

Rivera M., Piña M. 2005. Tratamiento de agua para remoción de arsénico mediante adsorción sobre zeolita natural acondicionada. Consultado en: <http://www.zeocat.es/docs/aguaarsenico2.pdf>, fecha de consulta: 1 de febrero de 2017.

Rodríguez-Fuentes G., Rodríguez-Iznaga I. 2009. Caracterización del mineral zeolítico para el desarrollo de materiales nanoestructurados. *Revista Cubana de Física*. Vol.26. Pp.55-60.

Sánchez, A., Rodríguez, M.C., 2000. Arsenicismo. *Revista Centro Dermatología Pascua*. Vol. 9 (1). Pp. 20-28.

Secretaría de Agricultura, Ganadería, Desarrollo Rural, Pesca y Alimentación (SAGARPA). 2014. Evaluación de Resultados del Programa de Sustentabilidad de los Recursos Naturales. Consultado en: http://www.faoevaluacion.org.mx/pagina/documentos/sistemas/eval2014/resultados2014/PDF2/DGO/DGO_2013_PSRN.pdf, fecha de consulta: 10 de agosto 2017

Secretaría de Medio Ambiente y Recursos Naturales (SEMARNAT). 2014. Disponibilidad del agua. Consultado en: http://apps1.semarnat.gob.mx/dgeia/informe_resumen14/06_agua/6_1_1.html Fecha de consulta: 15 junio de 2017.

Yanyang Z., Hui X., Hui L., Minglu W., Yixuan H., Bingcai P. 2016. Nanomaterials-enabled water and wastewater treatment. *NanoImpact*. Vol. 4. Pp. 22–39

Zanella, R., 2012. Metodologías para la síntesis de nanopartículas: controlando forma y tamaño. *Mundo Nano*. Vol. 5 (1).Pp. 13-20.

Zielinski P., Van Neste A., Akolekar D., Kaliaguine S. 1995. Effect of high-energy ball milling on the structural stability, surface and catalytic properties of small-, medium- and large-pore zeolites. *Microporous Materials*. Vol. 5. Pp. 123-133.

AGRADECIMIENTOS

Al CIIDIR Unidad Durango y al Instituto Politécnico Nacional por las oportunidades brindadas para mi formación académica.

Al Consejo Nacional de Ciencias y Tecnología (CONACYT) por otorgarme la beca con la que pude desarrollar esta tesis.

A la Dra. Laura Silvia González Valdez por haber dirigido esta tesis, por su apoyo, paciencia y por compartir sus conocimientos conmigo.

Al Dr. Miguel Ángel Escobedo Bretado por cada uno de sus consejos que me ofreció para mejorar esta tesis, por su paciencia, amabilidad y compromiso.

Al Dr. Antonio Ávila y a la Dra. Norma Almaraz por sus comentarios aportados en las reuniones de comité y por su apoyo.

A mis padres, Cristina y Humberto a pesar de la distancia física siempre muestran su apoyo incondicional en la realización de cada meta.

A Saúl González por estar siempre a mi lado y por su apoyo brindando para poder lograr un objetivo más en mi vida.