



UNIVERSIDAD NACIONAL DEL SUR

TESIS DE DOCTORA EN QUÍMICA

Desarrollo de biomateriales híbridos compuestos para remediación ambiental

Verónica Natalia Scheverin

BAHIA BLANCA

ARGENTINA

2024

Prefacio

Esta Tesis se presenta como parte de los requisitos para optar al grado Académico de Doctora en Química, de la Universidad Nacional del Sur y no ha sido presentada previamente para la obtención de otro título en esta Universidad u otra. La misma contiene los resultados obtenidos en investigaciones llevadas a cabo en el ámbito del Instituto de Química del Sur (INQUISUR) dependiente del Consejo Nacional de Investigaciones Científicas y Técnicas (CONICET) y del Departamento de Química de la Universidad Nacional del Sur durante el período comprendido entre el 7 de mayo del 2018 y el 24 de mayo del 2024, bajo la dirección de Dra. María Fernanda Horst, Profesora Adjunta del Departamento de Química de la Universidad Nacional del Sur e Investigadora Independiente de CONICET y la Dra. Verónica Lassalle, Profesora Asociada del Departamento de Química de la Universidad del Sur e Investigadora Independiente de CONICET.

Certifico que fueron incluidos los cambios y correcciones sugeridas por el Jurado.

Verónica Natalia Scheverin



UNIVERSIDAD NACIONAL DEL SUR

Secretaría General de Posgrado y Educación Continua

La presente tesis ha sido aprobada el / / , mereciendo la calificación de(.....)

*“Alguien te está mirando con orgullo
mientras cumples tus sueños*

Es una niña pequeña.

Tiene tus ojos y tu pelo.”

A Guille.

Y a mí también.

Agradecimientos

A mi querido país, por brindarme una educación pública, gratuita y de calidad que hizo posible que estudiara y me formara en la profesión de mis sueños.

A CONICET y CIC-PBA por el apoyo económico que me permitió realizar este trabajo de tesis.

A la Universidad Nacional del Sur y, en especial, al Departamento de Química y al INQUISUR, por siempre abrirme las puertas.

A mis directoras de tesis, Vero y Fer, por creer en mí desde el principio. Por guiarme amorosamente en el camino de la ciencia, con paciencia, profesionalidad y dedicación. Siempre acompañándome no solo en lo laboral, sino también en lo personal. Con ustedes aprendí, aprendo y seguiré aprendiendo a hacer y sentir la ciencia con el corazón.

A todos los integrantes del grupo de investigación Nanomateriales Híbridos Aplicados (NanoHiAP), por el apoyo constante y la compañía incondicional. Son familia para mí.

A Mariela, por tus palabras siempre justas y por tus abrazos llenos de amor y dulzura. Gracias por esa conexión maravillosa que me da paz y me recuerda que somos amor. Compartir este camino es un regalo hermoso. Ciencia, arte, amor, universo. Te quiero, sos enorme, y te llevo siempre presente.

A Belu y Aura por sus voces siempre cantantes, que me alegraron muchos días. Con quienes compartimos mucho, su risa y su forma de ser hicieron más llevaderos los días difíciles. Especialmente a Belu, por tu paz y por acompañarme tanto. Gracias por estar ahí en uno de los momentos más duros de mi vida.

A Juli, por tu corazón enorme y siempre dispuesto a escucharme y contenerme. Por regalarme siempre tu tiempo. Por estar siempre ahí, con una sonrisa y un gesto amable. Te mereces todo.

A Mariel, mi coequiper, gracias por tu humor, por estar siempre para darme una mano en lo que sea, por sumarte a mis locuras de pensar estrategias, por prestarme tu oído siempre. Porque parte de esta tesis es gracias a vos.

Gracias Moni, por tus enseñanzas constantes y amorosas, por escucharme siempre, por darme un lugar, por contenerme más de una vez. Porque tus consejos y tu paciencia que me ha mostrado el camino más de una vez. Siempre es lindo compartir con vos.

Gracias Ángel, Marianita y Gustavo, por darme tanto cariño, siempre con miradas amorosas y palabras alentadoras en cada uno de nuestros encuentros. Sin dudas, hicieron de mi paso por este lugar mucho más lindo.

Gracias a mis amigas, Mari, Bele, Emi, May y Mica, por quererme y enseñarme a quererme todos los días. Por su amistad incondicional, por sus consejos y por regalarme siempre su tiempo y sus abrazos. Por hacerme el aguante y por estar ahí siempre. Por alegrarse de cada uno de mis logros, tanto o más que yo.

Gracias Mari y Bele por acompañarme en este camino desde el comienzo, por haber creído siempre en mí. Por el cariño sincero, por las risas y las noches en que festejamos cada uno de nuestros logros. Por estar en las buenas y, en las malas, mucho más. Las quiero siempre.

Gracias Emi, por todos esos abrazos llenos de amor, por hablarme siempre desde el corazón, por enseñarme a quererme. Por decirme y repetirme hasta el cansancio lo orgullosa que estás de mí, como si supieras como curar esas heridas. Por enseñarme otra faceta de la amistad verdadera, por creer en mí siempre, y sobre todo por enseñarme a creer en mí. Por esa mirada amorosa sin juzgamientos, que me regalas todos los días. Por dejar todo para venir a abrazarme en el medio de la nada y con un frío tremendo cuando terminé de escribir. Te quiero siempre.

Gracias a mi familia, mi mamá, mi papá, mi hermano, mi cuñada y mi sobrino. Somos pocos y un poco locos, pero siempre me apoyaron en todo cada uno a su manera. Gracias por entender los momentos de soledad. Los quiero.

Gracias Guille, por acompañarme siempre e incondicionalmente. Gracias por esos abrazos eternos, tu contención, tu paciencia, tu espera. Por haber confiado en mí, muchísimo más que yo, desde el inicio. Porque sin tu apoyo absoluto nunca hubiera podido lograr esto. Porque no dudaste ni un segundo en decirme que cumpla mis sueños, que ibas a estar ahí para mí siempre. Porque en estos años, más de una vez, sacrifiqué tiempo de calidad con vos, y aun así estabas ahí para mí cuando levantaba la mirada de la compu, con una sonrisa, un chiste o una caricia. Por entenderme. Por amarme. Te amo.

A Shaki, Rafa y Winny, por la compañía incondicional y la vigilia constante.

Y me agradezco a mí, por haber creído que podía, por no haberme dado por vencida, por luchar todos los días por mi sueño y haber trabajado para lograrlo.

Resumen

En el **Capítulo 1** se examina la importancia de abordar la contaminación de las fuentes de agua subterránea, específicamente por arsénico y fluoruros, debido a su alta toxicidad y los riesgos que implican para la salud humana. Se destaca la necesidad de desarrollar materiales adsorbentes eficientes y económicos para afrontar este desafío, introduciendo el concepto de nanomateriales como una estrategia para mejorar la eficiencia de los adsorbentes. Se justifica y describe la generación de nanocompuestos a partir de nanopartículas de magnetita/maghemita e hidroxiapatita, soportadas sobre zeolita y biomasa, que son los materiales seleccionados para este trabajo. Se revisan brevemente las metodologías de síntesis, con especial énfasis en las técnicas de co-precipitación química y síntesis hidrotérmica. Finalmente, se formula la hipótesis del trabajo, se establece el objetivo general y se definen los objetivos específicos de la investigación.

En el **Capítulo 2** se presentan los reactivos empleados y se abordan los lineamientos generales de las metodologías experimentales utilizadas en este trabajo de tesis. Además, se proporciona un detalle de las técnicas empleadas para caracterizar los materiales sintetizados, incluyendo tanto sus fundamentos teóricos como los equipos utilizados en este proceso.

El **Capítulo 3** se centra en la síntesis y caracterización de un nanocompuesto de hidroxiapatita-biomasa (HAp-C) para su aplicación como adsorbente en la remediación de aguas subterráneas contaminadas con arsénico y fluoruros. Se examinan diversas variables, como la capacidad de adsorción del material, su comportamiento cinético y la influencia de diferentes factores. Finalmente, se evalúa la eficiencia de HAp-C para la adsorción simultánea de ambos contaminantes en muestras de agua subterránea.

El **Capítulo 4** aborda la síntesis y caracterización de un nanocompuesto magnético hidroxiapatita-biomasa (HAp-CM) con el objetivo de mejorar la capacidad de adsorción de arsénico y fluoruros en agua subterránea en comparación con el material HAp-C. Se realizan ensayos exhaustivos para evaluar la cinética y la capacidad de adsorción HAp-CM, así como su estabilidad y eficiencia en muestras de agua subterránea.

El **Capítulo 5** se enfoca en la síntesis y caracterización de nanocompuestos basados en zeolita-óxidos de hierro (ZM), analizando su estructura y propiedades fisicoquímicas en comparación con las de sus precursores. El objetivo principal es investigar la capacidad de los nanocompuestos ZM para eliminar arsénico en agua subterránea. Se llevan a cabo experimentos para evaluar la cinética de adsorción de arsénico, su estabilidad, y su capacidad de reutilización, así como un

estudio de flujo para evaluar la eficiencia de adsorción utilizando ZM empaquetado en un sistema continuo.

El **Capítulo 6** se centra en la síntesis y caracterización de los nanocompuestos ZM modificados superficialmente con aluminio y calcio (ZM-AC) para la adsorción de fluoruros en agua. El objetivo principal fue desarrollar materiales con alta eficiencia en la remoción de fluoruros. Se realiza un análisis exhaustivo de la composición, estructura y propiedades de los nanocompuestos, así como de su cinética de adsorción, estabilidad y reutilización en soluciones modelo y en muestras de agua subterránea.

Finalmente, en el **Capítulo 7** se presentan las conclusiones generales obtenidas de los resultados analizados en cada capítulo y se definen, además, los lineamientos para futuros trabajos.

Abstract

Chapter 1 examines the importance of addressing groundwater contamination, specifically by arsenic and fluorides due to their high toxicity. The need to develop efficient and cost-effective adsorbent materials to tackle this challenge is highlighted, introducing the concept of nanomaterials as a strategy to improve the efficiency of adsorbents. The generation of nanocomposites from magnetite/maghemite and hydroxyapatite nanoparticles, supported on zeolite and biomass, which are the selected materials for this work, is justified and described. Synthesis methodologies are briefly reviewed, with a special emphasis on chemical co-precipitation and hydrothermal synthesis techniques. Finally, the hypothesis of the work is formulated, the general objective is established, and the specific objectives of the research are defined.

Chapter 2 presents the reagents used and addresses the general guidelines of the experimental methodologies employed in this thesis. Additionally, details are provided on the techniques used to characterize the synthesized materials, including both their theoretical fundamentals and the equipment used in this process.

Chapter 3 focuses on the synthesis and characterization of a hydroxyapatite-biomass (HAp-C) nanocomposite for its application as adsorbent in the remediation of groundwater contaminated with arsenic and fluorides. Various variables are examined, such as the adsorption capacity of the material, its kinetic behavior, and the influence of different factors. Finally, the efficiency of HAp-C for the simultaneous adsorption of both contaminants in groundwater samples is evaluated.

Chapter 4 addresses the synthesis and characterization of a magnetic hydroxyapatite-biomass (HAp-CM) nanocomposite with the aim of improving the adsorption capacity of arsenic and fluorides in groundwater compared to the HAp-C material. Extensive tests are conducted to evaluate the kinetics and adsorption capacity of HAp-CM, as well as its stability and efficiency in groundwater samples.

Chapter 5 focuses on the synthesis and characterization of zeolite-iron oxides (ZM) based nanocomposites, analyzing their structure and physicochemical properties compared to their precursors. The main objective is to investigate the capacity of ZM nanocomposites to remove arsenic from groundwater. Experiments are conducted to evaluate the arsenic adsorption kinetics, stability, and reusability, as well as a flow study to assess the adsorption efficiency using ZM packed in a continuous system.

Chapter 6 centers on the synthesis and characterization of ZM nanocomposites modified with aluminum and calcium (ZM-AC) for the adsorption of fluorides in water. The main objective was to develop materials with high efficiency in fluoride removal. An exhaustive analysis of the composition, structure, and properties of the nanocomposites is carried out, as well as their adsorption kinetics, stability, and reusability in model solutions and groundwater samples.

Finally, **Chapter 7** presents the general conclusions obtained from the results analyzed in each chapter and defines guidelines for future work.

Lista de acrónimos

C	Cáscara de girasol
C-h	Cáscara de girasol sometida a tratamiento hidrotermal
C_i	Concentración inicial
DH	Diámetro hidrodinámico
DLS	Dispersión de luz dinámica
DRX	Difracción de rayos X
EAA	Espectroscopía de absorción atómica
EDS	Espectroscopía por dispersión de energía
FTIR	Espectroscopía infrarroja con transformada de Fourier
HAp	Hidroxiapatita
HAp-C	Nanocompuesto hidroxiapatita-biomasa
HAp-CM	Nanocompuesto magnético hidroxiapatita-biomasa
ICP-AES	Espectroscopía de emisión atómica con plasma acoplado inductivamente
IONP	Nanopartículas de óxidos de hierro
PI	Punto isoeléctrico
IPD	Índice de polidispersión
K_F	Constante de Freundlich
K_L	Constante de Langmuir
M	Nanopartículas de óxidos de hierro magnéticos compuestos principalmente por magnetita/maghemita
M_{ASb}	Muestra de agua subterránea
M-AC	Nanopartículas M modificadas con Al y Ca
NC	Nanocompuesto
NP	Nanopartícula
pH_f	pH final
pH_i	pH inicial
pH_{pcc}	pH de punto de carga cero
PPO	Pseudo primer orden
PSO	Pseudo segundo orden
Q	Capacidad de adsorción
Q_{max}	Capacidad de adsorción máxima
Q_{max (cal)}	Capacidad de adsorción máxima calculada

Q_e	Capacidad de adsorción en el equilibrio
R²	Coeficiente de determinación no lineal
r²	Coeficiente de correlación lineal
SEM	Microscopía electrónica de barrido
TEM	Microscopía electrónica de transmisión
TISAB	Solución buffer para ajustar la fuerza iónica total
Z	Zeolita natural
ZFe	Zeolita natural cargada con hierro cerovalente
ZM	Nanocompuesto zeolita-óxidos de hierro (1:1)
ZM4	Nanocompuesto zeolita-óxidos de hierro (4:1)
Z-AC	Zeolita natural modificada con Al y Ca
ZM-AC	Nanocompuesto zeolita-óxidos de hierro modificado con Al y Ca
ZFe-AC	Zeolita cargada con hierro cerovalente modificada con Al y Ca
ζ	Potencial zeta

Lista de figuras

Figura 1. 1 - Disponibilidad de agua a nivel mundial.	35
Figura 1. 2 - Mapa de las provincias argentinas afectadas por la presencia de altas concentraciones de As y F ⁻	36
Figura 1. 3 - Representación esquemática del proceso de adsorción-desorción liquido-sólido..	39
Figura 1. 4 - Capacidad de adsorción.	40
Figura 1. 5 - Representación esquemática de la cinética de adsorción.	41
Figura 1. 6 - Factores que influyen sobre la capacidad de adsorción.....	42
Figura 1. 7 - Comparación de la relación superficie-volumen de los nanomateriales y sus contrapartes micrométricas [43].....	43
Figura 1. 8 - Materiales compuestos.	46
Figura 1. 9 - Principales tipos de nanocompuestos.	47
Figura 1. 10 - Estructura cristalina Fe ₃ O ₄ . Fe ²⁺ : verde; Fe ³⁺ : marrón; O: blanco. Fuente: [98] ..	49
Figura 1. 11 - Química de la superficie de la magnetita.....	51
Figura 1. 12 - Representación esquemática de los mecanismos de adsorción de As sobre Fe ₃ O ₄	53
Figura 1. 13 - Proyección de la estructura cristalina de hidroxiapatita. [117].....	53
Figura 1. 14 - Ilustración esquemática del sistema hexagonal de la HAp.....	54
Figura 1. 15 - Representación esquemática de los mecanismos de adsorción de As y F ⁻ sobre HAp.	56
Figura 1. 16 - Estructura tetraédrica de la clinoptilolita. Adaptado de [136].	57
Figura 1. 17 - Componentes y estructura de las paredes celulares lignocelulósicas de las plantas. Adaptada de [145].	59

Figura 1. 18 - Producción mundial de girasol (2016). Adaptado de [161].	61
Figura 1. 19 - Esquema de las metodologías top-down y bottom-up para la síntesis de nanopartículas.	62
Figura 1. 20 - Diagrama esquemático de la metodología de co-precipitación.	64
Figura 1. 21 - Variación de la concentración de cristales a lo largo del tiempo de precipitación. Adaptado de [181].	65
Figura 1. 22 - Diagrama esquemático de la metodología hidrotermal.	66
Figura 2. 1 – Aspecto de la cáscara de girasol utilizada.	90
Figura 2. 2 – Aspecto de la zeolita natural utilizada en este trabajo.	91
Figura 2. 3 - Gráfico para la determinación del pH_{pcc} mediante el método Drift.	95
Figura 2. 4 - Fenómeno de difracción de rayos X. Fuente: Velandia et al. 2018 [6].	98
Figura 2. 5 - Distintos modos de vibración de una molécula triatómica. Fuente: Skoog 2001 [8].	100
Figura 2. 6 - Representación esquemática del microscopio electrónico de transmisión. Adaptado de [12].	102
Figura 2. 7 - Representación esquemática del microscopio electrónico de barrido. Adaptado de [12].	104
Figura 2. 8 - Imagen de equipo de EAA utilizado.	105
Figura 2. 9 - Representación esquemática del funcionamiento de la técnica de DLS.	107
Figura 2. 10 - Representación esquemática de la EDL en una partícula cargada negativamente. Adaptado de [15].	108
Figura 3. 1 - Diagrama del proceso de síntesis de HAp-C.	115

Figura 3. 2 - Aspecto de HAp y HAp-C.....	119
Figura 3. 3 – Curvas termogravimétricas de HAp y HAp-C.....	120
Figura 3. 4 - Espectros FTIR de HAp, HAp-C y la mezcla física HAp+C.	122
Figura 3. 5 - Posibles formas de interacción entre HAp y C.....	123
Figura 3. 6 - Patrones de DRX de HAp y HAp-C en el intervalo 2θ de 7° a 70°	124
Figura 3. 7 - Micrografías SEM de a) HAp b) HAp-C c) biomasa y d) biomasa sometida a tratamiento por ultrasonido.	125
Figura 3. 8 - Imágenes SEM-EDS para a) HAp y b) HAp-C.....	126
Figura 3. 9 - Micrografías TEM de a y b) HAp y c y d) HAp-C a 200000x y 370000x, respectivamente.....	128
Figura 3. 10 – Determinación del pH_{pcc} de HAp y HAp-C mediante el método Drift.	129
Figura 3. 11 - Efecto del tiempo de contacto en la adsorción de As sobre a) HAp y b) HAp-C.	130
Figura 3. 12 - Gráfico del modelo de difusión intrapartícula para la adsorción de As sobre a) HAp y b) HAp-C.....	132
Figura 3. 13 - Isotermas de adsorción de As sobre a) HAp y b) HAp-C.....	133
Figura 3. 14 - Efecto de la variación del pH en la adsorción de As sobre HAp-C.....	135
Figura 3. 15 - Efecto de la presencia de especies coexistentes en la eficiencia de remoción de As sobre HAp-C.	136
Figura 3. 16 - Efecto del tiempo de contacto en la adsorción de F^- sobre a) HAp y b) HAp-C.....	138
Figura 3. 17 - Gráfico del modelo de difusión intrapartícula para la adsorción de F^- sobre a) HAp y b) HAp-C.....	140
Figura 3. 18 - Isotermas y modelado de a) Freundlich y b) Langmuir para la adsorción de F^- sobre HAp y HAp-C.	141

Figura 3. 19 - Efecto de la proporción de HAp-C sobre la adsorción de F ⁻	143
Figura 3. 20 - Efecto de la variación del pH en la adsorción de F ⁻ sobre HAp-C.	144
Figura 3. 21 - Efecto de la presencia de especies coexistentes en la eficiencia de remoción de F ⁻ sobre HAp-C.	145
Figura 3. 22 - Eficiencia de adsorción de F ⁻ en muestras de agua subterránea durante ciclos consecutivos de reutilización de HAp-C.	147
Figura 4. 1 -Diagrama del proceso de síntesis de HAp-CM.	163
Figura 4. 2 - Aspecto del nanocompuesto HAp-CM.....	167
Figura 4. 3 - Perfil termogravimétrico de HAp-CM.	168
Figura 4. 4 - Espectro FTIR de HAp-CM y su comparación con los materiales HAp y HAp-C.	169
Figura 4. 5 - Patrón de DRX de HAp-CM y su comparación con los materiales HAp y HAp-C.	171
Figura 4. 6 - Micrografías SEM de a) HAp-CM y b) comparación de la superficie de HAp-CM con la de HAp-C.....	173
Figura 4. 7 - Imágenes SEM-EDS para HAp-CM.....	173
Figura 4. 8 - Micrografías TEM de HAp-CM a) 200k x y b) 270k x, en comparación con c) HAp 370k x y d) HAp-C 370k x.....	175
Figura 4. 9 - Determinación del pH _{pcc} de HAp-CM mediante el método Drift.....	176
Figura 4. 10 – Cinética de adsorción de As sobre HAp-CM.....	177
Figura 4. 11 - Gráfico del modelo de difusión intrapartícula para la adsorción de As sobre HAp-CM.	178
Figura 4. 12 - Isotermas de adsorción de As sobre HAp-CM.	179
Figura 4. 13 - Efecto de la variación del pH en la adsorción de As sobre HAp-CM.	181

Figura 4. 14 - Distribución de las diferentes especies químicas de arsenito y arsenato a diferentes valores de pH, donde α es la fracción correspondiente a cada especie. [41].....	182
Figura 4. 15 - Efecto de la presencia de especies coexistentes en la eficiencia de remoción de As sobre HAp-CM.....	183
Figura 4. 16 – Cinética de adsorción de F ⁻ sobre HAp-CM.	184
Figura 4. 17 - Gráfico del modelo de difusión intrapartícula para la adsorción de F ⁻ sobre HAp-CM.	186
Figura 4. 18 - Isotermas de adsorción de F ⁻ sobre HAp-CM.....	186
Figura 4. 19 - Efecto de la proporción de HAp-CM sobre la adsorción de F ⁻	187
Figura 4. 20 - Efecto de la variación del pH en la adsorción de F ⁻ sobre HAp-CM.....	188
Figura 4. 21 - Efecto de la presencia de especies coexistentes en la eficiencia de remoción de F ⁻ sobre HAp-CM.....	189
Figura 4. 22 - Ciclos de reutilización de HAp-CM en agua subterránea para la remoción de a) F ⁻ y b) As.	192
Figura 5. 1 - Esquema de la síntesis por co-precipitación de los nanocompuestos zeolita-óxidos de hierro.	205
Figura 5. 2 - Distribución de arsénico en las aguas subterráneas de la Provincia de Buenos Aires y localización geográfica de la muestra de agua recolectada. Adaptado de [18].	206
Figura 5. 3 - Esquema del sistema de flujo continuo utilizado para la adsorción en línea de arsénico en una muestra de agua subterránea. Las flechas indican la dirección de flujo.	208
Figura 5. 4 - Esquema de la estructura, apariencia y comportamiento magnético de los adsorbentes preparados.	209
Figura 5. 5 - Espectros FTIR de los materiales a base de zeolita.....	212
Figura 5. 6 - Difractograma DRX de Z y ZFe.....	215

Figura 5. 7 - Difractogramas de los nanocompuestos magnéticos ZM y ZM4 y sus materiales precursores.	216
Figura 5. 8 - Evolución del potencial zeta respecto al pH.....	217
Figura 5. 9 - Micrografías TEM de M, ZM y ZM4.....	220
Figura 5. 10 - Cinética de adsorción de arsénico en una muestra de agua subterránea para los materiales a) ZFe, b) M y ZM.	221
Figura 5. 11 - Ciclos de reutilización de los nanocompuestos magnéticos para la remoción de As en agua subterránea.	225
Figura 5. 12 - Comparación de la eficiencia de remoción de As en procedimientos en batch y en flujo en ciclos consecutivos.....	226
Figura 5. 13 - Complejos de esfera interna propuestos en la literatura para la adsorción de As(III) y As(V) sobre Fe ₃ O ₄	228
Figura 5. 14 - Mecanismos de adsorción de arsénico sobre óxidos de hierro: a) complejo ² C para As(V) b) complejo ¹ V para As(III) y c) complejo de esfera externa para As(III), teniendo en cuenta las especies predominantes de As a pH 6.....	229
Figura 6. 1 - Diagrama de la síntesis de los materiales modificados con Al y Ca.	242
Figura 6. 2 - Esquema del procedimiento seguido en el estudio de reutilización del adsorbente.	244
Figura 6. 3 - Espectros FTIR de los materiales a base de zeolita modificados superficialmente y sus precursores.	247
Figura 6. 4 - Espectros FTIR de los materiales magnéticos modificados y sus precursores.....	248
Figura 6. 5 - Difractogramas DRX de los materiales AC y sus precursores.	249
Figura 6. 6 - Variación de la concentración de F ⁻ en función del tiempo utilizando los materiales AC.	251

Figura 6. 7 - Cinética de adsorción de F ⁻ al utilizar ZM-AC en una muestra de agua subterránea.	253
Figura 6. 8 - Concentración residual de aluminio en función del tiempo.	254
Figura 6. 9 - Ciclos de reutilización consecutivos del adsorbente ZM-AC para la remoción de F ⁻ en agua subterránea.	255
Figura 7. 1 – Eficiencia e innovaciones en el estudio de los nanocompuestos diseñados como adsorbentes de aguas subterráneas.	265

Lista de Tablas

Tabla 1. 1 - Tecnologías para la remediación de As y F ⁻	38
Tabla 1. 2 - Ventajas y desventajas de los métodos de síntesis de nanopartículas más utilizados.	62
Tabla 2. 1 - Listado de los reactivos utilizados.	91
Tabla 2. 2 - Técnicas de caracterización empleadas.....	97
Tabla 3. 1 - Composición fisicoquímica de M _{ASb-1} y M _{ASb-2}	118
Tabla 3. 2 - Composición elemental de HAp y HAp-C por SEM-EDS.	127
Tabla 3. 3 - Parámetros cinéticos de los modelos de PPO y PSO para la adsorción de As sobre HAp y HAp-C.	131
Tabla 3. 4 - Parámetros obtenidos para la adsorción de As sobre HAp y HAp-C utilizando los modelos de isothermas de Langmuir y Freundlich.	134
Tabla 3. 5 - Parámetros cinéticos de los modelos de PPO y PSO para la adsorción de F ⁻ sobre HAp y HAp-C	139
Tabla 3. 6 - Parámetros obtenidos para la adsorción de F ⁻ sobre HAp y HAp-C a partir de la aplicación de los modelos de isothermas de Langmuir y Freundlich.....	141
Tabla 3. 7 - Comparación de la capacidad de adsorción de F ⁻ de varios materiales basados en hidroxiapatita.....	142
Tabla 3. 8 - Eficiencia de adsorción de As en muestras de agua subterránea durante ciclos consecutivos de reúso de HAp-C.	147
Tabla 4. 1 - Composición fisicoquímica de M _{ASb-3} enriquecida con As y F ⁻	166

Tabla 4. 2 - Comparación de la relación de áreas v_3 / v_4 de los materiales a base de hidroxiapatita.	170
Tabla 4. 3 - Estimación de la Composición elemental superficial de HAp-CM por SEM-EDS.	174
Tabla 4. 4 - Parámetros cinéticos obtenidos con los modelos de PPO y PSO para la adsorción de As sobre HAp-CM.	177
Tabla 4. 5 - Parámetros obtenidos para la adsorción de As sobre HAp-CM a partir de la aplicación de los modelos de isothermas de Langmuir y Freundlich.	179
Tabla 4. 6 - Datos experimentales isothermas de adsorción de As para HAp-CM y HAp-C.	180
Tabla 4. 7 - Efecto de la dosis de HAp-CM sobre la adsorción de As.	180
Tabla 4. 8 - Parámetros cinéticos obtenidos con los modelos de PPO y PSO para la adsorción de F^- sobre HAp-CM.	185
Tabla 4. 9 - Parámetros cinéticos de PSO para la adsorción de F^- sobre HAp-C y HAp-CM. .	185
Tabla 4. 10 - Parámetros obtenidos para la adsorción de F^- sobre HAp-CM a partir de la aplicación de los modelos de isothermas de Langmuir y Freundlich.	187
Tabla 4. 11 - Comparación de la eficiencia de remoción de F^- en presencia de co-iones para HAp-CM y HAp-C.	190
Tabla 4. 12 - Parámetros de la adsorción competitiva entre As y F^- sobre HAp-CM.	190
Tabla 4. 13 - Estabilidad de HAp-CM en términos de lixiviación de calcio.	193
Tabla 4. 14 - Seguimiento de la concentración de As a lo largo de los ciclos de reutilización.	193
Tabla 5. 1 - Composición fisicoquímica de la muestra M_{ASb-4}	207
Tabla 5. 2 - Composición de los materiales en términos de contenido de hierro.	210
Tabla 5. 3 - Diámetro hidrodinámico e índice de polidispersión.	218

Tabla 5. 4 - Parámetros cinéticos obtenidos con los modelos de PPO y PSO para la adsorción de As sobre M y ZM en agua subterránea.	223
Tabla 6. 1 - Masa obtenida de la síntesis de los materiales modificados con Al y Ca.	245
Tabla 6. 2 - Composición de los materiales AC y los materiales de partida.	246
Tabla 6. 3 - Valores de potencial Z para los materiales modificados y sus precursores a pH 8.	250
Tabla 6. 4 - Capacidad de adsorción, concentración final de fluoruros y porcentaje de remoción para la adsorción de fluoruros con los materiales modificados superficialmente.	252

Índice

Capítulo 1 - Introducción y Objetivos	34
1.1 - Importancia y desafíos en la calidad del agua.....	35
1.2 - Procesos de adsorción	39
1.3 - Nanocompuestos para la remediación de aguas.....	42
1.3.1 - Nanopartículas	49
1.3.1.1 - Magnetita	49
1.3.1.2 - Hidroxiapatita	53
1.3.2 - Materiales como soportes	56
1.3.2.1 - Zeolitas.....	56
1.3.2.2 - Biomasa.....	58
1.4 - Síntesis de nanocompuestos.....	62
1.5 - Hipótesis y objetivos.....	66
1.5.1 - Hipótesis	66
1.5.2 - Objetivos	67
1.5.3 - Objetivos específicos	67
1.6 - Referencias del capítulo.....	68
Capítulo 2 - Metodologías y técnicas de caracterización	89
2.1 - Materiales y reactivos	90
2.2 - Métodos experimentales	93
2.2.1 - Determinación de la capacidad adsorción y eficiencia de remoción	93

2.2.2 - Determinación de la concentración de arsénico en soluciones modelo.	93
2.2.3 - Determinación de la concentración de fluoruro en agua.....	94
2.2.4 - Determinación del punto de carga cero por el método de equilibrio en batch.....	94
2.3 - Criterios estadísticos utilizados.....	95
2.4 - Técnicas de caracterización	96
2.4.1 - Difracción de rayos X.....	98
2.4.1.1 - Preparación de la muestra e instrumentación.....	99
2.4.2 - Espectroscopía infrarroja con transformada de Fourier	99
2.4.2.1 - Preparación de la muestra e instrumentación.....	100
2.4.3 - Análisis termogravimétrico.....	101
2.4.3.1 - Preparación de la muestra e instrumentación.....	101
2.4.4 - Microscopía electrónica de transmisión.....	101
2.4.4.1 - Preparación de la muestra e instrumentación.....	102
2.4.5 - Microscopía electrónica de barrido.....	103
2.4.5.1 - Preparación de la muestra e instrumentación.....	104
2.4.6 - Espectroscopía de absorción atómica en llama.....	104
2.4.6.1 - Preparación de la muestra e instrumentación.....	105
2.4.7 - Espectroscopía de emisión atómica con plasma acoplado inductivamente	105
2.4.7.1 - Preparación de la muestra e instrumentación.....	106
2.4.8 - Dispersión de luz dinámica	106
2.4.8.1 - Preparación de la muestra e instrumentación.....	107

2.4.9 - Microelectroforesis Láser Doppler	108
2.4.9.1 - Preparación de la muestra e instrumentación.....	109
2.5 - Referencias del capítulo.....	109
Capítulo 3 - Nanocompuesto híbrido hidroxiapatita-biomasa.....	112
3.1 - Introducción.....	113
3.2 - Metodología.....	114
3.2.1 - Síntesis de hidroxiapatita	114
3.2.2 - Síntesis del nanocompuesto hidroxiapatita-biomasa	114
3.2.3 - Caracterización	115
3.2.4 - Ensayos de adsorción.....	115
3.2.4.1 - Cinética de adsorción y modelado	116
3.2.4.2 - Isotermas de adsorción y modelado	116
3.2.4.3 - Efecto de la masa de adsorbente utilizada.....	116
3.2.4.4 - Efecto de la variación del pH.....	117
3.2.4.5 - Efecto de la presencia de iones coexistentes.....	117
3.2.4.6 - Ensayos de adsorción en muestras de agua subterránea	117
3.3 - Resultados.....	118
3.3.1 - Síntesis del nanocompuesto hidroxiapatita-biomasa	118
3.3.2 - Caracterización	120
3.3.2.1 - Análisis termogravimétrico.....	120
3.3.2.2 - Espectroscopía infrarroja con transformada de Fourier	121

3.3.2.3 - Difracción de rayos X.....	123
3.3.2.4 - Microscopía electrónica de barrido.....	125
3.3.2.5 - Microscopía electrónica de transmisión.....	128
3.3.2.6 - Punto de carga cero.....	128
3.3.3 - Ensayos de adsorción de arsénico.....	129
3.3.3.1 - Cinética de adsorción.....	129
3.3.3.2 - Isotermas de adsorción.....	133
3.3.3.3 - Efecto de la variación del pH.....	135
3.3.3.4 - Efecto de la presencia de especies coexistentes.....	136
3.3.4 - Ensayos de adsorción de fluoruros.....	137
3.3.4.1 - Cinética de adsorción.....	137
3.3.4.2 - Isotermas de adsorción.....	140
3.3.4.3 - Efecto de masa de adsorbente utilizada.....	142
3.3.4.4 - Efecto de la variación de pH.....	143
3.3.4.5 - Efecto de la presencia de especies coexistentes.....	145
3.3.5 - Ensayos de adsorción en muestra de agua subterránea.....	146
3.4 - Mecanismos de adsorción de arsénico y fluoruros sobre la hidroxiapatita.....	148
3.5 - Conclusiones.....	150
3.6 - Referencias del capítulo.....	151
Capítulo 4 - Nanocompuesto híbrido magnético hidroxiapatita-biomasa	161
4.1 - Introducción.....	162

4.2 - Metodología	163
4.2.1 - Síntesis del nanocompuesto magnético hidroxiapatita-biomasa.....	163
4.2.2 - Caracterización	164
4.2.3 - Ensayos de adsorción.....	164
4.2.3.1 - Cinética de adsorción y modelado	164
4.2.3.2 - Isotermas de adsorción y modelado.....	165
4.2.3.3 - Efecto de la masa de adsorbente utilizada.....	165
4.2.3.4 - Efecto de la variación del pH.....	165
4.2.3.5 - Efecto de la presencia de iones coexistentes.....	165
4.2.3.6 - Efecto de la competencia entre As y F ⁻	166
4.2.3.7 - Ensayos de adsorción en muestras de agua subterránea	166
4.3 - Resultados	167
4.3.1 - Síntesis del nanocompuesto magnético hidroxiapatita-biomasa.....	167
4.3.2 - Caracterización	167
4.3.2.1 - Composición	167
4.3.2.2 - Análisis termogravimétrico.....	168
4.3.2.3 - Espectroscopía infrarroja con transformada de Fourier	169
4.3.2.4 - Difracción de rayos X.....	171
4.3.2.5 - Microscopía electrónica de barrido.....	172
4.3.2.6 - Microscopía electrónica de transmisión.....	174
4.3.2.7 - Punto de carga cero	175

4.3.3 - Ensayos de adsorción de arsénico.....	176
4.3.3.1 - Cinética de adsorción.....	176
4.3.3.2 - Isotermas de adsorción.....	178
4.3.3.3 - Efecto de la masa de adsorbente utilizada.....	180
4.3.3.4 - Efecto de la variación de pH.....	181
4.3.3.5 - Efecto de la presencia de especies coexistentes.....	182
4.3.4 - Ensayos de adsorción de fluoruros.....	184
4.3.4.1 - Cinética de adsorción.....	184
4.3.4.2 - Isotermas de adsorción.....	186
4.3.4.3 - Efecto de la masa de adsorbente utilizada.....	187
4.3.4.4 - Efecto de la variación del pH.....	188
4.3.4.5 - Efecto de la presencia de especies coexistentes.....	189
4.3.5 - Ensayos de adsorción competitiva.....	190
4.3.6 - Ensayos de adsorción en muestra de agua subterránea.....	191
4.3.6.1 - Monitoreo de la estabilidad de HAp-CM en agua subterránea.....	192
4.4 - Conclusiones.....	193
4.5 - Referencias del capítulo.....	194
Capítulo 5 - Nanocompuesto cerámico zeolita-óxidos de hierro.....	202
5.1 - Introducción.....	203
5.2 - Metodología.....	204
5.2.1 - Síntesis de nanopartículas de magnetita/maghemita.....	204

5.2.2 - Síntesis del nanocompuesto zeolita-óxidos de hierro	205
5.2.3 - Caracterización	206
5.2.4 - Ensayos de adsorción.....	206
5.2.4.1 - Cinética de adsorción.....	207
5.2.4.2 - Ensayos de reutilización y monitoreo de estabilidad	207
5.2.4.3 - Ensayos de adsorción en flujo.....	208
5.3 - Resultados.....	208
5.3.1 - Síntesis de los materiales zeolita-óxidos de hierro	209
5.3.2 - Caracterización	210
5.3.2.1 - Composición	210
5.3.2.2 - Espectroscopía infrarroja con transformada de Fourier	211
5.3.2.3 - Difracción de rayos X	214
5.3.2.4 - Potencial zeta en función del pH.....	217
5.3.2.5 - Diámetro hidrodinámico	218
5.3.2.6 - Microscopía electrónica de transmisión.....	219
5.3.3 - Ensayos de adsorción.....	220
5.3.3.1 - Cinética de adsorción	220
5.3.3.2 - Monitoreo de la estabilidad y reutilización de los materiales magnéticos	224
5.3.3.3 - Ensayos en flujo.....	225
5.4 - Mecanismos de adsorción de As sobre los óxidos de hierro.....	227
5.5 - Conclusiones	229

5.6 - Referencias del capítulo	230
Capítulo 6 - Nanocompuesto cerámico zeolita-óxidos de hierro modificado con aluminio y calcio.....	240
6.1 - Introducción	241
6.2 - Materiales y métodos	242
6.2.1 - Materiales.....	242
6.2.2 - Modificación superficial con aluminio y calcio.....	242
6.2.3 - Caracterización	243
6.2.4 - Ensayos de adsorción	243
6.2.4.1 - Cinética de adsorción.....	243
6.2.4.2 - Cinética de adsorción en una matriz de agua subterránea.....	243
6.2.4.3 - Ensayos de reutilización en agua subterránea	244
6.3 - Resultados.....	244
6.3.1 - Modificación superficial con aluminio y calcio.....	244
6.3.2 - Caracterización	245
6.3.2.1 - Composición	245
6.3.2.2 - Espectroscopía infrarroja con transformada de Fourier.....	246
6.3.2.3 - Difracción de rayos X	248
6.3.2.4 - Potencial zeta en función del pH.....	250
6.3.3 - Ensayos de adsorción.....	250
6.3.3.1 - Cinética de adsorción.....	250
6.3.3.2 - Cinética de adsorción en una matriz de agua subterránea.....	252

6.1.1.1 - Monitoreo de la estabilidad y reutilización de ZM-AC	254
6.4 - Conclusiones	256
6.5 - Referencias del capítulo	256
Capítulo 7 - Conclusiones y trabajo a futuro.....	261
7.1 - Conclusiones generales.....	262
7.2 - Proyección de trabajo a futuro	265
Anexo I - Cinética e isothermas de Adsorción	267
AI.1 - Modelado de la cinética de adsorción.....	267
AI.2- Modelado de isothermas de adsorción.....	269
AI.3 - Referencias del Anexo	270
Anexo II - Diagrama de distribución de especies	272
AII.1 - Diagrama de distribución de especies de Al y Ca	272
Producción científica.....	274
Publicaciones en revistas con referato	274
Capítulos de libros.....	274
Presentaciones a congresos	275

Capítulo 1

Introducción y Objetivos

1.1 - Importancia y desafíos en la calidad del agua

El agua es un recurso esencial para la vida y el desarrollo de la humanidad, que ha moldeado la historia y la geografía de las civilizaciones. A nivel mundial, existe una reserva anual estimada de alrededor de 1386 millones de kilómetros cúbicos de agua, siendo solo el 2.5% agua dulce, de los cuales el 1.9% se encuentra en forma de hielo, el 0.5% en acuíferos subterráneos (siendo solo el 30% del mismo fácilmente accesible), y el restante 0.1% en fuentes de agua superficiales dulces como lagos, ríos y arroyos, así como en la humedad ambiental [1].

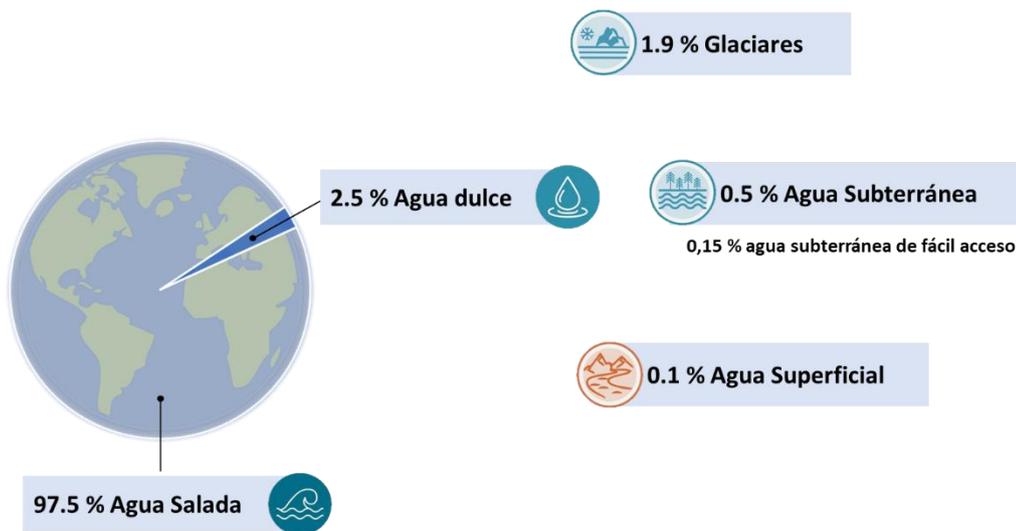


Figura 1. 1- Disponibilidad de agua a nivel mundial.

Entre estas fuentes, el agua subterránea destaca por su abundancia y capacidad de aprovechamiento. Este recurso suministra agua al 50% de la población mundial y desempeña un papel crucial especialmente en zonas áridas o semiáridas donde las fuentes de agua superficial suelen ser escasas [2]. Sin embargo, a pesar de su importancia, la calidad del agua subterránea puede verse comprometida por diversos factores, como la composición del suelo, la actividad industrial y la gestión de residuos, introduciendo contaminantes tales como metales pesados, metaloides, aniones inorgánicos, hidrocarburos y pesticidas, entre otros [3].

Según la Organización Mundial de la Salud (OMS), el arsénico y los fluoruros son los principales contaminantes inorgánicos en las aguas subterráneas, afectando a más de 400 millones de personas a nivel mundial, especialmente en Asia, África y América Latina [4–6]. En América Latina, la problemática afecta al menos a 14 países, siendo las regiones áridas y semiáridas de México, Argentina y Chile las más afectadas [7,8]. En Argentina, se estima que alrededor de cuatro millones de personas están expuestas a altas concentraciones de arsénico, y aproximadamente dos millones al fluoruro en agua de consumo. Esta situación abarca 19 de las

23 provincias argentinas, siendo más crítica en la región de la llanura Chaco-Pampeana, donde se encuentran los acuíferos más importantes del país [9]. En este área se han registrado valores de arsénico y fluoruros que alcanzan hasta 5 y 18 mg L⁻¹, respectivamente, dependiendo de la profundidad y las condiciones climáticas [10–12], con frecuencia presentando una correlación positiva debido a que comparten fuentes y mecanismos de movilización (ver Figura 1. 2) [11].

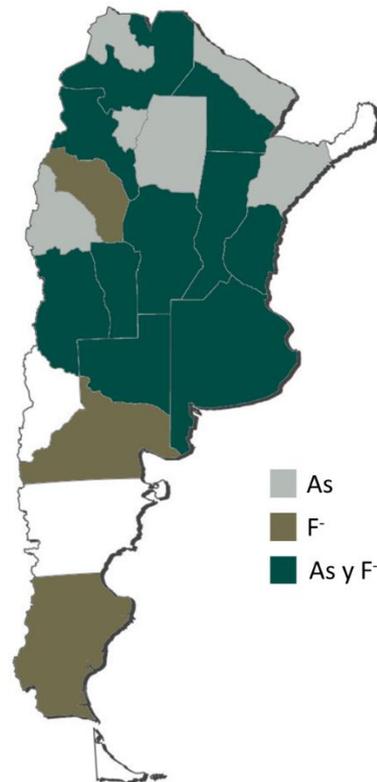


Figura 1. 2 - Mapa de las provincias argentinas afectadas por la presencia de altas concentraciones de As y F⁻.

Mapa confeccionado en base a las referencias: [13–15]

La presencia de arsénico (As) en el agua de consumo representa un riesgo significativo para la salud, ya que está asociada con el desarrollo de enfermedades como la arsenicosis o Hidroarsenicismo Crónico Regional Endémico (HACRE). Estas condiciones se caracterizan por la manifestación de lesiones en la piel y diversas alteraciones sistémicas, tanto cancerosas como no cancerosas [16,17]. La OMS recomienda un límite máximo de 0.01 mg L⁻¹ de As en el agua [17]. En Argentina, a pesar de que este valor se ha adoptado en el Código Alimentario Argentino (CAA), existe un debate persistente sobre este tema. Esto se debe a que algunas provincias enfrentan dificultades económicas para cumplir con las regulaciones ya que el costo asociado al tratamiento de remediación es muy elevado [18,19].

A diferencia del arsénico, el flúor es un micronutriente esencial para la salud, cuya principal vía de ingestión es el agua de consumo, donde se encuentra en forma de ion fluoruro (F^-). Sin embargo, la exposición prolongada a niveles altos de F^- puede ocasionar problemas de salud, como fluorosis dental y esquelética, además de afectar el sistema nervioso y aumentar el riesgo de cáncer [20]. La OMS recomienda un límite máximo de 1.5 mg L^{-1} de F^- en el agua potable, con un rango sugerido de 0.5 a 1.5 mg L^{-1} [17], con el objetivo de maximizar los beneficios del consumo del micronutriente y minimizar los riesgos en la salud. El CAA se ajusta a este lineamiento, aunque establece diferentes límites aceptables según la temperatura promedio del año, considerando que el consumo de agua varía en función de la temperatura ambiental [18].

Asimismo, estudios científicos han revelado que la exposición simultánea a As y F^- tiene efectos genotóxicos más severos que la exposición aislada a cada sustancia, con impactos significativos en el sistema nervioso, particularmente entre los niños, manifestándose en una disminución de los niveles de coeficiente intelectual y funcionalidad [6,21,22]. Hasta el momento, no se ha encontrado un tratamiento para las enfermedades derivadas del consumo crónico de As y F^- . Por lo tanto, la prevención se convierte en la principal estrategia contra estas enfermedades, ya sea evitando la exposición a estos contaminantes o mediante la reducción de su concentración en el agua de consumo.

Existen diversas tecnologías para la remediación del agua, como se detalla en la Tabla 1. 1, junto a sus respectivas ventajas y desventajas. La elección de la tecnología adecuada depende de factores como la concentración de contaminantes, el pH del agua, la conductividad, la presencia de iones y otras especies coexistentes, así como de los recursos disponibles [23–26]. Sin embargo, a menudo se requiere la combinación de varias tecnologías para lograr una eliminación efectiva de ambos contaminantes.

En Argentina, las tecnologías de membrana, especialmente la ósmosis inversa, y los procesos de coagulación/floculación son las principales opciones para tratar aguas contaminadas con As y F^- [19,23]. Sin embargo, su implementación en comunidades rurales, especialmente en las zonas de la llanura chaco-pampeana, enfrenta desafíos técnicos y económicos considerables. Por esta razón, se han explorado alternativas como los procesos de adsorción, que ofrecen simplicidad, fácil instalación y operación, así como la posibilidad de utilizar materiales locales de biomasa como adsorbentes, lo que reduce costos y minimiza el impacto ambiental.

Tabla 1. 1 - Tecnologías para la remediación de As y F⁻.

	Principio	Ventajas	Limitaciones
Oxidación -reducción	Paso previo necesario para transformar las especies de As (III) en especies de As (V) más fácilmente eliminables.	<ul style="list-style-type: none"> -Sencillo de usar en grandes volúmenes de agua. -Bajo costo de instalación. -Mejora propiedades organolépticas. 	<ul style="list-style-type: none"> -Alto costo de los insumos. -Posible formación de subproductos carcinogénicos. -Necesita un tratamiento adicional de remoción. -Su eficiencia depende de los agentes oxidantes utilizados.
Coagulación-floculación	Se añaden coagulantes (como sales de Fe o Al) al agua para formar flóculos que atrapan los contaminantes y se separan por sedimentación o filtración.	<ul style="list-style-type: none"> -Tecnología simple. -Bajo costo de operación. -Aplicable a gran, mediana y pequeña escala. -No requiere energía eléctrica. -Puede remover As y F⁻ de forma simultánea, dependiendo de la elección de las sales utilizadas. -Muy eficiente para la remoción de As(V). 	<ul style="list-style-type: none"> -Costes de capital relativamente elevados. -Necesidad de filtración y disposición de grandes cantidades de lodos contaminados con As y/o F⁻. -Puede requerir pretratamiento. -Puede alterar el pH y la alcalinidad del agua, e incluso concentraciones residuales de Al o Fe post tratamiento. -La eficiencia depende de la matriz de agua (salinidad, pH, concentración inicial). - El As(III) debe oxidarse previamente para mejorar la eficiencia.
Ósmosis inversa	Se aplica una presión mayor que la presión osmótica al agua para forzar su paso a través de una membrana semipermeable que retiene los contaminantes.	<ul style="list-style-type: none"> -Supervisión mínima por parte del personal. -Aplicable a gran escala, pequeñas comunidades y dispositivos domiciliarios. -Alta eficiencia para la remoción de As y F⁻, incluso en condiciones de alta salinidad y elevada concentración de sólidos disueltos totales (TDS). -Eficiente remoción de otros contaminantes presentes. 	<ul style="list-style-type: none"> -Elevados costos de capital y explotación. -Elevado consumo eléctrico. -Grandes volúmenes de agua de rechazo que debe ser tratado y/o dispuesto. -Requiere pretratamiento para prevenir la obstrucción o deterioro de la membrana. -No adecuada para poblaciones rurales o áreas sin energía eléctrica. -Se eliminan otros iones esenciales para el agua potable.
Intercambio iónico	Proceso fisicoquímico reversible en el que los iones de las resinas son intercambiados por iones en solución.	<ul style="list-style-type: none"> -Eficiente para la remoción de As y/o F⁻ dependiendo del tipo de resina utilizada. -No depende de la concentración inicial 	<ul style="list-style-type: none"> -La eliminación de As(III) suele ser baja. -Su eficiencia depende de la matriz (co-iones presentes, TDS, etc.). -Los TDS y los precipitados de hierro provocan obstrucciones en la columna. -Puede ser necesario un pretratamiento

Adsorción	<p>Se pone en contacto el agua con un material adsorbente que tiene afinidad por los contaminantes y los retiene en su superficie.</p>	<ul style="list-style-type: none"> -Tecnología versátil, que puede adaptarse a diferentes condiciones y escalas de operación. -No requiere energía eléctrica. -Útil para el tratamiento a pequeña escala: comunidades y hogares. -Eficiente para la remoción de As y/o F⁻, dependiendo de la naturaleza del adsorbente. -Puede utilizar materiales de bajo costo o de origen natural como adsorbentes. 	<ul style="list-style-type: none"> -Requiere una etapa de regeneración o reemplazo del adsorbente cuando se satura. -Disposición final de los adsorbentes con presencia de material contaminado -Su eficiencia depende fuertemente de la matriz (pH, salinidad, iones). -Dificultad para empacar el material en una columna o separarlo del medio.
------------------	--	--	--

Referencias: [23–26].

1.2 - Procesos de adsorción

La adsorción es un fenómeno superficial en el cual moléculas, átomos o iones (conocidos como adsorbato) presentes en una fase líquida se acumulan en la superficie de un material sólido, llamado adsorbente [27]. Este proceso es reversible, lo que significa que las moléculas de adsorbato pueden unirse o separarse de la superficie del adsorbente bajo distintas condiciones experimentales. La liberación del adsorbato de la superficie del adsorbente hacia la fase líquida se denomina desorción [28]. Este fenómeno se representa esquemáticamente en la Figura 1. 3.

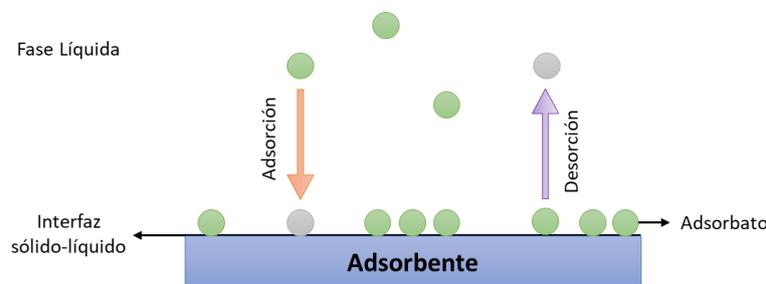


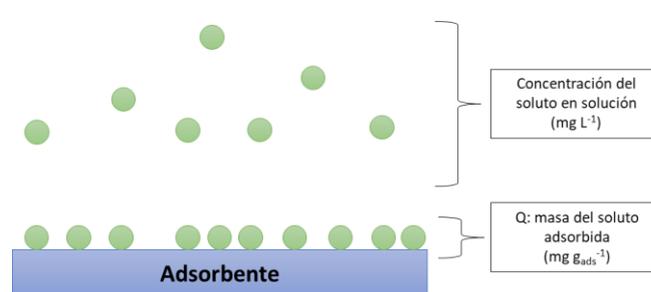
Figura 1. 3 - Representación esquemática del proceso de adsorción-desorción líquido-sólido.

La adsorción tiene su origen a partir de las fuerzas que se manifiestan en la superficie del adsorbente, las cuales son de naturaleza similar a las que existen en el seno de líquidos o sólidos. Estas fuerzas surgen debido a que los átomos superficiales no interactúan con sus pares de la misma manera que aquellos que están en el interior, generando un desequilibrio en la intensidad de las fuerzas que actúan sobre ellos. Este desequilibrio resulta en un aumento de la energía superficial que genera la reactividad de la superficie y le confiere la capacidad de atraer e interactuar con otras sustancias químicas presentes en su entorno. Dependiendo de la naturaleza de la interacción entre el adsorbente y el adsorbato, la adsorción puede clasificarse en dos tipos: física o química [28].

La adsorción física, o fisisorción, se origina a partir de interacciones débiles, como las fuerzas de Van der Waals o dipolo-dipolo. En este proceso, no hay transferencia ni intercambio de electrones, lo que significa que tanto el adsorbato como el adsorbente mantienen su identidad química. La energía requerida para que ocurra la adsorción física es baja, lo que permite que la sustancia adsorbida se libere fácilmente. Por lo tanto, la adsorción física es un proceso completamente reversible y no específico, generalmente resultando en la formación de multicapas.

Por otro lado, la adsorción química implica la formación de enlaces químicos, covalentes o de coordinación, entre las especies involucradas, lo que provoca cambios en la identidad química de las sustancias. En comparación con la fisisorción, la quimisorción requiere una mayor energía de activación y su reversibilidad dependerá de la fuerza y el tipo de enlaces químicos entre el adsorbente y el adsorbato. Además, a diferencia de la adsorción física, la quimisorción ocurre exclusivamente en sitios específicos de la superficie del adsorbente, conocidos como sitios activos, donde se da la interacción química. Por esta razón, la quimisorción, en general, progresa hasta la formación de una monocapa [28].

Entender los procesos de adsorción es esencial para explicar cómo un material puede eliminar contaminantes específicos. La capacidad de adsorción (Q , Figura 1. 4) se convierte en un parámetro fundamental en este sentido, ya que se relaciona con la eficiencia en la eliminación de un contaminante determinado por parte de un adsorbente. Esta capacidad se define mediante la siguiente ecuación, que relaciona la cantidad de soluto adsorbido (Q) con la diferencia entre la concentración inicial (C_i) y final (C_f) del soluto en la solución, el volumen total de la solución (V) y la cantidad de adsorbente (m) utilizado.

$$Q = \frac{(C_i - C_f) \times V}{m}$$


Concentración del soluto en solución (mg L⁻¹)

Q: masa del soluto adsorbida (mg g_{ads}⁻¹)

Adsorbente

Figura 1. 4 - Capacidad de adsorción.

La Q está influenciada principalmente por la naturaleza química tanto del adsorbente como del adsorbato, así como por las características fisicoquímicas de la superficie del adsorbente, la

concentración inicial del contaminante, y el tiempo de contacto. Por lo tanto, comprender la velocidad con la que ocurre el proceso de adsorción es esencial para evaluar su viabilidad tanto técnica como económicamente.

La cinética de adsorción aborda el estudio de la velocidad con la que un soluto se adsorbe sobre la superficie de un sólido, analizando la evolución de la Q con en función del tiempo (ver Figura 1. 5) [28,29]. Este análisis permite identificar el tiempo necesario para que el sistema alcance el equilibrio (t_{eq}), también conocido como tiempo óptimo de contacto, a partir del cual no hay cambios netos en la cantidad de sustancia adsorbida o desorbida.

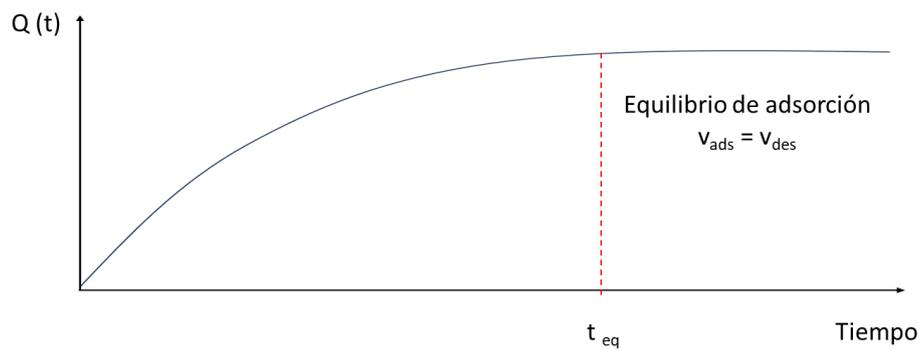


Figura 1. 5 - Representación esquemática de la cinética de adsorción.

Para comprender este proceso en profundidad, es necesario conocer las leyes de velocidad que describen el proceso de adsorción mediante la aplicación de modelos matemáticos a los datos obtenidos experimentalmente. Aunque existen numerosos modelos, los más utilizados para describir procesos de adsorción en fase líquida son: el modelo cinético de pseudo primer orden, el de pseudo segundo orden y el de difusión intrapartícula, los cuales son descritos en detalle en el Anexo I [30].

Por otro lado, en el punto de equilibrio, la capacidad de adsorción está directamente relacionada con la concentración inicial del soluto, ya que el proceso de transferencia de masa se ve influenciado por el gradiente de concentración [28]. En otras palabras, cuanto mayor sea la concentración del soluto, mayor será la Q al alcanzar el equilibrio. Sin embargo, existe un punto de saturación del adsorbente, donde la cantidad de soluto adsorbida se mantiene constante, conocido como capacidad de adsorción máxima (Q_{max}).

La capacidad de adsorción máxima se determina mediante el estudio de las isothermas de adsorción, que son gráficas que representan la variación de Q en función de la concentración de soluto en el equilibrio (C_e) a una temperatura constante. El análisis de estas isothermas no solo proporciona información sobre la Q_{max} , sino también sobre los posibles mecanismos involucrados.

Esto permite la comparación de diversos materiales y la optimización de procedimientos operativos, entre otros aspectos [31]. Además, al igual que el comportamiento cinético, las isotermas pueden ser descritas mediante diferentes modelos matemáticos, siendo los más conocidos los modelos de Freundlich y de Langmuir (ver Anexo I).

No obstante, el tiempo de contacto y la concentración inicial del soluto son sólo dos de los factores que afectan la capacidad de adsorción. En este sentido, hay otros aspectos adicionales a considerar, como las propiedades fisicoquímicas de la matriz, la cantidad de adsorbente en relación con el adsorbato (dosis), la presencia de especies coexistentes y sus concentraciones, entre otros [32–37]. Por eso, resulta crucial evaluar el desempeño de estos materiales en muestras de agua reales para obtener una perspectiva más precisa y realista de su aplicabilidad para el tratamiento de aguas de diversos orígenes. La compleja interacción entre la composición del agua, la presencia de otros contaminantes y las condiciones ambientales específicas, como el pH y la conductividad, puede influir en la eficiencia del adsorbente, ya sea mejorándola o disminuyéndola en comparación con condiciones ideales (modelo).



Figura 1. 6 - Factores que influyen sobre la capacidad de adsorción.

En celeste se destacan los factores abordados en este trabajo.

1.3 - Nanocompuestos para la remediación de aguas

En las últimas décadas, el desarrollo de nanomateriales adsorbentes ha cobrado gran relevancia debido a sus propiedades únicas [38]. Este avance se debe principalmente a los cambios en las propiedades químicas y físicas de las partículas cuando se reducen a escala nanométrica. En términos generales, se considera nanomaterial a aquellos materiales cuyas dimensiones oscilan

entre 1 y 100 nm en al menos una de sus tres dimensiones, aunque el límite superior de este rango es flexible y varía según el tipo de nanomaterial y a la persistencia de las propiedades derivadas de la reducción de tamaño [39–41]. En este sentido, se han registrado sistemas que superan los 100 nm, pero que muestran propiedades características de la nanoescala [42].

Los cambios en las propiedades de los nanomateriales se atribuyen principalmente al aumento de la fracción de átomos en la superficie de las partículas en comparación con su contraparte macroscópica (Figura 1. 7) [38,43]. Estos átomos superficiales se encuentran en condiciones en comparación con los átomos en masa, en términos de número de coordinación y simetría del entorno local, entre otros aspectos. Esto resulta en un incremento de la energía superficial del sólido y su reactividad, lo cual conlleva una mejora significativa en la eficiencia y velocidad de los procesos de adsorción, dado que se trata de fenómenos superficiales [38].

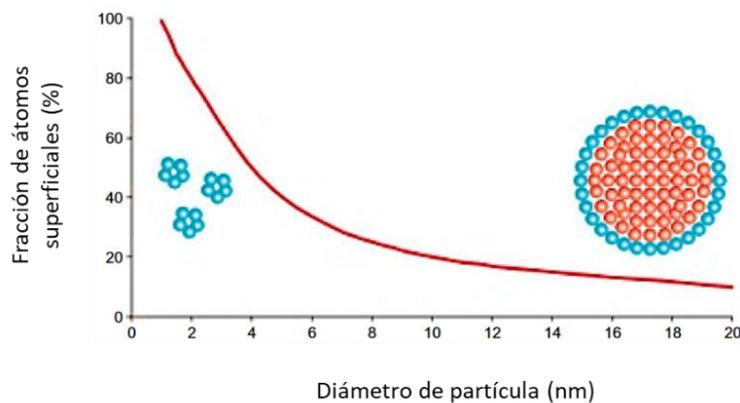


Figura 1. 7 - Comparación de la relación superficie-volumen de los nanomateriales y sus contrapartes micrométricas [43].

La mejora en la eficiencia de adsorción asociada a la generación de nanomateriales implica también una reducción en la generación de residuos posteriores al tratamiento, ya que se requiere una menor cantidad de material para lograr una eliminación efectiva de los contaminantes. Además, el diseño de nanomateriales permite la funcionalización de los adsorbentes con grupos químicos específicos, lo que amplía su selectividad hacia ciertos contaminantes o les confiere multifuncionalidad, permitiendo así optimizar su eficiencia según el tipo de contaminante y la matriz de interés [44–46]. Este enfoque facilita la implementación de estrategias para su regeneración y reutilización, lo que a su vez reduce costos y aumenta su sostenibilidad a largo plazo.

En las últimas décadas, se ha investigado extensamente el uso de una amplia variedad de nanopartículas (NPs) para el tratamiento de aguas contaminadas [47–49]. Entre las más empleadas para eliminar As se encuentran las NPs de óxidos de hierro, aluminio, titanio y zinc [50].

Específicamente, las NPs de óxidos de hierro han surgido como uno de los nanomateriales más estudiados para este fin, debido a su excepcional afinidad por el arsénico y su alta capacidad de adsorción. Además, se considera que tienen una toxicidad mínima y una baja solubilidad que limita su disgregación durante su uso, lo que minimiza la liberación de sus componentes al entorno, y les otorga estabilidad medios acuosos [51]. Una vez alcanzado su punto de saturación, la liberación de arsénico por parte de estas NPs es mínima [50], simplificando su disposición final y reduciendo los costos de tratamiento. Por otro lado, su viabilidad económica se respalda en la abundancia y disponibilidad de sus precursores, así como en la facilidad con la que se pueden sintetizar y modificar sus superficies para aumentar su eficiencia [52].

Entre las NPs a base de hierro más utilizadas, destacan los oxi-hidróxidos amorfos (FeOOH), la goetita (α -FeOOH), la hematita (α -Fe₂O₃), la maghemita (γ -Fe₂O₃) y la magnetita (Fe₃O₄) [51]. Respecto a la eficiencia de adsorción de estos óxidos, se ha observado una marcada dependencia con el tamaño de la partícula [53–55]. Por ejemplo, Bujnakova et al. estudiaron la adsorción de arsénico en nanopartículas de magnetita obtenidas por activación mecánica [56]. La molienda redujo el tamaño de las partículas de 200 μ m a 20-40 nm, aumentando así el área superficial específica de 0.1 m² g⁻¹ a 11.9 m² g⁻¹ y la concentración de sitios superficiales de 2.2 sitios nm⁻² a 8.4 sitios nm⁻². Estos cambios mejoraron significativamente la velocidad y capacidad de adsorción de As. Se encontró que tanto la velocidad como la eficiencia de adsorción dependen fuertemente del área superficial, con un aumento de más del 96% respecto a su contraparte micrométrica. El mejor resultado se obtuvo después de 90 minutos de molienda (20-40 nm), con una capacidad de adsorción de 4 mg g⁻¹. En línea con esto, Mayo et al. informaron que al reducir el tamaño de las nanopartículas de magnetita de 300 a 12 nm, la eficiencia de adsorción para tanto As(III) como As(V) se incrementó aproximadamente 200 veces [54].

Asimismo, las NPs de óxidos de hierro (IONP) han demostrado una alta eficiencia de adsorción tanto en entornos controlados de laboratorio como en condiciones naturales, abarcando diferentes escalas experimentales [57,58]. Por ejemplo, González-Pech et al. evaluaron el rendimiento de las IONP comerciales en comparación con otros adsorbentes disponibles en el mercado para el arsénico, en ensayos de flujo continuo [59]. Los resultados señalaron que, si bien las IONP representan una alternativa factible a otros adsorbentes convencionales, su viabilidad económica se ve comprometida cuando se adquieren comercialmente [60].

A pesar de la alta eficiencia de los óxidos de hierro para eliminar arsénico, su capacidad para adsorber fluoruros se ve restringida. Estos materiales mayoritariamente muestran su máxima eficiencia de remoción de F⁻ en entornos marcadamente ácidos (< 4.5) [61–63]. Sin embargo, esta particularidad limita su aplicabilidad práctica, dado que en las aguas subterráneas naturalmente contaminadas con As y F⁻ típicamente el pH se mantiene en niveles neutros o ligeramente

alcalinos, oscilando entre 6.5 y 8.5 [64]. Por este motivo, suele ser necesario modificar la superficie de los óxidos de hierro mediante la incorporación de agentes funcionalizantes, recubrimientos y/o soportes [65].

En este sentido, la alúmina activada (Al_2O_3) destaca como uno de los adsorbentes más investigados y aplicados en la eliminación de fluoruros debido a su alta capacidad de adsorción y su bajo costo [66]. Su uso se extiende en diversas regiones del mundo, especialmente en la India [67]. Aunque la solubilidad de la alúmina es mínima a un pH neutro, ciertas condiciones, como las elevadas concentraciones de fluoruros, las variaciones en el pH y la presencia de otras especies en el agua, pueden ocasionar la lixiviación de aluminio en el agua tratada [68]. En este punto, es esencial tener en cuenta que el aluminio se clasifica como un agente neurotóxico para los seres humanos [17]. En este contexto, varios estudios han confirmado que, en condiciones de pH neutro y concentraciones de fluoruros superiores a 5 mg L^{-1} , las concentraciones residuales de aluminio en aguas subterráneas de aldeas de la India tratadas con alúmina exceden el límite recomendado por la Organización Mundial de la Salud (OMS), establecido en 0.2 mg L^{-1} [17,67,68].

Considerando este hecho, se ha explorado el uso de nanomateriales a base de calcio, como la calcita, la piedra caliza, la brushita y la hidroxiapatita, como posibles adsorbentes de para la desfluoración del agua [63,66,69]. Estos materiales son, en general, materiales biocompatibles y no tóxicos. Por ejemplo, Banihashemi et al. llevaron a cabo un estudio sobre el uso de nanopartículas de CaCO_3 para eliminación iones F^- de soluciones acuosas, las cuales fueron caracterizadas ampliamente [70]. Los resultados mostraron que las NPs tienen una estructura vaterita cuasi-esférica, con una capacidad máxima de adsorción de F^- de aproximadamente 460 mg g^{-1} a 25°C . Además, se observó que el pH ejerce un impacto significativo en la eficiencia de remoción, siendo las NPs más eficientes en el rango de pH 6.5-7.5.

Por otro lado, el uso de hidroxiapatita para la adsorción de F^- también ha sido ampliamente reportado [63,66,71–73]. Un ejemplo de ello es la investigación llevada a cabo por He et al., quienes desarrollaron nanocables de hidroxiapatita ultralargos para la remoción de F^- del agua contaminada [74]. Se encontró que estos nanocables tienen una capacidad de adsorción máxima de 40.65 mg g^{-1} a pH 7.0, una concentración inicial de 200 mg L^{-1} y una dosis de 0.5 g L^{-1} , condiciones previamente optimizadas. Además, se determinó que el proceso de adsorción es espontáneo y endotérmico según los parámetros termodinámicos.

Aunque el uso de nanopartículas como adsorbentes en la remediación ambiental ofrece notables ventajas, también conlleva limitaciones que deben abordarse para garantizar una aplicación segura y efectiva. En este sentido, la elevada reactividad de las nanopartículas puede dar lugar a la lixiviación de sus componentes al entorno, lo que está directamente relacionado con su

estabilidad en medios acuosos y puede generar posibles impactos ambientales, así como riesgos para la salud humana [57]. Además, la toxicidad de estas partículas, especialmente en relación con su tamaño, ha sido destacada en estudios previos, revelando efectos adversos tanto en el ámbito biológico como ambiental [75,76]. Por otra parte, la elevada energía superficial y la alta relación área/volumen de estas partículas pueden llevar a su aglomeración, lo que reduce la eficiencia del proceso al disminuir la superficie disponible para interactuar con los contaminantes [77,78].

En este contexto, la generación de nanocompuestos surge como una alternativa interesante que se utiliza para limitar el crecimiento de las NPs, minimizar su aglomeración y mejorar su estabilidad en términos de lixiviación de sus componentes al entorno, entre otros aspectos [46,79,80]. Asimismo, estos materiales tienen un gran potencial en el campo de la purificación de aguas, ya que pueden ser diseñados en función de los requerimientos para aumentar la capacidad de adsorción frente a contaminantes específicos.

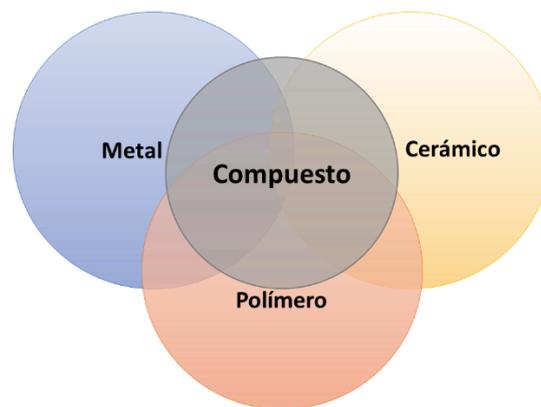


Figura 1. 8 - Materiales compuestos.

Los nanocompuestos (NCs) representan una innovadora clase de materiales compuestos (ver Figura 1. 8), caracterizados por la presencia de dos o más fases con características químicas y físicas distintivas, donde al menos una de ellas presenta dimensiones nanométricas [81,82]. Las propiedades de estos materiales no solo están determinadas por las características individuales de sus componentes, sino que también por su morfología y la interacción entre ellos. El diseño adecuado de este tipo de nanomateriales permite fusionar las cualidades más destacadas de cada componente para lograr propiedades físicas y/o químicas mejoradas [83–85].

Los NCs se pueden clasificar en dos categorías principales. La primera abarca aquellos constituidos por un material matriz a escala macro al que se le incorporan nanopartículas, ya sea como parte del relleno dentro de la misma o soportadas sobre su superficie. La segunda engloba

a aquellos compuestos que se generan exclusivamente por la combinación de diferentes nanopartículas, donde todas las fases están a escala nanométrica [82,86].

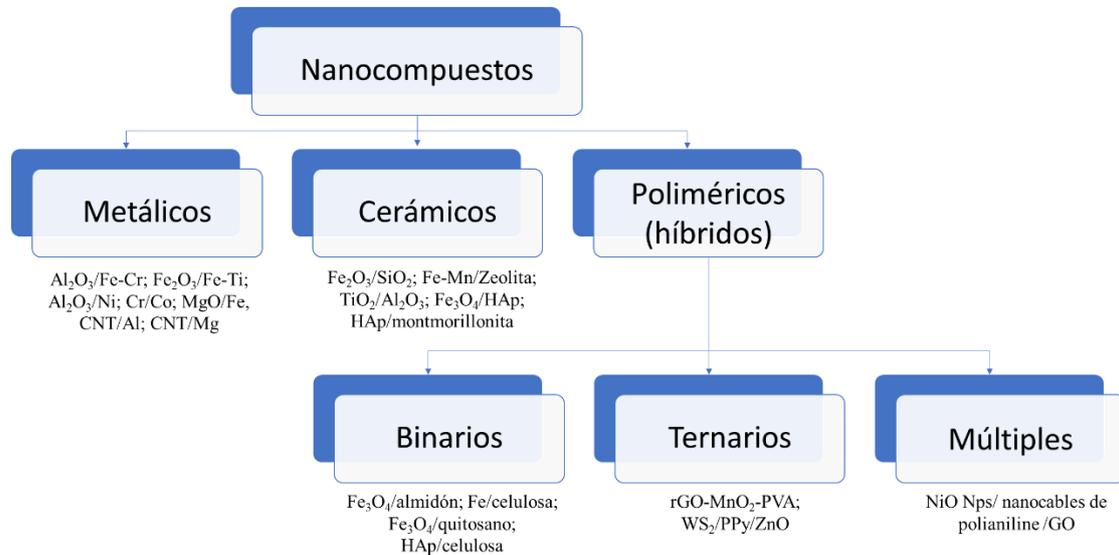


Figura 1. 9 - Principales tipos de nanocompuestos.

Ejemplos tomados de las referencias [66,72,87–89].

La clasificación de los NCs, como se muestra en la Figura 1. 9, puede realizarse según el material seleccionado como matriz. De esta manera, se pueden identificar los siguientes tipos: metálicos, cerámicos o poliméricos [82,86]. Entre estos últimos, conocidos también como nanocompuestos híbridos debido a que, en general, fusionan una fase orgánica y otra inorgánica, se distinguen en tres clases: binarios, ternarios y múltiples, conformados por dos, tres o más componentes, respectivamente [43]. Cada una de estas categorías presentan características distintivas que influyen en sus aplicaciones específicas. Es importante señalar que algunos NCs ser clasificados en más de una categoría, dependiendo de sus componentes y usos particulares.

Se han reportado diversas metodologías de síntesis de nanomateriales compuestos para la eliminación de arsénico y fluoruro, en las cuales las NPs son soportadas sobre una variedad de matrices, principalmente cerámicas como arcillas, caolinitas y zeolitas, así como poliméricas, incluyendo polivinilalcohol, celulosa y biomasa [90–92]. Esta estrategia se emplea con el propósito de potenciar tanto la eficiencia como la estabilidad del proceso [65,88,93].

Por ejemplo, Sani et al. llevaron a cabo la síntesis nanocompuesto nano-hidroxiapatita/zeolita (nHAST) para la adsorción de fluoruros, comparando su eficiencia con la del carbón óseo (BC) [94]. La caracterización mostró que las estructuras cristalinas de ambos componentes se mantuvieron inalteradas al formar el nanocompuesto, con una deposición heterogénea de las nanopartículas de HAp en la superficie de la zeolita. Aunque los estudios cinéticos revelaron un

comportamiento similar entre el nHAST y el BC, las isotermas indicaron diferencias en los mecanismos de adsorción. A bajas concentraciones, ambos adsorbentes se comportaron de manera similar, pero la capacidad máxima de adsorción fue mayor en el nHAST que en el BC. Además, la capacidad intrínseca del nHAST normalizada con respecto a la cantidad de HAp en el adsorbente, fue significativamente superior ($9.15 \text{ mg F}^- \text{ g}^{-1} \text{ HAp}$) en comparación con la del BC ($1.08 \text{ mg F}^- \text{ g}^{-1} \text{ HAp}$) a bajas concentraciones.

Por otro lado, utilizando una matriz polimérica, Lunge et al. describieron la síntesis exitosa un nanocompuesto Fe_3O_4 -té para la remoción de arsénico [95]. El análisis morfológico relevó que las nanopartículas de Fe_3O_4 recubrieron a la biomasa del té, adoptando una morfología cúbica/piramidal con un tamaño de partícula en el rango de 5-25 nm. Además, se evaluó su capacidad de adsorción tanto para As(III) como para As(V) en soluciones acuosas, registrando valores de 188.69 mg g^{-1} y 153.8 mg g^{-1} , respectivamente. El nanocompuesto Fe_3O_4 -té mostró una buena capacidad de reutilización a lo largo de cinco ciclos de adsorción, y un bajo costo asociado a su aplicación.

Para mejorar la eficiencia de los óxidos de hierro en la eliminación de fluoruros, se ha explorado la formación de nanocompuestos que combinan NPs de óxidos de hierro con matrices que contienen óxidos de metales como el aluminio, calcio o silicio, así como polímeros como el quitosano y la celulosa, entre otros [65]. Por ejemplo, Liu et al. sintetizaron un nanocompuesto combinando nanopartículas magnéticas de óxido de hierro y aluminio (IAO) con óxido de grafeno (GO) para la remoción de fluoruros [96]. La formación del compuesto IAO/GO propició una disposición ordenada de las nanopartículas de IAO, las cuales se adhirieron a las capas de GO, evitando su aglomeración. Como resultado, el área superficial del IAO/GO experimentó un ligero incremento en comparación con las IAO puras. Este NC mostró una alta capacidad de adsorción de F^- (64.72 mg g^{-1}) y una notable estabilidad ante la lixiviación de aluminio y hierro en un amplio rango de pH (4-10). Además, presentó una alta selectividad para la eliminación de F^- , incluso en presencia de aniones.

En esta misma línea, Prathna et al. desarrollaron un nanocompuesto de magnetita-alúmina con el objetivo de lograr la remoción simultánea de As y F^- [97]. A un pH de 7, observaron que este NC presentó una capacidad máxima de sorción de 1.13 mg g^{-1} para As(III), 2.51 mg g^{-1} para As(V) y 4 mg g^{-1} para F^- . Es interesante notar que la capacidad de adsorción para F^- un 172% más alta en comparación con otros óxidos de hierro documentados. Además, encontraron que la presencia de F^- tuvo un efecto sinérgico en la eliminación de As, mientras que la presencia de As no tuvo un impacto significativo en la eliminación de F^- .

Este trabajo de tesis se centra en la generación de nanocompuestos utilizando nanopartículas de óxidos de hierro, en particular magnetita/maghemita, y nanopartículas de hidroxiapatita. Se considera que estas últimas son inherentemente no tóxicas, dado que son componentes naturales de los huesos y los dientes. Por otro lado, la magnetita/maghemita presenta una afinidad notable por el arsénico y posee propiedades magnéticas que facilitarían su separación del medio acuoso.

Asimismo, se investigarán dos tipos de matrices ampliamente disponibles a nivel local para la formación de los nanocompuestos: en primer lugar, una matriz polimérica, específicamente biomasa de origen agrícola, y, en segundo lugar, una matriz cerámica, como las zeolitas. Estas matrices, que se detallarán en las siguientes secciones, tienen propiedades únicas que las convierten en opciones altamente atractivas para el diseño de materiales destinados a la remediación de agua.

1.3.1 - Nanopartículas

1.3.1.1 - Magnetita

La magnetita (Fe_3O_4) es un óxido de hierro con propiedades ferromagnéticas, en cuya estructura contiene una combinación de iones Fe^{3+} y Fe^{2+} en una proporción de 2 a 1. Este mineral cristaliza con una estructura de espinela inversa, y un grupo espacial $\text{Fd}3\text{m}$ (Figura 1. 10) [98].

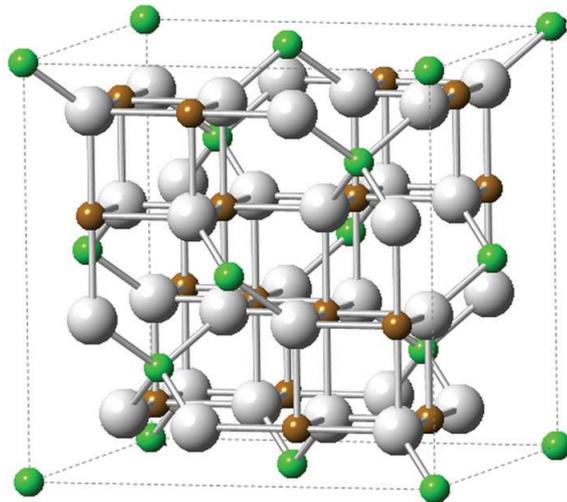


Figura 1. 10 - Estructura cristalina Fe_3O_4 . Fe^{2+} : verde; Fe^{3+} : marrón; O: blanco. Fuente: [98]

En esta estructura cristalina, los átomos de oxígeno se organizan en una red cúbica compacta centrada en las caras (fcc). Dentro de esta red, los iones Fe^{2+} , que son los responsables del comportamiento magnético del material, ocupan la mitad de los huecos octaédricos, mientras que los iones Fe^{3+} se distribuyen de manera equitativa en los sitios octaédricos restantes y los sitios tetraédricos.

La estructura y composición única de la magnetita confieren propiedades distintivas entre los óxidos. No obstante, al exponerse a una atmósfera oxidante a temperatura ambiente, los iones Fe^{2+} pueden oxidarse a Fe^{3+} , dando lugar a la formación de la maghemita ($\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$). Este óxido también tiene una estructura de espinela inversa, pero con un parámetro de celda ligeramente menor que la magnetita (0.8340 nm en comparación con 0.8394 nm) debido a que los iones Fe^{3+} son más pequeños que los Fe^{2+} . Dado que ambos óxidos tienen una estructura y parámetros de celda similares, su diferenciación no es posible mediante difracción de rayos X. Por lo tanto, se recomienda utilizar otras técnicas complementarias, como la espectroscopía Mössbauer, que permiten diferenciar las propiedades vibracionales de estos óxidos [99].

La magnetita, así como la maghemita, son materiales ferrimagnéticos, lo que significa que, al someterse a un campo magnético externo, los átomos de estos materiales tienden a agruparse en regiones llamadas dominios magnéticos, donde los momentos magnéticos de los átomos se alinean en la misma dirección dentro de cada dominio [100]. Estos dominios pueden presentar diferentes orientaciones magnéticas con respecto a los dominios adyacentes. Al retirar el campo magnético externo, los materiales ferrimagnéticos retienen una parte de la magnetización inducida, conocida como magnetización remanente [101].

Los dominios tienen un tamaño crítico específico, que en el caso de la magnetita y la maghemita se encuentra entre 29.0 y 36.0 nanómetros [102]. Cuando el tamaño de estos materiales se reduce a este rango, se forma un sistema monodominio que da lugar al fenómeno del superparamagnetismo [42]. Este fenómeno implica que las nanopartículas existen como monodominios y se comportan como imanes individuales, es decir, se alinean con un campo magnético externo y se desalinean cuando dicho campo se retira, lo que resulta en una magnetización remanente nula. Esta característica permite la separación de las nanopartículas del medio mediante un campo magnético externo, facilitando su dispersión posterior sin aglomeración debido al magnetismo inducido.

A nivel superficial, los sitios activos de la magnetita se componen de átomos de oxígeno unidos a uno, dos o tres átomos de hierro (Fe^{2+} o Fe^{3+}). Cuando se hallan en suspensión acuosa, los átomos de Fe y O actúan como ácidos de Lewis y bases de Brönsted, respectivamente, es decir tiene un comportamiento anfótero [103]. Así estos átomos se coordinan con moléculas de agua, las cuales se disocian, dejando a la superficie del óxido funcionalizada con grupos OH. Estos grupos superficiales pueden estar protonados o desprotonados según el pH del medio, como se puede apreciar en la Figura 1. 11, que representa la química superficial de la magnetita en suspensión acuosa [104,105].

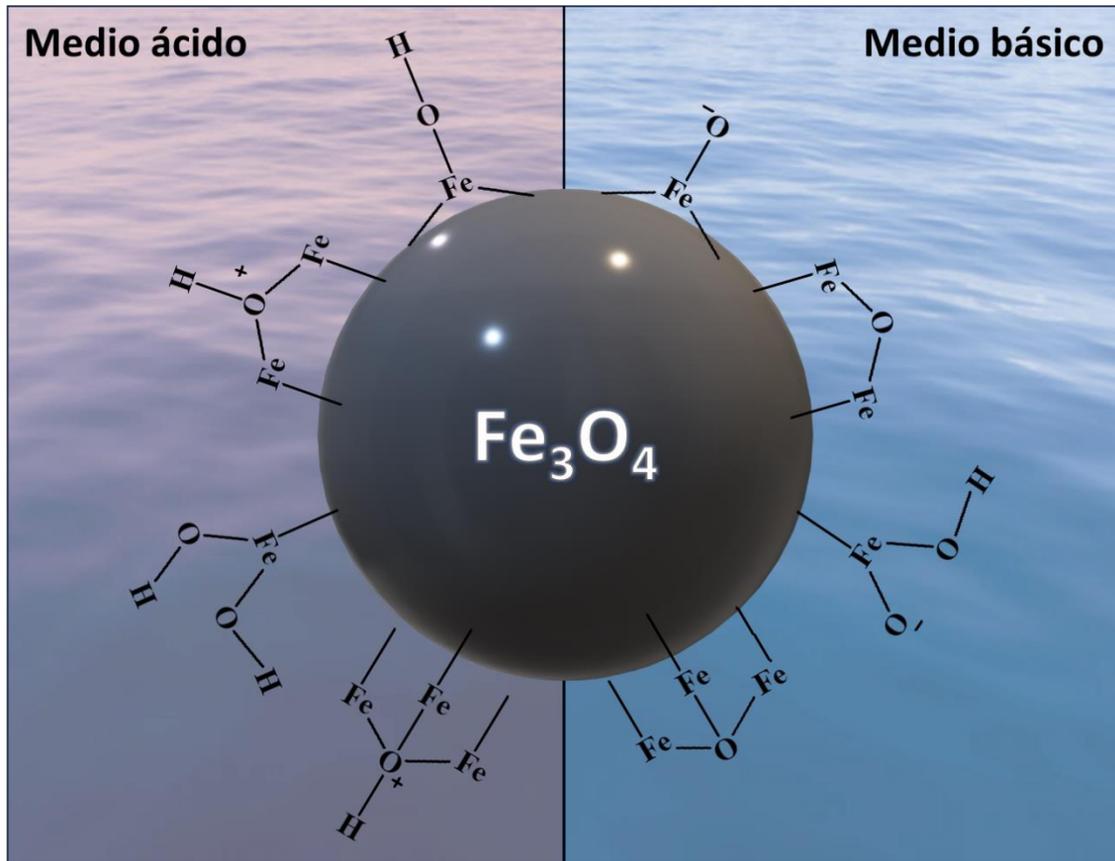


Figura 1. 11 - Química de la superficie de la magnetita.

Así, sus propiedades magnéticas inherentes, combinadas con sus características fisicoquímicas y superficiales, la han posicionado como uno de los adsorbentes más investigados en el tratamiento de aguas contaminadas. En este contexto, la magnetita se presenta como un adsorbente multifuncional capaz de eliminar diversos contaminantes, incluyendo metales pesados como plomo, cadmio y cobre, oxianiones como las distintas especies de arsénico, nitratos, fosfatos y una amplia gama de compuestos orgánicos que incluyen fenoles, pesticidas, colorantes y fármacos, entre otros [106–109].

En particular, se ha comprobado ampliamente la eficiencia de magnetita/maghemita en la adsorción de las especies de arsénico más comúnmente halladas en el agua subterránea, como el arsenito (As^{3+}) y el arseniato (As^{5+}) [50,51,107,110–112]. Sin embargo, la mayoría de los estudios se han realizado en entornos controlados de laboratorio, utilizando soluciones modelo donde únicamente está presente el contaminante en cuestión.

En este contexto, es fundamental tener en cuenta que la capacidad de adsorción de la magnetita, al igual que la de cualquier otro adsorbente, puede ser influenciada por diversos factores en entornos naturales. En esta línea, Shipley et al. llevaron a cabo un estudio sobre la adsorción de

As(III) y As(V) utilizando NPs de magnetita comerciales (20 nm) [111]. Evaluaron la cinética de adsorción, así como la influencia de la temperatura, el pH y la fuerza iónica sobre la eficiencia de remoción, limitando las condiciones de ensayo a las encontradas en aguas subterráneas. Los resultados de los experimentos en modelo indicaron que un aumento en la temperatura incrementaría la adsorción, mientras que un aumento en la fuerza iónica la reduciría. Además, informaron que los cambios de pH (7.7-8.3) no tuvieron un efecto significativo sobre la capacidad de adsorción. Por otro lado, para determinar la viabilidad de la magnetita como adsorbente en aguas contaminadas, se llevaron a cabo experimentos tanto con agua de grifo enriquecida con As ($100 \mu\text{g L}^{-1}$) como con agua subterránea naturalmente contaminada con el metaloide ($39 \mu\text{g L}^{-1}$). Los resultados de los ensayos de estas muestras de agua mostraron que, aunque la magnetita es eficiente en la remoción de As, se requiere una mayor cantidad de adsorbente en aguas naturales en comparación con los ensayos de laboratorio, debido a la presencia de especies coexistentes que compiten por los sitios activos del adsorbente.

Otro ejemplo, es el estudio realizado por Farrell et al., quienes utilizaron NPs de magnetita (98 nm) de grado alimenticio para purificar agua subterránea contaminada con As^{5+} en Guanajuato, México [58]. En esta investigación, las nanopartículas se empaquetaron en columnas de arena y grava para llevar a cabo un estudio continuo a escala piloto. Para ello, se realizaron pruebas modalidad batch y columnas a escala de laboratorio para determinar las condiciones operativas de las columnas a escala piloto. Aunque la reducción del pH, de 7.3 a 5.5, mejoró la adsorción en pruebas en batch, no se observó mejoría al aplicar este cambio a escala piloto.

Los mecanismos de adsorción de As sobre la magnetita han sido exhaustivamente investigados y documentados en la literatura científica. Principalmente, estos mecanismos implican la formación de complejos superficiales. En particular, se ha informado que el As(V) tiende a formar complejos de esfera interna, mientras que el As(III) puede formar tanto complejos de esfera interna como externa [52,113–115]. Además, se ha registrado que el arsénico adsorbido puede sufrir una transformación redox debido a la disolución de los iones de hierro del óxido, especialmente bajo condiciones aeróbicas [114]. La Figura 1. 12 esquematiza de manera general los distintos mecanismos propuestos y las posibles interacciones superficiales entre el arsénico y la magnetita.

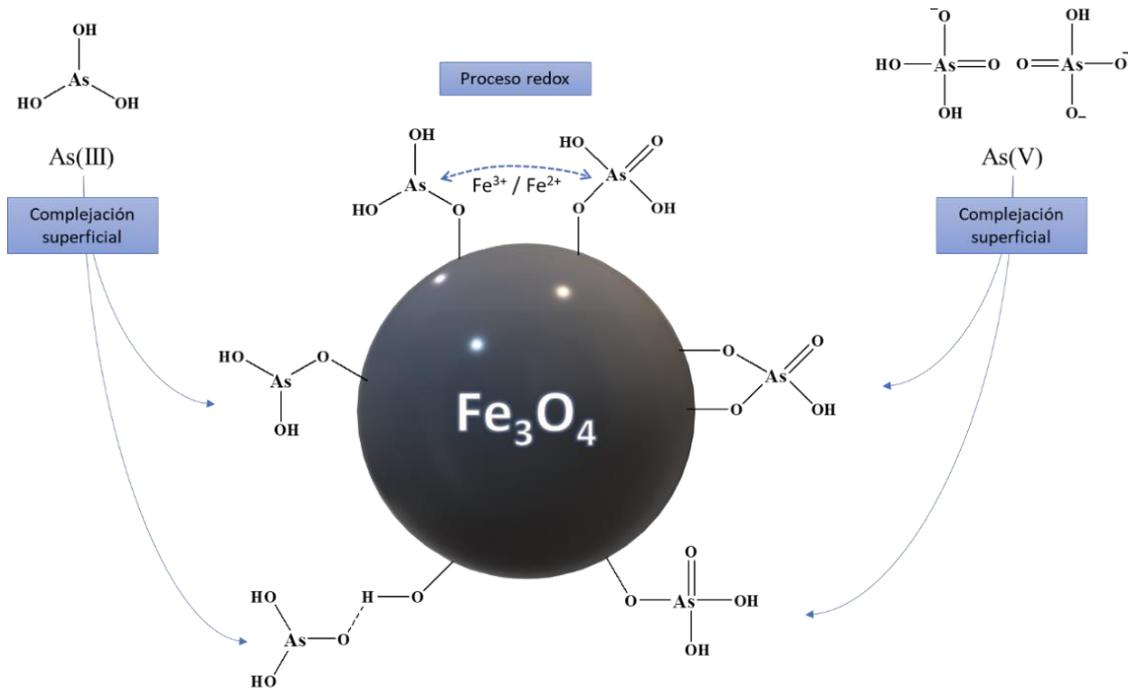


Figura 1. 12 - Representación esquemática de los mecanismos de adsorción de As sobre Fe_3O_4 .

1.3.1.2 - Hidroxiapatita

La hidroxiapatita (HAp) es un mineral que forma parte de la estructura ósea y dental de los seres humanos. Se trata de un compuesto inorgánico muy estable, altamente insoluble, biocompatible y esencialmente no tóxico. Su fórmula química puede expresarse como $Ca_5(PO_4)_3(OH)$, o también como $Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2$ para señalar que la celda unidad contiene dos unidades básicas de este mineral [116]. La HAp cristaliza en un sistema hexagonal con un grupo espacial P63/m. La disposición de sus átomos a lo largo del eje c sobre el plano basal de la HAp se muestra en la Figura 1. 13 [117].

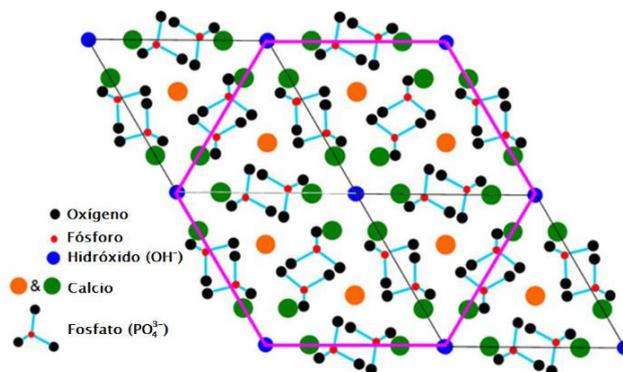


Figura 1. 13 - Proyección de la estructura cristalina de hidroxiapatita. [117].

El sistema cristalino hexagonal en el que cristaliza la HAp tiene dos planos principales: el plano a(b) y el plano c (ver Figura 1. 14) [118]. El plano a(b) está compuesto principalmente por los iones calcio, lo que le confiere una densidad de carga positiva, mientras que el plano c está conformado principalmente por iones fosfato e hidroxilo, resultando en una densidad de carga negativa [119]. Esta disposición le confiere propiedades anisotrópicas a la superficie de la HAp.

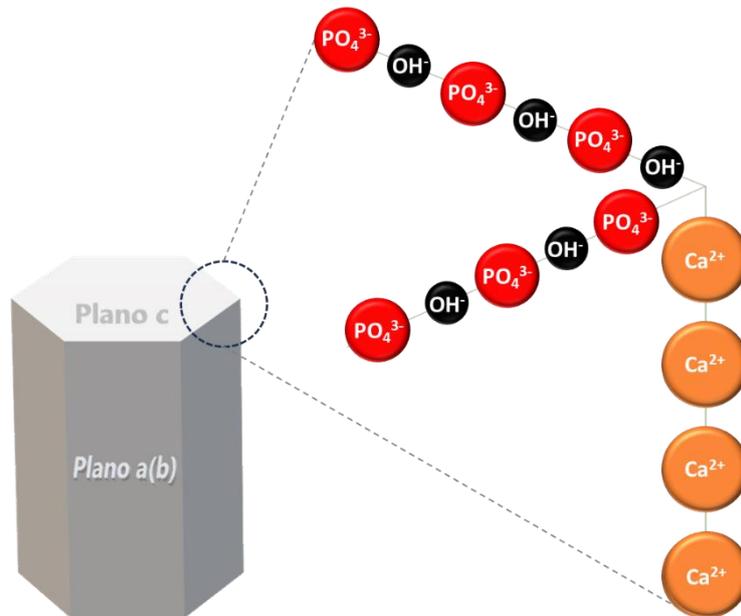


Figura 1. 14 - Ilustración esquemática del sistema hexagonal de la HAp.

La HAp estequiometría se caracteriza por tener una proporción molar de Ca/P de 1.67, aunque usualmente esta proporción tiende a variar, fluctuando entre 1.50 y 1.67 [116]. Esta variabilidad se atribuye a su naturaleza iónica, que le permite sustituir iones como Ca^{2+} , PO_4^{3-} y OH^- en su red cristalina por otros de dimensiones similares, como Na^+ , CO_3^{2-} , y F^- , entre otros. La desviación de la estequiometría de HAp se debe a la presencia de vacantes en la red cristalina, lo que posibilita la distorsión de la celda unidad. Esto permite variaciones en las longitudes o los ángulos entre los enlaces Ca-O y P-O, sin que se produzca una ruptura de la estructura hexagonal de la red cristalina [120,121].

Precisamente esta capacidad de intercambio iónico, junto con las propiedades anisotrópicas de su superficie, le confiere a la HAp una elevada capacidad para adsorber contaminantes tanto aniónicos como catiónicos, entre los cuales se destacan los fluoruros. De hecho, su habilidad para adsorber F^- es responsable de los efectos adversos derivados del consumo crónico de agua contaminada con este anión en el organismo.

Así, el uso de hidroxiapatita como adsorbente para eliminar fluoruro ha sido ampliamente discutido en la bibliografía, debido a su eficiencia y bajo costo. Se ha observado que la capacidad

de adsorción de F^- por parte de la HAp aumenta notablemente al reducir el tamaño de las partículas a escala nanométrica [32,34]. Este aumento se atribuye no solo al incremento del área superficial debido a la generación de nanopartículas, sino también a las limitaciones de difusión durante el intercambio isomórfico de los grupos hidroxilos por fluoruros en la estructura cristalina, considerado el principal mecanismo de adsorción [122].

La HAp no sólo tiene capacidad para adsorber fluoruros, sino que también se ha demostrado su capacidad en la eliminación de arsénico [123,124]. Aunque la información disponible sobre su uso como adsorbente de As es limitada, algunos estudios indican una eficiencia considerablemente menor en comparación con la de F^- . Por ejemplo, se han realizado investigaciones utilizando carbón óseo, compuesto principalmente por hidroxiapatita, para eliminar simultáneamente As y F^- . Estos estudios, realizados tanto a nivel de laboratorio (en modalidad batch y en columnas) como a escala piloto, han demostrado que, a pesar de su alta eficiencia para eliminar F^- , la capacidad de adsorción de As por parte de la HAp es limitada e incluso nula en entornos de agua natural [125–127]. Por esta razón, se suele modificar la superficie de la HAp con metales [128,129], óxidos de hierro [130], sílice [131], polímeros [132], entre otros, para incrementar su afinidad hacia el arsénico.

La adsorción de As y F^- por parte de la HAp involucra una variedad compleja de mecanismos, los cuales se clasifican en cuatro categorías principales: intercambio iónico, interacciones electrostáticas, adsorción física y procesos de disolución-precipitación [72,122,133,134]. La Figura 1. 15 proporciona una representación esquemática de estos procesos.

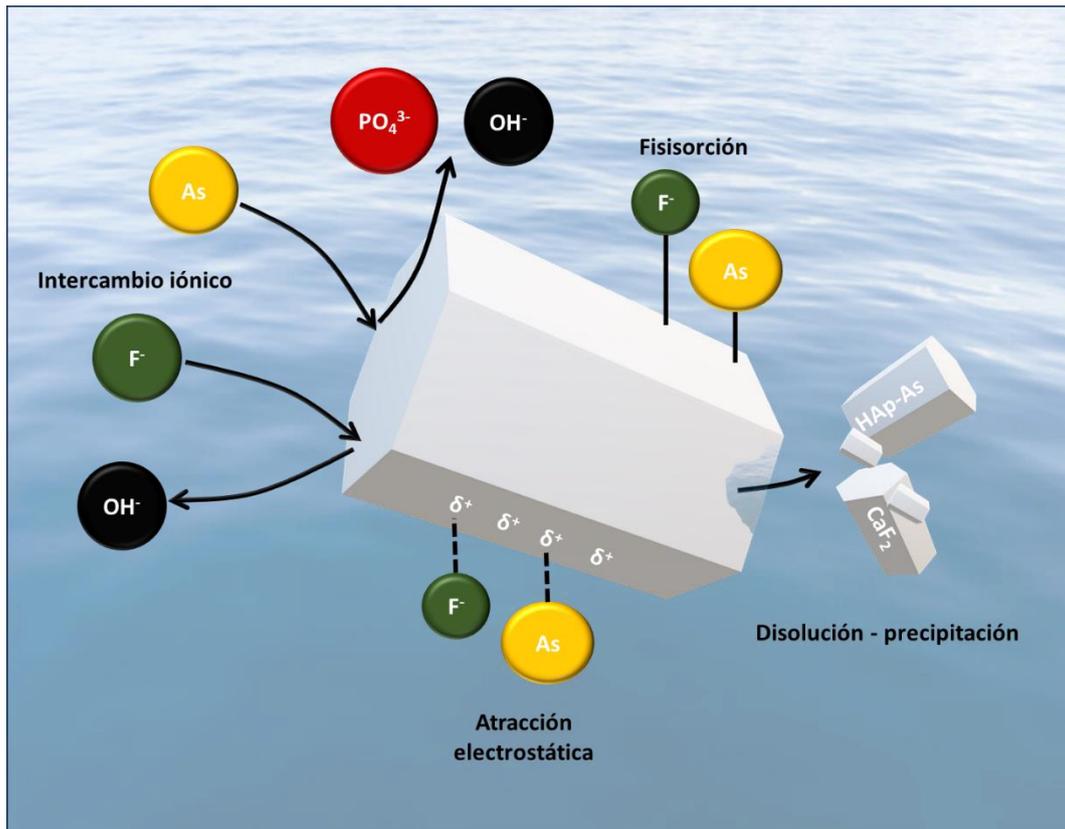


Figura 1. 15 - Representación esquemática de los mecanismos de adsorción de As y F^- sobre HAp.

1.3.2 - Materiales como soportes

1.3.2.1 - Zeolitas

Las zeolitas son aluminosilicatos hidratados de elementos alcalinos o alcalinotérreos, tanto origen natural como sintético. Entre las zeolitas naturales más estudiadas y abundantes se encuentra la clinoptilolita, cuya fórmula química es $(K_2Na_2Ca)_3Al_6Si_{30}O_{72} \cdot 21H_2O$ [135].

Estos minerales, reconocidos por su estabilidad y su baja toxicidad, tienen una estructura cristalina compuesta por tetraedros interconectados de SiO_4 y AlO_4 , que conforman una red tridimensional rígida y abierta, similar a un panal con poros, canales y jaulas [137]. La sustitución de los iones Si^{4+} por Al^{3+} en la red genera una carga negativa en la estructura, equilibrada por cationes mono o divalentes (K^+ , Na^+ o Ca^{2+}), situados dentro de las cavidades junto con moléculas de agua. Estas últimas pueden unirse a los iones, tanto estructurales como intercambiables, mediante enlaces puentes de hidrógeno [135].

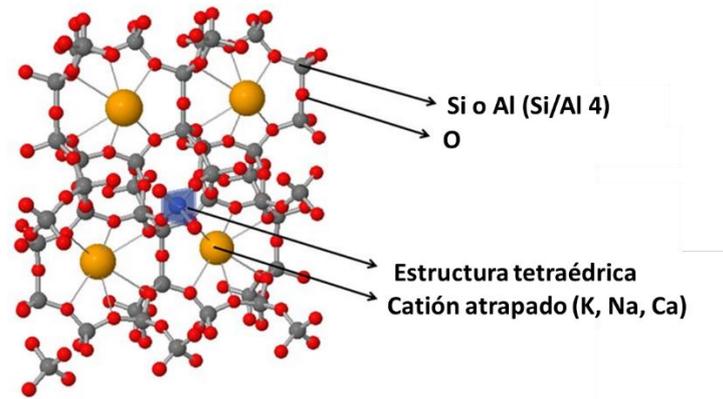


Figura 1. 16 - Estructura tetraédrica de la clinoptilolita. Adaptado de [136].

Esta estructura única de las zeolitas les confiere una capacidad excepcional de intercambio iónico, lo que en general resulta en una alta capacidad de adsorción [135]. La carga superficial negativa que desarrollan en medios acuosos las convierte en excelentes adsorbentes para especies catiónicas, como los metales pesados. Sin embargo, su eficiencia en la remoción de especies aniónicas, como el arsénico y los fluoruros, por lo general es limitada [137]. Para mejorar esto, se ha explorado la modificación superficial de las zeolitas mediante el uso de cationes metálicos multivalentes, polímeros o surfactantes, entre otros [135,137,138].

Por otro lado, la comunidad científica ha empleado las zeolitas como soporte para estabilizar y fijar diversos nanoadsorbentes, aprovechando que su estructura microporosa puede albergar NPs en su interior [139,140]. Por ejemplo, un estudio realizado por Suazo-Hernández et al. exploró la integración de nanopartículas de hierro cerovalente en zeolitas (Z-nZVI) con el propósito de evitar su aglomeración y mejorar la eficiencia en la eliminación de arsénico [141]. La capacidad de adsorción de Z-nZVI para As^{5+} fue significativamente mayor en comparación con las nanopartículas de hierro cerovalentes (nZVI) y la zeolita por separado, tanto en sistemas con un solo componente como en aquellos con múltiples componentes. Estos resultados indican que Z-nZVI posee sitios superficiales más específicos para la adsorción de As^{5+} en comparación con nZVI y la zeolita, convirtiendo a Z-nZVI en el adsorbente más eficiente para la eliminación de As^{5+} de soluciones acuosas, incluso en presencia de otros oxianiones. Además, los análisis SEM y XRD mostraron que el tamaño y la cristalinidad de las nanopartículas de Fe se conservaron mejor en Z-nZVI que en nZVI después de la adsorción del metaloide. Por otro lado, Pizarro et al. llevaron a cabo un estudio para evaluar la eficiencia de un nanocompuesto de zeolita-magnetita (MtZ) para la remoción de As en cultivos hidropónicos de tomate [142]. En su investigación, compararon este nanocompuesto con sus materiales precursores: zeolita de tamaño micrométrico y NPs de magnetita. Informaron que el nanocompuesto MtZ tenía un área superficial mayor que las NPs de magnetita, pero menor que las zeolitas, debido a la obstrucción de los microporos de

la zeolita por las NPs de magnetita al formar el NC. Respecto a la capacidad de adsorción del arseniato, encontraron que el nanocompuesto MtZ (6.2 mg g^{-1}) superaba significativamente a la magnetita (4.7 mg g^{-1}) y a la zeolita (0.3 mg g^{-1}). Además, evaluaron el impacto de estos materiales en el crecimiento de las plantas de tomates y su nivel de estrés oxidativo. Observaron que los tomates cultivados con NPs de magnetita mostraron un crecimiento reducido y mayores niveles de estrés oxidativo, posiblemente debido a la obstrucción de los conductos de la planta por las partículas nanométricas, lo que dificultaba la absorción de agua y nutrientes. En contraste, los tomates cultivados con el nanocompuesto MtZ mostraron un crecimiento ligeramente inferior, pero niveles de estrés oxidativo comparables al control. Estos hallazgos sugieren que incorporar componentes nanométricos en soportes de tamaño micrométrico, como las zeolitas, podría ser una alternativa prometedora, ya que permite mejorar sus propiedades de adsorción minimizando los efectos adversos asociados al tamaño nanométrico.

1.3.2.2 - Biomasa

La definición de biomasa puede variar según el contexto y su aplicación, pero en términos generales se refiere a recursos renovables y sostenibles derivados de plantas, animales, microorganismos o desechos orgánicos. Estos materiales suelen ser biodegradables y no tóxicos [143]. Dentro de los diferentes tipos de biomasa, la biomasa lignocelulósica se destaca por ser un residuo de origen vegetal, compuesta principalmente por celulosa, hemicelulosa y lignina. Su estructura se construye a partir de cadenas poliméricas de celulosa unidas por enlaces de hidrógeno, entrelazadas con hemicelulosa y conectadas mediante lignina, formando así una estructura sólida y microcristalina (Figura 1. 17) [144].

Sus cadenas poliméricas contienen grupos funcionales específicos, tales como alcohol, fenol, aldehído, carboxilo y cetona, entre otros, lo que les permite interactuar con una amplia gama de contaminantes en entornos acuosos [146]. Este hecho ha impulsado a la investigación sobre el uso de desechos agrícolas, como cáscaras de frutas y cereales, para la purificación de aguas contaminadas. En este sentido, se plantea que su utilización no solo reduce la generación de residuos, sino que también aprovecha recursos renovables y disminuye la necesidad de utilizar adsorbentes sintéticos, que suelen ser más costosos y pueden generar contaminación [147].

Otro ejemplo es el estudio realizado por Huang et al., donde desarrollaron un material híbrido ternario utilizando nanopartículas de Fe_3O_4 , micropartículas de $\text{Al}(\text{OH})_3$ y paja de trigo con el propósito de adsorber arsénico y fluoruros [159]. Se observó que la capacidad de adsorción de F^- aumentó con la proporción de $\text{Al}(\text{OH})_3$, mientras que la capacidad de adsorción de As se incrementó con la proporción de Fe_3O_4 en el nanocompuesto ternario. Además, la combinación $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{Al}(\text{OH})_3$ en el nanocompuesto mostró un efecto sinérgico en la adsorción de ambos contaminantes en comparación con los nanocompuestos binarios Fe_3O_4 /paja de trigo y $\text{Al}(\text{OH})_3$ /paja de trigo. Este resultado se atribuyó al efecto estabilizador de la biomasa, que facilita la dispersión efectiva de las nanopartículas, previniendo su aglomeración.

Si bien la generación de estos materiales garantiza el máximo aprovechamiento de los recursos contribuyendo al cuidado del medio ambiente, la accesibilidad y cercanía de las materias primas son factores clave para la aplicación en campo de un material adsorbente. Incluso si un adsorbente demuestra alta eficiencia, su aplicación podría resultar inviable si su síntesis o transporte son costosos [19]. Por tanto, considerar estos aspectos es fundamental en la selección adecuada de un material adsorbente.

En este sentido, el cultivo mundial del girasol se destaca por su relevancia económica y nutricional, proporcionando un aceite de alta calidad y una fibra beneficiosa para la salud humana (Figura 1. 18). Argentina se posiciona como el tercer mayor productor de aceite de girasol, con una generación anual estimada de 4,05 millones de toneladas (2022) [160]. Según el Ministerio de Agricultura, Ganadería y Pesca de Argentina, las provincias que más contribuyen a este cultivo son Buenos Aires con el 53%, Córdoba (15%) y La Pampa (15%).

En la actualidad, la cáscara de semilla de girasol surge como un subproducto del procesamiento de las semillas en la industria aceitera, representando el 18% del peso de los granos procesados. Dentro del ámbito oleaginoso, la cáscara de girasol se considera un desecho problemático desde el punto de vista industrial, principalmente debido a su alta generación y su baja densidad volumétrica ($0,1 \text{ ton m}^{-3}$), entre otras cuestiones [162]. Una de las alternativas a nivel industrial para abordar este problema es su incineración en calderas, principalmente para la generación de energía eléctrica y vapor. Sin embargo, esta práctica presenta desafíos tanto técnicos como económicos. Además, en los períodos de clima cálido se produce una menor demanda de energía y, en ese caso, ganan importancia otras opciones de reciclado [163].

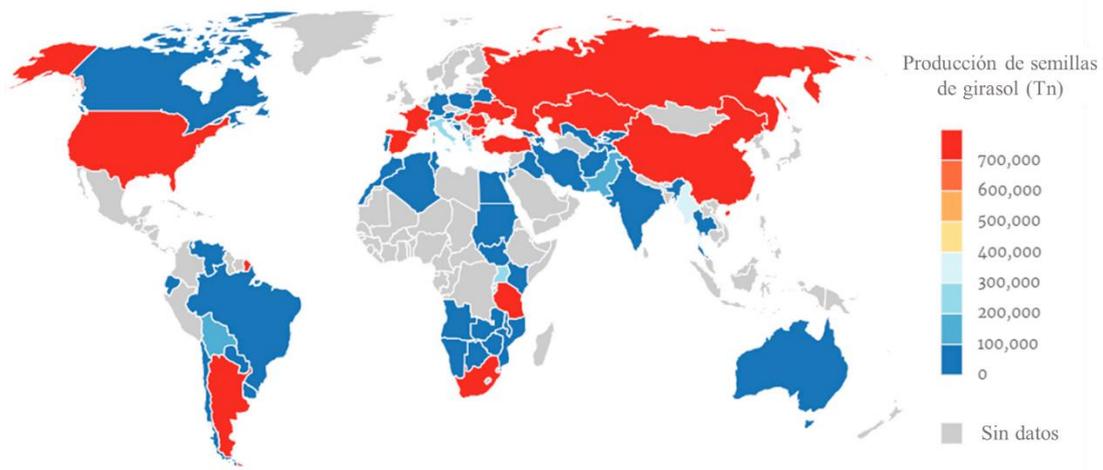


Figura 1. 18 - Producción mundial de girasol (2016). Adaptado de [161].

Dada su abundancia a nivel mundial y regional, la utilización de cáscara de girasol ha sido objeto de estudio en diversas áreas, incluyendo la producción de energía, compostaje y remediación ambiental. En esta última, se ha demostrado su eficiencia en la remoción de metales pesados, metaloides, colorantes y compuestos orgánicos [164–166]. Por ejemplo, recientemente se evaluó su capacidad para remover As(III) [167]. En este estudio, las cáscaras se activaron químicamente, y posteriormente se carbonizaron para preparar el adsorbente. Se encontró que el mayor porcentaje de eliminación de As (90%) se logró a un pH óptimo de 5. Además, la caracterización FTIR reveló la adsorción química del metaloide.

En línea con este enfoque, investigadores han desarrollado un adsorbente avanzado a partir de Fe_3O_4 -biocarbón de paja de girasol mediante el método de co-precipitación [168]. El material exhibió un tamaño de partícula pequeño, en el rango de 12–14 nm, con notables propiedades magnéticas (54.52 emu g^{-1}). Se exploró el pH óptimo para la eliminación del metaloide, encontrando que Fe_3O_4 @SFBC mostró una eficiencia máxima de eliminación del 86.43% y 95.94% para As(III) y As(V), respectivamente, a pH 6 y 4. La capacidad máxima registrada por el nanocompuesto fue de 121.347 y 188.753 mg g^{-1} para As (III) y As(V), respectivamente. Se identificaron mecanismos de adsorción que involucran quimisorción, interacciones electrostáticas y complejación. Por último, el material se utilizó durante cinco ciclos consecutivos de experimentos de adsorción–desorción, sin que se observara una disminución significativa en la eficiencia de eliminación.

En consonancia con estas investigaciones, en el estudio “Preparación de adsorbentes novedosos a partir de residuos y nanopartículas magnéticas y sus aplicaciones en remediación de aguas” llevado a cabo por este grupo de investigación, se confirmó la capacidad de adsorción de la cáscara de girasol en la eliminación de plomo y cadmio. Además, se desarrolló un nanomaterial

híbrido con nanopartículas de magnetita y cáscara de girasol, demostrando una excelente capacidad para adsorber plomo, cadmio, arsénico y un colorante [169].

1.4 - Síntesis de nanocompuestos

El campo de investigación de la síntesis de NPs se enfoca en desarrollar métodos para obtener partículas de tamaño controlado dentro de la nanoescala de manera de exaltar las propiedades derivadas de la misma. Estos métodos se clasifican generalmente en dos categorías principales: top-down y bottom-up (ver Figura 1. 19) [170].

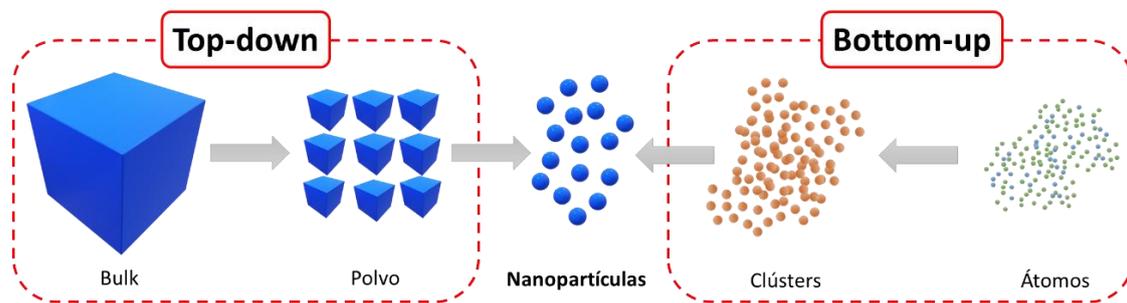


Figura 1. 19 - Esquema de las metodologías top-down y bottom-up para la síntesis de nanopartículas.

Entre las metodologías bottom-up más utilizadas se encuentran la co-precipitación química, síntesis hidrotermal, reacción sol-gel y microemulsión, cada una con distintas ventajas según las necesidades del proceso (ver Tabla 1. 2). Teniendo en cuenta esto, en esta tesis nos centraremos particularmente en las metodologías de co-precipitación e hidrotermal, las cuales serán abordadas con mayor detalle a continuación. Es importante destacar que en el grupo de investigación cuenta con una amplia experiencia en el uso de estas vías de síntesis para la obtención de NCs [171–174].

Tabla 1. 2 - Ventajas y desventajas de los métodos de síntesis de nanopartículas más utilizados.

	Principios	Ventajas	Limitaciones
Co-precipitación	Los precursores de las NPs se disuelven en un medio acuoso y se induce la co-precipitación al agregar una base, como hidróxido de sodio o amonio, bajo agitación constante y habitualmente en una atmósfera inerte.	<ul style="list-style-type: none"> -Facilidad de implementación. -Energéticamente eficiente. -Metodología para modificar la superficie de las NPs simple. -Buena reproducibilidad. -Escalable 	<ul style="list-style-type: none"> -Tamaño y forma no uniformes. -Aglomeración. -Pueden precipitar impurezas en el producto.

Hidrotermal	Se basa en una reacción sólido-líquido de los precursores, utilizando agua como solvente. La mezcla se calienta a temperaturas superiores al punto de ebullición del agua, generando una presión interna que lleva al sistema a la saturación de vapor, favoreciendo la solubilidad y la reactividad entre los precursores, lo que conduce a la deposición de pequeñas partículas.	<ul style="list-style-type: none"> -Proceso simple. -Control del tamaño y forma de las NPs. -Alta cristalinidad de los nanocristales -Escalable 	<ul style="list-style-type: none"> -Requiere condiciones de temperatura y presión altas, limitando su aplicabilidad. -Dificultad para controlar las variables que afectan al proceso. -Tiempos de reacción elevados. -Reproducibilidad limitada.
Sol-gel	Procedimiento de síntesis en húmedo que comienza con una dispersión coloidal de precursores. A través de reacciones de hidrólisis y condensación, se forma un gel con un alto contenido de solvente, el cual debe eliminarse en una etapa posterior de secado. El polvo resultante se somete a tratamientos térmicos para inducir la cristalización.	<ul style="list-style-type: none"> -Es rentable. -Control preciso sobre el tamaño y la forma de las NPs obtenidas. -Proceso a baja temperatura. -Permite la introducción de dopantes que se distribuyen uniformemente en el producto final. -La pureza de los NPs obtenidas es alta. 	<ul style="list-style-type: none"> -Puede ser relativamente lento, ya que implica la formación y maduración de un gel antes de la obtención de las nanopartículas. -Requiere reactivos orgánicos potencialmente peligrosos para la salud. -Limitaciones en la escalabilidad.
Microemulsión	Dispersión de pequeñas gotas de agua de tamaño nanométrico en aceite que se mantienen estables gracias a la presencia de surfactantes. Estas gotas actúan como micro reactores donde se pueden producir NPs mediante reacciones químicas. El tamaño de las NPs depende del tamaño de las gotas, que se puede ajustar variando la relación agua/surfactante.	<ul style="list-style-type: none"> -Control de forma y tamaño. -Buena dispersión, no se forman agregados. -Estabilidad coloidal 	<ul style="list-style-type: none"> -Difícil control de impurezas. -Necesidad de surfactantes. -La optimización de las condiciones de la microemulsión puede ser compleja. -Limitaciones en la escalabilidad.

Referencias: [170,175–177].

La metodología de co-precipitación (Figura 1. 20) se distingue como una de las más comunes y simples de implementar para la síntesis de nanopartículas inorgánicas y algunos tipos de nanocompuestos [175]. Las variables del proceso que influyen en las propiedades de los materiales obtenidos incluyen el tipo y la proporción de los precursores, la velocidad de agregado de la base, la temperatura de reacción, el pH y la presencia de estabilizantes en el medio de reacción [178].

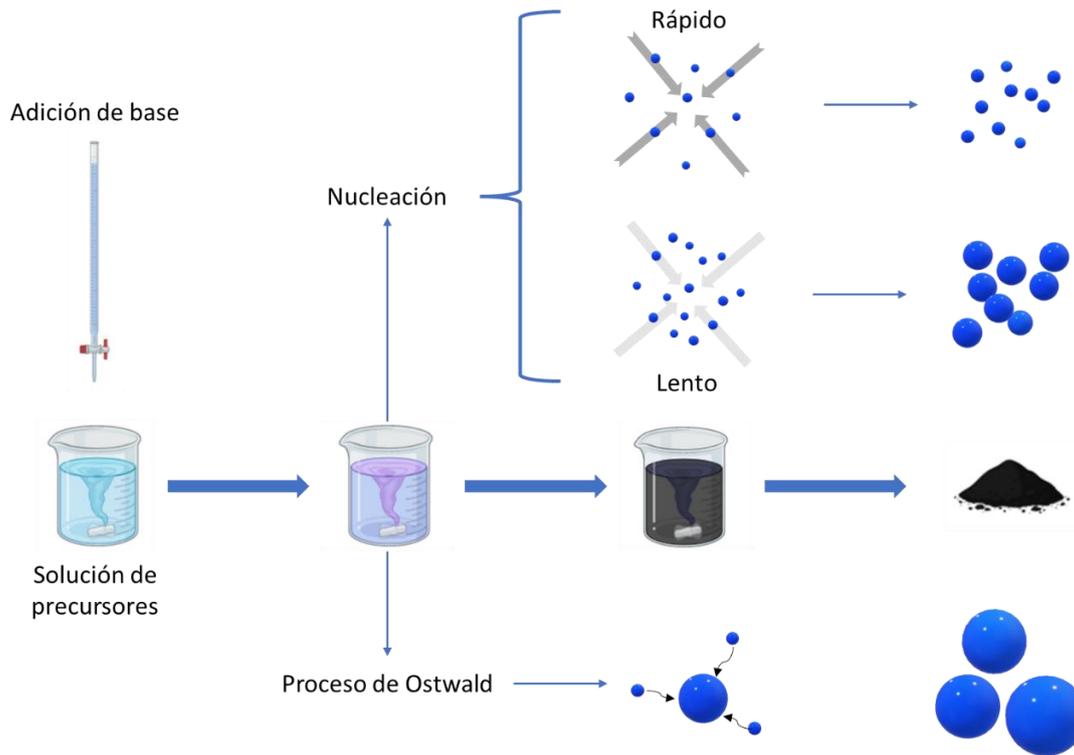


Figura 1. 20 - Diagrama esquemático de la metodología de co-precipitación.

La formación de nanopartículas mediante co-precipitación es un fenómeno que se desarrolla en tres etapas: la nucleación, el crecimiento y el envejecimiento (Figura 1. 21). La nucleación marca el inicio del proceso, implica la agrupación de átomos, iones o moléculas para formar una fase sólida. Esta etapa tiene lugar cuando la concentración de los precursores supera el nivel de saturación (C_s), lo que permite la formación de núcleos con la energía necesaria para superar la barrera de energética asociada a su formación (C_{\min}^{nu}) (fase I). Durante esta etapa, la concentración de precursores disminuye significativamente hasta alcanzar un nivel inferior a C_{\min}^{nu} , momento en el cual se inicia el crecimiento (fase II). Durante esta fase, para minimizar su energía superficial, las partículas tienden a aglomerarse o crecer a expensas de la disolución de otras partículas más pequeñas, en un proceso conocido como proceso de Ostwald. Por lo tanto, si no se controla adecuadamente el envejecimiento de esta fase podría provocar un crecimiento excesivo de las partículas más allá de la escala nanométrica [175]. Es por ello que, para obtener nanopartículas, es esencial favorecer la nucleación y limitar el crecimiento, lo cual puede lograrse mediante el agregado de diversos estabilizantes o soportes y el estricto control de las condiciones de reacción [179,180].

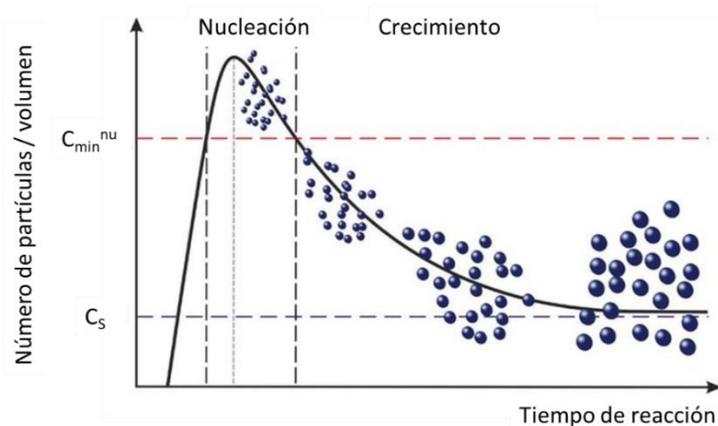


Figura 1. 21 - Variación de la concentración de cristales a lo largo del tiempo de precipitación. Adaptado de [181].

Una estrategia común para la síntesis de nanocompuestos mediante esta metodología consiste en dispersar las matrices soporte en las soluciones que contienen a los precursores de las NPs durante un tiempo determinado [182–191]. Esto permite la incorporación de los precursores en la matriz a través de diversos procesos de sorción. Luego, al agregar el agente precipitante, se inicia el proceso de nucleación y crecimiento a partir de los átomos, iones o moléculas sorbidos en el soporte. Así, se logra la inmovilización de las nanopartículas en las matrices macro, lo que a su vez restringe el crecimiento de los núcleos y proporciona funcionalidad superficial a las partículas en formación.

Por ejemplo, Alchouron et al. llevaron a cabo la síntesis de un nanocompuesto formado por magnetita y biocarbón a base de bambú (BC-Fe) para la remoción de arsénico [188]. Para ello prepararon las soluciones de Fe^{3+} y Fe^{2+} que añadieron gradualmente a una suspensión de biocarbón, agitando continuamente. Posteriormente, agregaron NaOH con el fin de obtener la precipitación de las nanopartículas. Las imágenes SEM del material híbrido BC-Fe revelaron que las NPs de magnetita se encontraban dispersas en la superficie del biocarbón, y que también se agruparon dentro de los macroporos. De manera similar, Javanbakht et al. realizaron una síntesis similar para producir un nanocompuesto zeolita-magnetita mediante co-precipitación [192].

Por otro lado, la síntesis hidrotérmica también se destaca como un método ampliamente utilizado para la obtención de nanomateriales, debido a la diversidad de compuestos, morfologías y tamaños que pueden lograrse mediante la variación de las condiciones de reacción y temperatura [175,193,194]. Esta metodología implica una etapa inicial de co-precipitación rápida, en la que todos los precursores se mezclan dentro del reactor, que consiste en un recipiente de material inerte, como el teflón, recubierto por un recipiente de acero hermético. Luego, este conjunto se somete a altas temperaturas dentro de una estufa o mufla (ver Figura 1. 22). Así, la síntesis hidrotérmica se considera un proceso de precipitación química en el que el envejecimiento de las NPs se lleva a cabo a altas presiones y temperaturas [194]. No obstante, es esencial tener en cuenta

que, en este tipo de procesos la nucleación puede ser heterogénea debido a los gradientes de temperatura que se puedan generar, lo que, junto con la ausencia de agitación, podría promover la formación de agregados.

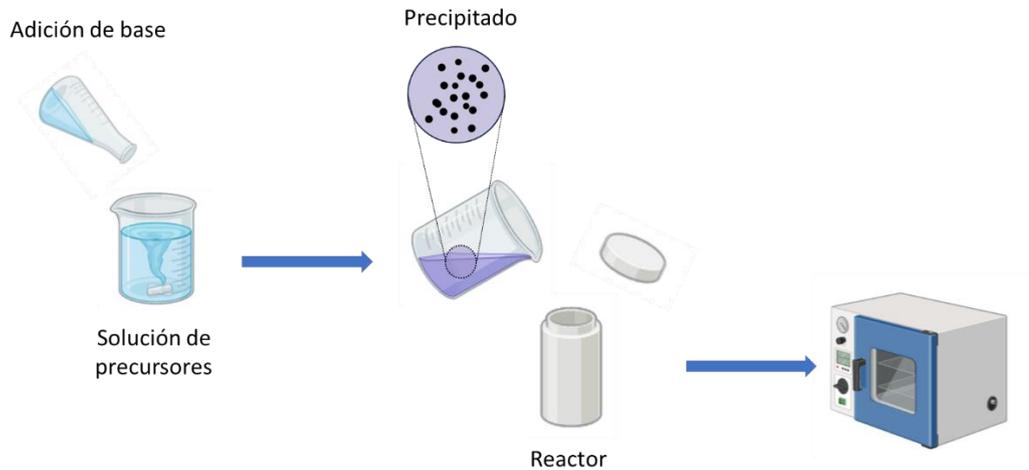


Figura 1. 22 - Diagrama esquemático de la metodología hidrotermal.

Un ejemplo de la aplicación de la síntesis hidrotermal de nanocompuestos de hidroxiapatita-magnetita se encuentra en el trabajo de Zheltova et al., quienes informaron la síntesis de un nanocompuesto de estructura *core-shell* $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{HAp}$ para su uso como agente de contraste en resonancia magnética. En esta metodología, las nanopartículas de magnetita fueron generadas inicialmente mediante co-precipitación, sobre las cuales se hicieron crecer núcleos de hidroxiapatita antes de someter la mezcla a condiciones hidrotermales [182].

Este tipo de metodología además permite obtener diferentes estructuras *core-shell* dependiendo del orden de síntesis. Por ejemplo, Govindan et al. obtuvieron un nanocompuesto $\text{HAp}@\text{Fe}_3\text{O}_4$. En este caso, las nanopartículas de hidroxiapatita se generaron en presencia del surfactante CTAB, mientras que las nanopartículas de magnetita se sintetizaron por separado utilizando el método de co-precipitación química. Posteriormente, ambas dispersiones se mezclaron y se transfirieron a un reactor hidrotermal [183].

1.5 - Hipótesis y objetivos

1.5.1 - Hipótesis

En el contexto de esta investigación, se plantea la hipótesis de que es viable diseñar nanocompuestos mediante la combinación de nanopartículas de hidroxiapatita y óxidos de hierro, particularmente magnetita/maghemita, soportadas sobre zeolitas o biomasa, para su implementación como materiales adsorbentes en la remoción de arsénico y fluoruros de aguas subterráneas. Se postula que estos nanocompuestos podrían representar una alternativa eficiente,

económicamente viable y con un impacto ambiental reducido para el tratamiento del agua subterránea.

1.5.2 - Objetivos

El objetivo de esta tesis doctoral es desarrollar nanocompuestos híbridos y cerámicos mediante la incorporación de nanopartículas inorgánicas en matrices orgánicas e inorgánicas de bajo costo y ampliamente disponibles, con el fin de ser empleados en la remediación de arsénico y fluoruros presentes en fuentes de agua subterránea. En el caso de los nanocompuestos híbridos, se han seleccionado dos tipos de sistemas: uno binario, compuesto por nanopartículas de hidroxiapatita y biomasa; y otro ternario, que incluye nanopartículas de óxidos de hierro (magnetita/maghemita), hidroxiapatita y biomasa. Respecto al nanocompuesto cerámico, se ha optado por el sistema conformado por nanopartículas de óxidos de hierro (magnetita/maghemita) soportadas sobre zeolita.

El enfoque experimental se centra en la síntesis de estos materiales, su caracterización fisicoquímica y la evaluación de su eficiencia y estabilidad en la eliminación de arsénico y fluoruros, tanto en soluciones modelo como en muestras de agua subterránea de distinto origen geográfico. Se busca proporcionar la información básica necesaria para luego utilizar estos materiales como parte de sistemas de tratamiento de aguas que puedan implementarse en campo.

1.5.3 - Objetivos específicos

Para alcanzar este objetivo general, se plantearon los siguientes objetivos específicos:

1. Sintetizar el nanocompuesto híbrido binario hidroxiapatita-biomasa utilizando una metodología hidrotermal. Evaluar su desempeño en la remoción de arsénico y fluoruros, tanto en soluciones modelo como en muestras de agua subterráneas, analizando las variables más importantes que afectan su eficiencia en la adsorción de estos contaminantes.
2. Desarrollar un nanocompuesto híbrido ternario hidroxiapatita-biomasa incorporando nanopartículas de óxido de hierro (magnetita/maghemita) mediante la síntesis hidrotermal con el objetivo de mejorar la capacidad de adsorción frente a arsénico y fluoruros respecto al material obtenido en el objetivo anterior. Evaluar su capacidad de adsorción en soluciones modelo y en muestras de agua subterránea, comparando su comportamiento correspondiente al material desarrollado en el Objetivo 1.
3. Sintetizar un nanocompuesto cerámico zeolita-óxidos de hierro (magnetita/maghemita) específicamente diseñado para la remoción de arsénico de

aguas subterráneas, mediante co-precipitación química. Evaluar su estabilidad y eficiencia mediante ensayos en *batch* y flujo usando muestras de agua subterránea. Este objetivo incluye comparar los resultados obtenidos con los correspondientes a sus materiales precursores (zeolita y magnetita/maghemita) evaluados siguiendo el mismo procedimiento.

4. Realizar la modificación superficial del nanocompuesto zeolita-óxidos de hierro con aluminio y calcio con el propósito de mejorar la capacidad de adsorción de fluoruros respecto al nanocompuesto obtenido en el Objetivo 3. Evaluar su capacidad de adsorción, así como su estabilidad utilizando muestras de agua subterránea.

1.6 - Referencias del capítulo

- [1] Agua.org.mx, Agua en el planeta, (n.d.). <https://agua.org.mx/en-el-planeta/>.
- [2] P.M. de E. de los R.H. de la U. WWAP, Informe Mundial de las Naciones Unidas sobre el Desarrollo de los Recursos Hídricos 2019: No dejar a nadie atrás, Paris : UNESCO, 2019, 2019. <https://unesdoc.unesco.org/ark:/48223/pf0000367304>.
- [3] T. Thompson, J. Fawell, S. Kunikane, D. Jackson, S. Appleyard, P. Callan, J. Bartram, P. Kingston, S. Water, Chemical safety of drinking water: assessing priorities for risk management, World Health Organization, 2007.
- [4] M.S. Rahaman, M.M. Rahman, N. Mise, M.T. Sikder, G. Ichihara, M.K. Uddin, M. Kurasaki, S. Ichihara, Environmental arsenic exposure and its contribution to human diseases, toxicity mechanism and management, Environ. Pollut. 289 (2021) 117940. <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2021.117940>.
- [5] Y.S. Solanki, M. Agarwal, A.B. Gupta, S. Gupta, P. Shukla, Fluoride occurrences, health problems, detection, and remediation methods for drinking water: A comprehensive review, Sci. Total Environ. 807 (2022) 150601. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2021.150601>.
- [6] M. Kumar, R. Goswami, A.K. Patel, M. Srivastava, N. Das, Scenario, perspectives and mechanism of arsenic and fluoride Co-occurrence in the groundwater: A review, Chemosphere. 249 (2020) 126126. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2020.126126>.
- [7] J. Bundschuh, M.I. Litter, F. Parvez, G. Román-Ross, H.B. Nicolli, J.-S. Jean, C.-W. Liu, D. López, M.A. Armienta, L.R.G. Guilherme, A.G. Cuevas, L. Cornejo, L. Cumbal, R. Toujaguez, One century of arsenic exposure in Latin America: A review of history and occurrence

from 14 countries, *Sci. Total Environ.* 429 (2012) 2–35.
<https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2011.06.024>.

[8] M.E. Zabala, M. Manzano, L. Vives, Assessment of processes controlling the regional distribution of fluoride and arsenic in groundwater of the Pampeano Aquifer in the Del Azul Creek basin (Argentina), *J. Hydrol.* 541 (2016) 1067–1087.
<https://doi.org/10.1016/j.jhydrol.2016.08.023>.

[9] H.B. Nicolli, J. Bundschuh, C. Blanco, O.C. Tujchneider, H.O. Panarello, C. Dapeña, J.E. Rusansky, Arsenic and associated trace-elements in groundwater from the Chaco-Pampean plain, Argentina: Results from 100 years of research, *Sci. Total Environ.* 429 (2012) 36–56.
<https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2012.04.048>.

[10] J.D. Paoloni, C.E. Fiorentino, M.E. Sequeira, Fluoride contamination of aquifers in the southeast subhumid pampa, Argentina, *Environ. Toxicol.* 18 (2003) 317–320.
<https://doi.org/10.1002/tox.10131>.

[11] M.T. Alarcón-Herrera, J. Bundschuh, B. Nath, H.B. Nicolli, M. Gutierrez, V.M. Reyes-Gomez, D. Nuñez, I.R. Martín-Dominguez, O. Sracek, Co-occurrence of arsenic and fluoride in groundwater of semi-arid regions in Latin America: Genesis, mobility and remediation, *J. Hazard. Mater.* 262 (2013) 960–969. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2012.08.005>.

[12] W.. Al Rawahi, Vanadium, Arsenic and Fluoride in Natural Waters from Argentina and Possible Impact on Human Health, Faculty of Engineering and Physical Sciences, University of Surrey. Guildford., 2016.

[13] H. Santa Cruz, J.H. Martínez, G. Blasón, I.M. Magario, H.R. Zanoni, Ingeniería aplicada con proyección social: “filtro casero” para eliminar arsénico en zonas rurales, *Rev. Fac. CIENCIAS EXACTAS, FÍSICAS Y Nat.* 7 (2020).

[14] C. Martinelli, I. Santilli, A. Judkosky, Informe sobre la concentración de flúor en el agua de consumo en Argentina, Ministerio de la Salud Argentina, 2022.

[15] S.I. García, Hidroarsenicismo Crónico Regional Endémico HACRE: Módulo de Capacitación, 1era ed., Ministerio de la Salud de la Nación, Programa Nacional de Prevención y Control de las Intoxicaciones, Buenos Aires, 2011.

[16] IARC, Agents Classified by the IARC Monographs, Volumes 1–134, (n.d.).
<https://monographs.iarc.who.int/agents-classified-by-the-iarc/> (accessed October 10, 2023).

- [17] World Health Organization, Guidelines for Drinking-water Quality, (2011).
- [18] CAA, Código Alimentario Argentino. Capitulo XII. Bebidas Hídricas, Agua y Agua Gasificada. Artículo 982. Res Conj. SPRyRS y SAGPyA N° 68/2007 N° 196/2007. Ley 18284. Buenos Aires: Marzocchi, (2007).
- [19] M.I. Litter, M.A. Armienta, R.E. Villanueva Estrada, E.C. Villaamil Lepori, V. Olmos, Arsenic in Latin America: Part II, in: Arsen. Drink. Water Food, Springer Singapore, Singapore, 2020: pp. 113–182. https://doi.org/10.1007/978-981-13-8587-2_5.
- [20] H. Kabir, A.K. Gupta, S. Tripathy, Fluoride and human health: Systematic appraisal of sources, exposures, metabolism, and toxicity, *Crit. Rev. Environ. Sci. Technol.* 50 (2020) 1116–1193. <https://doi.org/10.1080/10643389.2019.1647028>.
- [21] Y. Zeng, K. Wang, J. Yao, H. Wang, Hollow carbon beads for significant water evaporation enhancement, *Chem. Eng. Sci.* 116 (2014) 704–709. <https://doi.org/10.1016/j.ces.2014.05.057>.
- [22] D.O. Rocha Amador, Efectos sobre el sistema nervioso central por la exposición simultánea a flúor y arsénico, Universidad Autónoma de San Luis Potosí, 2005. <https://ninive.uaslp.mx/xmlui/bitstream/handle/i/1815/MCA1ESS00501.pdf?sequence=3>.
- [23] M.I. Litter, M.E. Morgada, J. Bundschuh, Possible treatments for arsenic removal in Latin American waters for human consumption, *Environ. Pollut.* 158 (2010) 1105–1118. <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2010.01.028>.
- [24] S. V. Jadhav, E. Bringas, G.D. Yadav, V.K. Rathod, I. Ortiz, K. V. Marathe, Arsenic and fluoride contaminated groundwaters: A review of current technologies for contaminants removal, *J. Environ. Manage.* 162 (2015) 306–325. <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2015.07.020>.
- [25] P.K. Jha, P. Tripathi, Arsenic and fluoride contamination in groundwater: A review of global scenarios with special reference to India, *Groundw. Sustain. Dev.* 13 (2021) 100576. <https://doi.org/10.1016/J.GSD.2021.100576>.
- [26] K.K. Yadav, S. Kumar, Q.B. Pham, N. Gupta, S. Rezaia, H. Kamyab, S. Yadav, J. Vymazal, V. Kumar, D.Q. Tri, A. Talaiekhosani, S. Prasad, L.M. Reece, N. Singh, P.K. Maurya, J. Cho, Fluoride contamination, health problems and remediation methods in Asian groundwater: A comprehensive review, *Ecotoxicol. Environ. Saf.* 182 (2019) 109362. <https://doi.org/10.1016/j.ecoenv.2019.06.045>.

- [27] adsorption, in: IUPAC Compend. Chem. Terminol., International Union of Pure and Applied Chemistry (IUPAC), Research Triangle Park, NC, 2014. <https://doi.org/10.1351/goldbook.A00155>.
- [28] Y. Artioli, Adsorption, in: *Encycl. Ecol.*, Elsevier, 2008: pp. 60–65. <https://doi.org/10.1016/B978-008045405-4.00252-4>.
- [29] É.C. Lima, M.A. Adebayo, F.M. Machado, Kinetic and Equilibrium Models of Adsorption, in: *Carbon Nanostructures*, 2015: pp. 33–69. https://doi.org/10.1007/978-3-319-18875-1_3.
- [30] H. Qiu, L. Lv, B. Pan, Q. Zhang, W. Zhang, Q. Zhang, Critical review in adsorption kinetic models, *J. Zhejiang Univ. A.* 10 (2009) 716–724. <https://doi.org/10.1631/jzus.A0820524>.
- [31] T.R. Sahoo, B. Prelot, Adsorption processes for the removal of contaminants from wastewater: The perspective role of nanomaterials and nanotechnology, in: B. Bonelli, F.S. Freyria, I. Rossetti, R. Sethi (Eds.), *Nanomater. Detect. Remov. Wastewater Pollut.*, Elsevier, 2020: pp. 161–222. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-818489-9.00007-4>.
- [32] S. Gao, R. Sun, Z. Wei, H. Zhao, H. Li, F. Hu, Size-dependent defluoridation properties of synthetic hydroxyapatite, *J. Fluor. Chem.* 130 (2009) 550–556. <https://doi.org/10.1016/j.jfluchem.2009.03.007>.
- [33] M. Jiménez-Reyes, M. Solache-Ríos, Sorption behavior of fluoride ions from aqueous solutions by hydroxyapatite, *J. Hazard. Mater.* 180 (2010) 297–302. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2010.04.030>.
- [34] S. Gao, J. Cui, Z. Wei, Study on the fluoride adsorption of various apatite materials in aqueous solution, *J. Fluor. Chem.* 130 (2009) 1035–1041. <https://doi.org/10.1016/j.jfluchem.2009.09.004>.
- [35] C.S. Sundaram, N. Viswanathan, S. Meenakshi, Defluoridation chemistry of synthetic hydroxyapatite at nano scale: Equilibrium and kinetic studies, *J. Hazard. Mater.* 155 (2008) 206–215. <https://doi.org/10.1016/J.JHAZMAT.2007.11.048>.
- [36] K. Ravindra, V.K. Garg, Hydro-chemical Survey of Groundwater of Hisar City and Assessment of Defluoridation Methods Used in India, (2007) 33–43. <https://doi.org/10.1007/s10661-006-9500-6>.

- [37] R.K. Tatawat, C.P.S. Chandel, A hydrochemical profile for assessing the groundwater quality of Jaipur City, (2008) 337–343. <https://doi.org/10.1007/s10661-007-9936-3>.
- [38] M. Khajeh, S. Laurent, K. Dastafkan, Nanoadsorbents: Classification, Preparation, and Applications (with Emphasis on Aqueous Media), *Chem. Rev.* 113 (2013) 7728–7768. <https://doi.org/10.1021/cr400086v>.
- [39] M. Sen, Nanocomposite Materials, in: *Nanotechnol. Environ.*, IntechOpen, 2020. <https://doi.org/10.5772/intechopen.93047>.
- [40] J.J. Ramsden, What is nanotechnology?, *Nanotechnol. Perceptions.* 1 (2005) 3–17. <https://doi.org/10.4024/N03RA05/01.01>.
- [41] M. Auffan, J. Rose, J.-Y. Bottero, G. V. Lowry, J.-P. Jolivet, M.R. Wiesner, Towards a definition of inorganic nanoparticles from an environmental, health and safety perspective, *Nat. Nanotechnol.* 4 (2009) 634–641. <https://doi.org/10.1038/nnano.2009.242>.
- [42] M.A. Agotegaray, V.L. Lassalle, *Silica-coated Magnetic Nanoparticles*, Springer International Publishing, Cham, 2017. <https://doi.org/10.1007/978-3-319-50158-1>.
- [43] P. Palanisamy, M. Chavali, E.M. Kumar, K.C. Etika, Hybrid nanocomposites and their potential applications in the field of nanosensors/gas and biosensors, in: *Nanofabrication Smart Nanosensor Appl.*, Elsevier, 2020: pp. 253–280. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-820702-4.00011-8>.
- [44] G. Ghasemzadeh, M. Momenpour, F. Omid, M.R. Hosseini, M. Ahani, A. Barzegari, Applications of nanomaterials in water treatment and environmental remediation, *Front. Environ. Sci. Eng.* 8 (2014) 471–482. <https://doi.org/10.1007/s11783-014-0654-0>.
- [45] F. Lu, D. Astruc, Nanomaterials for removal of toxic elements from water, *Coord. Chem. Rev.* 356 (2018) 147–164. <https://doi.org/10.1016/j.ccr.2017.11.003>.
- [46] A. Mudhoo, M. Sillanpää, Magnetic nanoadsorbents for micropollutant removal in real water treatment: a review, *Environ. Chem. Lett.* 19 (2021) 4393–4413. <https://doi.org/10.1007/s10311-021-01289-6>.
- [47] T.A. Kurniawan, M.E.T. Sillanpää, M. Sillanpää, Nanoadsorbents for Remediation of Aquatic Environment: Local and Practical Solutions for Global Water Pollution Problems, *Crit. Rev. Environ. Sci. Technol.* 42 (2012) 1233–1295.

<https://doi.org/10.1080/10643389.2011.556553>.

[48] M.M. Khin, A.S. Nair, V.J. Babu, R. Murugan, S. Ramakrishna, A review on nanomaterials for environmental remediation, *Energy Environ. Sci.* 5 (2012) 8075. <https://doi.org/10.1039/c2ee21818f>.

[49] M. Ghadimi, S. Zangenehtabar, S. Homaeigohar, An Overview of the Water Remediation Potential of Nanomaterials and Their Ecotoxicological Impacts, *Water*. 12 (2020) 1150. <https://doi.org/10.3390/w12041150>.

[50] S. Lata, S.R. Samadder, Removal of arsenic from water using nano adsorbents and challenges: A review, *J. Environ. Manage.* 166 (2016) 387–406. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2015.10.039>.

[51] N.N. Nassar, Iron oxide nanoadsorbents for removal of various pollutants from wastewater: an overview, in: *Appl. Adsorbents Water Pollut. Control*, 2012: pp. 81–118.

[52] L. Hao, M. Liu, N. Wang, G. Li, A critical review on arsenic removal from water using iron-based adsorbents, *RSC Adv.* 8 (2018) 39545–39560. <https://doi.org/10.1039/C8RA08512A>.

[53] S. Yean, L. Cong, C.T. Yavuz, J.T. Mayo, W.W. Yu, A.T. Kan, V.L. Colvin, M.B. Tomson, Effect of magnetite particle size on adsorption and desorption of arsenite and arsenate, *J. Mater. Res.* 20 (2005) 3255–3264. <https://doi.org/10.1557/jmr.2005.0403>.

[54] J.T. Mayo, C. Yavuz, S. Yean, L. Cong, H. Shiple, W. Yu, J. Falkner, A. Kan, M. Tomson, V.L. Colvin, The effect of nanocrystalline magnetite size on arsenic removal, *Sci. Technol. Adv. Mater.* 8 (2007) 71–75. <https://doi.org/10.1016/j.stam.2006.10.005>.

[55] J.A. Ramos-Guivar, D.A. Flores-Cano, E. Caetano Passamani, Differentiating Nanomaghemite and Nanomagnetite and Discussing Their Importance in Arsenic and Lead Removal from Contaminated Effluents: A Critical Review, *Nanomaterials*. 11 (2021) 2310. <https://doi.org/10.3390/nano11092310>.

[56] Z. Bujňáková, P. Baláž, A. Zorkovská, M.J. Sayagués, J. Kováč, M. Timko, Arsenic sorption by nanocrystalline magnetite: An example of environmentally promising interface with geosphere, *J. Hazard. Mater.* 262 (2013) 1204–1212. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2013.03.007>.

[57] N. Scheverin, A.B. Patiño, M. Díaz, M.F. Horst, *Nanomaterials and Water Purification:*

Opportunities for Improving and Protecting Water, in: J. Parameswaranpillai, D.A. Gopakumar, J.J. George, M. Dominic (Eds.), *Nanomater. Air- Water Purif.*, Wiley, 2024: pp. 165–196. <https://doi.org/10.1002/9783527838059.ch7>.

[58] J.W. Farrell, J. Fortner, S. Work, C. Avendano, N.I. Gonzalez-Pech, R. Zárate Araiza, Q. Li, P.J.J. Álvarez, V. Colvin, A. Kan, M. Tomson, Arsenic Removal by Nanoscale Magnetite in Guanajuato, Mexico, *Environ. Eng. Sci.* 31 (2014) 393–402. <https://doi.org/10.1089/ees.2013.0425>.

[59] N.I. Gonzalez-Pech, A.L. Molloy, A. Zambrano, W. Lin, A. Bohloul, R. Zarate-Araiza, C. Avendano, V.L. Colvin, Feasibility of iron-based sorbents for arsenic removal from groundwater, *J. Chem. Technol. Biotechnol.* 97 (2022) 3024–3034. <https://doi.org/10.1002/jctb.7057>.

[60] W.R. Diephuis, A.L. Molloy, L.L. Boltz, T.B. Porter, A. Aragon Orozco, R. Duron, D. Crespo, L.J. George, A.D. Reiffer, G. Escalera, A. Bohloul, C. Avendano, V.L. Colvin, N.I. Gonzalez-Pech, The Effect of Agglomeration on Arsenic Adsorption Using Iron Oxide Nanoparticles, *Nanomaterials*. 12 (2022) 1598. <https://doi.org/10.3390/nano12091598>.

[61] C. Ni, C. Liu, Y. Xie, W. Xie, Z. He, H. Zhong, A critical review on adsorption and recovery of fluoride from wastewater by metal-based adsorbents, *Environ. Sci. Pollut. Res.* 29 (2022) 82740–82761. <https://doi.org/10.1007/s11356-022-23416-8>.

[62] K. Ahmad, I.A. Shah, S. Ali, M.T. Khan, M.B.A. Qureshi, S.H.A. Shah, A. Ali, W. Rashid, H.N. Gul, Synthesis and evaluation of Ca-doped ferrihydrite as a novel adsorbent for the efficient removal of fluoride, *Environ. Sci. Pollut. Res.* 29 (2022) 6375–6388. <https://doi.org/10.1007/s11356-021-16105-5>.

[63] A. Bhatnagar, E. Kumar, M. Sillanpää, Fluoride removal from water by adsorption—A review, *Chem. Eng. J.* 171 (2011) 811–840. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2011.05.028>.

[64] M. Auge, G. Espinosa Viale, L. Sierra, Arsénico en el agua subterránea de la Provincia de Buenos Aires, in: VIII Congr. Argentino Hidrogeol. Aguas Subterráneas Recur. Estratégico, La Plata, Buenos Aires, Argentina., 2013: pp. 58–63. <https://doi.org/10.13140/RG.2.1.3333.4245>.

[65] M. Sharma, P. Kalita, A. Garg, K. Senapati, Magnetic nanoparticles as an effective adsorbent for removal of fluoride—a review, *MOJ Ecol. Environ. Sci.* 3 (2018) 207–210.

[66] J. He, Y. Yang, Z. Wu, C. Xie, K. Zhang, L. Kong, J. Liu, Review of fluoride removal

from water environment by adsorption, *J. Environ. Chem. Eng.* 8 (2020) 104516. <https://doi.org/10.1016/j.jece.2020.104516>.

[67] K.C. Agarwal, S.K. Gupta, A.B. Gupta, Development of new low cost defluoridation technology (krass), *Water Sci. Technol.* 40 (1999). [https://doi.org/10.1016/S0273-1223\(99\)00440-0](https://doi.org/10.1016/S0273-1223(99)00440-0).

[68] S. George, P. Pandit, A.B. Gupta, Residual aluminium in water defluoridated using activated alumina adsorption - Modeling and simulation studies, *Water Res.* 44 (2010) 3055–3064. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2010.02.028>.

[69] G. Patel, U. Pal, S. Menon, Removal of Fluoride from Aqueous Solution by CaO Nanoparticles, *Sep. Sci. Technol.* 44 (2009) 2806–2826. <https://doi.org/10.1080/01496390903014425>.

[70] A. Banihashemi, K. Zare, V. Javanbakht, H. Mohammadifard, Calcium carbonate nanoparticles fabricated by a facile method based on the colloidal gas aphyrons for removal of fluoride ions from aqueous solutions, *Mater. Chem. Phys.* 258 (2021) 123934. <https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2020.123934>.

[71] S.S.W. Tanvir Arfin, Fluoride Removal from Water By Calcium Materials: A State-Of-The-Art Review, *Int. J. Innov. Res. Sci. Eng. Technol.* 4 (2015) 8090–8102. <https://doi.org/10.15680/IJIRSET.2015.0409013>.

[72] A. Rathnayake, O. Hettithanthri, S. Sandanayake, K. Mahatantila, A.U. Rajapaksha, M. Vithanage, Essence of hydroxyapatite in defluoridation of drinking water: A review, *Environ. Pollut.* 311 (2022) 119882. <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2022.119882>.

[73] M. Mohapatra, S. Anand, B.K. Mishra, D.E. Giles, P. Singh, Review of fluoride removal from drinking water, *J. Environ. Manage.* 91 (2009) 67–77. <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2009.08.015>.

[74] J. He, K. Zhang, S. Wu, X. Cai, K. Chen, Y. Li, B. Sun, Y. Jia, F. Meng, Z. Jin, L. Kong, J. Liu, Performance of novel hydroxyapatite nanowires in treatment of fluoride contaminated water, *J. Hazard. Mater.* 303 (2016) 119–130. <https://doi.org/10.1016/J.JHAZMAT.2015.10.028>.

[75] S.C. Sahu, A.W. Hayes, Toxicity of nanomaterials found in human environment, *Toxicol. Res. Appl.* 1 (2017) 239784731772635. <https://doi.org/10.1177/2397847317726352>.

[76] T.A. Saleh, Nanomaterials: Classification, properties, and environmental toxicities, *Environ. Technol. Innov.* 20 (2020) 101067. <https://doi.org/10.1016/j.eti.2020.101067>.

[77] K.-W. Jung, S.Y. Lee, J.-W. Choi, Y.J. Lee, A facile one-pot hydrothermal synthesis of hydroxyapatite/biochar nanocomposites: Adsorption behavior and mechanisms for the removal of copper(II) from aqueous media, *Chem. Eng. J.* 369 (2019) 529–541. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2019.03.102>.

[78] A. Shaji, A.K. Zachariah, Surface Area Analysis of Nanomaterials, in: *Therm. Rheol. Meas. Tech. Nanomater. Charact.*, Elsevier, 2017: pp. 197–231. <https://doi.org/10.1016/B978-0-323-46139-9.00009-8>.

[79] J. You, L. Wang, Y. Zhao, W. Bao, A review of amino-functionalized magnetic nanoparticles for water treatment: Features and prospects, *J. Clean. Prod.* 281 (2021). <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2020.124668>.

[80] Z. Yang, Z. Fang, L. Zheng, W. Cheng, P.E. Tsang, J. Fang, D. Zhao, Remediation of lead contaminated soil by biochar-supported nano-hydroxyapatite, *Ecotoxicol. Environ. Saf.* 132 (2016) 224–230. <https://doi.org/10.1016/J.ECOENV.2016.06.008>.

[81] C.C. Okpala, Nanocomposites – An Overview, *Int. J. Eng. Res. Dev.* 8 (2013). https://d1wqtxts1xzle7.cloudfront.net/32161016/C08111723-libre.pdf?1391467714=&response-content-disposition=inline%3B+filename%3DInternational_Journal_of_Engineering_Res.pdf&Expires=1709985233&Signature=SKoi~IeIHOhFvzntBZDDgpm1uZSi~U6yTctNdqyTwSXmqRn8NPxw.

[82] I. Pacheco, C. Buzea, Nanomaterials and Nanocomposites: Classification and Toxicity, in: *Handb. Nanomater. Nanocomposites Energy Environ. Appl.*, Springer International Publishing, Cham, 2021: pp. 3–39. https://doi.org/10.1007/978-3-030-36268-3_1.

[83] P.M. Ajayan, Bulk Metal and Ceramics Nanocomposites, in: *Nanocomposite Sci. Technol.*, Wiley, 2003: pp. 1–75. <https://doi.org/10.1002/3527602127.ch1>.

[84] C.C. Okpala, The benefits and applications of nanocomposites, *Int. J. Adv. Eng. Technol.* 12 (2014).

[85] H.D. Wagner, P.M. Ajayan, K. Schulte, Nanocomposite toughness from a pull-out mechanism, *Compos. Sci. Technol.* 83 (2013) 27–31.

<https://doi.org/10.1016/j.compscitech.2013.04.017>.

[86] T. Naseem, M. Waseem, A comprehensive review on the role of some important nanocomposites for antimicrobial and wastewater applications, *Int. J. Environ. Sci. Technol.* 19 (2022) 2221–2246. <https://doi.org/10.1007/s13762-021-03256-8>.

[87] A. Kumar, H. Joshi, A. Kumar, Remediation of Arsenic by Metal/ Metal Oxide Based Nanocomposites/ Nanohybrids: Contamination Scenario in Groundwater, Practical Challenges, and Future Perspectives, *Sep. Purif. Rev.* 50 (2021) 283–314. <https://doi.org/10.1080/15422119.2020.1744649>.

[88] B. Liu, K.-H. Kim, V. Kumar, S. Kim, A review of functional sorbents for adsorptive removal of arsenic ions in aqueous systems, *J. Hazard. Mater.* 388 (2020) 121815. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2019.121815>.

[89] X. Yu, S. Tong, M. Ge, J. Zuo, Removal of fluoride from drinking water by cellulose@hydroxyapatite nanocomposites, *Carbohydr. Polym.* 92 (2013) 269–275. <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2012.09.045>.

[90] L. Kumar, V. Raguathan, M. Chugh, N. Bharadvaja, Nanomaterials for remediation of contaminants: a review, *Environ. Chem. Lett.* 19 (2021) 3139–3163. <https://doi.org/10.1007/s10311-021-01212-z>.

[91] C. Santhosh, V. Velmurugan, G. Jacob, S.K. Jeong, A.N. Grace, A. Bhatnagar, Role of nanomaterials in water treatment applications: A review, *Chem. Eng. J.* 306 (2016) 1116–1137. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2016.08.053>.

[92] H.P. Toledo-Jaldin, V. Sánchez-Mendieta, A. Blanco-Flores, G. López-Téllez, A.R. Vilchis-Nestor, O. Martín-Hernández, Low-cost sugarcane bagasse and peanut shell magnetic-composites applied in the removal of carbofuran and iprodione pesticides, *Environ. Sci. Pollut. Res.* 27 (2020) 7872–7885. <https://doi.org/10.1007/s11356-019-07089-4>.

[93] W.-Z. Gai, Z.-Y. Deng, A comprehensive review of adsorbents for fluoride removal from water: performance, water quality assessment and mechanism, *Environ. Sci. Water Res. Technol.* 7 (2021) 1362–1386. <https://doi.org/10.1039/D1EW00232E>.

[94] T. Sani, L. Gómez-Hortigüela, J. Pérez-Pariente, Y. Chebude, I. Díaz, Defluoridation performance of nano-hydroxyapatite/stilbite composite compared with bone char, *Sep. Purif. Technol.* 157 (2016) 241–248. <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2015.11.014>.

- [95] S. Lunge, S. Singh, A. Sinha, Magnetic iron oxide (Fe₃O₄) nanoparticles from tea waste for arsenic removal, *J. Magn. Mater.* 356 (2014) 21–31. <https://doi.org/10.1016/j.jmmm.2013.12.008>.
- [96] L. Liu, Z. Cui, Q. Ma, W. Cui, X. Zhang, One-step synthesis of magnetic iron–aluminum oxide/graphene oxide nanoparticles as a selective adsorbent for fluoride removal from aqueous solution, *RSC Adv.* 6 (2016) 10783–10791. <https://doi.org/10.1039/C5RA23676B>.
- [97] T.C. Prathna, D.N. Sitompul, S.K. Sharma, M. Kennedy, Synthesis, characterization and performance of iron oxide/alumina-based nanoadsorbents for simultaneous arsenic and fluoride removal, *Desalin. Water Treat.* 104 (2018) 121–134. <https://doi.org/10.5004/dwt.2018.21960>.
- [98] C. Yang, J. Wu, Y. Hou, Fe₃O₄ nanostructures: synthesis, growth mechanism, properties and applications, *Chem. Commun.* 47 (2011) 5130. <https://doi.org/10.1039/c0cc05862a>.
- [99] M. Stoia, R. Istrate, C. Păcurariu, Investigation of magnetite nanoparticles stability in air by thermal analysis and FTIR spectroscopy, *J. Therm. Anal. Calorim.* 125 (2016) 1185–1198. <https://doi.org/10.1007/s10973-016-5393-y>.
- [100] Y.L. Raikher, M.I. Shliomis, Limiting viscosity of ferromagnetic suspensions in a strong magnetic field, *J. Appl. Mech. Tech. Phys.* 15 (1976) 470–475. <https://doi.org/10.1007/BF00864723>.
- [101] A. Aharoni, *Introduction to the Theory of Ferromagnetism*, n.d.
- [102] D.J. Dunlop, Superparamagnetic and single-domain threshold sizes in magnetite, *J. Geophys. Res.* 78 (1973) 1780–1793. <https://doi.org/10.1029/JB078i011p01780>.
- [103] J.G. Carriazo Baños, V.E. Noval Lara, C. Ochoa Puentes, Magnetita (Fe₃O₄): Una estructura inorgánica con múltiples aplicaciones en catálisis heterogénea, *Rev. Colomb. Química.* 46 (2017) 42. <https://doi.org/10.15446/rev.colomb.quim.v46n1.62831>.
- [104] T. YANG, X. WEN, D. CAO, Y. LI, J. WANG, C. HUO, Structures and energetics of H₂O adsorption on the Fe₃O₄ (111) surface, *J. Fuel Chem. Technol.* 37 (2009) 506–512. [https://doi.org/10.1016/S1872-5813\(10\)60006-0](https://doi.org/10.1016/S1872-5813(10)60006-0).
- [105] S. Lefebure, E. Dubois, V. Cabuil, S. Neveu, R. Massart, Monodisperse magnetic nanoparticles: Preparation and dispersion in water and oils, *J. Mater. Res.* 13 (1998) 2975–2981. <https://doi.org/10.1557/JMR.1998.0407>.

- [106] S.K. Panda, I. Aggarwal, H. Kumar, L. Prasad, A. Kumar, A. Sharma, D.-V.N. Vo, D. Van Thuan, V. Mishra, Magnetite nanoparticles as sorbents for dye removal: a review, *Environ. Chem. Lett.* 19 (2021) 2487–2525. <https://doi.org/10.1007/s10311-020-01173-9>.
- [107] S.L. Iconaru, R. Guégan, C.L. Popa, M. Motelica-Heino, C.S. Ciobanu, D. Predoi, Magnetite (Fe₃O₄) nanoparticles as adsorbents for As and Cu removal, *Appl. Clay Sci.* 134 (2016) 128–135. <https://doi.org/10.1016/j.clay.2016.08.019>.
- [108] L. Carlos, F.S. Garcia Einschlag, M. C., D. O., Applications of Magnetite Nanoparticles for Heavy Metal Removal from Wastewater, in: *Waste Water - Treat. Technol. Recent Anal. Dev., InTech*, 2013. <https://doi.org/10.5772/54608>.
- [109] T. Tatarchuk, L. Soltys, W. Macyk, Magnetic adsorbents for removal of pharmaceuticals: A review of adsorption properties, *J. Mol. Liq.* 384 (2023) 122174. <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2023.122174>.
- [110] S.I. Siddiqui, M. Naushad, S.A. Chaudhry, Promising prospects of nanomaterials for arsenic water remediation: A comprehensive review, *Process Saf. Environ. Prot.* 126 (2019) 60–97. <https://doi.org/10.1016/j.psep.2019.03.037>.
- [111] H.J. Shipley, S. Yean, A.T. Kan, M.B. Tomson, Adsorption of arsenic to magnetite nanoparticles: Effect of particle concentration, pH, ionic strength, and temperature, *Environ. Toxicol. Chem.* 28 (2009) 509–515. <https://doi.org/10.1897/08-155.1>.
- [112] J. Giménez, M. Martínez, J. Depablo, M. Rovira, L. Duro, Arsenic sorption onto natural hematite, magnetite, and goethite, *J. Hazard. Mater.* 141 (2007) 575–580. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2006.07.020>.
- [113] Y.O. Zubair, S. Fuchida, C. Tokoro, Insight into the Mechanism of Arsenic(III/V) Uptake on Mesoporous Zerovalent Iron–Magnetite Nanocomposites: Adsorption and Microscopic Studies, *ACS Appl. Mater. Interfaces.* 12 (2020) 49755–49767. <https://doi.org/10.1021/acsami.0c14088>.
- [114] C.H. Liu, Y.H. Chuang, T.Y. Chen, Y. Tian, H. Li, M.K. Wang, W. Zhang, Mechanism of Arsenic Adsorption on Magnetite Nanoparticles from Water: Thermodynamic and Spectroscopic Studies, *Environ. Sci. Technol.* 49 (2015) 7726–7734. <https://doi.org/10.1021/acs.est.5b00381>.
- [115] R. Jain, Recent advances of magnetite nanomaterials to remove arsenic from water, *RSC*

Adv. 12 (2022) 32197–32209. <https://doi.org/10.1039/d2ra05832d>.

[116] C. Liu, C. Shao, L. Zhang, Q. Huang, Biomaterials and MSCs composites in regenerative medicine, in: *Mesenchymal Stem Cells*, Elsevier, 2023: pp. 69–99. <https://doi.org/10.1016/B978-0-323-95346-7.00004-X>.

[117] F.J. Vouilloz, *Desarrollo de materiales compuestos de Hidroxiapatita y Titanato de Bario*, Universidad Nacional de Mar del Plata, 2013.

[118] P.R. Dev, C.P. Anand, D.S. Michael, P. Wilson, Hydroxyapatite coatings: a critical review on electrodeposition parametric variations influencing crystal facet orientation towards enhanced electrochemical sensing, *Mater. Adv.* 3 (2022) 7773–7809. <https://doi.org/10.1039/D2MA00620K>.

[119] M. Okada, T. Matsumoto, Synthesis and modification of apatite nanoparticles for use in dental and medical applications, *Jpn. Dent. Sci. Rev.* 51 (2015) 85–95. <https://doi.org/10.1016/j.jdsr.2015.03.004>.

[120] S. Koutsopoulos, Synthesis and characterization of hydroxyapatite crystals: A review study on the analytical methods, *J. Biomed. Mater. Res.* 62 (2002) 600–612. <https://doi.org/10.1002/jbm.10280>.

[121] L. Ferrazza, *Nanomateriales basados en hidroxiapatita para la conservación del patrimonio cultural en soporte pétreo y pintura mural*, Universitat Jaume I. Escola de Doctorat, 2017. <http://hdl.handle.net/10803/463083>.

[122] L. Gómez Hortigüela, J. Pérez Pariente, I. Díaz Carretero, Materiales compuestos de zeolita-hidroxiapatita para la eliminación de fluoruro del agua potable, *An. Química.* 110 (2014) 276–283.

[123] M. Mirhosseini, E. Biazar, K. Saeb, Removal of Arsenic from Drinking Water by Hydroxyapatite Nano Particles, *Curr. World Environ.* 9 (2014) 331–338. <https://doi.org/10.12944/CWE.9.2.13>.

[124] M. Czerniczyniec, S. Farías, J. Magallanes, D. Cicerone, Arsenic(V) adsorption onto biogenic hydroxyapatite: Solution composition effects, *Water. Air. Soil Pollut.* 180 (2007) 75–82. <https://doi.org/10.1007/s11270-006-9251-6>.

[125] E. Bellack, ARSENIC REMOVAL FROM POTABLE WATER, *J. AWWA.* 63 (1971)

454–458. <https://doi.org/10.1002/j.1551-8833.1971.tb04121.x>.

[126] M.G. Fitzstevens, Bone Char Removal of Fluoride and Arsenic from Contaminated Water in the presence of Competing Ions and Alkaline Conditions, North Carolina State University., 2018. <http://www.lib.ncsu.edu/resolver/1840.20/36474>.

[127] M. Aragon, W. Holub, R. Everett, R. Kottenstette, J. Wright, Arsenic Pilot Plant Operation and Results-Rio Rancho, New Mexico, (2007).

[128] S.E. Panchu, S. Sekar, V. Rajaram, E. Kolanthai, S.J. Panchu, H.C. Swart, S. Narayana Kalkura, Enriching Trace Level Adsorption Affinity of As³⁺ Ion Using Hydrothermally Synthesized Iron-Doped Hydroxyapatite Nanorods, *J. Inorg. Organomet. Polym. Mater.* 32 (2022) 47–62. <https://doi.org/10.1007/s10904-021-02103-0>.

[129] G. Liu, J. W. Talley, C. Na, S. L. Larson, L. G. Wolfe, Copper Doping Improves Hydroxyapatite Sorption for Arsenate in Simulated Groundwaters, *Environ. Sci. & Technol.* 44 (2010) 1366–1372. <https://doi.org/10.1021/es9015734>.

[130] Z. Yang, H. Gong, F. He, E. Repo, W. Yang, Q. Liao, F. Zhao, Iron-doped hydroxyapatite for the simultaneous remediation of lead-, cadmium- and arsenic-co-contaminated soil, *Environ. Pollut.* 312 (2022) 119953. <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2022.119953>.

[131] A. Nakahira, T. Okajima, T. Honma, S. Yoshioka, I. Tanaka, Arsenic Removal by Hydroxyapatite-based Ceramics, *Chem. Lett.* 35 (2006) 856–857. <https://doi.org/10.1246/cl.2006.856>.

[132] M. Islam, P.C. Mishra, R. Patel, Arsenate removal from aqueous solution by cellulose-carbonated hydroxyapatite nanocomposites, *J. Hazard. Mater.* 189 (2011) 755–763. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2011.03.051>.

[133] J. Lin, S. Raghavan, D.W. Fuerstenau, The adsorption of fluoride ions by hydroxyapatite from aqueous solution, *Colloids and Surfaces.* 3 (1981) 357–370. [https://doi.org/10.1016/0166-6622\(81\)80062-5](https://doi.org/10.1016/0166-6622(81)80062-5).

[134] V. Sternitzke, R. Kaegi, J.-N. Audinot, E. Lewin, J.G. Hering, C.A. Johnson, Uptake of Fluoride from Aqueous Solution on Nano-Sized Hydroxyapatite: Examination of a Fluoridated Surface Layer, *Environ. Sci. Technol.* 46 (2012) 802–809. <https://doi.org/10.1021/es202750t>.

[135] S. Wang, Y. Peng, Natural zeolites as effective adsorbents in water and wastewater

treatment, *Chem. Eng. J.* 156 (2010) 11–24. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2009.10.029>.

[136] M. Mondal, B. Biswas, S. Garai, S. Sarkar, H. Banerjee, K. Brahmachari, P.K. Bandyopadhyay, S. Maitra, M. Brestic, M. Skalicky, P. Ondrisik, A. Hossain, Zeolites Enhance Soil Health, Crop Productivity and Environmental Safety, *Agronomy*. 11 (2021) 448. <https://doi.org/10.3390/agronomy11030448>.

[137] M. Delkash, B. Ebrazi Bakhshayesh, H. Kazemian, Using zeolitic adsorbents to cleanup special wastewater streams: A review, *Microporous Mesoporous Mater.* 214 (2015) 224–241. <https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2015.04.039>.

[138] A. Rahmani, J. Nouri, S. Kamal Ghadiri, A.H. Mahvi, Z.M. R, Adsorption of fluoride from water by Al³⁺ and Fe³⁺ pretreated natural Iranian zeolites, *Int. J. Environ. Res.* 4 (2010) 607–614.

[139] Y. Wang, C. Wang, L. Wang, L. Wang, F.-S. Xiao, Zeolite Fixed Metal Nanoparticles: New Perspective in Catalysis, *Acc. Chem. Res.* 54 (2021) 2579–2590. <https://doi.org/10.1021/acs.accounts.1c00074>.

[140] L. Roshanfekar Rad, M. Anbia, Zeolite-based composites for the adsorption of toxic matters from water: A review, *J. Environ. Chem. Eng.* 9 (2021) 106088. <https://doi.org/10.1016/j.jece.2021.106088>.

[141] J. Suazo-Hernández, P. Sepúlveda, K. Manquián-Cerda, R. Ramírez-Tagle, M.A. Rubio, N. Bolan, B. Sarkar, N. Arancibia-Miranda, Synthesis and characterization of zeolite-based composites functionalized with nanoscale zero-valent iron for removing arsenic in the presence of selenium from water, *J. Hazard. Mater.* 373 (2019) 810–819. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2019.03.125>.

[142] C. Pizarro, M. Escudey, E. Caroca, C. Pavez, G.E. Zúñiga, Evaluation of zeolite, nanomagnetite, and nanomagnetite-zeolite composite materials as arsenic (V) adsorbents in hydroponic tomato cultures, *Sci. Total Environ.* 751 (2021) 141623. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2020.141623>.

[143] B. Han, A.J. Weatherley, K. Mumford, N. Bolan, J.-Z. He, G.W. Stevens, D. Chen, Modification of naturally abundant resources for remediation of potentially toxic elements: A review, *J. Hazard. Mater.* 421 (2022) 126755. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2021.126755>.

[144] W.O.S. Doherty, P. Mousavioun, C.M. Fellows, Value-adding to cellulosic ethanol:

Lignin polymers, *Ind. Crops Prod.* 33 (2011) 259–276. <https://doi.org/10.1016/j.indcrop.2010.10.022>.

[145] S. Brethauer, R.L. Shahab, M.H. Studer, Impacts of biofilms on the conversion of cellulose, *Appl. Microbiol. Biotechnol.* 104 (2020) 5201–5212. <https://doi.org/10.1007/s00253-020-10595-y>.

[146] A. Bhatnagar, M. Sillanpää, Utilization of agro-industrial and municipal waste materials as potential adsorbents for water treatment—A review, *Chem. Eng. J.* 157 (2010) 277–296. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2010.01.007>.

[147] N.B. Singh, G. Nagpal, S. Agrawal, Rachna, Water purification by using Adsorbents: A Review, *Environ. Technol. Innov.* 11 (2018) 187–240. <https://doi.org/10.1016/j.eti.2018.05.006>.

[148] C.F.Z. Lacson, M.-C. Lu, Y.-H. Huang, Fluoride-containing water: A global perspective and a pursuit to sustainable water defluoridation management -An overview, *J. Clean. Prod.* 280 (2021) 124236. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2020.124236>.

[149] V. Sivasankar, T. Ramachandramoorthy, A. Chandramohan, Fluoride removal from water using activated and MnO₂-coated Tamarind Fruit (*Tamarindus indica*) shell: Batch and column studies, *J. Hazard. Mater.* 177 (2010) 719–729. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2009.12.091>.

[150] W. Zhang, F. Wang, P. Wang, L. Lin, Y. Zhao, P. Zou, M. Zhao, H. Chen, Y. Liu, Y. Zhang, Facile synthesis of hydroxyapatite/yeast biomass composites and their adsorption behaviors for lead (II), *J. Colloid Interface Sci.* 477 (2016) 181–190. <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2016.05.050>.

[151] Y.S. Dewi, H. Wijayanti, R.A. Lestari, I.F. Nata, Preparation of magnetic nanoparticle biocomposites using rice husk and sugarcane bagasse fibers as the matrix, *IOP Conf. Ser. Mater. Sci. Eng.* 980 (2020) 012007. <https://doi.org/10.1088/1757-899X/980/1/012007>.

[152] S. Srisorrachatr, Study of dyestuff removal from solution by sunflower seed husk, *Adv. Mater. Res.* 236–238 (2011) 3016–3019. <https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/AMR.236-238.3016>.

[153] H.N. Bhatti, R. Khalid, M.A. Hanif, Dynamic biosorption of Zn(II) and Cu(II) using pretreated *Rosa gruss an teplitz* (red rose) distillation sludge, *Chem. Eng. J.* 148 (2009) 434–443. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2008.09.028>.

[154] M. Jain, V.K. Garg, K. Kadirvelu, Chromium(VI) removal from aqueous system using *Helianthus annuus* (sunflower) stem waste, *J. Hazard. Mater.* 162 (2009) 365–372. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2008.05.048>.

[155] S. Kucukcongar, A.J. Akbari, M. Turkyilmaz, Removal of Nickel from Aqueous solutions Using Magnetic Nanocomposite synthesised with Agricultural Waste, *Int. J. Environ. Anal. Chem.* 102 (2022) 4996–5014. <https://doi.org/10.1080/03067319.2020.1790549>.

[156] T. Wen, J. Wang, X. Li, S. Huang, Z. Chen, S. Wang, T. Hayat, A. Alsaedi, X. Wang, Production of a generic magnetic Fe₃O₄ nanoparticles decorated tea waste composites for highly efficient sorption of Cu(II) and Zn(II), *J. Environ. Chem. Eng.* 5 (2017) 3656–3666. <https://doi.org/10.1016/j.jece.2017.07.022>.

[157] P. Panneerselvam, N. Morad, K.A. Tan, Magnetic nanoparticle (Fe₃O₄) impregnated onto tea waste for the removal of nickel(II) from aqueous solution, *J. Hazard. Mater.* 186 (2011) 160–168. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2010.10.102>.

[158] P. Pillai, Y. Lakhtaria, S. Dharaskar, M. Khalid, Synthesis, characterization, and application of iron oxyhydroxide coated with rice husk for fluoride removal from aqueous media, *Environ. Sci. Pollut. Res.* 27 (2020) 20606–20620. <https://doi.org/10.1007/s11356-019-05948-8>.

[159] D. Huang, B. Li, M. Wu, S. Kuga, Y. Huang, Synergistic Adsorption by Biomass-based Fe-Al (Hydr)oxide Nanocomposite of Fluoride and Arsenic, *Pap. Biomater.* 4 (2019) 20–31. <https://doi.org/10.26599/PBM.2019.9260011>.

[160] T. Rodríguez Zurro, P. Bergero, Balance regional de Girasol 2022/23 en Argentina, (2023). <https://www.bcr.com.ar/es/mercados/investigacion-y-desarrollo/informativo-semanal/noticias-informativo-semanal/balance-11> (accessed December 8, 2023).

[161] M.-A. Perea-Moreno, F. Manzano-Agugliaro, A.-J. Perea-Moreno, Sustainable Energy Based on Sunflower Seed Husk Boiler for Residential Buildings, *Sustainability.* 10 (2018) 3407. <https://doi.org/10.3390/su10103407>.

[162] M. Fernández, M.M. Rodríguez, C. Martinefsky, A.K. De Figueiredo, I.C. Riccobene, S.M. Nolasco, Aspectos tecnológicos de la cáscara de girasol, Taller ASAGIR Pre-Congreso. (2014).

[163] P. Postemsky, V. Lucaioli, R. Devalis, R. González Matute, N.D. Figlas, M. Kiehr, M.A. Cubitto, P. Marinangeli, N. Curvetto, Pretratamientos de la cáscara de semilla de girasol para su

utilización como sustrato de plantas, IV Congr. Int. Científico y Tecnológico-CONCYT 2017. (2017).

[164] I. Anastopoulos, J.O. Ighalo, C. Adaobi Igwegbe, D.A. Giannakoudakis, K.S. Triantafyllidis, I. Pashalidis, D. Kalderis, Sunflower-biomass derived adsorbents for toxic/heavy metals removal from (waste) water, *J. Mol. Liq.* 342 (2021) 117540. <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2021.117540>.

[165] N. Abdulhusain, L. Mokif, The Removal Performance of Bio-Sorption on Sunflower Seed Husk for Copper and Lead Ions from Aqueous Solutions, *J. Ecol. Eng.* 24 (2023) 110–117. <https://doi.org/10.12911/22998993/161452>.

[166] S. Srisorrachatr, Modified sunflower seed husks for metal ions removal from wastewater, *Chem. Eng. Trans.* 57 (2017) 247–252. <https://doi.org/10.3303/CET1757042>.

[167] A. Dahasahastra, L. Helena, P.A. Kumar, Effective Adsorption of Arsenic from Synthetic Water Sample Using Activated Sunflower Seed Shells, in: 2023: pp. 235–246. https://doi.org/10.1007/978-981-99-3844-5_26.

[168] Y. Zhao, H. Shi, X. Tang, D. Kuang, J. Zhou, F. Yang, Performance and Mechanism of As(III/V) Removal from Aqueous Solution by Fe₃O₄-Sunflower Straw Biochar, *Toxics.* 10 (2022) 534. <https://doi.org/10.3390/toxics10090534>.

[169] V.N. Scheverin, Preparación de adsorbentes novedosos a partir de residuos y nanopartículas magnéticas y sus aplicaciones en remediación de aguas, Universidad Nacional del Sur, 2018.

[170] P.G. Jamkhande, N.W. Ghule, A.H. Bamer, M.G. Kalaskar, Metal nanoparticles synthesis: An overview on methods of preparation, advantages and disadvantages, and applications, *J. Drug Deliv. Sci. Technol.* 53 (2019) 101174. <https://doi.org/10.1016/j.jddst.2019.101174>.

[171] P. Nicolás, M. Saleta, H. Troiani, R. Zysler, V. Lassalle, M.L. Ferreira, Preparation of iron oxide nanoparticles stabilized with biomolecules: Experimental and mechanistic issues, *Acta Biomater.* 9 (2013) 4754–4762. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.actbio.2012.09.040>.

[172] M.F. Horst, M. Alvarez, V.L. Lassalle, Removal of heavy metals from wastewater using magnetic nanocomposites: Analysis of the experimental conditions, *Sep. Sci. Technol.* 51 (2016) 550–563. <https://doi.org/10.1080/01496395.2015.1086801>.

[173] V.L. Lassalle, R.D. Zysler, M.L. Ferreira, Novel and facile synthesis of magnetic composites by a modified co-precipitation method, *Mater. Chem. Phys.* 130 (2011) 624–634. <https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2011.07.035>.

[174] P. Azcona, R. Zysler, V. Lassalle, Simple and novel strategies to achieve shape and size control of magnetite nanoparticles intended for biomedical applications, *Colloids Surfaces A Physicochem. Eng. Asp.* 504 (2016) 320–330. <https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2016.05.064>.

[175] N. Abid, A.M. Khan, S. Shujait, K. Chaudhary, M. Ikram, M. Imran, J. Haider, M. Khan, Q. Khan, M. Maqbool, Synthesis of nanomaterials using various top-down and bottom-up approaches, influencing factors, advantages, and disadvantages: A review, *Adv. Colloid Interface Sci.* 300 (2022) 102597. <https://doi.org/10.1016/j.cis.2021.102597>.

[176] M. Sajid, J. Płotka-Wasyłka, Nanoparticles: Synthesis, characteristics, and applications in analytical and other sciences, *Microchem. J.* 154 (2020) 104623. <https://doi.org/10.1016/j.microc.2020.104623>.

[177] C. Dhand, N. Dwivedi, X.J. Loh, A.N. Jie Ying, N.K. Verma, R.W. Beuerman, R. Lakshminarayanan, S. Ramakrishna, Methods and strategies for the synthesis of diverse nanoparticles and their applications: a comprehensive overview, *RSC Adv.* 5 (2015) 105003–105037. <https://doi.org/10.1039/C5RA19388E>.

[178] M. Tarhini, W. Badri, H. Greige-Gerges, H. Fessi, A. Elaissari, Nanoparticles/nanoplatform to carry and deliver the drug molecules to the target site, in: *Drug Deliv. Devices Ther. Syst.*, Elsevier, 2021: pp. 249–266. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-819838-4.00009-2>.

[179] P.E. García Casillas, C.A.M.P.C.A. Rodriguez Gonzalez, Infrared Spectroscopy of Functionalized Magnetic Nanoparticles, in: T. Theophanides (Ed.), *Infrared Spectrosc. - Mater. Sci. Eng. Technol.*, InTech, 2012. <https://doi.org/10.5772/2055>.

[180] N.T.K. Thanh, N. Maclean, S. Mahiddine, Mechanisms of Nucleation and Growth of Nanoparticles in Solution, *Chem. Rev.* 114 (2014) 7610–7630. <https://doi.org/10.1021/cr400544s>.

[181] T.D. Schladt, K. Schneider, H. Schild, W. Tremel, Synthesis and bio-functionalization of magnetic nanoparticles for medical diagnosis and treatment, *Dalt. Trans.* 40 (2011) 6315. <https://doi.org/10.1039/c0dt00689k>.

- [182] V. Zheltova, A. Vlasova, N. Bobrysheva, I. Abdullin, V. Semenov, M. Osmolowsky, M. Voznesenskiy, O. Osmolovskaya, Fe₃O₄@HAp core–shell nanoparticles as MRI contrast agent: Synthesis, characterization and theoretical and experimental study of shell impact on magnetic properties, *Appl. Surf. Sci.* 531 (2020) 147352. <https://doi.org/10.1016/J.APSUSC.2020.147352>.
- [183] M. Kermanian, M. Naghibi, S. Sadighian, One-pot hydrothermal synthesis of a magnetic hydroxyapatite nanocomposite for MR imaging and pH-Sensitive drug delivery applications, *Heliyon*. 6 (2020) e04928. <https://doi.org/10.1016/j.heliyon.2020.e04928>.
- [184] A.B. Bourlinos, R. Zboril, D. Petridis, A simple route towards magnetically modified zeolites, *Microporous Mesoporous Mater.* 58 (2003) 155–162. [https://doi.org/10.1016/S1387-1811\(02\)00613-3](https://doi.org/10.1016/S1387-1811(02)00613-3).
- [185] T.M. Salem Attia, X.L. Hu, D.Q. Yin, Synthesised magnetic nanoparticles coated zeolite (MNCZ) for the removal of arsenic (As) from aqueous solution, *J. Exp. Nanosci.* 9 (2014) 551–560. <https://doi.org/10.1080/17458080.2012.677549>.
- [186] H. Faghihian, M. Moayed, A. Firooz, M. Irvani, Synthesis of a novel magnetic zeolite nanocomposite for removal of Cs⁺ and Sr²⁺ from aqueous solution: Kinetic, equilibrium, and thermodynamic studies, *J. Colloid Interface Sci.* 393 (2013) 445–451. <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2012.11.010>.
- [187] T.S. El-Din, A.A. Elzatahry, D.M. Aldhayan, A.M. Al-Enizi, S.S. Al-Deyab, Synthesis and Characterization of Magnetite Zeolite Nano Composite, *Int. J. Electrochem. Sci.* 6 (2011) 6177–6183. [https://doi.org/10.1016/S1452-3981\(23\)19672-6](https://doi.org/10.1016/S1452-3981(23)19672-6).
- [188] J. Alchouron, C. Navarathna, H.D. Chludil, N.B. Dewage, F. Perez, E.B. Hassan, C.U. Pittman Jr, A.S. Vega, T.E. Mlsna, Assessing South American *Guadua chacoensis* bamboo biochar and Fe₃O₄ nanoparticle dispersed analogues for aqueous arsenic(V) remediation, *Sci. Total Environ.* 706 (2020) 135943. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2019.135943>.
- [189] Z. Li, L. Wang, J. Meng, X. Liu, J. Xu, F. Wang, P. Brookes, Zeolite-supported nanoscale zero-valent iron: New findings on simultaneous adsorption of Cd(II), Pb(II), and As(III) in aqueous solution and soil, *J. Hazard. Mater.* 344 (2018) 1–11. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2017.09.036>.
- [190] S. Mondal, P. Manivasagan, S. Bharathiraja, M. Santha Moorthy, V. Nguyen, H. Kim, S. Nam, K. Lee, J. Oh, Hydroxyapatite Coated Iron Oxide Nanoparticles: A Promising Nanomaterial for Magnetic Hyperthermia Cancer Treatment, *Nanomaterials.* 7 (2017) 426.

<https://doi.org/10.3390/nano7120426>.

[191] J.T.T. Carvalho, P.A. Milani, J.L. Consonni, G. Labuto, E.N.V.M. Carrilho, Nanommodified sugarcane bagasse biosorbent: synthesis, characterization, and application for Cu(II) removal from aqueous medium, *Environ. Sci. Pollut. Res.* 28 (2021) 24744–24755. <https://doi.org/10.1007/s11356-020-11345-3>.

[192] V. Javanbakht, S.M. Ghoreishi, N. Habibi, M. Javanbakht, Synthesis of zeolite/magnetite nanocomposite and a fast experimental determination of its specific surface area, *Prot. Met. Phys. Chem. Surfaces.* 53 (2017) 693–702. <https://doi.org/10.1134/S2070205117040086>.

[193] C.J. Bahena Martínez, N. Torres Gómez, D.I. García Gutiérrez, A.R. Vilchis Néstor, Síntesis hidrotermal de nanomateriales, in: S. Viguera, G. Martínez Barrera (Eds.), *Mater. Av. y Nanomater. Aprovech. Fuentes Nat. y Sus Benef. Al Medio Ambient.*, OmniaScience, Barcelona, España, 2022: pp. 239–280. <https://doi.org/10.3926/oms.409.09>.

[194] M. Sadat-Shojai, M.T. Khorasani, E. Dinpanah-Khoshdargi, A. Jamshidi, Synthesis methods for nanosized hydroxyapatite with diverse structures, *Acta Biomater.* 9 (2013) 7591–7621. <https://doi.org/10.1016/j.actbio.2013.04.012>.

Capítulo 2

Metodologías y técnicas de caracterización

En este capítulo, se presentan los lineamientos generales de las metodologías experimentales empleadas en el desarrollo de esta tesis. Además, se detallan las técnicas utilizadas para caracterizar los materiales sintetizados a lo largo de este trabajo, incluyendo sus fundamentos teóricos y los equipos empleados.

2.1 - Materiales y reactivos

Como fuente de biomasa se utilizó cáscara de girasol (C), un residuo ampliamente disponible en la región de Bahía Blanca, Buenos Aires (Argentina). Antes de su utilización, las cáscaras fueron sometidas a un pretratamiento que consistió en lavados con agua de red seguidos de agua destilada, utilizando un volumen suficiente para cubrirlas completamente, hasta obtener un sobrenadante de lavado traslúcido. Posteriormente, fueron secadas en una estufa a una temperatura de 45°C durante 48 horas y finalmente trituradas con un molinillo eléctrico hasta lograr un polvo homogéneo de un tamaño de partícula igual o inferior a 297 μm . La Figura 2. 1 ilustra el aspecto de la biomasa antes y después de este tratamiento.



Figura 2. 1 – Aspecto de la cáscara de girasol utilizada.

La zeolita natural (Z) tipo clinoptilolita utilizada en este trabajo se suministró por DIATEC S.R.L. y se extrajo de un yacimiento de la provincia de La Rioja (Argentina). Antes de sintetizar los compuestos de zeolita-óxidos de hierro, se molió y tamizó Z para obtener un tamaño de partícula de 297 μm o menor.

Para la síntesis de los NCs se utilizaron reactivos de grado analítico con una pureza del 99 %, por lo que no fue necesario realizar procesos de purificación previa.

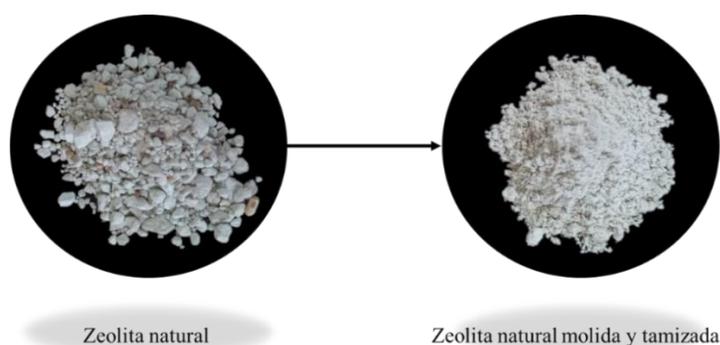


Figura 2. 2 – Aspecto de la zeolita natural utilizada en este trabajo.

A continuación, se enumeran todos los reactivos utilizados en el trabajo de tesis:

Tabla 2. 1 - Listado de los reactivos utilizados.

Reactivo	Fórmula	Marca	Aplicación
Ácido acético	CH ₃ COOH	Cicarelli	-Preparación TISAB*.
Ácido ascórbico	C ₆ H ₈ O ₆	Anedra	-Determinación de arsénico.
Ácido clorhídrico	HCl	Cicarelli	-Ajuste de pH. -Disgregación de los materiales.
Ácido sulfúrico	H ₂ SO ₄	Cicarelli	-Determinación de arsénico.
Bicarbonato de sodio	NaHCO ₃	Cicarelli	-Solución co-iones.
Citrato de sodio	Na ₃ C ₆ H ₅ O ₇	Berna	-Preparación TISAB*.
Cloruro de calcio	CaCl ₂	Cicarelli	-Solución co-iones.
Cloruro de sodio	NaCl	Biopack	-Solución co-iones. -Electrolito soporte. -Preparación TISAB*.
Cloruro férrico hexahidratado	FeCl ₃ .6H ₂ O	Tetrahedron	-Síntesis de magnetita y NCs magnéticos.
Fluoruro de sodio	NaF	Anedra	-Preparación soluciones patrones de Fluoruros.
Hidrógeno fosfato de diamonio	(NH ₄) ₂ HPO ₄	Sigma	-Síntesis de hidroxiapatita y NCs basados en hidroxiapatita.
Fosfato de sodio	Na ₃ (PO ₄)	AnalQuim	-Síntesis hidroxiapatita y NCs basados en hidroxiapatita.
Hidróxido de sodio	NaOH	Anedra	-Síntesis de magnetita y NCs magnéticos.

			-Síntesis de hidroxiapatita. -Síntesis de NCs modificados superficialmente con Al y Ca. -Ajuste de pH.
Molibdato de amonio tetra hidratado	$(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24}\cdot 4\text{H}_2\text{O}$	Biopack	-Determinación de arsénico.
Nitrato de calcio tetra hidratado	$\text{Ca}(\text{NO}_3)_2\cdot 4\text{H}_2\text{O}$	Sigma	-Síntesis de hidroxiapatita y NCs basados en hidroxiapatita.
Nitrato de sodio tetra hidratado	$\text{NaNO}_3\cdot 4\text{H}_2\text{O}$	AnalQuim	-Solución co-iones.
Solución patrón de arsénico	$\text{As}_{(\text{ac}) \text{ total}}$	Merk	-Solución co-iones.
Sulfato de aluminio y potasio	$\text{KAl}(\text{SO}_4)_2$	Sin información	-Síntesis de NCs modificados superficialmente con Al y Ca.
Sulfato de calcio	CaSO_4	Sin información	-Síntesis de NCs modificados superficialmente con Al y Ca.
Sulfato de sodio anhidro	Na_2SO_4	Cicarelli	-Solución co-iones.
Sulfato ferroso heptahidratado	$\text{FeSO}_4\cdot 7\text{H}_2\text{O}$	Mallinckratt Chemical Works	-Síntesis de magnetita y nanocompuestos magnéticos.
Tartrato de antimonio y potasio	$\text{K}_2\text{Sb}_2(\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_6)_2$	Maybaker	-Determinación de arsénico.

*TISAB: solución buffer utilizada para medir fluoruros por potenciometría directa.

2.2 - Métodos experimentales

2.2.1 - Determinación de la capacidad adsorción y eficiencia de remoción

La capacidad de adsorción, Q (mg g^{-1}) y la eficiencia de remoción (%R) se calcularon mediante las siguientes ecuaciones

$$Q_e = \frac{(C_i - C_f) \times V}{M}$$

$$\%R = \frac{(C_i - C_f) \times 100\%}{C_i}$$

Donde C_i y C_f representan la concentración inicial y final del contaminante (mg L^{-1}), respectivamente, mientras que V es el volumen total de la solución (L) y M es la masa del adsorbente (g).

Cabe destacar que todos los ensayos de adsorción realizados a lo largo de este trabajo se llevaron a cabo por triplicado, utilizando el valor promedio de las réplicas junto con sus respectivas desviaciones estándar para llevar a cabo el análisis de datos.

2.2.2 - Determinación de la concentración de arsénico en soluciones modelo.

La concentración de As(V) en soluciones modelo (agua destilada) se determinó utilizando un método espectrofotométrico propuesto por Murphy et al. [1]. Es importante señalar que este método fue originalmente diseñado para cuantificar iones fosfato, por lo que presenta interferencias cuando la muestra contiene además iones fosfato.

Esta metodología implica la preparación de las siguientes soluciones: ácido sulfúrico 2.5 M, tartrato de antimonio y potasio 2.7 g L^{-1} , molibdato de amonio 0.03 M y ácido ascórbico 0.01 M. Cabe mencionar que el ácido ascórbico debe prepararse en el momento de realizar las cuantificaciones debido a su tendencia a descomponerse fácilmente, mientras que las demás soluciones se pueden almacenar en la heladera hasta su utilización.

A partir de estas soluciones, se prepara un reactivo color combinando 5 mL de H_2SO_4 , 0.5 mL de tartrato de antimonio y potasio, 1.5 mL de molibdato de amonio y 3 mL de ácido ascórbico, en ese orden. De este reactivo color se agregan 0.8 mL a 5.0 mL de la muestra.

Siguiendo este procedimiento, se prepararon las curvas de calibrado utilizando una solución patrón de arsénico (100 mg L^{-1}), obteniendo testigos con concentraciones de 0.25, 0.5, 1.0, 2.0 y 3.0 mg L^{-1} . La absorbancia de las muestras se midió tras 30 minutos desde el inicio de la reacción colorimétrica, utilizando un espectrofotómetro UV-Visible Agilent Cary 60, a una longitud de onda de 850 nm.

2.2.3 - Determinación de la concentración de fluoruro en agua

La concentración de fluoruros en muestras de agua se determinó mediante potenciometría directa, utilizando un electrodo de ion selectivo de la marca Oakton. Para lograrlo, se empleó una metodología que incluyó el uso de una solución *buffer* (TISAB, por sus siglas en inglés) para ajustar el pH, la fuerza iónica total y evitar la interferencia de cationes capaces de formar complejos con el flúor (Al^{3+} , Fe^{3+} , Cr^{3+} , etc.).

La solución TISAB se preparó siguiendo la composición propuesta por Frant et al. [2] para la determinación de fluoruros en muestras de agua. Para ello, se mezclaron 57 mL de ácido acético glacial, 58 g de cloruro de sodio y 0.3 g de citrato de sodio. El pH de la solución se ajustó dentro del rango de 5 a 5.5 utilizando hidróxido de sodio granular. Y luego, se completó el volumen hasta alcanzar 1000 mL añadiendo agua destilada.

Para la cuantificación del anión, se utilizó la solución de TISAB en una proporción 1:1 respecto al volumen de los testigos y las muestras. En la elaboración de la curva de calibrado, se empleó una solución patrón de fluoruro de sodio con una concentración de $1000 \text{ mg L}^{-1} \text{ F}^{-}$. A partir de esta, se prepararon testigos con las siguientes concentraciones: 0.5, 1.0, 2.0, 3.0, 6.0, 10.0, 50.0 y $100.0 \text{ mg L}^{-1} \text{ F}^{-}$.

2.2.4 - Determinación del punto de carga cero por el método de equilibrio en batch

Se empleó el método *Drift* [3] para determinar el pH de punto de carga cero (pH_{pcc}) de los NCs híbridos y sus precursores. El punto de carga cero (PCC) indica el pH en el cual la carga superficial de una partícula se neutraliza por completo, independientemente de su carga total.

Para llevar a cabo este procedimiento, se prepararon varias soluciones utilizando NaCl 0.01 M como electrolito soporte, y se ajustó el pH de cada una en un rango de 5 a 9 mediante la adición de HCl o NaOH 0.01 M. Posteriormente, se incorporaron los materiales adsorbentes a cada solución en una proporción de 4 mg mL^{-1} . Después un período de 24 horas, una vez que el pH se estabilizó, se registró el pH final de la dispersión. Se emplearon gráficos de ΔpH ($\text{pH}_f - \text{pH}_i$) en

función del pH inicial (Figura 2. 3) para identificar los puntos en los que los valores de pH inicial y final coincidían ($\Delta\text{pH} = 0$). Este punto se consideró como el pH_{pcc} .

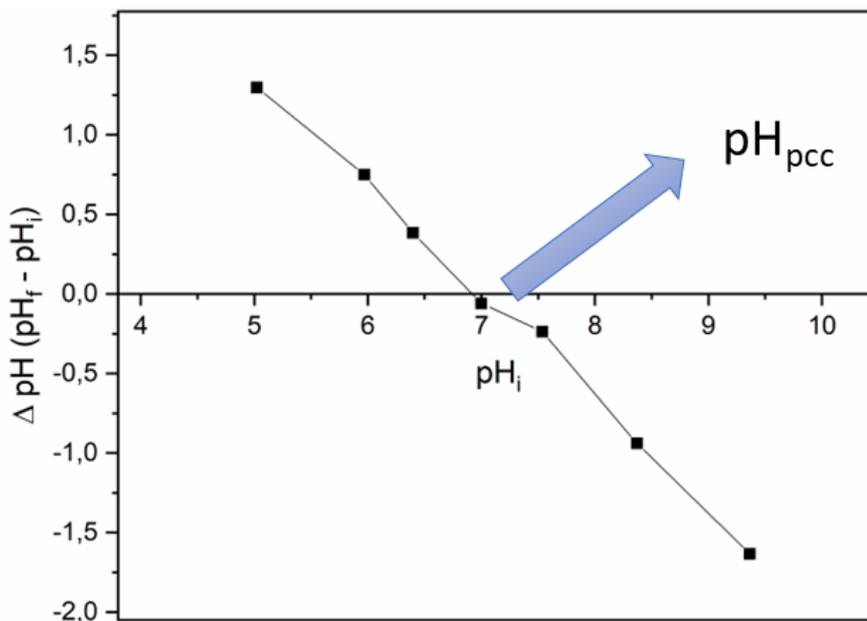


Figura 2. 3 - Gráfico para la determinación del pH_{pcc} mediante el método Drift.

2.3 - Criterios estadísticos utilizados

En aquellos casos en los que fue necesario comparar medias en diferentes contextos experimentales, se emplearon métodos estadísticos como la prueba t de Student para dos muestras y el ANOVA de un factor (para más de tres medias), con el propósito de verificar la igualdad o diferencia estadística entre los datos.

La prueba t de dos muestras determina si las medias de dos grupos independientes son significativamente distintas. [4]. Para ello, se calcula la diferencia entre las medias de ambos grupos y se divide por la variabilidad dentro de cada grupo. El resultado es el estadístico t calculado, el cual se compara con un t crítico, que se encuentra tabulado, y que surge de una distribución teórica que asume igualdad en las medias de ambas poblaciones. Si el estadístico t calculado supera el valor crítico, se rechaza la hipótesis nula de igualdad de medias, aceptando la hipótesis alternativa de una diferencia significativa entre los grupos.

Por otro lado, el análisis de la varianza (ANOVA) de un factor se empleó para contrastar si las medias de tres o más grupos independientes son iguales o si existen diferencias significativas entre ellas [4]. Esta prueba se basa en la variación observada en los datos y busca determinar si ésta se debe a diferencias entre las medias de los grupos o simplemente a una variación aleatoria

dentro de cada grupo. El ANOVA compara estas dos fuentes de variación mediante el cociente de varianzas.

Para evaluar el ajustaste de los modelos cinéticos y de isoterma a los datos experimentales, se utilizó el método de mínimos cuadrados no lineales. Este método implica la minimización de la suma de los cuadrados de las desviaciones entre los valores observados y los valores predichos por los modelos. Para evaluar la calidad del ajuste, se utilizaron dos estadísticos: el chi-cuadrado (χ^2) y el coeficiente de determinación no lineal (R^2).

El chi-cuadrado se obtiene al sumar los cuadrados de las desviaciones normalizadas entre los valores observados y los valores predichos por el modelo. Un valor bajo de chi-cuadrado, cercano a cero, indica un buen ajuste, mientras que un valor alto indica un mal ajuste. Es decir, cuanto más pequeño sea el chi-cuadrado, mejor será el ajuste entre el modelo y los datos observados.

Por otro lado, el coeficiente de determinación no lineal (R^2) es una medida que indica la proporción de la varianza total de los datos que es explicada por el modelo. A diferencia del chi-cuadrado, R^2 no considera la magnitud de los errores, sino solo la proporción de la varianza explicada por el modelo. Un valor alto de R^2 indica que el modelo explica una gran proporción de la varianza en los datos, mientras que un valor bajo indica que el modelo explica una pequeña proporción de la varianza.

Las fórmulas utilizadas para calcular χ^2 y R^2 son las siguientes:

$$\chi^2 = \sum \frac{(Y_{exp} - Y_{mod})^2}{Y_{mod}}$$

$$R^2 = 1 - \frac{\sum (Y_{exp} - Y_{mod})^2}{\sum (Y_{exp} - Y_{prom})^2}$$

donde Y_{exp} , se corresponde con los valores observados, Y_{mod} son los valores predichos por el modelo e Y_{prom} es el promedio de los valores observados experimentalmente.

Ambos estadísticos son útiles para evaluar el ajuste de las funciones no lineales a los datos experimentales y proporcionan información sobre la calidad y la capacidad explicativa de los modelos [5].

2.4 - Técnicas de caracterización

Para estudiar las propiedades de los materiales sintetizados, se emplearon una amplia variedad de técnicas de caracterización. En la siguiente tabla se resumen las técnicas utilizadas, junto con

el equipo correspondiente y las características de los materiales analizadas mediante cada una de ellas. A continuación, se detallan los principios teóricos en los que se fundamenta cada una de las técnicas empleadas, así como el tratamiento o preparación requeridos en cada caso.

Tabla 2. 2 - Técnicas de caracterización empleadas.

Técnica	Equipo	Características por analizar
Difracción de rayos X	PANalytical Empyrean 3	Patrón cristalino y tamaño del cristalito.
Espectroscopía infrarroja con Transformada de Fourier	Thermo Scientific Nicolet iS50	Presencia de grupos funcionales y posibles interacciones entre los diferentes componentes de los NCs.
Análisis termogravimétrico	Q500 V20.13 Build 39 instrument	Estimación de la composición cualitativa en términos de la proporción de componentes orgánicos e inorgánicos.
Microscopía electrónica de transmisión	JEOL 100 CX II	Tamaño y morfología de las partículas.
Microscopía electrónica de barrido-EDS	JEOL 35CF	Morfología superficial y composición elemental superficial.
Espectroscopía de absorción atómica	GBC Avanta 932	Composición de los adsorbentes, en términos de la concentración de componentes inorgánicos, mayormente hierro, y estabilidad de los mismos, en términos de lixiviación de sus componentes en medio acuoso.
Espectroscopía de emisión atómica con plasma acoplado inductivamente	ICP-AES Shimadzu 1000 mod III.	Cuantificación de diversos componentes de interés en muestras de agua subterránea, principalmente arsénico y hierro.
Dispersión de luz dinámica	Malvern Zetasizer Nano SZ90	Diámetro hidrodinámico y grado de polidispersión.
Microelectroforesis Láser Doppler	Malvern Zetasizer Nano SZ90	Carga superficial de los materiales, su variación en función del pH, y su punto isoeléctrico.

2.4.1 - Difracción de rayos X

La técnica de difracción de rayos X (DRX) se fundamenta en la interacción entre un haz de rayos X y un material cristalino. La disposición regular de átomos en este material genera interferencias, lo que resulta en una serie de ángulos de difracción característicos. Estas interferencias se producen debido a que la longitud de onda de los rayos X coincide con la distancia interplanar de los átomos en la estructura cristalina. De esta forma, los electrones de los átomos interactúan con los rayos X, provocando su difracción.

La ley de Bragg, por su parte, establece que los rayos X serán difractados en un ángulo específico cuando los rayos reflejados de dos planos cristalinos adyacentes se encuentren en fase constructiva [7]. Matemáticamente, esta ley se expresa mediante la ecuación:

$$n\lambda = 2d_{hkl} \sin \theta$$

donde n es un número entero, λ es la longitud de onda de los rayos X, d es la distancia interplanar ($h k l$) y θ es el ángulo de difracción.

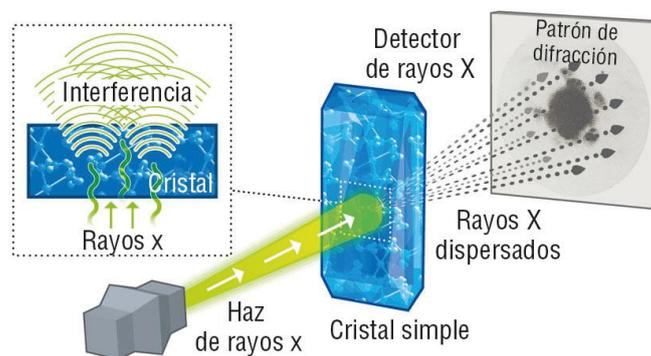


Figura 2. 4 - Fenómeno de difracción de rayos X. Fuente: Velandia et al. 2018 [6].

De esta forma, la ley de Bragg establece una relación entre la distancia interplanar, el ángulo de incidencia y el ángulo de difracción, lo que permite determinar la estructura cristalina del material. Esta relación se puede visualizar en un difractograma, que es una gráfica de la intensidad de radiación frente al ángulo 2θ .

A partir de la posición angular de los picos en el difractograma, se puede obtener información sobre la estructura cristalina del material, ya que cada fase cristalina posee un patrón de difracción de polvo único [6], lo que permite identificarlas al comparar los picos característicos presentes en un difractograma experimental con los listados de picos característicos de fases puras disponibles en bases de datos como la ICDD (International Center for Diffraction Data) u otras bases de datos de acceso abierto. Por lo tanto, los difractogramas obtenidos a partir del análisis de difracción de

rayos X se convierten en una herramienta valiosa para la identificación de fases en materiales, lo que resulta fundamental en la identificación de materiales policristalinos.

Por otro lado, la ecuación de Scherrer se emplea para estimar el tamaño promedio de los cristalitas en un material policristalino a partir del ancho de los picos en el difractograma, según la ecuación:

$$D = \frac{K\lambda}{\beta \cos \theta}$$

Donde D es el tamaño del cristallito (nm), K es la constante de Scherrer (aproximadamente 0.89), λ es la longitud de onda del rayo X utilizado en la difracción, que en este trabajo es la línea $\text{CuK}\alpha$ (1,5406 Å), β es el ancho a media altura del pico en radianes (FWHM, por sus siglas en inglés) y θ es el ángulo de difracción del pico de mayor intensidad de la fase en estudio.

Esta ecuación relaciona el tamaño de los cristallitos con la longitud de onda de los rayos X, el ancho a media altura de los picos y el ángulo de difracción.

2.4.1.1 - Preparación de la muestra e instrumentación

Las muestras fueron mortereadas hasta obtener un polvo fino y uniforme, que luego se depositó sobre un portamuestras de vidrio.

Los ensayos se llevaron a cabo utilizando un difractómetro PANalytical Empyrean 3, el cual utilizó radiación $\text{CuK}\alpha$ filtrada con Ni, un monocromador de grafito y un detector PIXcel3D. La configuración incluyó un voltaje de 45 kV y una corriente de 40 mA. Se utilizó un rango de 2θ de 5° a 70° , empleando un modo de barrido continuo con una velocidad angular de barrido de $0.016^\circ \text{ min}^{-1}$.

2.4.2 - Espectroscopía infrarroja con transformada de Fourier

La técnica FTIR se fundamenta en la absorción de radiación infrarroja (IR) por parte de moléculas que tienen un momento dipolar no nulo. Para que esto ocurra, la frecuencia de la radiación IR incidente debe coincidir con la frecuencia natural de vibración de la molécula, lo que conduce a una transferencia neta de energía que resulta en un cambio en la amplitud de la vibración molecular y, por lo tanto, en la absorción de radiación. Los cambios en las vibraciones moleculares pueden ser de tensión (stretching o estiramiento) o flexión (bending), como se muestra en la Figura 2. 5.

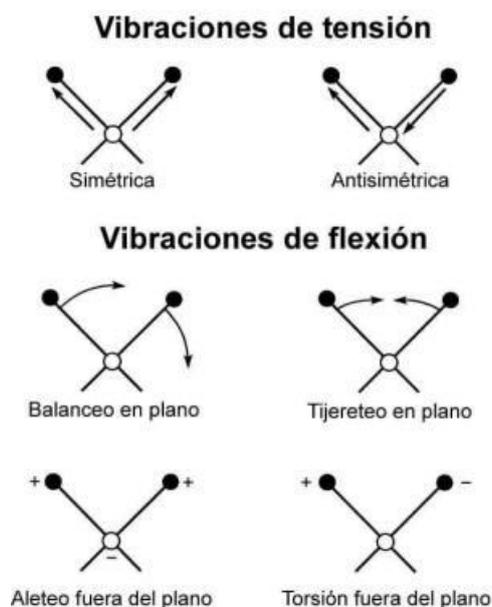


Figura 2. 5 - Distintos modos de vibración de una molécula triatómica. Fuente: Skoog 2001 [8].

Nota: + indica un movimiento del plano desde la página acercándose hacia lector. – indica un movimiento del plano de la página alejándose del lector.

Las vibraciones de tensión implican un cambio en la longitud del enlace, y pueden ser simétricas o antisimétricas. Las vibraciones de flexión implican un cambio en el ángulo de enlace y pueden ser de cuatro tipos: tijereteo, balanceo, aleteo y torsión. Como resultado de estas interacciones, la energía a la que aparece un pico específico en un espectro de absorción corresponde a la frecuencia de vibración de una región determinada de una molécula en la muestra [8].

En óxidos y minerales inorgánicos, la absorción de radiación IR está estrechamente relacionada con su estructura y composición. En este sentido, características como la resistencia, longitud y fuerza de los enlaces interatómicos, junto con la masa atómica, influyen en la absorción de la radiación IR. Además, la simetría tanto de la celda unitaria como de cada átomo en su sitio local también juegan un papel importante en la absorción. A pesar de que la teoría puede ofrecer información cristalocímica relevante, su alcance es limitado, y a menudo se recurre a la asignación empírica de las señales observadas a los modos de vibración para interpretar los resultados obtenidos en la práctica [9].

2.4.2.1 - Preparación de la muestra e instrumentación

Para preparar las muestras, se mezcló bromuro de potasio con el material de interés en una proporción aproximada del 2% en peso. Posteriormente, se mortereó hasta lograr un polvo fino que luego se compactó en una pastilla. Esta compresión se llevó a cabo utilizando una prensa hidráulica que aplicó una presión de alrededor de 5000 kg/cm².

La adquisición de espectros se realizó empleando un espectrofotómetro Thermo Scientific Nicolet iS50, el cual estaba equipado con una Esfera de Integración. Se escanearon los números de onda en un rango de 4000 a 400 cm^{-1} y se realizaron entre 60 y 100 barridos para cada muestra analizada, con una resolución de 4 cm^{-1} .

2.4.3 - Análisis termogravimétrico

Esta técnica se basa en registrar la pérdida de masa de una muestra en función del tiempo y/o de la temperatura, en una atmósfera específica (aire, nitrógeno, etc.). El análisis termogravimétrico (TG) permite detectar diversos procesos que inducen variaciones de peso en la muestra debido a la variación térmica, tales como descomposición, sublimación, reducción, desorción, absorción o escisión de cadenas, entre otros. Estos procesos permiten estimar la composición como la estabilidad térmica de un material, así como identificar temperaturas de transición vítrea en caso de que la posea [10].

El programa de temperatura utilizado puede ser isotérmico, manteniendo una temperatura constante, o de calentamiento a velocidad constante. También puede incluir enfriamiento o cualquier combinación de estos procesos.

2.4.3.1 - Preparación de la muestra e instrumentación

Para llevar a cabo los análisis termogravimétricos, se requirió una cantidad de muestra en polvo que osciló entre 10 y 20 mg. Para ello, se empleó el instrumento TGA Q500 V20.13 Build 39, el cual permitió realizar los análisis en un rango de temperatura de 30°C a 800°C, con una velocidad de calentamiento de 10°C min^{-1} , bajo una atmósfera de N_2 .

2.4.4 - Microscopía electrónica de transmisión

En esencia, la TEM se fundamenta en irradiar un haz de electrones sobre una muestra de espesor muy delgado, generalmente de 100 a 300 nanómetros. El esquema del microscopio electrónico se puede observar en la Figura 2. 6.

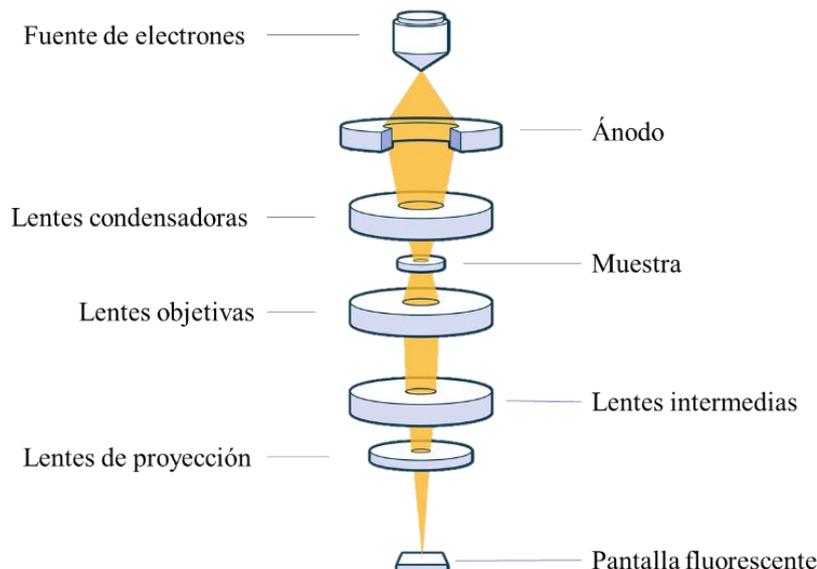


Figura 2. 6 - Representación esquemática del microscopio electrónico de transmisión. Adaptado de [12].

El haz de electrones es generado por un filamento de tungsteno o una fuente de electrones de campo, es dirigido, enfocado y acelerado a través de una columna de lentes electromagnéticas hacia la muestra. Esta última se sitúa sobre un soporte de rejilla de cobre, el cual permite que los electrones pasen a través de la muestra y sean captados por un detector en el lado opuesto. Los electrones que atraviesan la muestra interactúan con la estructura atómica del material, y se difractan y desvían en diferentes ángulos [11].

El detector recolecta información tanto de los electrones transmitidos como de los desviados, con el fin de formar una imagen de la muestra en escala de grises, comúnmente conocidas como micrografías. Estas imágenes resultantes ofrecen una alta resolución que permite visualizar la morfología y tamaño de las partículas cristalinas de los materiales a escala nanométrica.

2.4.4.1 - Preparación de la muestra e instrumentación

Para el análisis de las muestras, se siguió un procedimiento que incluyó la dispersión de los materiales adsorbentes en etanol ($5-10 \text{ mg mL}^{-1}$) mediante ultrasonido durante una hora aproximadamente. A continuación, se depositaron algunas gotas de la suspensión resultante sobre una rejilla de cobre de 200 mesh y se dejaron secar a temperatura ambiente.

El uso de etanol como solvente de dispersión se fundamenta en su rápida evaporación y baja viscosidad, que permiten obtener una capa delgada y uniforme de los materiales en la gradilla de cobre.

Se utilizó un microscopio de alta gama de la marca JEOL 100 CX II, con una resolución de 2nm. Este microscopio se caracteriza por operar con una diferencia de potencial de 100 KeV para lograr la aceleración de los electrones.

2.4.5 - Microscopía electrónica de barrido

La microscopía electrónica de barrido es una técnica de caracterización que emplea un haz de electrones enfocado para escanear la superficie de la muestra y obtener información detallada sobre su estructura. En la Figura 2. 7 se muestra una representación esquemática del microscopio SEM.

El haz de electrones se genera típicamente mediante un filamento de tungsteno o una fuente de electrones de campo, y se enfoca hacia la muestra mediante una columna de lentes electromagnéticas. Al interactuar con la superficie de la muestra, los electrones producen distintos tipos de señales, que incluyen electrones secundarios, electrones retrodispersados, electrones Auger, electrones transmitidos, electrones absorbidos, rayos X y radiación UV-visible, entre otros. Estas señales proporcionan información valiosa sobre la composición y la topografía de la muestra [13].

En este estudio, se empleó un detector de electrones secundarios para obtener imágenes de alta resolución de la morfología superficial de los materiales. Adicionalmente, se empleó el detector de energía dispersiva (EDS) para analizar los rayos X generados al irradiar la muestra. Estos rayos X presentan un espectro característico según el átomo de origen, lo que permitió realizar diversos análisis sobre la distribución de elementos químicos presentes en la superficie de los NCs. No obstante, es importante tener en cuenta que esta técnica proporciona información sobre la composición relativa de los elementos detectados, pudiendo no ser representativa de la composición integral de la muestra. Esto se debe a que se centra en un área específica que podría no reflejar de manera integral la composición general de la muestra.

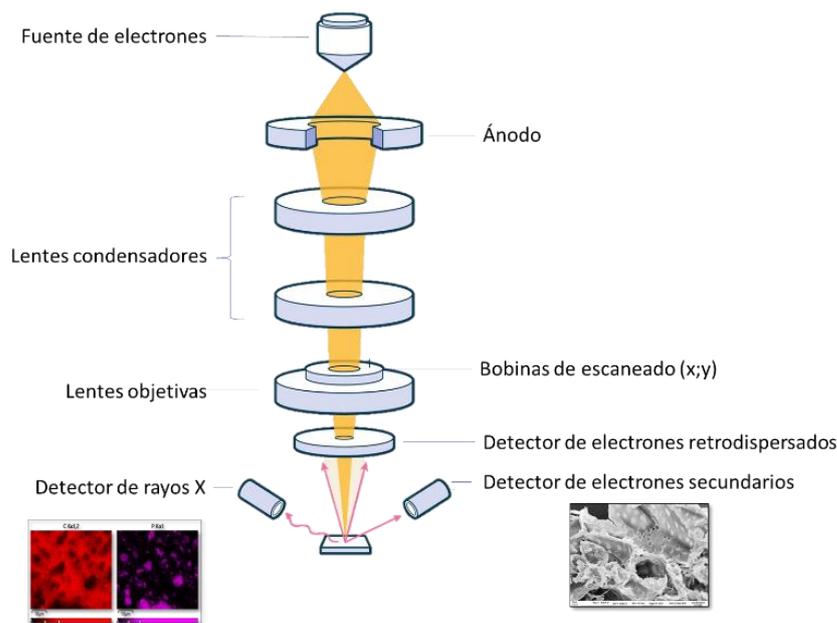


Figura 2. 7 - Representación esquemática del microscopio electrónico de barrido. Adaptado de [12].

Es importante destacar que, para obtener imágenes precisas con SEM, la muestra debe ser conductora para permitir que los electrones circulen libremente y minimizar los problemas asociados con la acumulación de carga, que pueden afectar la calidad de la imagen. Debido a esto, las muestras no conductoras suelen recubrirse con oro o grafito para generar una capa conductora en su superficie. Sin embargo, este recubrimiento puede interferir con la detección algunos elementos presentes en la muestra, debido a la superposición de las señales provenientes del recubrimiento y las de la muestra.

2.4.5.1 - Preparación de la muestra e instrumentación

Para obtener las imágenes de microscopía SEM, se procedió al recubrimiento de las muestras con una fina capa de oro mediante la técnica de *sputtering*. Por otro lado, para los análisis de SEM-EDS, se utilizó la técnica de evaporación térmica para recubrir las muestras con una fina capa de grafito. Ambos procesos se llevaron a cabo utilizando un microscopio JEOL 35CF, fabricado en Tokio, Japón en 1983.

2.4.6 - Espectroscopía de absorción atómica en llama

La espectroscopía de absorción atómica (EAA) se destaca como una técnica analítica fundamental para la determinación cuantitativa de una amplia gama de elementos en muestras acuosas. Este proceso comienza con la aspiración de la muestra líquida hacia un nebulizador, el cual genera fina niebla de gotas dispersas (aerosol) mediante un flujo de gas oxidante. Estas

microgotas son transportadas hacia una llama, donde ocurre la atomización de los elementos presentes. Posteriormente, los átomos resultantes son excitados por un haz electromagnético proveniente de una lámpara de cátodo hueco específica del elemento que se desea cuantificar. De esta manera, la cantidad de radiación absorbida es proporcional a la cantidad de átomos presentes en la muestra y, por lo tanto, será función de su concentración en la misma [8].

2.4.6.1 - Preparación de la muestra e instrumentación

Para determinar la composición de los materiales sintetizados, se llevó a cabo su disgregación en ácido clorhídrico. Para ello, una cantidad conocida de material se dispersó en 25.0 mL de HCl al 10% y se sometió a ultrasonido hasta su total disolución. De esta manera, los iones que previamente estaban formando parte de los materiales quedaron libres en la solución para su posterior análisis. Antes de proceder a la cuantificación, la muestra se filtró para eliminar cualquier rastro de materia orgánica.

Para la realización de estos análisis se utilizó el equipo GBC Avanta 932 como el que se muestra en la Figura 2. 8.



Figura 2. 8 - Imagen de equipo de EAA utilizado.

2.4.7 - Espectroscopía de emisión atómica con plasma acoplado inductivamente

La ICP-EAS se destaca como una técnica altamente sensible y versátil, capaz de detectar la gran mayoría de los elementos de la tabla periódica, incluso en concentraciones muy bajas del orden de los $\mu\text{g L}^{-1}$. El procedimiento inicia con la atomización y vaporización de la muestra líquida, generalmente mediante nebulización. La muestra vaporizada se introduce posteriormente en un plasma de argón, donde alcanza temperaturas que oscilan entre 6000 y 8000°C [8].

Bajo estas condiciones extremas, los átomos presentes en la muestra se ionizan y se excitan. Al regresar a su estado fundamental, estos iones o átomos excitados emiten radiaciones con longitudes de onda específicas, características de cada elemento. La radiación emitida es luego dirigida a través de un sistema óptico que separa las diferentes longitudes de onda para su detección.

De esta manera, la intensidad de la luz emitida a longitudes de onda particulares se correlaciona directamente con la concentración de los elementos presentes en la muestra original.

2.4.7.1 - Preparación de la muestra e instrumentación

Las muestras se filtraron con un filtro de acetato de celulosa de 22 micras para prevenir obstrucciones en el sistema de succión del equipo. Los análisis se realizaron utilizando un ICP-AES Shimadzu 1000 mod III.

2.4.8 - Dispersión de luz dinámica

La Figura 2. 9 presenta un esquema general de la técnica de medición de DLS. Esta técnica se fundamenta en la interacción de la luz con las partículas en suspensión y su comportamiento de movimiento browniano. Cuando la luz colisiona con una partícula en suspensión, esta se dispersa en distintas cantidades y direcciones dependiendo tanto del tamaño de las partículas como del índice de refracción del medio en que se encuentran. Además, el movimiento browniano de las partículas implica que estas se muevan de forma aleatoria. Dado que la velocidad de difusión de las partículas es inversamente proporcional a su tamaño, las partículas más pequeñas exhiben movimientos más rápidos que las de mayor tamaño. En consecuencia, se generan fluctuaciones en la intensidad de la luz dispersada, las cuales son captadas por un detector de fotodiodos de avalancha, y posteriormente analizadas digitalmente para generar una función de correlación [14].

La función de correlación obtenida ofrece información sobre el tamaño de las partículas. Si las partículas son pequeñas, la función de correlación disminuirá rápidamente debido a su movimiento rápido. Por el contrario, si las partículas son grandes, la función de correlación disminuirá lentamente a lo largo del tiempo. Finalmente, los datos derivados de la curva de correlación se transforman en medidas de diámetro hidrodinámico y distribución de tamaños utilizando la ecuación de Stokes-Einstein:

$$DH = \frac{KT}{6\pi\eta R}$$

Donde DH es el diámetro hidrodinámico, K la constante de Boltzmann, T la temperatura absoluta, η la viscosidad del disolvente y R radio de la partícula esférica.

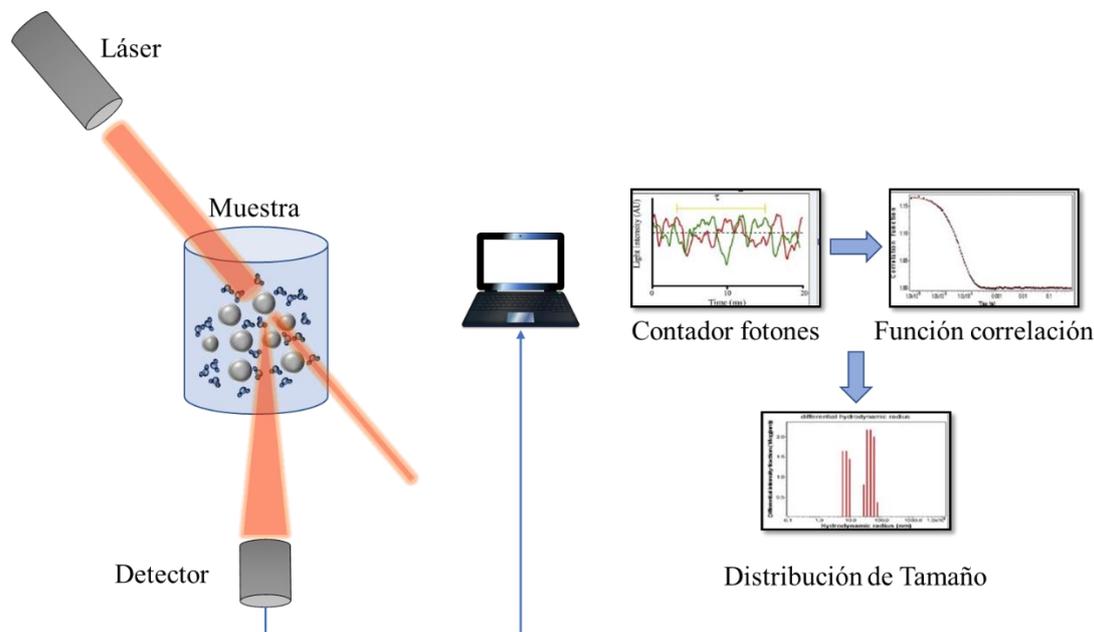


Figura 2. 9 - Representación esquemática del funcionamiento de la técnica de DLS.

El DH calculado a partir de esta fórmula, no solo tiene en cuenta el tamaño de la partícula, sino que también considera factores como su composición, carga, forma e interacción con el medio circundante. Por esta razón, es común encontrar que el valor de D obtenido mediante DLS no coincide con el tamaño de partícula medido por otras técnicas, como la TEM.

Además, la técnica de DLS tiene la capacidad de proporcionar información valiosa sobre la polidispersión de las partículas en suspensión, es decir, la variabilidad en el tamaño de las partículas dentro de una muestra. Esto es especialmente importante en aplicaciones donde se requiere un tamaño de partícula homogéneo. Los valores de índice de polidispersión (IPD) obtenidos por DLS pueden indicar si una muestra es altamente monodispersa ($IPD \leq 0,1$), moderadamente monodispersa ($0,1 < IPD \leq 0,5$) o polidispersa ($IPD > 0,5$) en el medio estudiado [14].

2.4.8.1 - Preparación de la muestra e instrumentación

Para llevar a cabo la medición del DH , se prepararon dispersiones con una concentración cercana a 1 mg mL^{-1} , las cuales fueron sometidas a un tratamiento ultrasónico de 30 minutos. Posteriormente, se tomó 1 mL de la suspensión y se colocó en una celda de vidrio de 12 mm de camino óptico. Para realizar las mediciones, se empleó un instrumento Malvern Zetasizer Nano ZS90.

2.4.9 - Microelectroforesis Láser Doppler

La técnica de microelectroforesis láser Doppler es una herramienta valiosa para determinar el potencial zeta (ζ) de partículas coloidales en suspensión. Este valor ζ se calcula indirectamente mediante ecuaciones matemáticas que consideran la movilidad electroforética de las partículas.

Cuando una partícula con carga eléctrica se dispersa en un medio acuoso, se forma una doble capa eléctrica (EDL) alrededor de ella como resultado de la interacción entre la carga de la partícula y las moléculas e iones del medio acuoso (ver Figura 2. 10). Esta EDL consiste en dos capas: la capa de Stern y la capa difusa. La capa de Stern se encuentra inmediatamente adyacente a la superficie de la partícula y contiene una alta densidad de iones o moléculas con carga o polaridad opuesta a la de la partícula. Por otro lado, en la capa difusa, que es la capa externa de la EDL, la densidad de iones o moléculas con carga o polaridad opuesta a la de la partícula decrece a medida que se aleja de esta. La composición de esta capa difusa es dinámica y varía en función de diversos factores, como el pH, la fuerza iónica y la concentración [14].

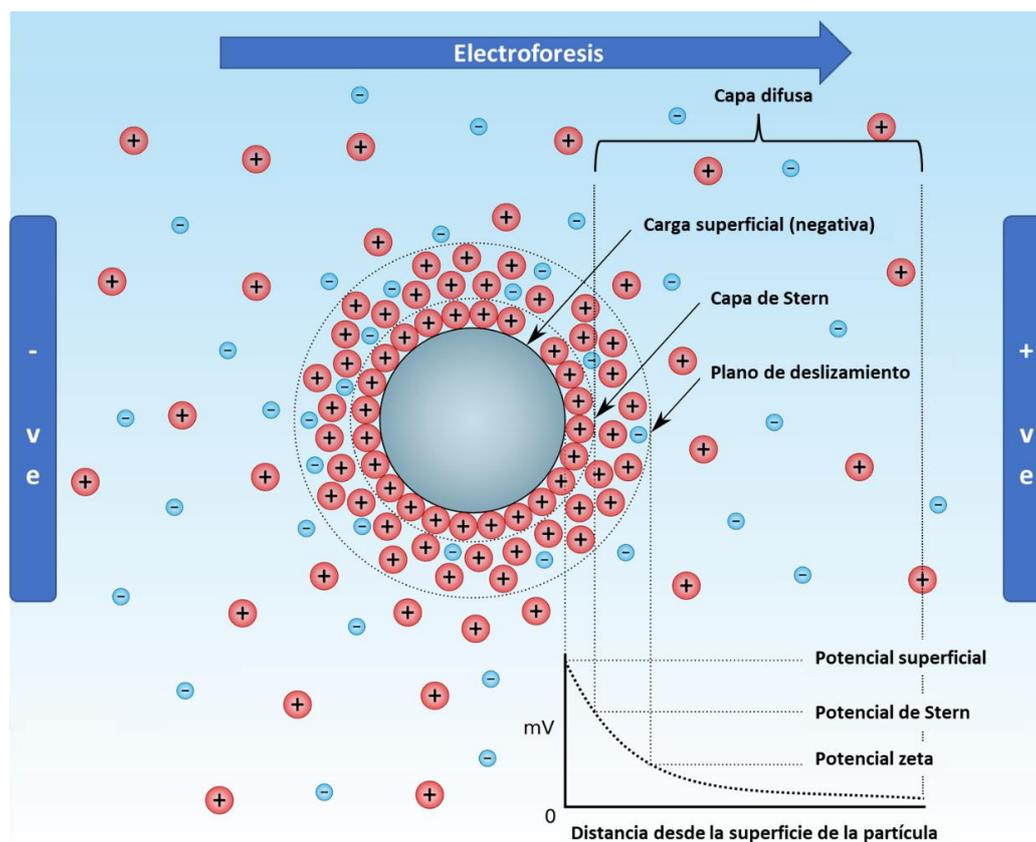


Figura 2. 10 - Representación esquemática de la EDL en una partícula cargada negativamente. Adaptado de [15].

Cuando se aplica un campo eléctrico, las partículas cargadas se mueven hacia el electrodo opuesto, un fenómeno conocido como electroforesis. Dentro de la capa difusa, existe un plano

hipotético que actúa como interfaz entre las partículas en movimiento y la capa de dispersante a su alrededor durante la electroforesis. Este plano se conoce como plano de deslizamiento/corte, donde el ζ es el potencial generado en esta interfaz entre la partícula y el líquido. Es importante destacar, que ζ resulta de gran interés ya que puede medirse de una forma sencilla mientras que el potencial sobre la carga de la partícula no puede medirse.

De esta forma, el ζ refleja la diferencia de potencial entre la EDL de partículas electroforéticamente móviles y la capa dispersante que las rodea en el plano de deslizamiento [14].

El valor del ζ no se puede medir directamente, sino que se debe deducir de la movilidad electroforética de partículas cargadas bajo la acción de un campo eléctrico aplicado. Para determinar esta movilidad, se utiliza un haz láser incidente y se mide el cambio de su frecuencia o fase causado por el movimiento de las partículas. Luego, esta medición es convertida matemáticamente en el valor del ζ mediante la ecuación de Smoluchowski o Hückel, dependiendo del tamaño de la EDL.

Adicionalmente, a partir de estos estudios se puede determinar el punto isoeléctrico (PI) de una muestra, que se define como el valor de pH donde la movilidad electroforética o ζ es igual a cero.

2.4.9.1 - Preparación de la muestra e instrumentación

Para medir el ζ de los materiales adsorbentes, se prepararon dispersiones con una concentración de 1 o 5 mg mL⁻¹ y se sometieron a tratamiento ultrasónico durante 30 minutos. En la mayoría de los casos, se utilizó NaCl 0.01M como electrolito soporte. La movilidad electroforética se evaluó en un rango de pH entre 9.0 y 4.0, ajustando el pH con NaOH o HCl 0.01M, según corresponda.

Las mediciones del potencial zeta se realizaron usando un Malvern Zetasizer Nano ZS90.

2.5 - Referencias del capítulo

[1] J. Murphy, J.P. Riley, A modified single solution method for the determination of phosphate in natural waters, *Anal. Chim. Acta.* 27 (1962) 31–36. [https://doi.org/10.1016/S0003-2670\(00\)88444-5](https://doi.org/10.1016/S0003-2670(00)88444-5).

[2] M.S. Frant, J.W. Ross, Use of a Total Ionic Strength Adjustment Buffer for Electrode Determination of Fluoride in Water Supplies, *Anal. Chem.* 40 (1968) 1169–1171. <https://doi.org/10.1021/ac60263a005>.

- [3] G. Newcombe, R. Hayes, M. Drikas, Granular activated carbon: Importance of surface properties in the adsorption of naturally occurring organics, *Colloids Surfaces A Physicochem. Eng. Asp.* 78 (1993) 65–71. [https://doi.org/10.1016/0927-7757\(93\)80311-2](https://doi.org/10.1016/0927-7757(93)80311-2).
- [4] J.N. Miller, J.C. Miller, *Estadística y Quimiometría para Química Analítica*, Pearson Educación, S. A., Madrid, 2002.
- [5] Y.S. Ho, Selection of optimum sorption isotherm, *Carbon N. Y.* 42 (2004) 2115–2116. <https://doi.org/10.1016/J.CARBON.2004.03.019>.
- [6] F. Velandia C., M.F. Hurtado M., Difracción de rayos X: un mundo de aplicaciones por descubrir, *Ingeniería*. 2 (2018) 67–75. http://editorial.ucentral.edu.co/ojs_uc/index.php/Ingenieria/article/view/2685.
- [7] H. Cortes Hernández, H. Valencia, P. Martínez Yepes, *Fundamentos de Cristalografía*, Rodríguez Espinosa, Jhon Alexander, Armenia, Colombia, 2006.
- [8] D.A. Skoog, F.J. Holler, T.A. Nieman, *Principios de Análisis Instrumental*, 5ta Edición, McGraw Hill, 2001.
- [9] S. Petit, J. Madejova, Fourier Transform Infrared Spectroscopy, *Dev. Clay Sci.* 5 (2013) 213–231. <https://doi.org/10.1016/B978-0-08-098259-5.00009-3>.
- [10] A.W. Coats, J.P. Redfern, Thermogravimetric analysis. A review, *Analyst.* 88 (1963) 906. <https://doi.org/10.1039/an9638800906>.
- [11] D.B. Williams, C.B. Carter, *The Transmission Electron Microscope*, in: *Transm. Electron Microsc.*, Springer, Boston, MA, Boston, 2009. https://doi.org/10.1007/978-0-387-76501-3_1.
- [12] N. Gleichmann, SEM frente a TEM, *News-Courier.* (2020). <http://www.news-courier.com/analysis/articles/sem-vs-tem-331262> (accessed February 25, 2023).
- [13] J. Goldstein, D.E. Newbury, P. Echlin, D.C. Joy, C.E. Lyman, E. Lifshin, L. Sawyer, J.R. Michael, *Scanning Electron Microscopy and X-Ray Microanalysis*, Springer, 2018. <https://doi.org/10.1007/978-1-4939-6676-9>.
- [14] S. Bhattacharjee, DLS and zeta potential – What they are and what they are not?, *J. Control. Release.* 235 (2016) 337–351. <https://doi.org/10.1016/j.jconrel.2016.06.017>.
- [15] Larryisgood, File:Zeta Potential for a particle in dispersion medium.png, (n.d.).

https://commons.wikimedia.org/wiki/File:Zeta_Potential_for_a_particle_in_dispersion_medium.png (accessed March 9, 2023).

Capítulo 3

Nanocompuesto híbrido hidroxiapatita-biomasa

En este capítulo se abordada de manera integral la síntesis, caracterización y aplicación de un nanocompuesto híbrido a base de hidroxiapatita-biomasa (HAp-C) para la adsorción de arsénico y fluoruros en aguas subterráneas. Se llevó a cabo una caracterización detallada del nanocompuesto con el objetivo de analizar sus propiedades fisicoquímicas y comprender las interacciones responsables de su formación. La discusión se centra en correlacionar las propiedades del nanocompuesto con su desempeño en la remediación de aguas subterráneas.

Para evaluar la capacidad de adsorción de los materiales, se adoptó un enfoque metodológico que comenzó con el uso de soluciones modelo de cada uno de los contaminantes en estudio. Este primer paso permitió llevar a cabo estudios a nivel básico, proporcionando información fundamental sobre los procesos de adsorción en condiciones controladas. Posteriormente, se avanzó hacia una etapa más aplicada, utilizando muestras de agua subterránea.

3.1 - Introducción

Los adsorbentes más utilizados para la remoción de fluoruros suelen contener aluminio y/o calcio debido a su alta afinidad hacia este contaminante. Entre estos adsorbentes se encuentran la calcita, la brushita, la piedra caliza y la hidroxiapatita [1,2].

La hidroxiapatita (HAp) es un mineral presente en los huesos y tejidos duros del esqueleto, conocido por ser altamente insoluble, biocompatible y esencialmente no tóxico. Numerosas investigaciones han demostrado su gran potencial como adsorbente para la eliminación de diversos contaminantes en soluciones acuosas [3,4], especialmente fluoruros [5]. Sin embargo, la información disponible acerca del uso de la HAp como adsorbente de arsénico es limitada, a pesar de que ambos contaminantes suelen coexistir en fuentes de agua subterráneas, particularmente en nuestra región, lo cual impulsa la exploración en este campo de investigación.

El tamaño de las partículas de HAp juega un papel fundamental en su capacidad de adsorción. Un estudio realizado por Gao et al. comparó la capacidad de adsorción de F^- de nanopartículas de hidroxiapatita (n-HAp) con la hidroxiapatita granular [6,7]. Los resultados revelaron una estrecha relación entre la eficiencia de adsorción de la n-HAp y el tamaño de las partículas. Concretamente, las de n-HAp (40-100 nm) presentaron una mayor Q_F en comparación con la hidroxiapatita granular.

Como se mencionó en el Capítulo 1, las metodologías de síntesis hidrotermal destacan por su eficiencia en la obtención de nanopartículas de hidroxiapatita (HAp) con alta cristalinidad y reproducibilidad [8]. No obstante, la alta reactividad de su superficie provoca la aglomeración de las NPs en medios acuosos, reduciendo su área superficial y, por ende, su capacidad de adsorción [9]. Para disminuir los niveles de agregación y mejorar la eficiencia de adsorción de las nanopartículas de HAp, se emplean estrategias como la síntesis de nanocompuestos híbridos que combinan hidroxiapatita con diversos materiales soportes, como biopolímeros, biomasa y biocarbones [9–13]. Esto no solo mejora su estabilidad coloidal, sino que también previene la lixiviación de sus componentes al medio [12].

El objetivo de este capítulo es sintetizar un nanocompuesto híbrido hidroxiapatita-biomasa (HAp-C) para su uso como adsorbente en la remediación de agua subterránea contaminada con arsénico y fluoruros. El nanocompuesto HAp-C se sintetizó utilizando un método sonoquímico/hidrotermal "*one-pot*", empleando cáscara de girasol como fuente de biomasa.

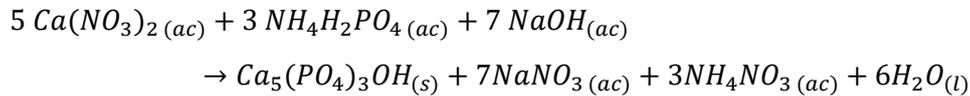
El enfoque experimental incluyó un análisis exhaustivo de las propiedades fisicoquímicas del nanocompuesto sintetizado y de sus precursores, la hidroxiapatita y la biomasa. Además, se

evaluó de desempeño del nanocompuesto en la adsorción de arsénico y fluoruros, explorando diferentes parámetros tales como el tiempo de contacto, la concentración inicial de contaminantes, la cantidad del adsorbente, el pH de la solución y el efecto de especies coexistentes. Asimismo, se evaluó su eficiencia y capacidad de reutilización en dos muestras de agua subterráneas provenientes del partido de Villarino, al sur de la Provincia de Buenos Aires.

3.2 - Metodología

3.2.1 - Síntesis de hidroxiapatita

La síntesis de las nanopartículas de hidroxiapatita (HAp) se realizó utilizando una metodología hidrotermal modificada respecto a la tradicional [8]. La reacción química que describe la síntesis a partir de los reactivos empleados se expresa mediante la siguiente ecuación:



En primer lugar, se disolvieron 49.7 mmol de $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (solución A) y 30.6 mmol de $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ (solución B) en 40 mL de agua destilada. Luego, la solución A se sometió a ultrasonido durante 1 hora (160 W - 40 kHz). Posteriormente, se incorporó la solución B a la solución A y se ajustó el pH a aproximadamente 12 mediante el agregado de NaOH 5M. Después de agitar la mezcla durante 30 minutos a temperatura ambiente, se transfirió a un reactor hidrotermal y se mantuvo a 160 °C durante 4 horas. El precipitado blanco resultante se aisló mediante centrifugación y se lavó repetidamente hasta que el sobrenadante presentó una conductividad menor o igual a 50 $\mu\text{S cm}^{-1}$. Finalmente, el sólido se secó a 40 °C durante 48 horas.

3.2.2 - Síntesis del nanocompuesto hidroxiapatita-biomasa

Se sintetizó el nanocompuesto hidroxiapatita-biomasa (HAp-C) utilizando un método hidrotermal *one-pot* (Figura 3. 1). Para ello, se añadieron 1.250 g de biomasa a la solución A y se sometió la dispersión a ultrasonido (160 W - 40 kHz) durante 1 hora con el fin de activar los grupos funcionales superficiales de la biomasa. A continuación, se incorporó la solución B a la dispersión y se ajustó el pH a 12 mediante la adición de NaOH 5M. El procedimiento subsecuente fue similar al utilizado para la síntesis de las nanopartículas de HAp (sección 3.2.1 -). La formulación del nanocompuesto se preparó con una relación nominal de 4 a 1 entre hidroxiapatita y biomasa, respectivamente.

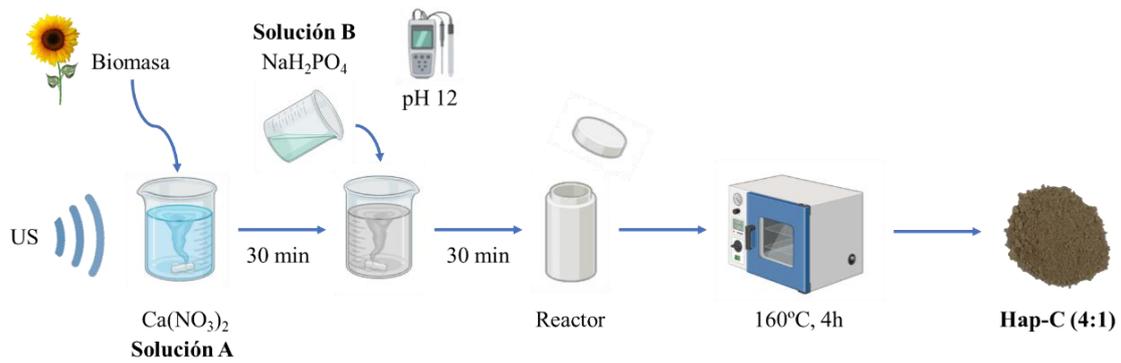


Figura 3. 1 - Diagrama del proceso de síntesis de HAp-C.

3.2.3 - Caracterización

Se emplearon análisis TG y microscopía SEM-EDS para determinar la composición de los materiales obtenidos. Además, se realizó un análisis estructural mediante espectroscopia FTIR y DRX. La morfología de los adsorbentes se estudió con microscopía SEM y TEM. Por último, se determinó el pH de punto de carga cero utilizando el método *Drift*.

3.2.4 - Ensayos de adsorción

Se llevaron a cabo ensayos de adsorción para evaluar la eficiencia del nanocompuesto HAp-C en la adsorción de arsénico y fluoruros en soluciones acuosas, analizando la influencia de diferentes condiciones experimentales sobre la capacidad de adsorción (Q). Todos los experimentos se llevaron a cabo en modalidad *batch*, utilizando un agitador orbital a 50 rpm y temperatura ambiente.

Excepto en los experimentos destinados a investigar la influencia de la concentración inicial de los contaminantes, se utilizaron concentraciones iniciales de 10 mg L^{-1} de arsénico y 6 mg L^{-1} de fluoruros. La elección de la concentración de fluoruros se basó en los niveles típicos encontrados en las aguas subterráneas locales, respaldados por la literatura y la experiencia del equipo investigación [14–16]. Por otro lado, la concentración de arsénico utilizada supera considerablemente los niveles registrados en fuentes de agua subterránea naturalmente contaminadas, que suelen estar en el rango de $\mu\text{g L}^{-1}$. Sin embargo, esta elección se hizo con un propósito de facilitar la detección precisa y reproducible de los cambios de concentración durante los experimentos, garantizando la obtención de datos confiables.

El pH de las soluciones se ajustó agregando HCl o NaOH 0.01M, y salvo en los experimentos que investigaban la influencia de la variación del pH, se mantuvo en 6 ± 0.3 . Después de cada

experimento, los sólidos fueron separados del medio por centrifugación (4000 rpm, 10 min) o mediante filtración con filtros de acetato de celulosa de 0.45 μm de tamaño de poro.

Por otro lado, cada dato presentado es el resultado del promedio de al menos tres repeticiones de cada prueba. Las barras de error en los gráficos representan la desviación estándar de los resultados. Para calcular la capacidad de adsorción (Q) y la eficiencia de remoción (%R), se aplicaron las ecuaciones presentadas en la sección 2.2.1 -.

3.2.4.1 - Cinética de adsorción y modelado

Se investigó el efecto del tiempo de contacto sobre la capacidad de adsorción de los materiales utilizando soluciones que contenían 10 mg L^{-1} de As y 6 mg L^{-1} de F. Se llevaron a cabo una serie de experimentos en diferentes intervalos de tiempo, que abarcaron desde 5 hasta 470 minutos, utilizando una cantidad adsorbente de 1 g L^{-1} . A partir de los resultados obtenidos, se identificaron los tiempos de equilibrio.

Asimismo, se analizaron los mecanismos cinéticos de la adsorción de ambos contaminantes mediante el ajuste de los datos experimentales de los modelos cinéticos de pseudo-primer orden (PPO), pseudo-segundo orden (PSO) y de Weber-Morris. La descripción detallada de estos modelos y los parámetros estadísticos utilizados para evaluar la calidad del ajuste de cada uno de ellos se encuentran disponibles en el Anexo I y la sección 2.3 -.

3.2.4.2 - Isotermas de adsorción y modelado

Se llevaron a cabo estudios de isotermas de adsorción, utilizando concentraciones iniciales en un rango de 1 a 80 mg L^{-1} para As y de 3 a 80 mg L^{-1} para F. La cantidad de adsorbente empleada en estos experimentos fue de 1 g L^{-1} . Para describir los procesos de adsorción, se aplicaron los modelos de isotermas de Langmuir y Freundlich. En el Anexo I y la sección 2.3 se ha incluido una descripción detallada de estos modelos, así como los criterios de ajuste utilizados en este trabajo.

3.2.4.3 - Efecto de la masa de adsorbente utilizada

Se investigó el efecto de la variación de masa de adsorbente en la capacidad y la eficiencia de adsorción de iones F. Para ello, se varió masa de material en un rango de 0.25 a 4 g L^{-1} , utilizando una solución con una concentración de 6 mg L^{-1} de F y un tiempo de contacto de 150 min.

Para determinar la cantidad óptima de adsorbente, se buscó reducir los niveles de contaminantes por debajo de los límites permitidos, y muy próximos al límite de detección de la metodología de

cuantificación. Sin embargo, este criterio no se pudo aplicar en el estudio sobre la capacidad de adsorción de arsénico, ya que las concentraciones iniciales del metaloide en los ensayos modelo eran considerablemente más altas que las concentraciones naturales, y, por lo tanto, que los límites permitidos. En este caso, se estableció una proporción de adsorbente de 4 g L^{-1} para facilitar la comparación de resultados con otros materiales investigados en esta tesis.

3.2.4.4 - Efecto de la variación del pH

Se llevó a cabo el estudio del efecto de la variación del pH sobre la capacidad de adsorción del nanocompuesto HAp-C de As y F⁻. Para ello, se mantuvo constante la cantidad de adsorbente en 4 g L^{-1} , y se ajustó el pH en un rango de 4.5 a 8.5. Este intervalo se seleccionó ya que permite estudiar los sistemas modelo en las condiciones de pH típicas del agua subterránea de la zona [14–16].

3.2.4.5 - Efecto de la presencia de iones coexistentes

Se investigó cómo la presencia de diferentes iones coexistentes, comunes en el agua subterránea, afecta la capacidad de adsorción de HAp-C. Se seleccionaron los iones Cl⁻, HCO₃⁻, NO₃⁻, SO₄²⁻, PO₄³⁻ y Ca²⁺ basándonos en informes de la literatura y en nuestra experiencia con aguas subterráneas [17,18]. Se prepararon sendas soluciones con 6 o 10 mg L⁻¹ de F⁻ o As que contenían 250 mg L⁻¹ de cada uno de los iones mencionados, a partir de sales sódicas para los aniones y CaCl₂ para el ion Ca²⁺.

Además, se estudió la adsorción de HAp-C frente a fluoruros (6 mg L^{-1}) en presencia de arsénico ($250 \text{ } \mu\text{g L}^{-1}$), a partir de una solución estándar. En todos los casos, se ajustó el pH de la solución a 8.5 con NaOH 0.01M, replicando las condiciones de pH que se encuentran típicamente en aguas subterráneas [14–16].

3.2.4.6 - Ensayos de adsorción en muestras de agua subterránea

Se realizaron ensayos de adsorción de As y F⁻ en dos muestras de agua subterránea recolectadas en la ciudad de Algarrobo, distrito de Villarino, ubicada en el suroeste de la llanura chaco-pampeana. Esta región es conocida por la presencia endémica de estos contaminantes en el agua subterránea.

Las muestras, identificadas como M_{ASb-1} y M_{ASb-2}, provienen de pozos que actualmente abastecen el sistema de distribución de agua potable de Algarrobo. Los detalles sobre las características de cada muestra se presentan en la Tabla 3. 1.

Tabla 3. 1 - Composición fisicoquímica de M_{ASb-1} y M_{ASb-2}

Parámetro	M_{ASb-1}	M_{ASb-2}
F ⁻ (mg L ⁻¹)	5.12	1.32
As (mg L ⁻¹)	0.04	0.032
NO ₃ ⁻ (mg L ⁻¹)	24.9	32.23
NO ₂ ⁻ (mg L ⁻¹)	< 1.6	--
Ca ²⁺ (mg L ⁻¹)	< 1	86.6
Mg ²⁺ (mg L ⁻¹)	< 1	84.6
Cl ⁻ (mg L ⁻¹)	112.1	795.5
pH	8.57	7.41
Conductividad (μS cm ⁻¹)	1408	4450
Dureza total (mg CaCO ₃ L ⁻¹)	708	428
Alcalinidad total (mg CaCO ₃ L ⁻¹)	527.2	342.9
Alcalinidad de HCO ₃ ⁻ (mg CaCO ₃ L ⁻¹)	496	343
Alcalinidad de CO ₃ ²⁻ (mg CaCO ₃ L ⁻¹)	31.06	--

Se investigó la capacidad de reutilización de HAp-C a lo largo de tres ciclos consecutivos de adsorción, sin realizar ningún paso de regeneración o purificación del material entre los ciclos. Los ensayos se llevaron a cabo utilizando un tiempo de contacto fijo de 150 minutos y una cantidad de adsorbente de 4 g L⁻¹. Este tiempo de contacto se seleccionó para asegurar la remoción tanto de As como de F⁻.

3.3 - Resultados

3.3.1 - Síntesis del nanocompuesto hidroxiapatita-biomasa

La síntesis de HAp tuvo un rendimiento de 99.9%, generando 5 g del material, mientras que la síntesis de HAp-C tuvo un rendimiento del 90.4%, obteniéndose 5.64 g de nanocompuesto. El aspecto de ambos materiales se presenta en la Figura 3. 2.

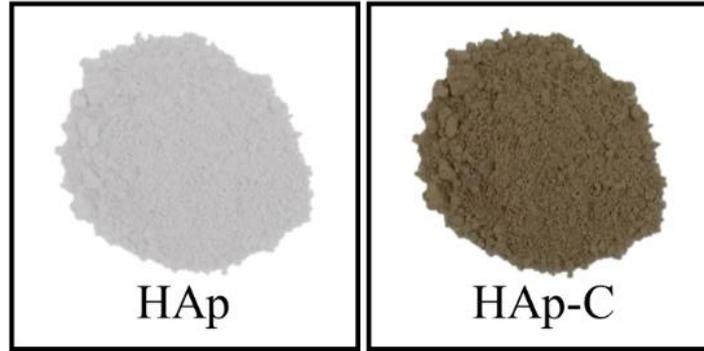
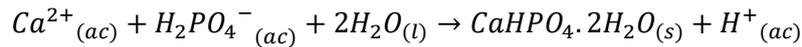
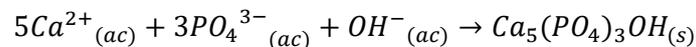
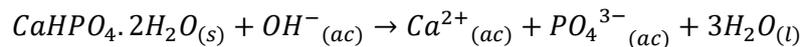


Figura 3. 2 - Aspecto de HAp y HAp-C.

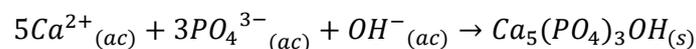
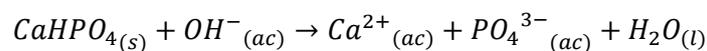
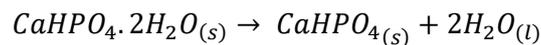
En la literatura, se han propuesto diversos mecanismos de reacción para explicar la síntesis de HAp, los cuales varían según los reactivos utilizados. Stojanović et al. [19] propusieron un mecanismo de formación utilizando $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ y $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$, los mismos precursores empleados en esta investigación. Según su estudio, la mezcla inicial de las soluciones conduce primero a la formación de fosfato de calcio dihidratado (FDCCD), según la siguiente reacción:



Debido a que la relación molar Ca/P es ≥ 1 , se espera que los iones $\text{H}_2\text{PO}_4^{-}$ se consuman completamente, lo que conlleva a una disminución en el pH debido a la liberación de protones. Al añadir la base, los iones OH^{-} se neutralizan con los protones libres. Tras el consumo completo de protones, la concentración de iones OH^{-} comienza a aumentar gradualmente, reaccionando con el FDCCD. Este proceso desencadena una disolución y recristalización que conduce a la formación de hidroxiapatita de la siguiente manera:



Cuando la mezcla de reacción se somete a condiciones hidrotermales, se favorece la deshidratación del FDCCD, promoviendo así el siguiente mecanismo de formación de HAp:



3.3.2 - Caracterización

3.3.2.1 - Análisis termogravimétrico

En la Figura 3. 3 se presentan las curvas termogravimétricas de HAp y HAp-C. El perfil termogravimétrico de la HAp muestra una pérdida de masa abrupta del 24,7% a temperaturas inferiores a los 250 °C, atribuida a la evaporación del agua adsorbida físicamente [20,21]. Posteriormente, se observa una pérdida de masa gradual del 3,8% entre 250 y 800 °C, probablemente asociada a la pérdida de agua estructural, lo que provoca su transformación a oxapatita, según se muestra en la siguiente reacción [22,23]:



A partir de estos resultados, se puede determinar que el contenido de agua de la HAp es del 28.5%. Este valor elevado puede explicarse debido a que la HAp utilizada en este estudio no fue sometida al proceso de calcinación.

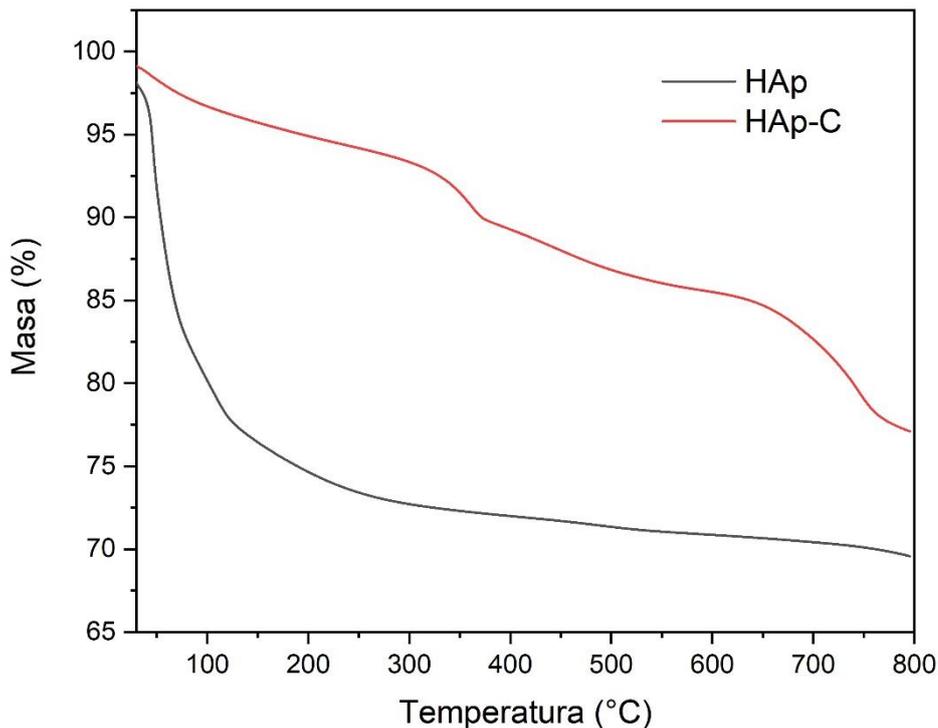


Figura 3. 3 – Curvas termogravimétricas de HAp y HAp-C.

El análisis termogravimétrico del nanocompuesto HAp-C revela tres regiones de pérdida de masa. Por debajo de los 250 °C, se observa una leve disminución del 5%, atribuida a la liberación de humedad y volátiles orgánicos ligeros. Esta pérdida es significativamente menor que la registrada en HAp, posiblemente debido a la naturaleza hidrofóbica de algunos componentes de la cáscara de girasol, que limitan la adsorción de agua. Entre 250 y 500 °C, se registra una segunda

pérdida de masa del 8.3%, atribuida a la descomposición térmica de la celulosa, hemicelulosa y la pirólisis primaria de la lignina presentes en la biomasa [24].

Finalmente, a temperaturas superiores a los 500 °C, HAp-C muestra una tercera pérdida de masa del 9.6%, asociada a la pirólisis secundaria de la lignina, resultando en la formación de biocarbón residual [25,26]. En materiales lignocelulósicos, generalmente la pérdida de masa en este rango es gradual y menor que la del intervalo de 250-500 °C. Sin embargo, en HAp-C, las pérdidas en ambos intervalos (8.3% y 9.6%) son similares. Esta pérdida poco común se puede explicar considerando el entorno químico de la biomasa en el nanocompuesto. En particular, los compuestos inorgánicos que contienen fosfatos, como la hidroxiapatita, pueden tener un efecto bloqueador en la descomposición de los diferentes componentes de la biomasa. En este contexto, se ha reportado que los grupos C-O-PO₃ o C-PO₃ actúan como una barrera física contra la descomposición de las cadenas carbonadas, bloqueando los sitios activos de estas [27–29].

En resumen, el análisis TG indica que HAp-C presenta una pérdida total de masa del 22.9%, compuesta por un 5% de agua y un 17.9% de biomasa. Este último valor se obtiene al sumar las pérdidas en los rangos de 250-500 °C (8.3%) y 500-800 °C (9.6%), coincidiendo aproximadamente con el valor nominal de la biomasa utilizada (20%).

Se estima que el porcentaje de fase inorgánica en HAp-C es cercano al 77%, aunque este porcentaje podría incluir la masa del biocarbón generado por la descomposición de la biomasa, por lo que no se puede asegurar que se corresponda exclusivamente a hidroxiapatita.

3.3.2.2 - Espectroscopía infrarroja con transformada de Fourier

En la Figura 3. 4 se muestran los espectros FTIR de HAp, HAp-C y una mezcla física de hidroxiapatita y biomasa sometida a tratamiento hidrotermal (C-h). Esta última se obtuvo bajo las mismas condiciones experimentales que se aplicaron en la síntesis del nanocompuesto, incluyendo tratamiento, temperatura, tiempo, y pH, en ausencia de los precursores de calcio y fosfato.

El espectro de HAp presenta bandas características asociadas a los grupos fosfatos (PO₄³⁻) de la hidroxiapatita en dos regiones: 1250-900 cm⁻¹ y 690-500 cm⁻¹. La vibración asimétrica del enlace P-O (ν₃) se observa como dos bandas a 1089 y 1042 cm⁻¹, mientras que la vibración simétrica (ν₁) de dicho enlace se aprecia a 962 cm⁻¹. Por otro lado, las bandas localizadas a 603 y 566 cm⁻¹ se asocian con la flexión en el plano de los enlaces O-P-O (ν₄), mientras que el modo de flexión fuera del plano del enlace O-P-O (ν₂) aparece a 473 cm⁻¹ [30].

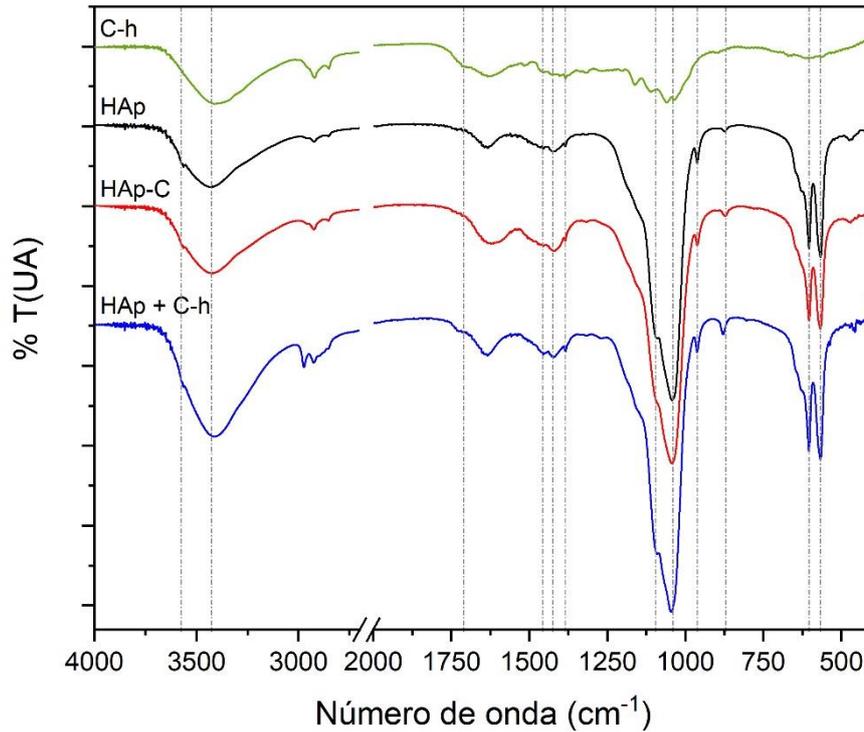


Figura 3. 4 - Espectros FTIR de HAp, HAp-C y la mezcla física HAp+C.

La banda ancha a 3445 cm^{-1} se atribuye al agua adsorbida, la cual se superpone con un pico débil a 3565 cm^{-1} asociado al estiramiento de los enlaces O-H estructurales. Asimismo, se observa una banda en 603 cm^{-1} , correspondiente a la vibración de flexión del O-H estructural [31].

Se identificaron bandas asociadas a grupos carbonato. En particular, las bandas a $1540\text{-}1300\text{ cm}^{-1}$ y 874 cm^{-1} corresponden a los modos vibracionales asimétrico y de flexión del CO_3^{2-} , respectivamente [32,33]. La presencia de carbonato en la estructura de la HAp puede explicarse a partir de las condiciones de síntesis empleadas en este estudio. En un medio altamente alcalino y sin flujo de atmósfera inerte, el H_2O y/o los iones OH^- pueden reaccionar con el CO_2 atmosférico formando $\text{CO}_3^{2-}(\text{ac})$ [34]. Este ion puede ocupar dos posiciones diferentes en la estructura de la HAp, ya sea sustituyendo a un grupo hidroxilo (tipo A), a un grupo fosfato (tipo B) o a una mezcla de ambos (tipo AB) [35,36]. Según la literatura, las bandas de sustitución de carbonato de tipo A se observan a 1545 , 1450 y 880 cm^{-1} , mientras que las de tipo B se encuentran en 1465 , 1412 y 873 cm^{-1} [37]. En este sentido, el espectro obtenido para HAp indica principalmente una sustitución de tipo B. Sin embargo, las bandas en esta región no están bien definidas, por lo que no se puede descartar la presencia de sustituciones tipo A o una mezcla tipo AB.

El espectro del nanocompuesto HAp-C es similar al de HAp, lo que sugiere que ambos materiales poseen grupos funcionales similares. Sin embargo, se observa un ensanchamiento y un aumento en la intensidad de las bandas en la región de $1500\text{-}1300\text{ cm}^{-1}$. En los materiales lignocelulósicos, las bandas en esta región se atribuyen a grupos carbonilo de diferentes

naturalezas, como $-C=O$, $-COOR$ y $-COOH$ [38]. Por lo tanto, las diferencias en el espectro del nanocompuesto en comparación con el de HAp podrían explicarse en términos de una superposición de señales entre los grupos carbonilos de la biomasa y los grupos carbonatos de la hidroxiapatita.

Además, se realizó un espectro de la mezcla física de biomasa e hidroxiapatita para evaluar las interacciones que originan la formación del nanocompuesto HAp-C. En su espectro, se observó una banda a 1729 cm^{-1} asociada a la vibración de los grupos carboxílicos esterificados ($-COOR$). Sin embargo, esta banda no se observa en el espectro de HAp-C, lo que sugiere que existe una interacción entre la hidroxiapatita y la biomasa, probablemente a través de la formación de enlaces de coordinación entre HAp y C.

A partir de estos resultados y considerando que la metodología de reacción incluye una activación inicial mediante ultrasonido en presencia de iones Ca^{2+} , cuyo objetivo es activar los grupos funcionales de la biomasa para generar un mayor número de grupos carboxilos expuestos [11], se sugieren las siguientes interacciones como responsables de la formación de HAp-C [11,39,40]:

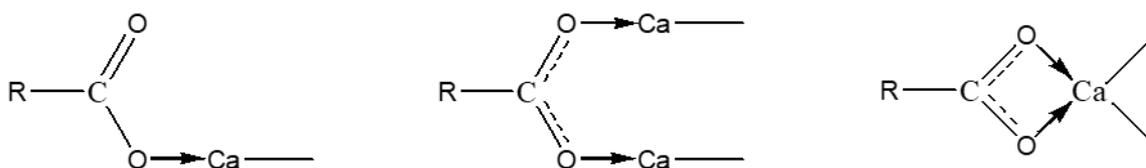


Figura 3. 5 - Posibles formas de interacción entre HAp y C.

3.3.2.3 - Difracción de rayos X

La Figura 3. 6 muestra los difractogramas de HAp y HAp-C. En el caso de HAp, todos los picos se pueden asignar al patrón cristalino de la hidroxiapatita con estructura hexagonal y grupo espacial P63/m (ICDD 00-024-0033). No se detectan otras fases cristalinas ni componentes amorfos.

El difractograma de HAp-C indica que no hay cambios significativos en la posición de los picos en comparación con HAp. Por lo tanto, se concluye que la estructura cristalina de la hidroxiapatita se mantiene inalterada al formar parte del nanocompuesto. Sin embargo, se observa un ensanchamiento general de los picos de difracción en HAp-C, lo cual sugiere una diferencia en el grado de cristalinidad entre HAp y HAp-C.

El tamaño del cristalito, calculado mediante la ecuación de Scherrer utilizando el plano (211), resultó ser de 27.6 nm para HAp y 20.6 nm para HAp-C. Estos resultados sugieren que la biomasa

actúa como estabilizante durante la síntesis, limitando el crecimiento de las nanopartículas de hidroxiapatita. Otros autores han encontrado resultados similares [40]. Esto podría deberse a la liberación de sustancias hidrosolubles por parte de la biomasa al medio de síntesis, las cuales interactúan con los núcleos de HAp en formación.

Es importante destacar que no se detectaron señales correspondientes a hidroxiapatita carbonatada en ninguno de los materiales. Con estos resultados y lo descrito en el análisis por FTIR, se puede concluir que la cantidad de CO_3^{2-} presente en la estructura de la hidroxiapatita no es significativa.

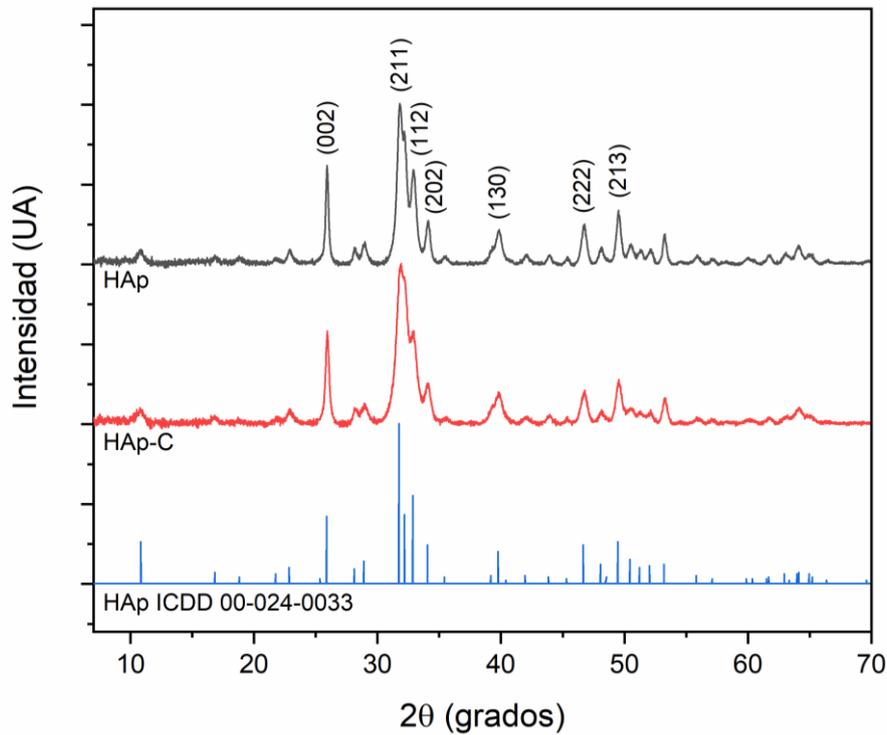


Figura 3. 6 - Patrones de DRX de HAp y HAp-C en el intervalo 2θ de 7° a 70° .

Además, la señal característica asociada a la presencia de materiales lignocelulósicos no se observa en el difractograma de HAp-C. Normalmente, esta señal eleva el fondo en el rango de $10-30\ 2\theta$ y se relaciona con la estructura microcristalina de los polímeros de la biomasa [38]. La ausencia de esta señal podría relacionarse con las condiciones extremas de temperatura y alcalinidad durante la síntesis hidrotérmica, lo que podría haber alterado la estructura microcristalina del material lignocelulósico.

3.3.2.4 - Microscopía electrónica de barrido

La Figura 3. 7 presenta las micrografías SEM del nanocompuesto HAp-C y sus precursores. Las imágenes obtenidas de las nanopartículas HAp revelan una amplia gama de tamaños y formas en los cristales de hidroxiapatita, agrupados en grandes agregados porosos. Esta falta de homogeneidad en tamaño y forma puede deberse a la falta de control en variables de síntesis como la velocidad de agregado de la base o la agitación durante el proceso hidrotérmal. Es importante señalar que la exploración detallada de estas condiciones, así como la obtención de nanopartículas monodispersas no es un objetivo central de esta tesis.

Las micrografías del nanocompuesto HAp-C muestran una morfología superficial similar a la de HAp, en lugar de la típica superficie de la biomasa (ver Figura 3. 7 c y d). Esto sugiere que las nanopartículas de hidroxiapatita se depositan sobre la superficie de la biomasa. Además, se tomaron micrografías de la biomasa luego de someterla a ultrasonido para evaluar su efecto, observándose un aumento en su porosidad y la generación de poros de tamaño micrométrico (ver Figura 3. 7 d).

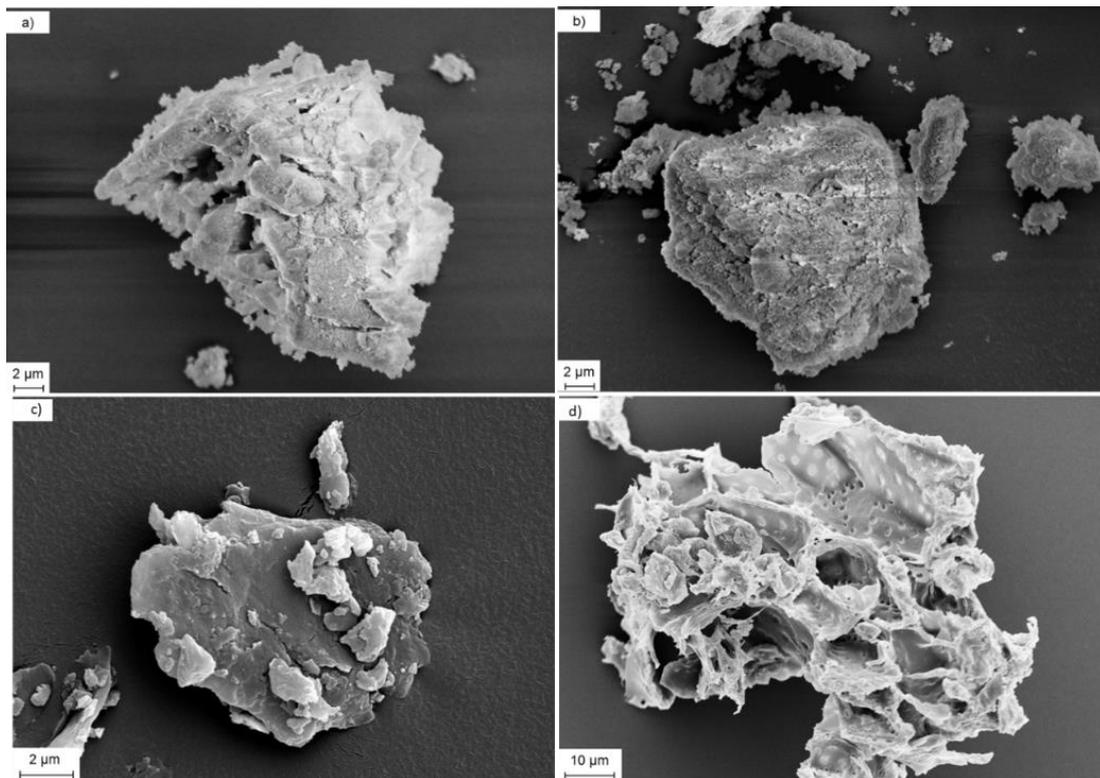


Figura 3. 7 - Micrografías SEM de a) HAp b) HAp-C c) biomasa y d) biomasa sometida a tratamiento por ultrasonido.

El crecimiento de las NPs de hidroxiapatita sobre la superficie de la biomasa se explica tanto por las propiedades adsorptivas de la biomasa como por las condiciones de síntesis utilizadas. En este sentido, el material lignocelulósico presenta una alta capacidad de adsorción de cationes [41]. Esta propiedad se aprovecha en la metodología de síntesis, donde inicialmente se sumerge la biomasa en una solución de iones calcio durante 30 minutos, mientras se somete a ultrasonido, lo que aumenta la porosidad y, con ello, la capacidad de adsorción de iones calcio. De esta manera, a partir de los iones calcio adsorbidos en la superficie de la biomasa, comienza el proceso de nucleación y crecimiento de las nanopartículas de hidroxiapatita.

Se llevó a cabo un estudio de la composición elemental de la superficie de los materiales mediante microscopía SEM-EDS, ya que las técnicas comúnmente utilizadas para este propósito, como la titulación y la espectrometría de absorción o emisión atómica, no pudieron emplearse para determinar la composición de calcio y fosfatos debido a la presencia de interferencias.

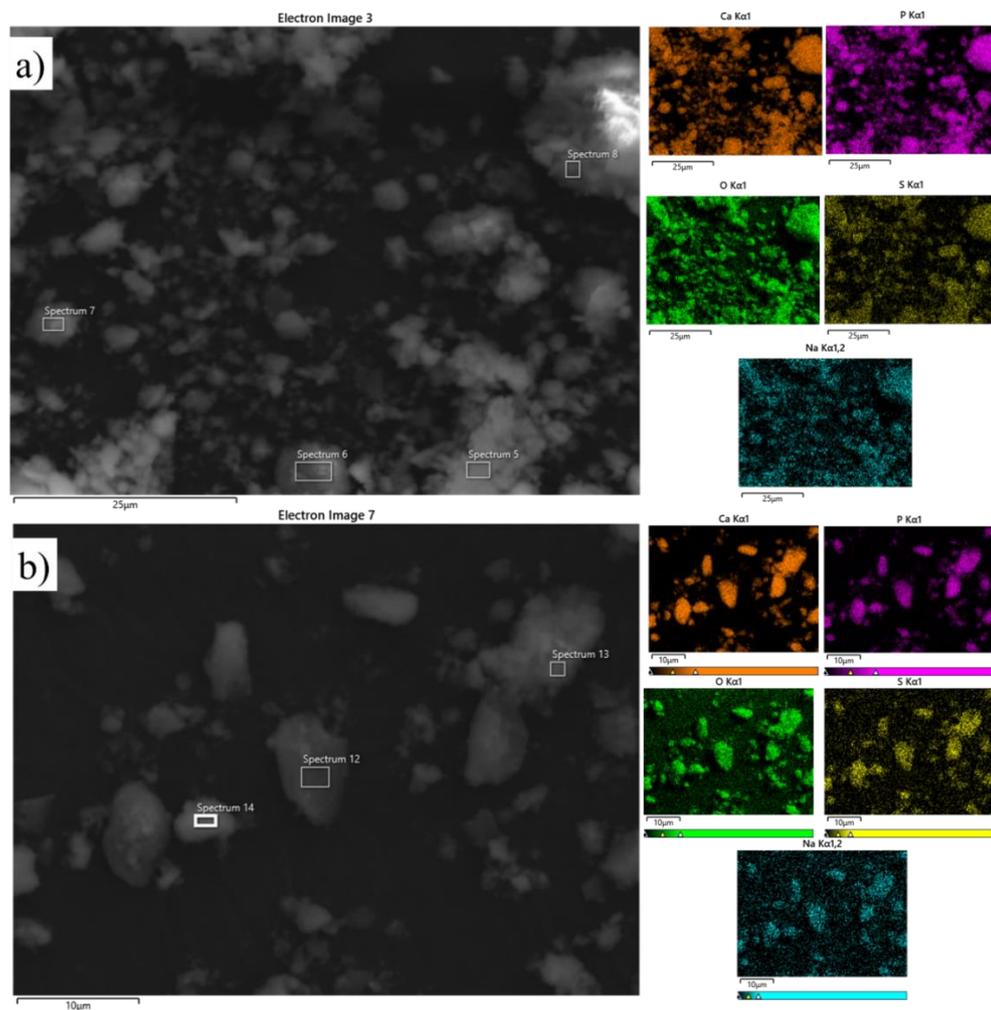


Figura 3. 8 - Imágenes SEM-EDS para a) HAp y b) HAp-C.

Los recuadros blancos sobre la imagen de electrones señalan las áreas sobre las que se focalizaron para obtener la composición elemental semi cuantitativa (Tabla 3.2).

En la Figura 3. 8 se observa que la distribución superficial de los elementos es mayormente homogénea tanto en HAp como en HAp-C, identificándose la presencia de Ca, P, O, Na y S. La presencia de S se atribuye a impurezas provenientes de los reactivos de síntesis, ya que se puede detectar en ambos materiales. Es importante mencionar que no se pudo determinar la presencia de carbono debido al tratamiento de metalización con grafito al que se sometieron las muestras para su análisis.

La Tabla 3. 2 presenta las estimaciones de la composición elemental relativa para HAp y HAp-C, obtenidas del promedio de tres espectros, junto con la desviación estándar correspondiente. La relación molar Ca/P obtenida para HAp es de 1.78, mayor que la relación esperada para la hidroxiapatita estequiométrica (1.67). Teniendo en cuenta las limitaciones de la técnica de EDS para la cuantificación, estos resultados indicarían que la fase de hidroxiapatita en HAp no es estequiométrica. La relación Ca/P más alta de lo esperado podría deberse a la sustitución de los fosfatos por grupos CO_3^{2-} (tipo B), lo que concuerda con los resultados obtenidos por FTIR. Además, se detectó sodio, proveniente del NaOH utilizado como agente precipitante en la síntesis de los materiales. En este sentido, los iones Na^+ pueden incorporarse a la red de hidroxiapatita sustituyendo a los iones Ca^{2+} , generando un equilibrio de cargas que favorece la sustitución de algunos grupos PO_4^{3-} por CO_3^{2-} (tipo B) [42].

Por otro lado, HAp-C presenta una relación Ca/P de 1.68, cercana a la relación estequiométrica y menor que la de HAp. Estos resultados sugieren que la formación del nanocompuesto HAp-C limita la sustitución de calcio y/o fosfatos en la estructura de la hidroxiapatita, posiblemente debido a un efecto estabilizante de la biomasa durante la síntesis.

Tabla 3. 2 - Composición elemental de HAp y HAp-C por SEM-EDS.

Elemento	HAp	HAp-C
Ca (%)	34.53 (6.68)	28.38 (0.83)
P (%)	14.91 (2.23)	13.02 (0.33)
O (%)	46.51 (8.88)	54.96 (1.12)
Na (%)	1.40 (0.22)	1.63 (0.13)
S (%)	2.66 (0.36)	2.00 (0.04)
Relación Ca/P molar	1.79	1.68

Los valores entre paréntesis se corresponden con la desviación estándar.

Sin embargo, es importante resaltar que esta técnica puede carecer de representatividad, ya que se centra en un área específica que tal vez no refleje de manera integral la composición general de la muestra en muestra.

3.3.2.5 - Microscopía electrónica de transmisión

La Figura 3. 9 presenta las micrografías TEM de los adsorbentes. Se observa que las nanopartículas de HAp exhiben una morfología cristalina en forma de varilla cilíndrica, característica de la hidroxiapatita [43].

Por otro lado, la micrografía de HAp-C muestra una distribución heterogénea de las nanopartículas de hidroxiapatita, también en forma de varilla, en la matriz de biomasa lignocelulósica. Estos resultados son consistentes con hallazgos similares obtenidos por nuestro grupo de investigación en estudios previos sobre la preparación de materiales compuestos de naturaleza inorgánica/biopolimérica [44].

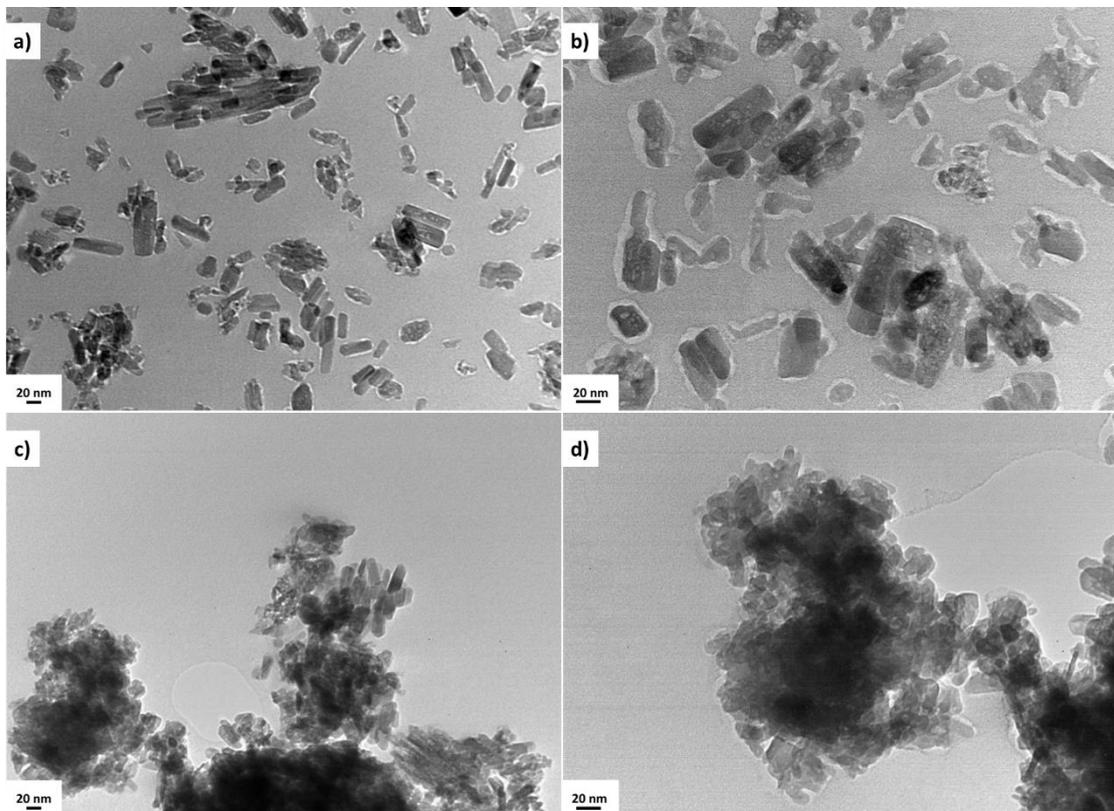


Figura 3. 9 - Micrografías TEM de a y b) HAp y c y d) HAp-C a 200000x y 370000x, respectivamente.

3.3.2.6 - Punto de carga cero

En la Figura 3. 10 se presentan las curvas de ΔpH vs. pH inicial obtenidas mediante el método *Drift*. Los resultados indican que el pH_{pcc} para la HAp es de 6.97 ± 0.2 , en concordancia con los datos reportados en la literatura [34,45,46]. Por otro lado, se registró un pH_{pcc} de 7.41 ± 0.2 para HAp-C. Esta diferencia en los valores de pH_{pcc} (t 2.776; 95%) podría atribuirse a una cobertura incompleta de la hidroxiapatita sobre la biomasa, ya que, si la cobertura fuese completa, se

esperaría una coincidencia en los valores de pH_{pcc} . No obstante, también podría deberse a variaciones en el entorno químico durante la síntesis. Específicamente, bajo estas condiciones, la biomasa libera sustancias hidrosolubles que podrían interactuar con la superficie de HAp-C, lo que a su vez podría contribuir al desplazamiento del pH_{pcc} con respecto a la HAp.

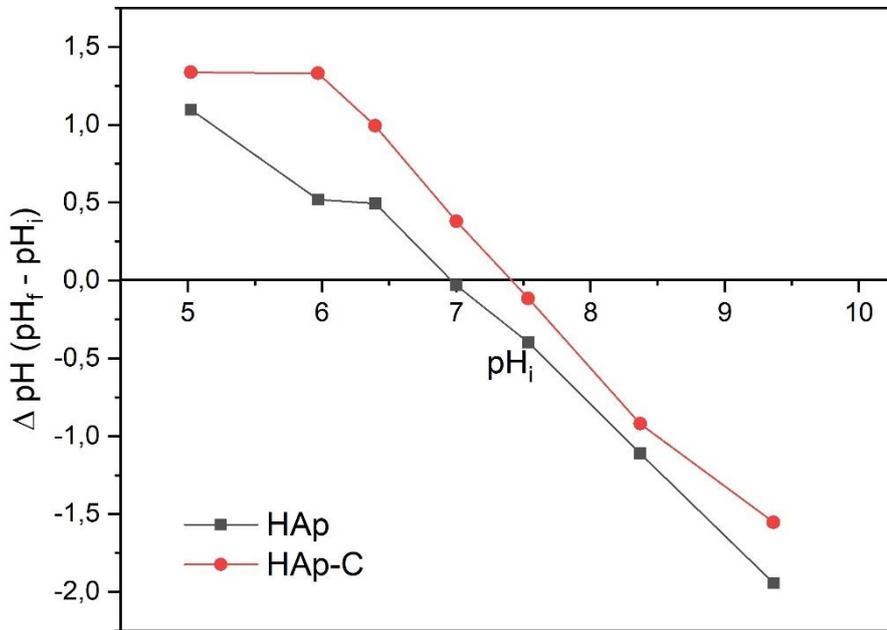


Figura 3. 10 – Determinación del pH_{pcc} de HAp y HAp-C mediante el método Drift.

Además, el método utilizado revela las propiedades anfotéricas de los materiales a base de hidroxiapatita, que actúan como amortiguadores en todo el rango de pH estudiado. Así, para valores de pH iniciales entre 5 a 9, el valor final de pH (pH_f) es similar al valor de pH_{pcc} (± 0.4). Cabe destacar que no se pudo determinar el punto isoeléctrico de los materiales mediante mediciones de potencial Z, ya que el sistema siempre converge hacia un pH_f cercano al pH_{pcc} (± 0.4), independientemente del valor inicial. En este rango de valores pH_f , se registró un valor medio de potencial zeta de -21.39 ± 3.44 mV. Resultados similares fueron publicados por otros investigadores [45,47,48].

3.3.3 - Ensayos de adsorción de arsénico

3.3.3.1 - Cinética de adsorción

La Figura 3. 11 muestra la variación de la capacidad de adsorción de arsénico (Q_{As}) en función del tiempo de contacto para los materiales HAp y HAp-C. Es importante resaltar que se evaluó la capacidad de adsorción de la matriz lignocelulósica para comprender su posible contribución en la captación del metaloide, sin embargo, no se detectó ninguna contribución significativa en las condiciones del estudio.

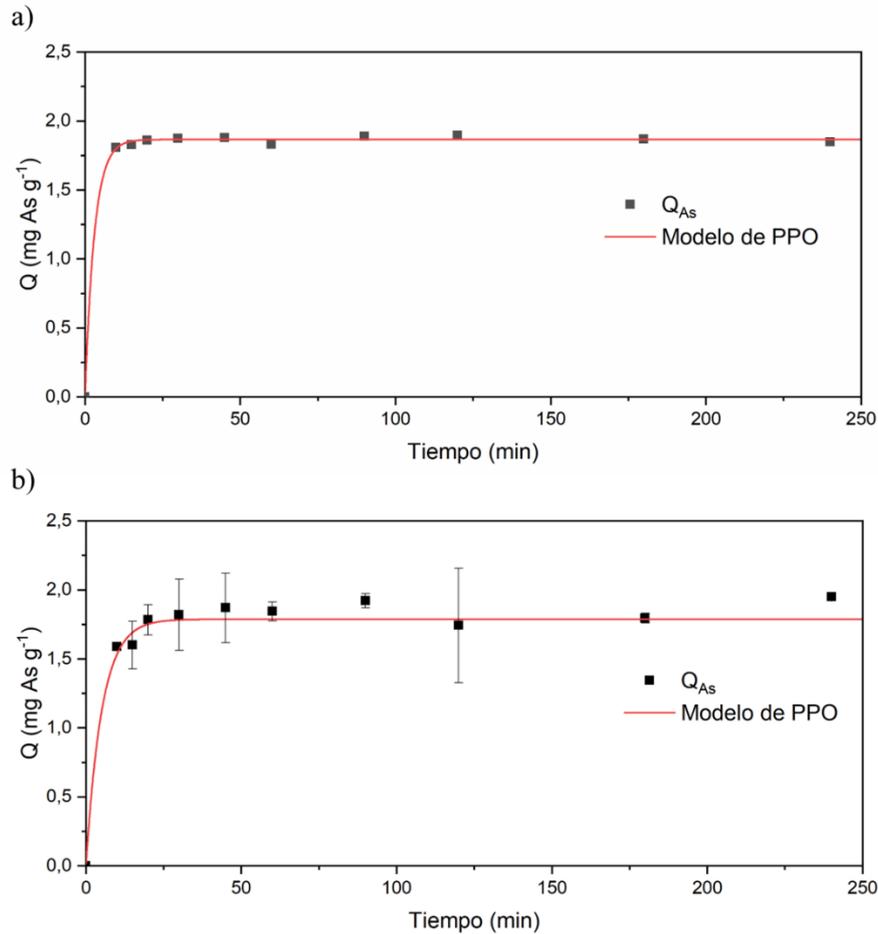


Figura 3. 11 - Efecto del tiempo de contacto en la adsorción de As sobre a) HAp y b) HAp-C.

C_i As: 10 mg L^{-1} ; 4 $g_{ads} L^{-1}$; pH 6 ± 0.3 ; 25°C. Las barras de error para HAp no se presentan debido a que la desviación estándar es muy pequeña para ser visualizada (0.019).

Ambos materiales presentan un perfil cinético similar, con una rápida eliminación inicial del contaminante. HAp alcanza el equilibrio en los primeros minutos de ensayo, mientras que HAp-C lo hace luego de 30 minutos. Por lo tanto, en ambos casos se determinó un tiempo de contacto de 60 minutos en los estudios sucesivos con el fin de comparar la performance de ambos materiales en iguales condiciones.

La capacidad de adsorción registrada en el equilibrio (Q_e) fue de 1.89 mg g^{-1} para HAp y de 1.92 mg g^{-1} para HAp-C. Aunque la diferencia entre las Q_e no es significativa, es relevante destacar que HAp-C contiene una menor cantidad de hidroxiapatita por gramo de material. Esto indica que la incorporación de la biomasa mejora las propiedades de adsorción en comparación con HAp, bajo las condiciones evaluadas. Este comportamiento puede atribuirse a la reducción del tamaño de los cristalitas de la hidroxiapatita cuando forma parte del nanocompuesto HAp-C, lo que conduce a un aumento del área superficial expuesta.

Se ajustaron los datos experimentales utilizando los modelos de pseudo primer orden (PPO) y pseudo segundo orden (PSO). La Tabla 3. 3 presenta los parámetros obtenidos mediante el ajuste no lineal de ambos modelos, utilizando los datos correspondientes a los primeros 30 minutos de ensayo [49]. Ambos modelos predicen adecuadamente la capacidad de adsorción en el equilibrio obtenida experimentalmente ($Q_{e \text{ exp}}$). Sin embargo, considerando los parámetros estadísticos de ajuste R^2 y χ^2 , se concluye que el modelo PPO es el que mejor explica el comportamiento experimental.

Tabla 3. 3 - Parámetros cinéticos de los modelos de PPO y PSO para la adsorción de As sobre HAp y HAp-C.

Modelo	R^2	χ^2	$Q_{e \text{ cal}}$ (mg g^{-1})	$Q_{e \text{ exp}}$ (mg g^{-1})	Parámetros cinéticos
HAp					
PPO	1.00	0.0004	1.86	1.89	$k_1 = 0.33 \text{ min}^{-1}$
PSO	0.96	0.005	1.97		$k_2 = 0.53 \text{ g}(\text{mg}\cdot\text{min})^{-1}$ $h = 10.85 \text{ mg}(\text{g}\cdot\text{min})^{-1}$
HAp-C					
PPO	0.999	0.008	1.78	1.92	$k_1 = 0.19 \text{ min}^{-1}$
PSO	0.808	0.010	1.97		$k_2 = 0.18 \text{ g}(\text{mg}\cdot\text{min})^{-1}$ $h = 3.72 \text{ mg}(\text{g}\cdot\text{min})^{-1}$

$Q_{e \text{ cal}}$: capacidad de adsorción en el equilibrio calculada por el modelo. $Q_{e \text{ exp}}$: capacidad de adsorción en el equilibrio obtenida experimentalmente.

Al comparar las constantes de velocidad K_2 para la adsorción de arsénico, se observa que el valor para HAp es considerablemente mayor que para el nanocompuesto HAp-C. Esto implica que HAp tiene una velocidad de adsorción más rápida en comparación con HAp-C. Esta diferencia puede explicarse considerando que la hidroxiapatita es la fase principal en el proceso de adsorción de arsénico.

Para analizar los posibles mecanismos de difusión que determinan la velocidad de adsorción de arsénico, se utilizó el modelo de difusión intrapartícula, como se muestra en la Figura 3. 12. En el caso de HAp-C, la gráfica muestra un comportamiento de los datos multilineal. La primera sección lineal (línea continua) corresponde a la etapa de difusión intrapartícula, mientras que la segunda sección (línea discontinua) está relacionada con la fase de equilibrio. En este caso, no se observa la etapa de difusión externa (también conocida como *bulk*), lo que sugiere que esta etapa ocurre probablemente durante los primeros 10 minutos de contacto (línea punteada discontinua) [50]. Por lo tanto, se concluye que además de la difusión intrapartícula existen otras etapas que

limitan la velocidad del proceso, como las reacciones químicas superficiales o múltiples tipos de difusión [49,50].

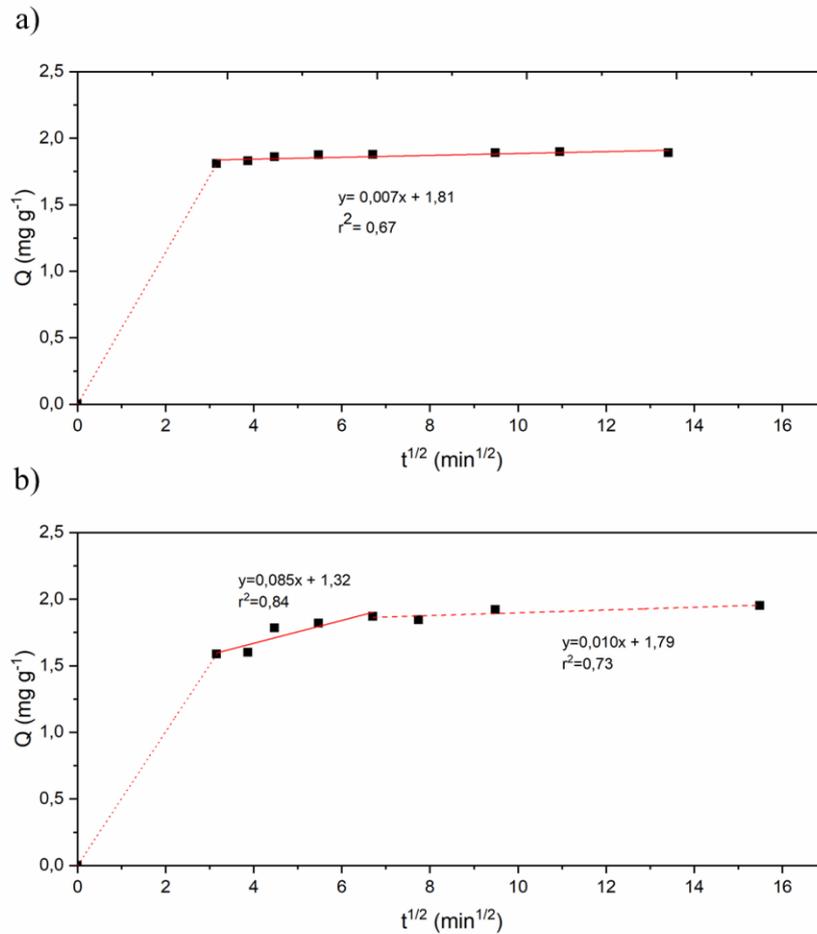


Figura 3. 12 - Gráfico del modelo de difusión intrapartícula para la adsorción de As sobre a) HAp y b) HAp-C.

En el caso de la adsorción de arsénico sobre HAp, se observa un comportamiento lineal en todos los puntos. El bajo valor del coeficiente de correlación lineal (r^2) se atribuye a la variabilidad inherente de las mediciones y al método de cuantificación utilizado. Según la teoría del modelo de Weber-Morris, una gráfica lineal indicaría que la difusión intrapartícula es la etapa limitante de la velocidad de adsorción. Sin embargo, es importante tener precaución al interpretar esta observación, ya que puede llevar a conclusiones erróneas. Al analizar detenidamente los datos obtenidos en los ensayos de cinética de adsorción de arsénico sobre HAp, se observa que el sistema alcanza la zona de equilibrio desde el primer punto analizado (10 minutos), y luego oscila alrededor de un valor promedio. Esto indica que el sistema se encuentra en una condición de equilibrio desde el inicio de las mediciones. Por lo tanto, es más probable que la línea recta observada al graficar los datos según este modelo corresponda a la zona de equilibrio en lugar de una limitación en la velocidad de adsorción debido a la difusión intrapartícula. Así, es probable

que las etapas de difusión externa e interna no sean observadas debido a que ocurren rápidamente durante los primeros minutos del ensayo [50].

3.3.3.2 - Isotermas de adsorción

Para determinar la capacidad máxima de adsorción (Q_{\max}) de los materiales frente al arsénico, se realizaron ensayos en condiciones de equilibrio con diferentes concentraciones iniciales del metaloide, según se detalla en la sección 3.2.4.2 -. Los datos experimentales se ajustaron a los modelos de isotermas de Langmuir y Freundlich. Los resultados del ajuste no lineal y los parámetros estadísticos correspondientes a ambos modelos se presentan en la Figura 3. 13 y la Tabla 3. 4.

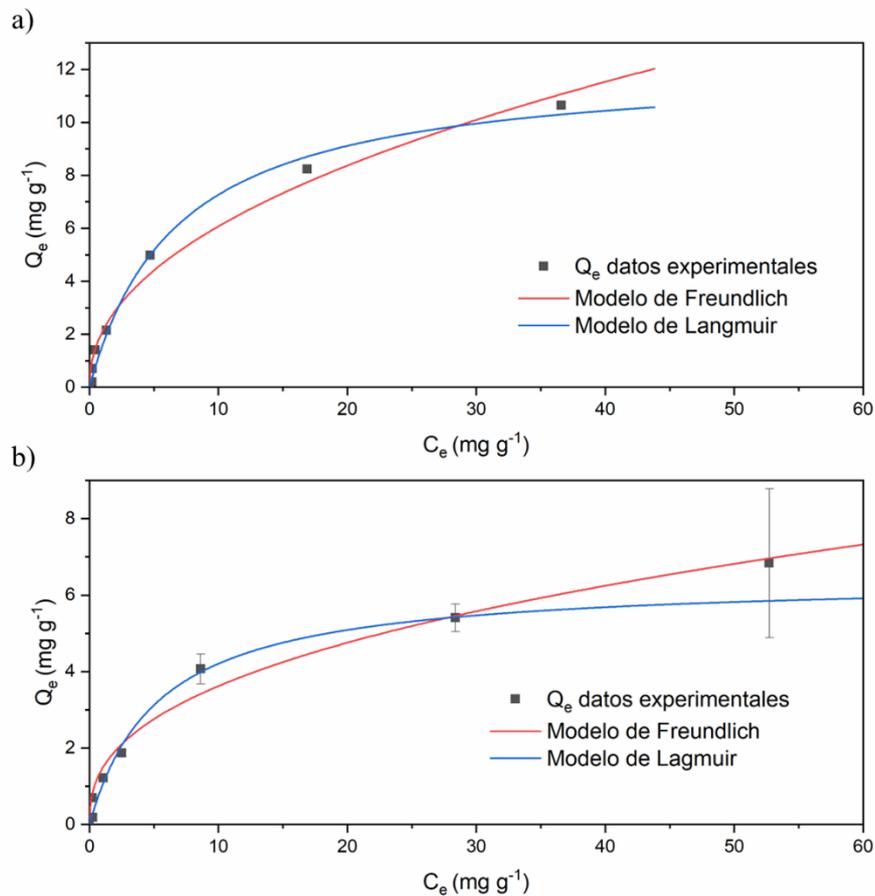


Figura 3. 13 - Isotermas de adsorción de As sobre a) HAp y b) HAp-C.

Como se puede observar, ambos modelos resultan adecuados para describir la adsorción de arsénico sobre HAp y HAp-C, dado que los coeficientes de determinación no lineal (R^2) superan el valor de 0.9. Aunque el modelo de Langmuir muestra valores de χ^2 mayores que el modelo de Freundlich, indicando una ligera diferencia entre los valores observados y los predichos, el R^2 es

ligeramente superior en el modelo de Langmuir para ambos materiales. Esto implica que el modelo de Langmuir explica una mayor proporción de la variabilidad de los datos.

En términos de Q_{\max} , el modelo de Langmuir muestra valores de 12.22 y 6.44 mg g^{-1} para HAp y HAp-C, respectivamente. Esto indica que HAp puede adsorber una mayor cantidad de arsénico en el punto de saturación en comparación con HAp-C. Estos resultados no contradicen los obtenidos en los ensayos de cinética de adsorción para Q_e , ya que tanto HAp como HAp-C presentan capacidades de adsorción prácticamente idénticas a bajas concentraciones iniciales (1-6 mg As L^{-1}).

Tabla 3. 4 - Parámetros obtenidos para la adsorción de As sobre HAp y HAp-C utilizando los modelos de isotermas de Langmuir y Freundlich.

	Isoterma de Langmuir		Isoterma de Freundlich	
HAp	$Q_{\max} \text{ (cal) (mg g}^{-1}\text{)}$	12.22	$K_F \text{ (mg g}^{-1} \text{ (mg L}^{-1}\text{)}^{-1/n}\text{)}$	2.09
	$K_L \text{ (L mg}^{-1}\text{)}$	0.15	n	2.16
	R^2	0.992	R^2	0.973
	χ^2	0.78	χ^2	0.19
HAp-C	$Q_{\max} \text{ (cal) (mg g}^{-1}\text{)}$	6.44	$K_F \text{ (mg g}^{-1} \text{ (mg L}^{-1}\text{)}^{-1/n}\text{)}$	1.46
	$K_L \text{ (L mg}^{-1}\text{)}$	0.19	n	1.46
	R^2	0.992	R^2	0.978
	χ^2	0.20	χ^2	0.21

Los materiales HAp y HAp-C sintetizados en este trabajo muestran una notable capacidad de adsorción de arsénico, superando a otros materiales a base de hidroxiapatita mencionados en la literatura [51–54]. Por ejemplo, en un estudio realizado por Liu et al., se investigó la capacidad de adsorción de arsénico utilizando HAp y CuHAp, una variante de hidroxiapatita dopada con cobre. Los resultados indicaron que HAp tenía una capacidad de adsorción limitada (Q_{\max} de 0.11 mg As g^{-1}), mientras que CuHAp mostró una capacidad de adsorción de 1 mg As g^{-1} [55]. Otro ejemplo, es la investigación realizada por Akartasse et al., quienes evaluaron la capacidad de adsorción de un material compuesto hidroxiapatita-goma arábica (HAp/GA) para la remoción de arsénico. Los resultados revelaron una capacidad máxima de adsorción de 3.0925 mg g^{-1} [56].

Considerando el carácter innovador del material HAp-C como adsorbente para la remoción de arsénico y tras analizar su desempeño en comparación con la HAp, hemos optado por centrar nuestra investigación exclusivamente en el HAp-C.

3.3.3.3 - Efecto de la variación del pH

En la Figura 3. 14 se observa cómo el pH inicial de la solución afecta la eficiencia de remoción de As utilizando HAp-C como adsorbente. Los resultados muestran que la capacidad de adsorción del metaloide es máxima a un pH de 4.6 ($Q=1.81$), logrando una remoción del 72.10%. Sin embargo, no se observan diferencias significativas en la capacidad de adsorción en el rango de pH analizado (ANOVA, α 0.05), lo que sugiere que la eficiencia de adsorción se mantiene relativamente constante en este intervalo de pH. Hallazgos similares fueron obtenidos por Islam et al. para un nanocompuesto de celulosa-hidroxiapatita [54].

Se registraron los cambios de pH del medio (Δ pH) después de cada experimento (Figura 3. 14). Se observa que, cuando el pH inicial es inferior al pH_{pcc} (7.41) el pH disminuye después de la adsorción, mientras que, si el pH inicial es mayor se registra el pH del medio aumenta después del tratamiento.

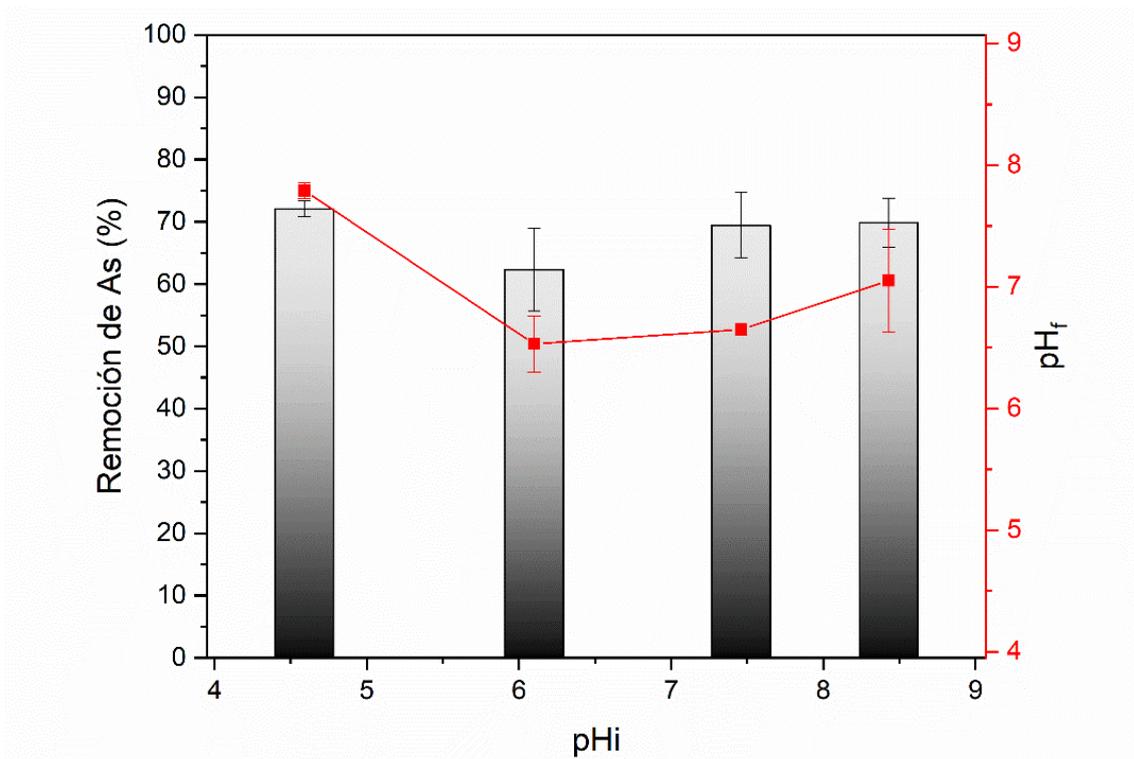


Figura 3. 14 - Efecto de la variación del pH en la adsorción de As sobre HAp-C.

Ci: 10 mg L⁻¹; 4 g L⁻¹; 60 min; 25 °C.

Estas variaciones en el pH post adsorción generalmente se atribuyen a la ocurrencia de diferentes mecanismos de adsorción, como el intercambio iónico o los procesos de disolución-precipitación. Sin embargo, en este caso, no pueden atribuirse exclusivamente a la predominancia de un

mecanismo de adsorción específico, ya que los cambios en el pH coinciden en signo y magnitud con los registrados al estudiar el punto de carga cero, los cuales, a su vez, son consecuencia de los procesos de protonación y desprotonación de la superficie de HAp-C.

Es relevante señalar que se requieren investigaciones teóricas más detalladas para comprender completamente el comportamiento de la adsorción de arsénico sobre HAp-C en relación con el pH. Sin embargo, estas investigaciones están fuera del alcance de este trabajo. No obstante, en la sección 3.4 -se incluyen una breve revisión sobre los mecanismos de adsorción de arsénico sobre hidroxiapatita que han sido documentados en la literatura.

3.3.3.4 - Efecto de la presencia de especies coexistentes

La Figura 3. 15 presenta los efectos de diferentes iones sobre la eficiencia de remoción de arsénico de HAp-C. Se observa una disminución significativa en la eficiencia de adsorción del nanocompuesto en presencia de la mayoría de las especies estudiadas, excepto el catión calcio. Entre los aniones, el efecto negativo aumenta en el siguiente orden $\text{SO}_4^{2-} < \text{HCO}_3^- < \text{PO}_4^{3-}$. La fuerte inhibición causada por los fosfatos se puede explicar por las similitudes en radio iónico y propiedades químicas entre las especies de arsénico, como el AsO_4^{3-} , y el anión PO_4^{3-} [52,57,58].

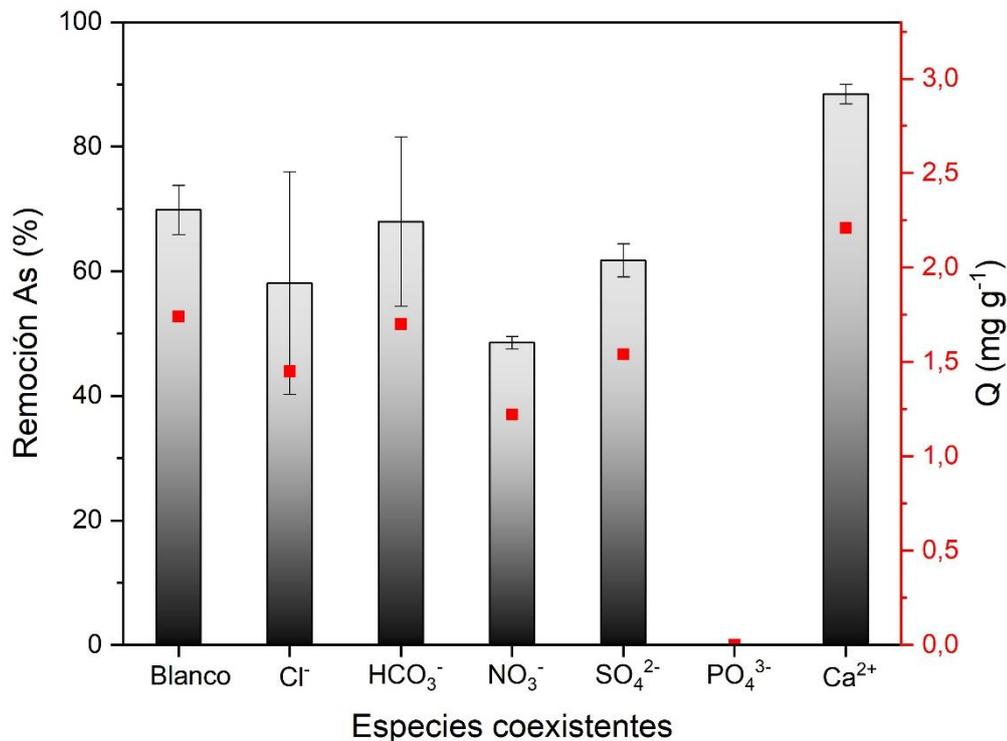


Figura 3. 15 - Efecto de la presencia de especies coexistentes en la eficiencia de remoción de As sobre HAp-C.

C_i As: 10 mg L⁻¹; 4 g_{ads} L⁻¹; pH: 8.5 ± 0.2; 60 min; 25 °C.

Los datos de eficiencia de remoción en presencia de NO_3^- muestran una variabilidad considerable, lo que dificulta llegar a una conclusión estadísticamente sólida sobre su influencia en la eficiencia de adsorción de As. Sin embargo, la bibliografía indica que a menudo la presencia de nitratos disminuye significativamente la eficiencia de eliminación del metaloide [52].

Por otro lado, se observa un aumento del 19.5% en la captación de arsénico en presencia de Ca^{2+} . Estos resultados coinciden con lo informado en la literatura, y se debe a que el calcio se adsorbe en la superficie del material, promoviendo las interacciones electrostáticas entre el adsorbente y el adsorbato, así como también a los mecanismos de co-precipitación [59].

3.3.4 - Ensayos de adsorción de fluoruros

3.3.4.1 - Cinética de adsorción

La Figura 3. 16 muestra la capacidad de adsorción y la concentración final de fluoruros en función del tiempo de contacto usando HAp y HAp-C. Ambos materiales presentan una buena capacidad de adsorción y exhiben un comportamiento similar.

Se identifican las tres fases del proceso de adsorción en ambos casos: una fase inicial de adsorción rápida (5-30 min) debido a la disponibilidad de sitios activos, seguida por una etapa de más lenta debido a que a la disminución de los mismos. [60]. Finalmente, se alcanza una fase de equilibrio, donde la concentración final de F^- permanece prácticamente constante respecto al tiempo. En este sentido, ambos sistemas alcanzaron el equilibrio después de 120 minutos de ensayo, por lo que se seleccionó un tiempo de contacto óptimo de 150 minutos para los ensayos posteriores.

La capacidad de adsorción en el equilibrio (Q_e) fue de 4.38 y 4.10 $\text{mg F}^- \text{g}^{-1}$ adsorbente para HAp y HAp-C, respectivamente. Cabe destacar que al igual que para el arsénico, se evaluó la capacidad de adsorción de la matriz lignocelulósica (C) para determinar su posible influencia en la eficiencia del nanocompuesto HAp-C. Sin embargo, los resultados indicaron que C no resulta eficiente para remoción de F^- bajo las condiciones analizadas, concluyendo así que la eficiencia de adsorción de HAp-C se debe principalmente a la fase de hidroxiapatita.

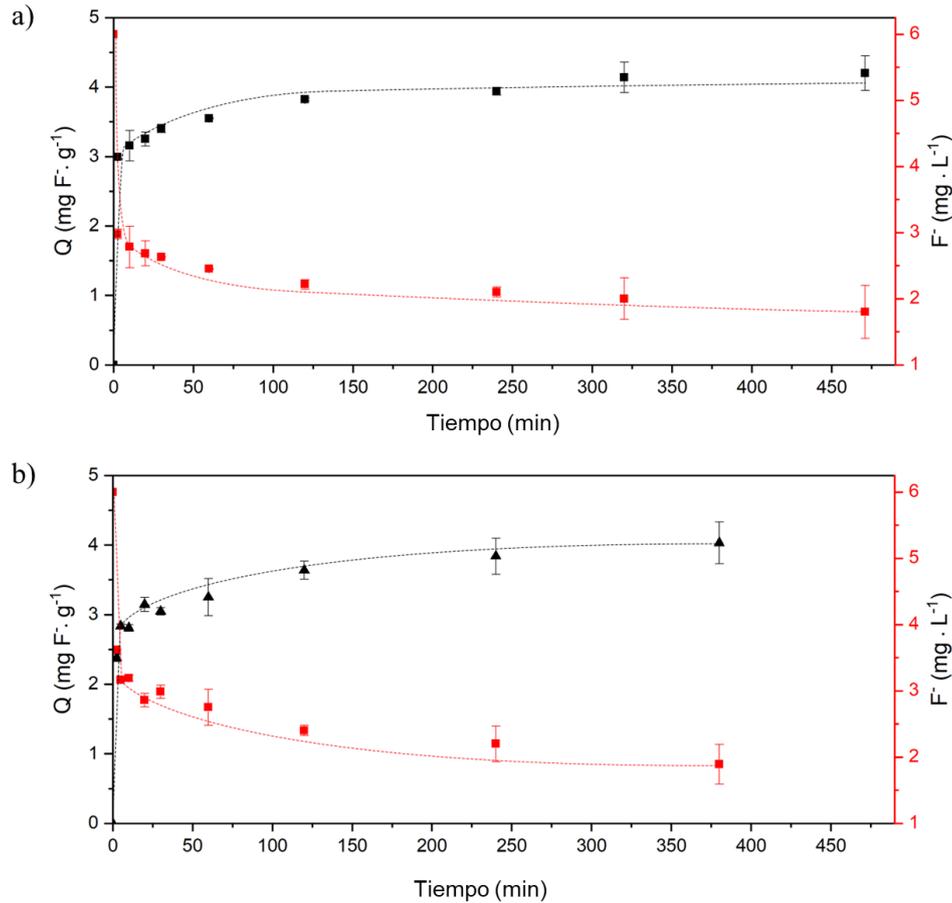


Figura 3. 16 - Efecto del tiempo de contacto en la adsorción de F^- sobre a) HAp y b) HAp-C.

$$C_i F^-: 6 \text{ mg } L^{-1}; 1 \text{ g}_{ads} L^{-1}; pH 6 \pm 0.3; 25 \text{ } ^\circ C.$$

Teniendo en cuenta esto último, normalizando Q_e con respecto a la cantidad nominal de hidroxiapatita presente en HAp-C, se obtiene una capacidad de adsorción de $5.12 \text{ mg } F^- \text{ g}^{-1}$ de hidroxiapatita en el nanocompuesto [61], un valor mayor que el presentado por las nanopartículas HAp. Este resultado puede relacionarse con el tamaño de las nanopartículas de hidroxiapatita en el nanocompuesto, que es menor que el de las nanopartículas de hidroxiapatita sin soportar. En este sentido, a bajas concentraciones y pH ácido, el mecanismo de adsorción predominante implica la sustitución isomórfica de los iones F^- con los grupos hidroxilos superficiales de la hidroxiapatita [62]. De esta forma, al reducir el tamaño de las partículas, se expone una mayor superficie y, por lo tanto, un mayor número de grupos hidroxilos activos para el intercambio con los iones F^- [7].

Se evaluaron los modelos cinéticos de reacción de PPO y PSO. En la Tabla 3. 5 se presentan los resultados del ajuste no lineal de ambos modelos, utilizando los datos de los primeros 30 minutos de ensayo [49]. Aunque ninguno de los modelos predice adecuadamente la capacidad de adsorción en el equilibrio encontrada experimentalmente ($Q_{e \text{ exp}}$), el modelo de PSO se ajusta

mejor a los datos experimentales, ya que explica una mayor proporción de la varianza de los datos (R^2).

Al analizar los parámetros cinéticos k_2 y h obtenidos mediante el modelo de PSO, se concluye que la adsorción de fluoruros sobre HAp es mucho más rápida que sobre HAp-C. Este comportamiento, similar al observado en el caso del arsénico, puede explicarse al considerar que la hidroxiapatita es la principal fase responsable del proceso de adsorción.

Tabla 3. 5 - Parámetros cinéticos de los modelos de PPO y PSO para la adsorción de F^- sobre HAp y HAp-C

Modelo	R^2	χ^2	Q_e^{cal} ($mg\ g^{-1}$)	Q_e^{exp} ($mg\ g^{-1}$)	Parámetros cinéticos
HAp					
PPO	0.896	0.0001	3.27	4.38	$k_1 = 0.99\ min^{-1}$
PSO	0.96	0.005	3.33		$k_2 = 0.97\ g(mg\ min)^{-1}\ h =$ $10.85\ mg\ (g\cdot min)^{-1}$
HAp-C					
PPO	0.966	0.0005	3.00	4.10	$k_1 = 0.45\ min^{-1}$
PSO	0.988	0.008	3.15		$k_2 = 0.37\ g(mg\ min)^{-1}\ h =$ $3.72\ mg\ (g\cdot min)^{-1}$

Por otro lado, con el objetivo de identificar los mecanismos de difusión involucrados en el proceso de adsorción, así como también predecir el paso que controla la velocidad, los datos experimentales de cinética de adsorción se graficaron mediante la aplicación del modelo intrapartícula, como se muestra en la Figura 3. 17.

Los gráficos obtenidos para ambos materiales son multilineales. La primera sección (línea sólida) representa la etapa de difusión intrapartícula, mientras que la segunda sección (línea discontinua) describe la fase de equilibrio. Aunque la etapa de difusión externa no es visible, se puede asumir que ocurre durante los primeros 2.5 minutos del ensayo de adsorción (línea punteada). Estos resultados son consistentes con la bibliografía disponible [34,63]. Por otro lado, se observa que la constante C para la primera sección lineal (etapa de difusión intrapartícula) no es igual a cero en ninguno de los casos. Por lo tanto, la velocidad del proceso de adsorción está controlado por un mecanismo complejo que incluye varias etapas [49].

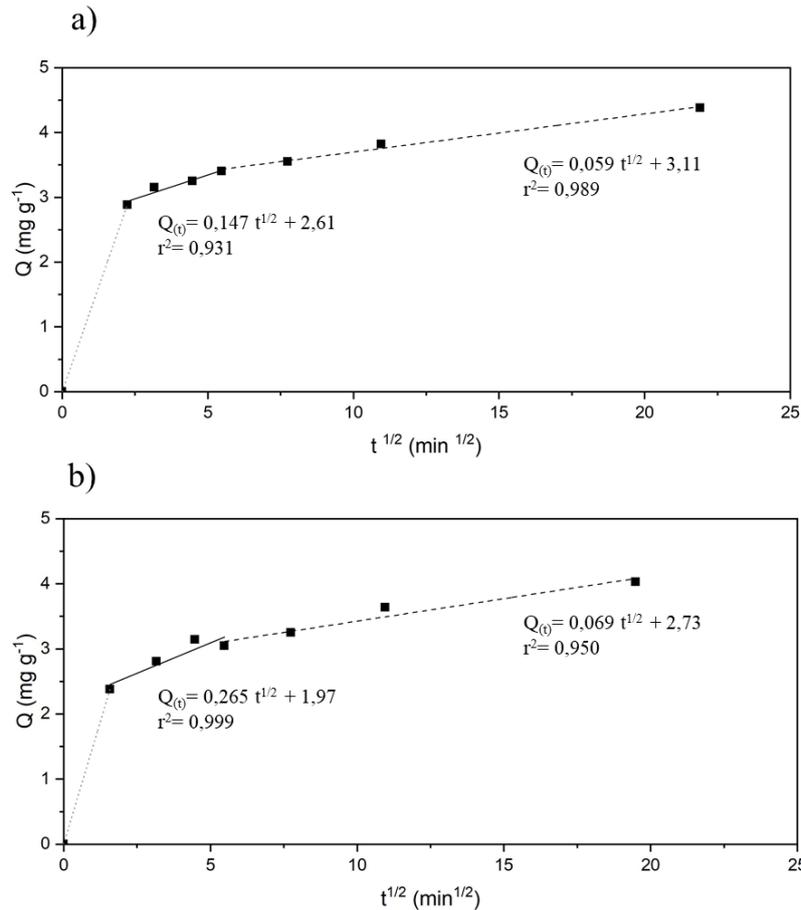


Figura 3. 17 - Gráfico del modelo de difusión intrapartícula para la adsorción de F^- sobre a) HAp y b) HAp-C.

3.3.4.2 - Isotermas de adsorción

Se investigó la influencia de la variación de la concentración inicial de F^- en la capacidad de adsorción de HAp y HAp-C. Se obtuvieron valores experimentales de Q_{max} de 12.1 y 10.9 mg g^{-1} para HAp y HAp-C, respectivamente, al alcanzar la concentración máxima evaluada en este trabajo (80 mg L^{-1} F^-).

Para explicar la tendencia observada en los datos experimentales, se aplicaron los modelos de Langmuir y Freundlich. La Figura 3. 18 y la Tabla 3. 6 muestran la tendencia del ajuste no lineal y los parámetros estadísticos obtenidos con ambos modelos. Al comparar los valores de χ^2 y R^2 , se evidencia que el modelo de Freundlich se ajusta de manera más precisa a los datos experimentales en comparación con el modelo de Langmuir. Esto se evidencia claramente en la Figura 3. 18, sugiriendo que la adsorción de fluoruros ocurre en múltiples capas sobre la superficie heterogénea de los adsorbentes [64].

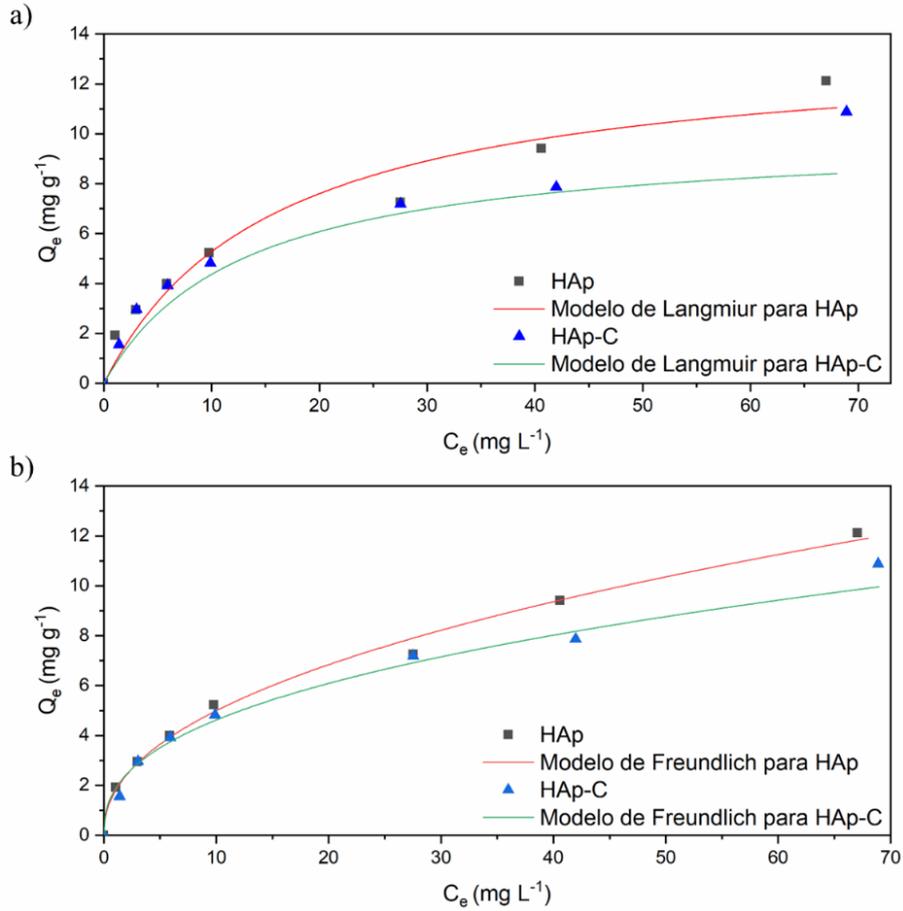


Figura 3. 18 - Isotermas y modelado de a) Freundlich y b) Langmuir para la adsorción de F^- sobre HAp y HAp-C.

$1 \text{ g}_{\text{ads}} \text{ L}^{-1}$; $\text{pH } 6 \pm 0.3$; 150 min; 25 °C

Tabla 3. 6 - Parámetros obtenidos para la adsorción de F^- sobre HAp y HAp-C a partir de la aplicación de los modelos de isotermas de Langmuir y Freundlich.

	Isoterma de Langmuir		Isoterma de Freundlich	
HAp	$Q_{\text{max (cal)}} \text{ (mg g}^{-1}\text{)}$	13.62	$K_{\text{F}} \text{ (mg g}^{-1} \text{ (mg L}^{-1}\text{)}^{-1/n}\text{)}$	1.76
	$K_{\text{L}} \text{ (L mg}^{-1}\text{)}$	0.06	n	2.21
	R^2	0.94	R^2	0.99
	χ^2	1.96	χ^2	0.08
HAp-C	$Q_{\text{max (cal)}} \text{ (mg g}^{-1}\text{)}$	10.00	$K_{\text{F}} \text{ (mg g}^{-1} \text{ (mg L}^{-1}\text{)}^{-1/n}\text{)}$	1.85
	$K_{\text{L}} \text{ (L mg}^{-1}\text{)}$	0.08	n	2.51
	R^2	0.94	R^2	0.99
	χ^2	1.14	χ^2	0.28

Hasta el momento, no se han reportado en la literatura artículos que traten sobre la aplicación de materiales compuestos por hidroxiapatita y biomasa de origen agrícola para la remediación de

fluoruros. En este sentido, sólo se han encontrado unas pocas contribuciones que abordan la remoción del F^- utilizando materiales compuestos por hidroxiapatita y biopolímeros. Con el objetivo de comparar la capacidad de adsorción de los materiales desarrollados en este estudio, se presenta una breve revisión de la Q_{max} de materiales basados en hidroxiapatita reportados en la literatura en la Tabla 3. 7.

Tabla 3. 7 - Comparación de la capacidad de adsorción de F^- de varios materiales basados en hidroxiapatita.

Tipos de HAp	Q_{max} (mg g⁻¹)	F^- (mg L⁻¹)	pH (inicial)	Referencia
HAp	12.1	3-80	5.5	Este trabajo
HAp-C	10.9	3-80	5.5	Este trabajo
HAp comercial	1.76	2-15	6.0	[65]
HAp biogénica / Quitosano	1.90	10	7.5	[66]
n-HAP	2.04	9-15	7.0	[67]
n-HAp	4.57	3-80	5.0	[6]
n-HAp	5.50	1-35	6.0	[34]
n-HAp / Quitina	8.41	6-12	7.0	[68]
HAp	16.38	5-50	7.0	[69]
HAp	22.30	5-40	6.0	[70]
Al-HAp	32.57	5-50	7.0	[69]

Dado el extenso estudio de HAp y el escaso número de investigaciones previas sobre materiales que combinan hidroxiapatita y biomasa, el análisis de este trabajo se centró en el nanocompuesto HAp-C, con el objetivo de evaluar cómo diferentes variables, tales como la cantidad de adsorbente, el pH y la presencia de iones coexistentes, entre otros factores relevantes, afectan al proceso de adsorción.

3.3.4.3 - Efecto de masa de adsorbente utilizada

Se llevaron a cabo experimentos de adsorción utilizando diferentes cantidades de HAp-C con el fin de determinar la cantidad de adsorbente por volumen de solución necesaria para alcanzar concentraciones de F^- por debajo de los límites establecidos por el CAA y la OMS, que es de 1.5 mg L⁻¹. Las proporciones de masa de material a volumen de solución variaron desde 0.25 hasta 4 g L⁻¹, manteniendo la concentración inicial del contaminante en 6 mg L⁻¹, ligeramente superior a la de la muestra de agua subterránea a tratar (sección 3.2.4.6 -). Inicialmente, se investigó un rango de masa más amplio, pero no fue posible la cuantificación del anión utilizando relaciones superiores, ya que esta se encontraba por debajo de los límites de cuantificación del método de medición.

Los resultados obtenidos (ver Figura 3. 19) revelan que el aumento en la masa de HAp-C conlleva un incremento del porcentaje de remoción (%R), pasando de un 17.32% (4.96 mg g^{-1}) con $0.25 \text{ g}_{\text{ads}} \text{ L}^{-1}$ hasta 88.91% (0.67 mg g^{-1}) cuando la proporción de HAp-C es de $4 \text{ g}_{\text{ads}} \text{ L}^{-1}$. Este aumento se atribuye a la mayor cantidad de sitios activos disponibles para interactuar con el contaminante. Por otro lado, se observa que la Q disminuye a medida que se incrementa la masa de HAp-C, dado que al aumentar la cantidad de adsorbente disponible, se reduce la relación entre gramos de contaminante adsorbido por gramo de material utilizado. Estos resultados son consistentes con los reportados por otros investigadores [6,7,46,71].

Luego, se estableció que la cantidad óptima de adsorbente para llevar a cabo los siguientes estudios fue de 4 g L^{-1} , ya que esta masa redujo la concentración de F^- desde 6 a 0.67 mg L^{-1} , alcanzando valores aceptables con relación al límite máximo sugerido por la OMS (1.5 mg L^{-1}) bajo las condiciones experimentales probadas.

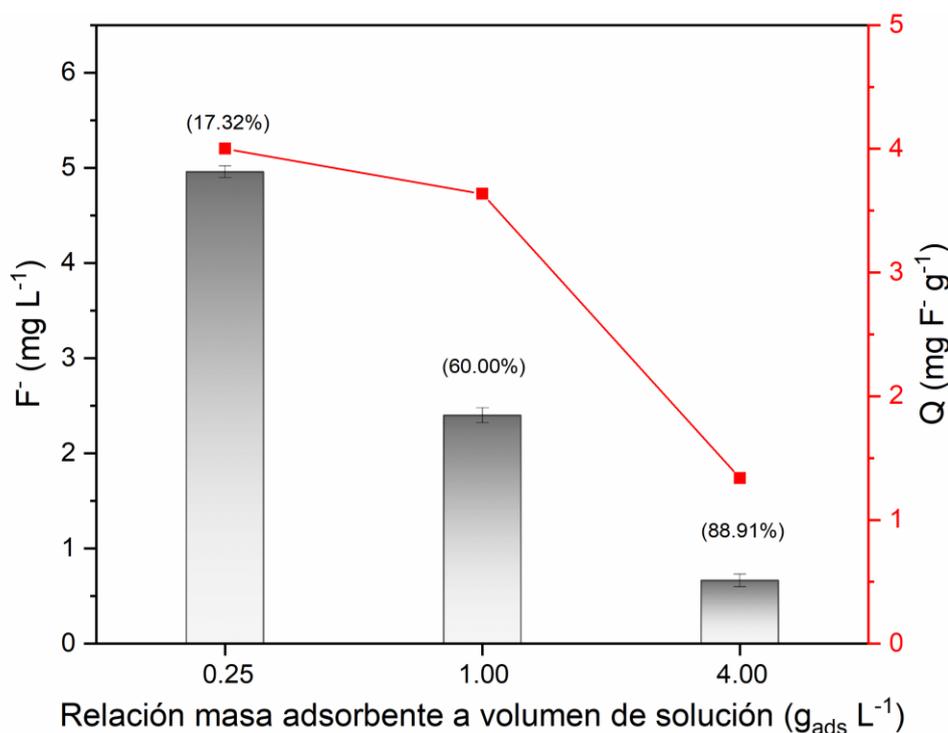


Figura 3. 19 - Efecto de la proporción de HAp-C sobre la adsorción de F^- .

Los valores entre paréntesis indican el %R asociado. $C_i \text{ F}^-$: 6 mg L^{-1} ; pH 6 ± 0.3 ; 150 min; $25 \text{ }^\circ\text{C}$.

3.3.4.4 - Efecto de la variación de pH

La Figura 3. 20 muestra el efecto del pH inicial sobre el porcentaje de remoción de HAp-C. Los resultados indican que la eficiencia de remoción de F^- se mantiene aproximadamente constante a lo largo de todo el rango de pH estudiado, lo que sugiere que el proceso de adsorción no ocurre principalmente mediante interacciones electrostáticas. Este hallazgo es destacable, ya que los

materiales a base de hidroxiapatita generalmente presentan una disminución drástica en la eficiencia de adsorción a valores de pH alcalinos [6,7,34,46,72–74]. Estos resultados indican que HAp-C podría ser utilizado sin necesidad de ajustar el pH del agua antes de la adsorción, lo que simplificaría su aplicación.

Además, la Figura 3. 20 muestra cómo el pH_f después del tratamiento varía en función del pH_i . Se observa que el pH_f aumenta cuando el pH_i es menor que el pH_{pcc} (7.71), y disminuye cuando el pH_i es mayor. Este comportamiento se mantiene incluso una proporción de adsorbente menor (1 mg L^{-1}). Estos resultados están en línea con otras investigaciones reportadas sobre materiales a base de hidroxiapatita [34,74].

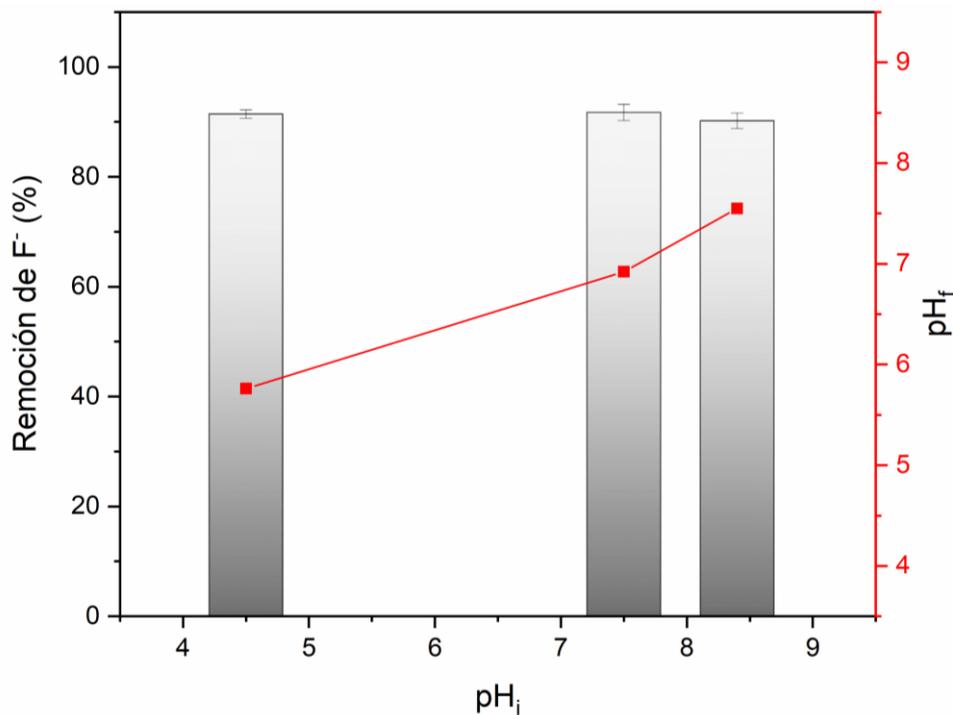


Figura 3. 20 - Efecto de la variación del pH en la adsorción de F^- sobre HAp-C.

$C_i \text{ F}^-: 6 \text{ mg L}^{-1}; 4 \text{ g ads L}^{-1}; 150 \text{ min}; 25 \text{ }^\circ\text{C}$.

Los cambios de pH en este tipo de materiales usualmente se asocian a la ocurrencia de distintos mecanismos de adsorción [74–76]. Cuando el pH_i es inferior al pH_{pcc} , el aumento del pH_f se atribuye a dos mecanismos: la adsorción de F^- en la superficie de la HAp, que libera agua o iones hidróxido de los sitios activos $\equiv\text{CaOH}$ o $\equiv\text{OPO}_3\text{H}_2$; y la sustitución isomórfica de F^- por iones OH^- en la red cristalina de la HAp. Por el contrario, la disminución del pH_f , se relaciona con la competencia de los iones OH^- con los fluoruros por los sitios del adsorbente.

Es importante señalar que en el caso de HAp-C los cambios en el pH no se pueden atribuir exclusivamente a un mecanismo de adsorción específico, ya que los mismos coinciden en signo y magnitud con los observados en el estudio del punto de carga cero (sección 3.3.2.6 -) [74]. No obstante, en la sección 3.4 - se ofrece una revisión breve sobre los mecanismos de adsorción de fluoruros sobre la hidroxiapatita reportados en la literatura.

3.3.4.5 - Efecto de la presencia de especies coexistentes

En la Figura 3. 21 se muestra el efecto diversas de las especies coexistentes sobre la eficiencia de remoción de F^- (%) en HAp-C. Se observa una disminución significativa en presencia de la mayoría de las especies estudiadas, excepto del catión Ca^{2+} . Según la literatura, el efecto observado para el Ca^{2+} sobre la adsorción de fluoruros en HAp-C se debe a la formación de complejos superficiales entre el calcio y los fosfatos de la hidroxiapatita. Esta interacción incrementa los sitios de adsorción y, en consecuencia, la capacidad de adsorción de fluoruros, tal como se muestra en la reacción:

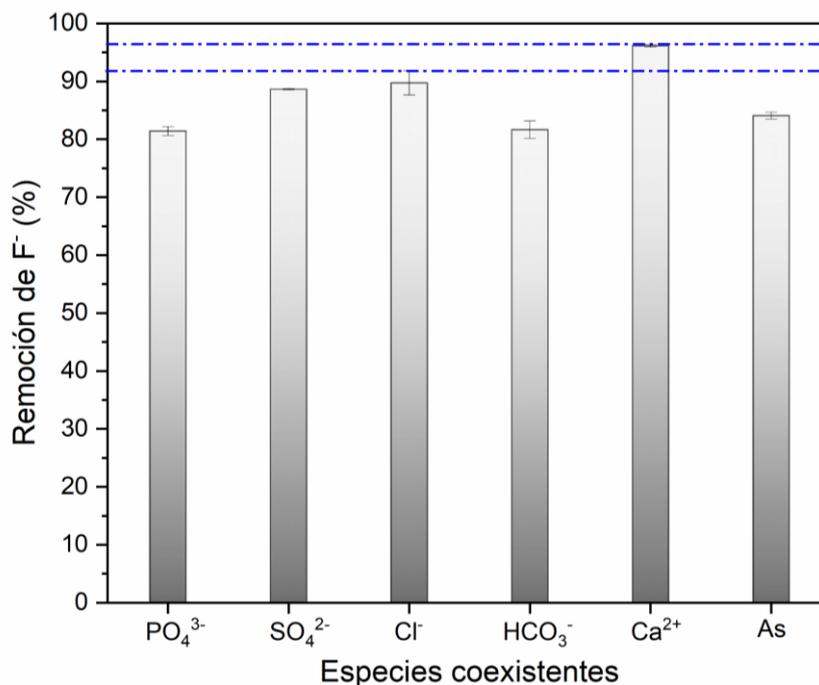
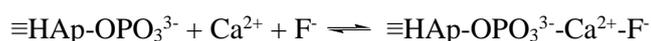


Figura 3. 21 - Efecto de la presencia de especies coexistentes en la eficiencia de remoción de F^- sobre HAp-C.

Ci [PO_4^{3-} , SO_4^{2-} ; Cl^- ; HCO_3^- , Ca^{2+}]: 250 mg L^{-1} ; Ci As: 250 $\mu g L^{-1}$; 150 min; 25 °C. Las líneas azules punteadas indican el %R F^- de HAp-C, con su respectiva variabilidad, en ausencia de especies coexistentes.

Por otro lado, se ha reportado que los valores de potencial zeta de la hidroxiapatita se vuelven menos negativos conforme aumenta la concentración de calcio en el medio [55]. Además, los mecanismos de adsorción de fluoruros (ver sección 3.4 -) se ven influenciados por procesos de disolución de la hidroxiapatita. En este contexto, la presencia de calcio podría inhibir la disolución de la fase de hidroxiapatita debido al efecto del ion común, favoreciendo los procesos de adsorción [77].

La eficiencia de adsorción de F^- disminuye en el siguiente orden en presencia de los aniones: $Cl^- < SO_4^{2-} < HCO_3^- \approx PO_4^{3-}$. En literatura se han reportado resultados similares para materiales basados en hidroxiapatita, atribuyendo este comportamiento a los cambios en el pH del medio debido a la presencia de las especies coexistentes [78–81]. Sin embargo, en este trabajo, el pH de todas las soluciones se mantuvo constante en 8.5, descartando así la influencia del pH en la disminución de la eficiencia observada. No obstante, no se controló la fuerza iónica del medio, lo que podría haber afectado la carga superficial del NC. Además, se ha informado que algunas de las especies coexistentes estudiadas podrían competir con los F^- por los sitios del adsorbente [74], aunque en este trabajo no se cuantificó la concentración final de las especies, por lo que no se puede llegar a una conclusión definitiva al respecto.

La presencia de arsénico también disminuye significativamente la eficiencia de HAp-C en la eliminación de F^- . Es importante tener en cuenta que la influencia de las especies coexistentes varía según sus respectivas concentraciones [46,81,82]. Por lo tanto, no se puede comparar directamente el efecto del arsénico ($250 \mu g L^{-1}$) con el de las otras especies ensayadas ($250 mg L^{-1}$), ya que las concentraciones de co-iones evaluadas fueron similares a las que se encuentran en entornos naturales. Específicamente, la concentración de As en ambientes naturalmente contaminados, sobre la cual se basó este estudio, es mil veces menor que la de las otras especies comúnmente presentes en aguas subterráneas [14–16]. Sin embargo, dado que las especies de arsénico están correlacionadas de forma positiva con la presencia de fluoruros, y debido a ambos contaminantes compiten por los mismos sitios activos del adsorbente, su estudio resulta esencial [83,84].

3.3.5 - Ensayos de adsorción en muestra de agua subterránea

Se evaluó la eficiencia del material HAp-C para remover As y F^- en dos muestras de agua subterránea, M_{ASb-1} y M_{ASb-2} (ver sección 3.2.4.6 -). Los resultados obtenidos se resumen en la Tabla 3. 8 y la Figura 3. 22, respectivamente. Estos datos corresponden a tres ciclos consecutivos de adsorción, realizados sin regenerar o purificar el adsorbente entre cada ciclo.

En el caso de la muestra M_{SAb-1} , después del primer ciclo de tratamiento con HAp-C, se logró remover el 77.4% de los F^- presentes, reduciendo su concentración a 1.16 mg L^{-1} , por debajo del límite máximo permitido. Sin embargo, en el segundo y tercer ciclo de reutilización se observó una notable disminución en la adsorción de F^- , lo que indica una rápida saturación del nanocompuesto en este medio. Estos resultados podrían explicarse por la presencia de múltiples especies en la muestra, como se menciona en la sección 3.3.4.5 -. Por otro lado, la concentración de arsénico disminuyó significativamente en todos los ciclos, alcanzando concentraciones finales por debajo de 0.01 mg L^{-1} , cumpliendo con los límites recomendados por la OMS [85].

Tabla 3. 8 - Eficiencia de adsorción de As en muestras de agua subterránea durante ciclos consecutivos de reúso de HAp-C.

Ciclos	M_{ASb-1}		M_{ASb-2}	
	As (mg L^{-1})	%R	As (mg L^{-1})	%R
0	0.043	--	0.032	--
1	< 0.010	> 76.74	< 0.010	> 68.75
2	< 0.010	> 76.74	0.010	68.75
3	0.010	76.74	0.026	18.75

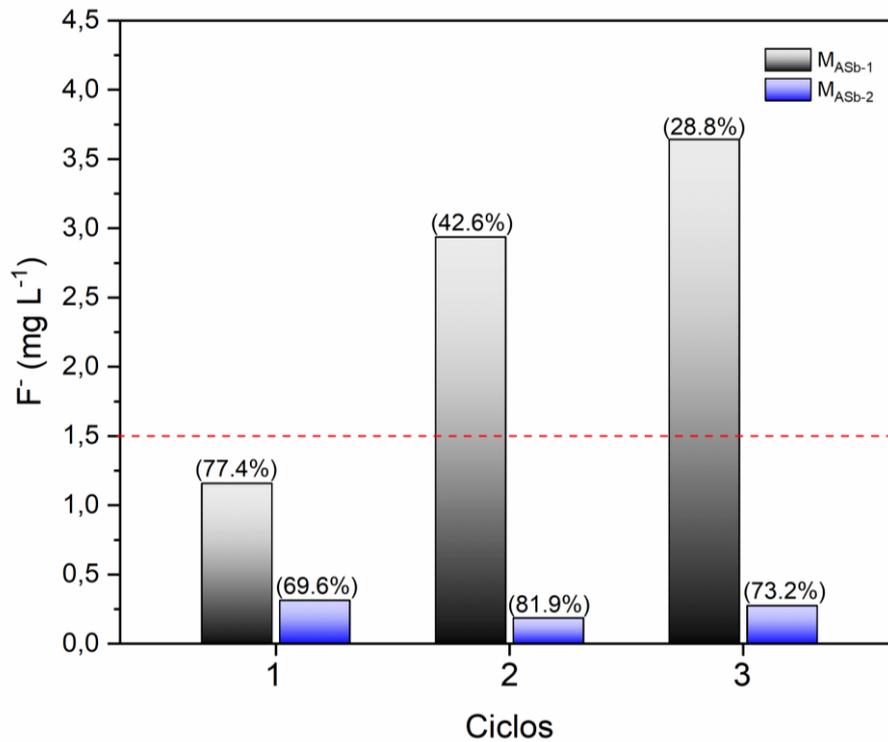


Figura 3. 22 - Eficiencia de adsorción de F^- en muestras de agua subterránea durante ciclos consecutivos de reutilización de HAp-C.

La línea roja discontinua indica el límite de F^- recomendado por la OMS. Los valores entre paréntesis indican el %R asociado.

En cuanto a la muestra M_{SAb-2} , se observó una alta eficiencia de remoción de F^- sostenida a lo largo de los ciclos, en contraste con lo observado en M_{SAb-1} . Esta diferencia puede atribuirse tanto a la menor concentración de F^- presente en M_{SAb-2} , como su mayor contenido de cationes calcio y magnesio. Sin embargo, en términos de remoción de arsénico, los niveles permitidos solo se alcanzaron en los dos primeros ciclos de tratamiento, posiblemente debido al mayor contenido de iones NO_3^- en M_{SAb-2} comparado con M_{SAb-1} .

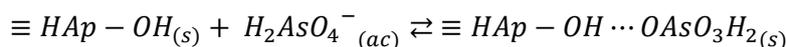
Estos resultados demuestran el potencial de HAp-C para la remoción de arsénico y fluoruros en muestras de agua natural. Sin embargo, la capacidad de eliminación de ambos contaminantes se ve limitada por la competencia entre el arsénico, los fluoruros y otras especies coexistentes por los sitios activos del adsorbente.

Estos hallazgos resaltan la importancia de optimizar las condiciones de aplicación en entornos reales, como el tratamiento de aguas subterráneas. Es fundamental considerar las características fisicoquímicas de las muestras y la optimizar condiciones específicas, como la relación entre la masa del adsorbente y el volumen de solución, así como la necesidad de realizar pretratamientos para ajustar el pH o eliminar posibles interferencias [86].

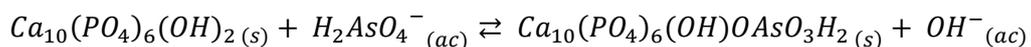
3.4 - Mecanismos de adsorción de arsénico y fluoruros sobre la hidroxiapatita

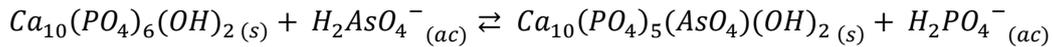
La capacidad de adsorción de arsénico y fluoruros del nanocompuesto HAp-C se atribuye principalmente a la presencia de hidroxiapatita, como se ha discutido anteriormente. Aunque esta tesis no se centra en la proposición de mecanismos de adsorción para As y F, a continuación, se revisan brevemente los mecanismos documentados en la literatura.

En cuanto a los mecanismos de adsorción de arsénico, la disponibilidad de información es limitada, especialmente en el caso de As(III). Sin embargo, se han propuesto tres mecanismos principales para la adsorción de As(V) [52,87]. En primer lugar, la fisisorción favorecida a pH ácidos por la atracción electrostática entre la superficie positiva de la hidroxiapatita y el anión arsenato.



En segundo lugar, el intercambio de iónico que implica la sustitución de los iones hidroxilo o fosfatos de la HAp por los aniones arsenato [53].

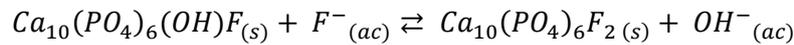
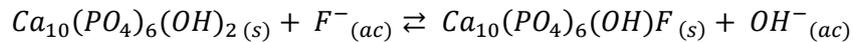




Por último, el mecanismo de disolución-precipitación, que implica la formación de arsenatoapatita ($Ca_5(AsO_4)_3(OH)$), a partir de la reacción entre el arsenato y la hidroxiapatita. Este proceso es más probable a altas concentraciones de arsénico y en condiciones de pH neutro o alcalino [52,87].

En cuanto a la adsorción de fluoruros por parte de la hidroxiapatita y los compuestos basados en ella, constituye un proceso complejo que involucra diversos mecanismos. Según la literatura estos mecanismos se pueden clasificar en cuatro categorías: intercambio iónico, interacciones electrostáticas, adsorción física y procesos de disolución-precipitación [62,75,80,88]. La predominancia de uno u otro dependerá de varios factores, como el pH, la temperatura, el tiempo de contacto, la concentración del contaminante y la presencia de especies coexistentes [80].

Se ha propuesto que el principal mecanismo de adsorción de fluoruros por parte de HAp, especialmente a bajas concentraciones, es el intercambio iónico. Este proceso implica la sustitución isomórfica de los iones hidroxilo por fluoruros en la red cristalina, formando hidroxiapatita fluorada ($Ca_{10}(PO_4)_6(OH)F$) o fluorapatita ($Ca_{10}(PO_4)_6F_2$) como se muestra en las siguientes ecuaciones [62,80,88]:

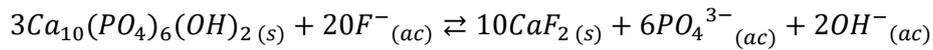


Este mecanismo conlleva un aumento del pH del medio después de la adsorción. Si todos los hidroxilos de la HAp fueran reemplazados por fluoruros, la capacidad máxima teórica sería de 37.8 mg F⁻ por gramo de HAp [62]. No obstante, los iones hidroxilo se encuentran en el centro de pseudo-canales de seis miembros formados por los iones calcio de la HAp, por lo que la difusión de estos aniones hacia el exterior del cristal para su sustitución isomórfica por fluoruro está parcialmente limitada [62]. Esto resulta en una mayor capacidad de adsorción observada a menores tamaños de partícula, ya que solo la zona más externa del cristal es efectiva para la sustitución isomórfica.

Otro mecanismo relevante es la interacción electrostática. Cuando el pH es menor al punto de carga cero, la superficie de la hidroxiapatita adquiere carga positiva, lo que facilita la atracción y la fisisorción de los aniones F⁻ [80]. Por esta razón, la hidroxiapatita suele ser altamente efectiva en la eliminación de este contaminante en entornos ácidos. Sin embargo, si este mecanismo es

predominante, su eficiencia puede reducirse significativamente a valores de pH básicos, [6,7,34,46,72–74].

Además, en condiciones de pH altamente ácidos (< 4.5) o con concentraciones elevadas de F⁻ (≈100 mg L⁻¹), ocurren procesos de disolución-precipitación. La disolución de la HAp, favorecida en condiciones ácidas, aumenta las concentraciones de Ca²⁺ y PO₄³⁻ en solución, lo que puede llevar a la formación de fluoruro de calcio (calcita) mediante la reacción del calcio con los fluoruros disponibles en solución [80,88]:



En este contexto, Nelson y Higuchi desarrollaron un modelo matemático basado en la difusión y las reacciones químicas para explicar los cambios en los enlaces [89]. Sugirieron que el CaF₂ se forma inicialmente en la capa límite de la interfaz hidroxiapatita-solución, considerando que la concentración de fluoruros en esta capa es finita y que el sólido adyacente a la hidroxiapatita es fluorapatita.

3.5 - Conclusiones

En este capítulo, se ha presentado la síntesis de un nanocompuesto hidroxiapatita-biomasa (HAp-C) utilizando una metodología ultrasónica/hidrotermal. El material desarrollado ha demostrado un gran potencial como adsorbente para la eliminación de arsénico y fluoruros de soluciones acuosas, convirtiéndolo en una opción prometedora para la remediación de aguas subterráneas.

La caracterización fisicoquímica de HAp-C se realizó mediante diferentes técnicas. El análisis TG reveló que la fase inorgánica representa aproximadamente el 78% del peso del nanocompuesto. El análisis FTIR indicó que la hidroxiapatita se une a la biomasa mediante la interacción con los grupos carbonilos de esta última. Las micrografías SEM evidenciaron que la hidroxiapatita recubre a la biomasa. Además, los estudios de DRX y TEM mostraron que el tamaño de los cristales de la hidroxiapatita en el nanocompuesto HAp-C son más pequeños que el de las nanopartículas HAp sintetizadas bajo las mismas condiciones.

En términos de capacidad de adsorción, HAp-C exhibió una capacidad similar a la de HAp. Las cinéticas de adsorción siguieron el modelo de pseudo segundo orden, y las isotermas de adsorción de arsénico y fluoruros se describieron mediante los modelos de Langmuir y Freundlich, respectivamente. La presencia de especies coexistentes en general disminuyó la eficiencia de remoción, excepto en el caso del calcio. Además, se observó que la variación del pH no afectó la

capacidad de adsorción de arsénico ni fluoruros, en contraste con lo comúnmente reportado para materiales basados en hidroxiapatita.

Los ensayos de adsorción en muestras de agua real revelaron el potencial de HAp-C como adsorbente para la remediación de aguas subterráneas. Sin embargo, su eficiencia fue limitada debido a que el arsénico, los fluoruros y otras especies presentes compiten por los mismos sitios activos del adsorbente.

3.6 - Referencias del capítulo

- [1] J. He, Y. Yang, Z. Wu, C. Xie, K. Zhang, L. Kong, J. Liu, Review of fluoride removal from water environment by adsorption, *J. Environ. Chem. Eng.* 8 (2020) 104516. <https://doi.org/10.1016/j.jece.2020.104516>.
- [2] A. Bhatnagar, E. Kumar, M. Sillanpää, Fluoride removal from water by adsorption—A review, *Chem. Eng. J.* 171 (2011) 811–840. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2011.05.028>.
- [3] S. Pai, S. M. Kini, R. Selvaraj, A. Pugazhendhi, A review on the synthesis of hydroxyapatite, its composites and adsorptive removal of pollutants from wastewater, *J. Water Process Eng.* 38 (2020) 101574. <https://doi.org/10.1016/j.jwpe.2020.101574>.
- [4] A. Nayak, B. Bhushan, Hydroxyapatite as an advanced adsorbent for removal of heavy metal ions from water: Focus on its applications and limitations, *Mater. Today Proc.* 46 (2021) 11029–11034. <https://doi.org/10.1016/J.MATPR.2021.02.149>.
- [5] S. George, D. Mehta, V.K. Saharan, Application of hydroxyapatite and its modified forms as adsorbents for water defluoridation: an insight into process synthesis, *Rev. Chem. Eng.* 36 (2020) 369–400. <https://doi.org/10.1515/revce-2017-0101>.
- [6] S. Gao, J. Cui, Z. Wei, Study on the fluoride adsorption of various apatite materials in aqueous solution, *J. Fluor. Chem.* 130 (2009) 1035–1041. <https://doi.org/10.1016/j.jfluchem.2009.09.004>.
- [7] S. Gao, R. Sun, Z. Wei, H. Zhao, H. Li, F. Hu, Size-dependent defluoridation properties of synthetic hydroxyapatite, *J. Fluor. Chem.* 130 (2009) 550–556. <https://doi.org/10.1016/j.jfluchem.2009.03.007>.
- [8] M. Sadat-Shojai, M.T. Khorasani, E. Dinpanah-Khoshdargi, A. Jamshidi, Synthesis methods for nanosized hydroxyapatite with diverse structures, *Acta Biomater.* 9 (2013)

7591–7621. <https://doi.org/10.1016/j.actbio.2013.04.012>.

- [9] K.-W. Jung, S.Y. Lee, J.-W. Choi, Y.J. Lee, A facile one-pot hydrothermal synthesis of hydroxyapatite/biochar nanocomposites: Adsorption behavior and mechanisms for the removal of copper(II) from aqueous media, *Chem. Eng. J.* 369 (2019) 529–541. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2019.03.102>.
- [10] L. Yang, Z. Wei, W. Zhong, J. Cui, W. Wei, Modifying hydroxyapatite nanoparticles with humic acid for highly efficient removal of Cu(II) from aqueous solution, *Colloids Surfaces A Physicochem. Eng. Asp.* 490 (2016) 9–21. <https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2015.11.039>.
- [11] W. Zhang, F. Wang, P. Wang, L. Lin, Y. Zhao, P. Zou, M. Zhao, H. Chen, Y. Liu, Y. Zhang, Facile synthesis of hydroxyapatite/yeast biomass composites and their adsorption behaviors for lead (II), *J. Colloid Interface Sci.* 477 (2016) 181–190. <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2016.05.050>.
- [12] Z. Yang, Z. Fang, L. Zheng, W. Cheng, P.E. Tsang, J. Fang, D. Zhao, Remediation of lead contaminated soil by biochar-supported nano-hydroxyapatite, *Ecotoxicol. Environ. Saf.* 132 (2016) 224–230. <https://doi.org/10.1016/J.ECOENV.2016.06.008>.
- [13] Y. Li, Y. Zhang, Y. Zhang, G. Wang, S. Li, R. Han, W. Wei, Reed biochar supported hydroxyapatite nanocomposite: Characterization and reactivity for methylene blue removal from aqueous media, *J. Mol. Liq.* 263 (2018) 53–63. <https://doi.org/10.1016/J.MOLLIQ.2018.04.132>.
- [14] J.D. Paoloni, C.E. Fiorentino, M.E. Sequeira, Fluoride contamination of aquifers in the southeast subhumid pampa, Argentina, *Environ. Toxicol.* 18 (2003) 317–320. <https://doi.org/10.1002/tox.10131>.
- [15] M.T. Alarcón-Herrera, J. Bundschuh, B. Nath, H.B. Nicolli, M. Gutierrez, V.M. Reyes-Gomez, D. Nuñez, I.R. Martín-Dominguez, O. Sracek, Co-occurrence of arsenic and fluoride in groundwater of semi-arid regions in Latin America: Genesis, mobility and remediation, *J. Hazard. Mater.* 262 (2013) 960–969. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2012.08.005>.
- [16] W.. Al Rawahi, Vanadium, Arsenic and Fluoride in Natural Waters from Argentina and Possible Impact on Human Health, Faculty of Engineering and Physical Sciences, University of Surrey. Guildford., 2016.

- [17] K. Ravindra, V.K. Garg, Hydro-chemical Survey of Groundwater of Hisar City and Assessment of Defluoridation Methods Used in India, (2007) 33–43. <https://doi.org/10.1007/s10661-006-9500-6>.
- [18] R.K. Tatawat, C.P.S. Chandel, A hydrochemical profile for assessing the groundwater quality of Jaipur City, (2008) 337–343. <https://doi.org/10.1007/s10661-007-9936-3>.
- [19] Z.S. Stojanović, N. Ignjatović, V. Wu, V. Žunič, L. Veselinović, S. Škapin, M. Miljković, V. Uskoković, D. Uskoković, Hydrothermally processed 1D hydroxyapatite: Mechanism of formation and biocompatibility studies, *Mater. Sci. Eng. C.* 68 (2016) 746–757. <https://doi.org/10.1016/j.msec.2016.06.047>.
- [20] T.J. Levingstone, *Ceramics for Medical Applications*, Dublin City University, 2008. <https://doi.org/10.1039/B007852M>.
- [21] E. Park, R.A. Condrate, D. Lee, K. Kociba, P.K. Gallagher, Characterization of hydroxyapatite: Before and after plasma spraying, *J. Mater. Sci. Mater. Med.* 13 (2002) 211–218. <https://doi.org/10.1023/A:1013842415784>.
- [22] M.A. Ahmed, S.F. Mansour, S.I. El-Dek, S.M. Abd-Elwahab, M.K. Ahmed, Characterization and annealing performance of calcium phosphate nanoparticles synthesized by co-precipitation method, *Ceram. Int.* 40 (2014) 12807–12820. <https://doi.org/10.1016/J.CERAMINT.2014.04.135>.
- [23] Z. Cai, X. Wang, Z. Zhang, Y. Han, J. Luo, M. Huang, B. Zhang, Y. Hou, Large-scale and fast synthesis of nano-hydroxyapatite powder by a microwave-hydrothermal method, *RSC Adv.* 9 (2019) 13623–13630. <https://doi.org/10.1039/c9ra00091g>.
- [24] L. Burhenne, J. Messmer, T. Aicher, M.-P. Laborie, The effect of the biomass components lignin, cellulose and hemicellulose on TGA and fixed bed pyrolysis, *J. Anal. Appl. Pyrolysis.* 101 (2013) 177–184. <https://doi.org/10.1016/j.jaap.2013.01.012>.
- [25] R.K. Mishra, K. Mohanty, Pyrolysis kinetics and thermal behavior of waste sawdust biomass using thermogravimetric analysis, *Bioresour. Technol.* 251 (2018) 63–74. <https://doi.org/10.1016/J.BIORTECH.2017.12.029>.
- [26] A.A. Salema, R.M.W. Ting, Y.K. Shang, Pyrolysis of blend (oil palm biomass and sawdust) biomass using TG-MS, *Bioresour. Technol.* 274 (2019) 439–446. <https://doi.org/10.1016/J.BIORTECH.2018.12.014>.

- [27] L. Zhao, X. Cao, W. Zheng, Y. Kan, Phosphorus-Assisted Biomass Thermal Conversion: Reducing Carbon Loss and Improving Biochar Stability, *PLoS One*. 9 (2014) e115373. <https://doi.org/10.1371/journal.pone.0115373>.
- [28] Y.-J. Lee, L.R. Radovic, Oxidation inhibition effects of phosphorus and boron in different carbon fabrics, *Carbon N. Y.* 41 (2003) 1987–1997. [https://doi.org/10.1016/S0008-6223\(03\)00199-4](https://doi.org/10.1016/S0008-6223(03)00199-4).
- [29] K.-Z. Li, Q. Song, Q. Qiang, C. Ren, Improving the oxidation resistance of carbon/carbon composites at low temperature by controlling the grafting morphology of carbon nanotubes on carbon fibres, *Corros. Sci.* 60 (2012) 314–317. <https://doi.org/10.1016/j.corsci.2012.03.031>.
- [30] I. REHMAN, W. BONFIELD, Characterization of hydroxyapatite and carbonated apatite by photo acoustic FTIR spectroscopy, *J. Mater. Sci. Mater. Med.* 8 (1997) 1–4. <https://doi.org/10.1023/A:1018570213546>.
- [31] F. Ren, Y. Leng, Carbonated apatite, Type-A or Type-B?, *Key Eng. Mater.* 493–494 (2012) 293–297. <https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/KEM.493-494.293>.
- [32] E. Garskaite, K.A. Gross, S.W. Yang, T.C.K. Yang, J.C. Yang, A. Kareiva, Effect of processing conditions on the crystallinity and structure of carbonated calcium hydroxyapatite (CHAp), *CrystEngComm.* 16 (2014) 3950–3959. <https://doi.org/10.1039/c4ce00119b>.
- [33] Z. Zuliantoni, W. Suprpto, P.H. Setyarini, F. Gapsari, Extraction and characterization of snail shell waste hydroxyapatite, *Results Eng.* 14 (2022) 100390. <https://doi.org/10.1016/J.RINENG.2022.100390>.
- [34] G.E.J. Poinern, M.K. Ghosh, Y.J. Ng, T.B. Issa, S. Anand, P. Singh, Defluoridation behavior of nanostructured hydroxyapatite synthesized through an ultrasonic and microwave combined technique, *J. Hazard. Mater.* 185 (2011) 29–37. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2010.08.087>.
- [35] A.B. Sønju Clasen, I.E. Ruyter, Quantitative determination of type A and type B carbonate in human deciduous and permanent enamel by means of Fourier transform infrared spectrometry., *Adv. Dent. Res.* 11 (1997) 523–527. <https://doi.org/10.1177/08959374970110042101>.

- [36] I.R. Gibson, W. Bonfield, Novel synthesis and characterization of an AB-type carbonate-substituted hydroxyapatite, *J. Biomed. Mater. Res.* 59 (2002) 697–708. <https://doi.org/10.1002/jbm.10044>.
- [37] J.P. Lafon, E. Champion, D. Bernache-Assollant, Processing of AB-type carbonated hydroxyapatite $\text{Ca}_{10-x}(\text{PO}_4)_6-x(\text{CO}_3)_x(\text{OH})_{2-x-2y}(\text{CO}_3)_y$ ceramics with controlled composition, *J. Eur. Ceram. Soc.* 28 (2008) 139–147. <https://doi.org/10.1016/J.JEURCERAMSOC.2007.06.009>.
- [38] J.I. Morán, V.A. Alvarez, V.P. Cyras, A. Vázquez, Extraction of cellulose and preparation of nanocellulose from sisal fibers, *Cellulose.* 15 (2008) 149–159. <https://doi.org/10.1007/s10570-007-9145-9>.
- [39] N. Okuda, R. Shigemasa, K. Hirota, T. Mizutani, In Situ Crystallization of Hydroxyapatite on Carboxymethyl Cellulose as a Biomimetic Approach to Biomass-Derived Composite Materials, *ACS Omega.* 7 (2022) 12127–12137. <https://doi.org/10.1021/acsomega.2c00423>.
- [40] Y. Liang, X. Jin, X. Xu, Y. Wu, A.A. Ghfar, S.S. Lam, C. Sonne, T.M. Aminabhavi, C. Xia, A novel porous lignocellulosic standing hierarchical hydroxyapatite for enhanced aqueous copper(II) removal, *Sci. Total Environ.* 912 (2024) 168873. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2023.168873>.
- [41] V.N. Scheverin, M.F. Horst, V.L. Lassalle, Novel adsorbent materials from biomass residue for water and wastewater treatments, (2018).
- [42] E.S. Kovaleva, M.P. Shabanov, V.I. Putlyaev, Y.D. Tretyakov, V.K. Ivanov, N.I. Silkin, Bioresorbable carbonated hydroxyapatite $\text{Ca}_{10-x}\text{Na}_x(\text{PO}_4)_6-x(\text{CO}_3)_x(\text{OH})_2$ powders for bioactive materials preparation, *Cent. Eur. J. Chem.* 7 (2009) 168–174. <https://doi.org/10.2478/s11532-009-0018-y>.
- [43] N.A.S. Mohd Pu'ad, R.H. Abdul Haq, H. Mohd Noh, H.Z. Abdullah, M.I. Idris, T.C. Lee, Synthesis method of hydroxyapatite: A review, in: *Mater. Today Proc.*, Elsevier, 2019: pp. 233–239. <https://doi.org/10.1016/j.matpr.2020.05.536>.
- [44] V.L. Lassalle, R.D. Zysler, M.L. Ferreira, Novel and facile synthesis of magnetic composites by a modified co-precipitation method, *Mater. Chem. Phys.* 130 (2011) 624–634. <https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2011.07.035>.

- [45] I.D. Smičiklas, S.K. Milonjić, P. Pfenndt, S. Raičević, The point of zero charge and sorption of cadmium (II) and strontium (II) ions on synthetic hydroxyapatite, *Sep. Purif. Technol.* 18 (2000) 185–194. [https://doi.org/10.1016/S1383-5866\(99\)00066-0](https://doi.org/10.1016/S1383-5866(99)00066-0).
- [46] C.S. Sundaram, N. Viswanathan, S. Meenakshi, Defluoridation chemistry of synthetic hydroxyapatite at nano scale: Equilibrium and kinetic studies, *J. Hazard. Mater.* 155 (2008) 206–215. <https://doi.org/10.1016/J.JHAZMAT.2007.11.048>.
- [47] S.G. Mtavangu, W. Mahene, R.L. Machunda, B. van der Bruggen, K.N. Njau, Cockle (*Anadara granosa*) shells-based hydroxyapatite and its potential for defluoridation of drinking water, *Results Eng.* 13 (2022) 100379. <https://doi.org/10.1016/J.RINENG.2022.100379>.
- [48] L.C. Bell, A.M. Posner, J.P. Quirk, The point of zero charge of hydroxyapatite and fluorapatite in aqueous solutions, *J. Colloid Interface Sci.* 42 (1973) 250–261. [https://doi.org/10.1016/0021-9797\(73\)90288-9](https://doi.org/10.1016/0021-9797(73)90288-9).
- [49] H.N. Tran, S.J. You, A. Hosseini-Bandegharai, H.P. Chao, Mistakes and inconsistencies regarding adsorption of contaminants from aqueous solutions: A critical review, *Water Res.* 120 (2017) 88–116. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2017.04.014>.
- [50] F. Rashidi, R.S. Sarabi, Z. Ghasemi, A. Seif, Kinetic, equilibrium and thermodynamic studies for the removal of lead (II) and copper (II) ions from aqueous solutions by nanocrystalline TiO₂, *Superlattices Microstruct.* 48 (2010) 577–591. <https://doi.org/10.1016/J.SPMI.2010.09.011>.
- [51] I.R. Sneddon, H. Garelick, E. Valsami-Jones, An investigation into arsenic(V) removal from aqueous solutions by hydroxylapatite and bone-char, *Mineral. Mag.* 69 (2005) 769–780. <https://doi.org/10.1180/0026461056950287>.
- [52] S.S.A. Alkurdi, I. Herath, J. Bundschuh, R.A. Al-Juboori, M. Vithanage, D. Mohan, Biochar versus bone char for a sustainable inorganic arsenic mitigation in water: What needs to be done in future research?, *Env. Int.* 127 (2019) 52–69. <https://doi.org/10.1016/j.envint.2019.03.012>.
- [53] Y.-N. Chen, L.-Y. Chai, Y.-D. Shu, Study of arsenic(V) adsorption on bone char from aqueous solution, *J. Hazard. Mater.* 160 (2008) 168–172. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2008.02.120>.

- [54] M. Islam, P.C. Mishra, R. Patel, Arsenate removal from aqueous solution by cellulose-carbonated hydroxyapatite nanocomposites, *J. Hazard. Mater.* 189 (2011) 755–763. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2011.03.051>.
- [55] G. Liu, J. W. Talley, C. Na, S. L. Larson, L. G. Wolfe, Copper Doping Improves Hydroxyapatite Sorption for Arsenate in Simulated Groundwaters, *Environ. Sci. & Technol.* 44 (2010) 1366–1372. <https://doi.org/10.1021/es9015734>.
- [56] N. Akartasse, E. Mejdoubi, B. Razzouki, K. Azzaoui, S. Jodeh, O. Hamed, M. Ramdani, A. Lamhamdi, M. Berrabah, I. Lahmass, W. Jodeh, S. El Hajjaji, Natural product based composite for extraction of arsenic (III) from waste water, *Chem. Cent. J.* 11 (2017) 33. <https://doi.org/10.1186/s13065-017-0261-9>.
- [57] M. Gallegos-Garcia, K. Ramírez-Muñiz, S. Song, Arsenic Removal from Water by Adsorption Using Iron Oxide Minerals as Adsorbents: A Review, *Miner. Process. Extr. Metall. Rev.* 33 (2012) 301–315. <https://doi.org/10.1080/08827508.2011.584219>.
- [58] Y. Arai, D.L. Sparks, ATR-FTIR spectroscopic investigation on phosphate adsorption mechanisms at the ferrihydrite-water interface, *J. Colloid Interface Sci.* 241 (2001) 317–326. <https://doi.org/10.1006/jcis.2001.7773>.
- [59] D. Mohan, C.U. Pittman, Arsenic removal from water/wastewater using adsorbents-A critical review, *J. Hazard. Mater.* 142 (2007) 1–53. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2007.01.006>.
- [60] N. Kannan, K. Karuppasamy, Low cost adsorbents for the removal of phenylacetic acid from aqueous solution, *J. Environ. Prot. (Irvine, Calif.)* 18 (1998) 683–686.
- [61] T. Sani, L. Gómez-Hortigüela, J. Pérez-Pariente, Y. Chebude, I. Díaz, Defluoridation performance of nano-hydroxyapatite/stilbite composite compared with bone char, *Sep. Purif. Technol.* 157 (2016) 241–248. <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2015.11.014>.
- [62] L. Gómez Hortigüela, J. Pérez Pariente, I. Díaz Carretero, Materiales compuestos de zeolita-hidroxiapatita para la eliminación de fluoruro del agua potable, *An. Química.* 110 (2014) 276–283.
- [63] D. Zhang, H. Luo, L. Zheng, K. Wang, H. Li, Y. Wang, H. Feng, Utilization of waste phosphogypsum to prepare hydroxyapatite nanoparticles and its application towards removal of fluoride from aqueous solution, *J. Hazard. Mater.* 241–242 (2012) 418–426.

- <https://doi.org/10.1016/J.JHAZMAT.2012.09.066>.
- [64] H. Freundlich, Uber die adsorption in lo sungen, *Z Phys. Chem.* 57 (1906) 385–471. <https://doi.org/10.1515/zpch-1907-5723>.
- [65] B. Nayak, A. Samant, A. Naik, P.K. Misra, Analysis of adsorption characteristics of fluoride ion from aqueous solution on hydroxyapatite interface at ambient temperature, *Appl. Sci. Adv. Mater. Int.* 1 (2015) 215–219.
- [66] A.W. Wagutu, R.L. Machunda, Y.A.C. Jande, Preparation and characterization of biogenic chitosan-hydroxyapatite composite: application in defluoridation, *MRS Adv.* 137 (2018) 173–179. <https://doi.org/10.1557/adv.2018.206>.
- [67] C.S. Sundaram, N. Viswanathan, S. Meenakshi, Uptake of fluoride by nano-hydroxyapatite/chitosan, a bioinorganic composite, *Bioresour. Technol.* 99 (2008) 8226–8230. <https://doi.org/10.1016/J.BIORTECH.2008.03.012>.
- [68] C.S. Sundaram, N. Viswanathan, S. Meenakshi, Fluoride sorption by nano-hydroxyapatite/chitin composite, *J. Hazard. Mater.* 172 (2009) 147–151. <https://doi.org/10.1016/J.JHAZMAT.2009.06.152>.
- [69] Y. Nie, C. Hu, C. Kong, Enhanced fluoride adsorption using Al (III) modified calcium hydroxyapatite, *J. Hazard. Mater.* 233–234 (2012) 194–199. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2012.07.020>.
- [70] B. Nayak, A. Samant, R. Patel, P. K. Misra, Comprehensive Understanding of the Kinetics and Mechanism of Fluoride Removal over a Potent Nanocrystalline Hydroxyapatite Surface, *ACS Omega.* 2 (2017) 8118–8128. <https://doi.org/10.1021/acsomega.7b00370>.
- [71] M. Jiménez-Reyes, M. Solache-Ríos, Sorption behavior of fluoride ions from aqueous solutions by hydroxyapatite, *J. Hazard. Mater.* 180 (2010) 297–302. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2010.04.030>.
- [72] M. Mourabet, A. El Rhilassi, H. El Boujaady, M. Bennani-Ziatni, R. El Hamri, A. Taitai, Removal of fluoride from aqueous solution by adsorption on hydroxyapatite (HAp) using response surface methodology, *J. Saudi Chem. Soc.* 19 (2015) 603–615. <https://doi.org/10.1016/j.jscs.2012.03.003>.
- [73] Y. Wang, N. Chen, W. Wei, J. Cui, Z. Wei, Enhanced adsorption of fluoride from aqueous

- solution onto nanosized hydroxyapatite by low-molecular-weight organic acids, *Desalination*. 276 (2011) 161–168. <https://doi.org/10.1016/j.desal.2011.03.033>.
- [74] N.A. Medellín-Castillo, R. Leyva-Ramos, E. Padilla-Ortega, R.O. Perez, J. V. Flores-Cano, M.S. Berber-Mendoza, Adsorption capacity of bone char for removing fluoride from water solution. Role of hydroxyapatite content, adsorption mechanism and competing anions, *J. Ind. Eng. Chem.* 20 (2014) 4014–4021. <https://doi.org/10.1016/J.JIEC.2013.12.105>.
- [75] V. Sternitzke, R. Kaegi, J.-N. Audinot, E. Lewin, J.G. Hering, C.A. Johnson, Uptake of Fluoride from Aqueous Solution on Nano-Sized Hydroxyapatite: Examination of a Fluoridated Surface Layer, *Environ. Sci. Technol.* 46 (2012) 802–809. <https://doi.org/10.1021/es202750t>.
- [76] Å. Bengtsson, A. Shchukarev, P. Persson, S. Sjöberg, Phase Transformations, Ion-Exchange, Adsorption, and Dissolution Processes in Aquatic Fluorapatite Systems, *Langmuir*. 25 (2009) 2355–2362. <https://doi.org/10.1021/la803137u>.
- [77] M. Czerniczyniec, S. Fariás, J. Magallanes, D. Cicerone, Arsenic(V) adsorption onto biogenic hydroxyapatite: Solution composition effects, *Water. Air. Soil Pollut.* 180 (2007) 75–82. <https://doi.org/10.1007/s11270-006-9251-6>.
- [78] J. He, K. Zhang, S. Wu, X. Cai, K. Chen, Y. Li, B. Sun, Y. Jia, F. Meng, Z. Jin, L. Kong, J. Liu, Performance of novel hydroxyapatite nanowires in treatment of fluoride contaminated water, *J. Hazard. Mater.* 303 (2016) 119–130. <https://doi.org/10.1016/J.JHAZMAT.2015.10.028>.
- [79] P. Mondal, S. George, Removal of Fluoride from Drinking Water Using Novel Adsorbent Magnesia-Hydroxyapatite, *Water, Air, Soil Pollut.* 226 (2015) 241. <https://doi.org/10.1007/s11270-015-2515-2>.
- [80] A. Rathnayake, O. Hettithanthri, S. Sandanayake, K. Mahatantila, A.U. Rajapaksha, M. Vithanage, Essence of hydroxyapatite in defluoridation of drinking water: A review, *Environ. Pollut.* 311 (2022) 119882. <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2022.119882>.
- [81] Z. Ruan, Y. Tian, J. Ruan, G. Cui, K. Iqbal, A. Iqbal, H. Ye, Z. Yang, S. Yan, Synthesis of hydroxyapatite/multi-walled carbon nanotubes for the removal of fluoride ions from solution, *Appl. Surf. Sci.* 412 (2017) 578–590. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2017.03.215>.

- [82] L. Chen, K.-S. Zhang, J.-Y. He, W.-H. Xu, X.-J. Huang, J.-H. Liu, Enhanced fluoride removal from water by sulfate-doped hydroxyapatite hierarchical hollow microspheres, *Chem. Eng. J.* 285 (2016) 616–624. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2015.10.036>.
- [83] M. Kumar, R. Goswami, A.K. Patel, M. Srivastava, N. Das, Scenario, perspectives and mechanism of arsenic and fluoride Co-occurrence in the groundwater: A review, *Chemosphere*. 249 (2020) 126126. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2020.126126>.
- [84] M.E. Zabala, M. Manzano, L. Vives, Assessment of processes controlling the regional distribution of fluoride and arsenic in groundwater of the Pampeano Aquifer in the Del Azul Creek basin (Argentina), *J. Hydrol.* 541 (2016) 1067–1087. <https://doi.org/10.1016/j.jhydrol.2016.08.023>.
- [85] World Health Organization, *Guidelines for Drinking-water Quality*, (2011).
- [86] L.E. Burris, M.C.G. Juenger, The effect of acid treatment on the reactivity of natural zeolites used as supplementary cementitious materials, *Cem. Concr. Res.* 79 (2016) 185–193. <https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2015.08.007>.
- [87] S.S.A. Alkurdi, R.A. Al-Juboori, J. Bundschuh, L. Bowtell, S. McKnight, Effect of pyrolysis conditions on bone char characterization and its ability for arsenic and fluoride removal, *Environ. Pollut.* 262 (2020) 114221. <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2020.114221>.
- [88] J. Lin, S. Raghavan, D.W. Fuerstenau, The adsorption of fluoride ions by hydroxyapatite from aqueous solution, *Colloids and Surfaces.* 3 (1981) 357–370. [https://doi.org/10.1016/0166-6622\(81\)80062-5](https://doi.org/10.1016/0166-6622(81)80062-5).
- [89] K.G. Nelson, W.I. Higuchi, Mechanism of Fluoride Uptake by Hydroxyapatite from Acidic Fluoride Solutions: I. Theoretical Considerations, *J. Dent. Res.* 49 (1970) 1541–1548. <https://doi.org/10.1177/00220345700490066601>.

Capítulo 4

Nanocompuesto híbrido magnético hidroxiapatita-biomasa

Este capítulo se centra en la síntesis, caracterización y aplicación de un nanocompuesto híbrido magnético de hidroxiapatita-biomasa (HAp-CM) con el objetivo de mejorar la capacidad de adsorción de arsénico y fluoruros respecto de HAp-C.

Se llevó a cabo un estudio exhaustivo de la capacidad de adsorción de HAp-CM frente al arsénico y los fluoruros por separado, usando soluciones modelo. Se consideraron variables como el tiempo de contacto, la concentración inicial de los contaminantes, y la presencia de especies coexistentes, incluyendo el estudio de la adsorción competitiva de ambos contaminantes. Por último, se presentan los resultados obtenidos de la eficiencia de adsorción de HAp-CM en muestras de agua subterránea, así como la evaluación de la estabilidad del nanocompuesto en términos de lixiviación de sus componentes en el mismo medio.

4.1 - Introducción

Los resultados obtenidos en los ensayos modelo demostraron el gran potencial de HAp-C para la remediación tanto de As como de F⁻. Sin embargo, la eliminación de ambos contaminantes en muestras de aguas subterráneas se vio limitada debido a la competencia entre el arsénico, los fluoruros y otras especies presentes por los sitios activos del adsorbente.

Como ya se ha mencionado, diversos estudios han demostrado que la incorporación de hierro en materiales adsorbentes basados en hidroxiapatita y biomasa incrementa la capacidad de adsorción de arsénico [1,2]. Por ejemplo, Panchu et al. [3] investigaron la eficiencia de adsorción de As(III) utilizando HAp y su variante dopada con hierro (Fe-HAp) a concentraciones bajas del metaloide ($\leq 50 \mu\text{g L}^{-1}$). Los resultados revelaron que Fe-HAp exhibió una capacidad de adsorción de As(III) un 32% mayor en comparación con HAp, además de una velocidad de adsorción mucho más rápida (538%). Fe-HAp también demostró una notable eficiencia de reutilización, manteniendo su capacidad de adsorción a lo largo de 7 ciclos consecutivos. En otro estudio, Bursztyn Fuentes et al. estudiaron el uso de biocarbón magnético derivado de madera de eucalipto y lo compararon con su precursor no magnético, en términos de eficiencia para eliminar As en muestras de agua subterránea simuladas y naturales [4]. Los resultados destacaron mejoras significativas al emplear el biocarbón magnético, con aumentos que oscilaron entre un 67% y un 92% en comparación con el precursor no magnético, dependiendo del tipo de agua subterránea utilizada.

En este capítulo, se presenta el desarrollo de un nanocompuesto híbrido magnético hidroxiapatita-biomasa (HAp-CM), con el objetivo de mejorar la capacidad de adsorción simultánea de arsénico y fluoruros presentes en aguas subterráneas. Este estudio se centra en el análisis detallado de las propiedades fisicoquímicas del nanocompuesto sintetizado, así como en su aplicación para la remediación de As y F⁻. Se investiga la influencia de diversos parámetros sobre la eficiencia de adsorción, como el tiempo de contacto, la concentración inicial de los contaminantes, la cantidad de masa utilizada, el pH del agua y la presencia de especies coexistentes. Además, se examina la adsorción competitiva entre ambos contaminantes. Por último, se evalúa la eficiencia y la estabilidad del nanocompuesto en la remediación de una muestra de agua subterránea.

En línea con esta investigación, una revisión bibliográfica exhaustiva reveló que tanto la síntesis como la aplicación del nanocompuesto abordado en este estudio no han sido descriptas previamente en la literatura científica.

4.2 - Metodología

4.2.1 - Síntesis del nanocompuesto magnético hidroxiapatita-biomasa

La síntesis del nanocompuesto magnético hidroxiapatita-biomasa (HAp-CM) se realizó mediante una metodología sonoquímica/hidrotermal, utilizando una relación nominal de HAp:C:M de 4:1:1 (expresada en masa), basada en investigaciones anteriores. Este proceso implicó la preparación de dos dispersiones: i) HAp-C, y ii) M, antes de someterlas al tratamiento hidrotermal. La Figura 4. 1 presenta el diagrama del procedimiento seguido.

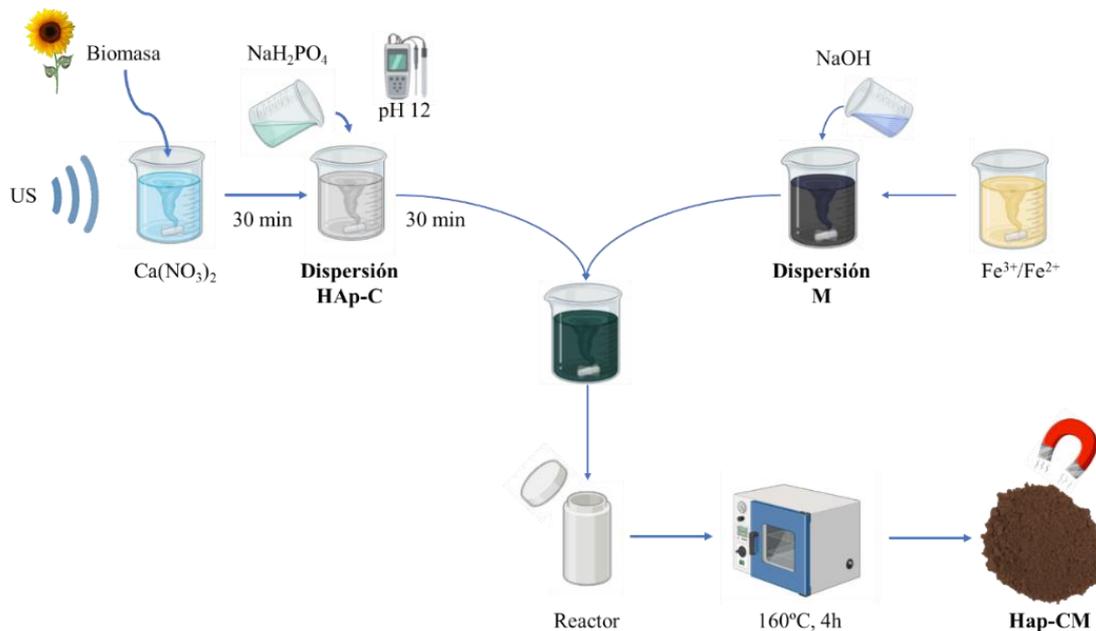


Figura 4. 1 -Diagrama del proceso de síntesis de HAp-CM.

Para la preparación de la dispersión i) HAp-C, se incorporaron 0.500 g de biomasa a 20 mL de $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ 1.2 M, y se sometió a la mezcla a tratamiento ultrasónico durante 1 h (160 W – 40 kHz) en un baño de ultrasonido, a temperatura ambiente. Luego, se agregaron 20 mL de $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ 0.76 M a la dispersión, ajustando el pH a 12 mediante la adición de NaOH 5 M. Esta dispersión se dejó envejecer durante 30 minutos. Simultáneamente, se preparó la dispersión ii) M, añadiendo 12.5 mL de NaOH 5 M a 50 mL de una solución de iones $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ con una relación molar de 2:1 con el fin de precipitar las NPs magnéticas de óxido de hierro (magnetita/maghemita). No se controló la velocidad de agregado de NaOH para ninguna de las dispersiones.

Finalmente, las dispersiones i) HAp-C y ii) M se mezclaron y se sometieron a tratamiento hidrotermal durante 4 h a 160°C. El sólido formado se separó del sobrenadante mediante

decantación magnética y se lavó varias veces hasta que el sobrenadante de lavado mostró una baja conductividad ($\leq 50 \mu\text{S cm}^{-1}$). Posteriormente, se secó a 40°C durante 48 h.

4.2.2 - Caracterización

Se utilizaron varias técnicas para caracterizar HAp-CM. Se emplearon FTIR y difracción DRX para analizar los grupos funcionales y la estructura cristalina del nanocompuesto magnético. La morfología de los adsorbentes se estudió mediante SEM y TEM. La composición de los materiales se determinó mediante análisis TG y SEM-EDS. Por último, se determinó el pH de punto de carga cero utilizando el método *Drift*.

4.2.3 - Ensayos de adsorción

Se llevaron a cabo ensayos de adsorción para evaluar la eficiencia del nanocompuesto HAp-CM en la eliminación de arsénico y fluoruros, así como para investigar el efecto de diferentes condiciones experimentales sobre la capacidad de adsorción (Q). Todos los ensayos se realizaron a temperatura ambiente y en modalidad *batch* utilizando un agitador orbital a 50 rpm. El pH de las soluciones se ajustó con HCl o NaOH 0.01 M. El pH se mantuvo constante en un valor de 6 ± 0.3 . Después de cada experimento, el sólido se separó del medio acuoso mediante decantación magnética y los sobrenadantes se filtraron con filtros de jeringa con un tamaño de poro de $0.45 \mu\text{m}$.

Es importante destacar que todos los experimentos fueron llevados a cabo por triplicado y se utilizaron los promedios y desviaciones estándar de los resultados para el análisis de datos presentados en este trabajo. Asimismo, las barras de error mostradas en los gráficos se corresponden a la desviación estándar de los resultados. Para calcular la capacidad de adsorción (Q) y la eficiencia de remoción (%R), se aplicaron las ecuaciones presentadas en el Capítulo 2, sección 2.2.1 -.

4.2.3.1 - Cinética de adsorción y modelado

Se realizaron una serie de experimentos en *batch* con el objetivo de estudiar la cinética de adsorción, utilizando soluciones con una concentración inicial de 10 mg L^{-1} de As y 6 mg L^{-1} de F⁻, en contacto con una cantidad de adsorbente de $1 \text{ g}_{\text{ads}} \text{ L}^{-1}$. A partir de los resultados obtenidos, se identificaron los tiempos en los que los sistemas alcanzaron el equilibrio.

Se utilizaron los modelos cinéticos de PPO, PSO y el modelo de difusión intrapartícula (Weber-Morris) para evaluar el mecanismo cinético de la adsorción de los contaminantes. En el Anexo I

y la sección 2.3 - se encuentran las descripciones detalladas de cada modelo utilizado y los parámetros estadísticos empleados para evaluar la calidad de ajuste de cada uno de ellos.

4.2.3.2 - Isotermas de adsorción y modelado

Se estudió el efecto de la concentración inicial de los contaminantes sobre la capacidad de adsorción de HAp-CM. Para ello, se realizaron serie de experimentos utilizando concentraciones iniciales en el rango de 1 a 60 mg L⁻¹ para arsénico y de 3 a 35 mg L⁻¹ para fluoruros. La cantidad de adsorbente utilizada en estos experimentos fue de 1 g L⁻¹. Se aplicaron los modelos de isotermas de Langmuir y Freundlich para describir los procesos de adsorción. Se ofrece una descripción detallada de estos modelos y los criterios de ajuste empleados en Anexo I y la sección 2.3 -.

4.2.3.3 - Efecto de la masa de adsorbente utilizada

Se estudió el efecto de la variación en la cantidad del nanocompuesto utilizada en la eficiencia y capacidad de adsorción frente a ambos contaminantes. Para este fin, se varió la masa de HAp-CM en un intervalo de 1 a 4 g_{ads} L⁻¹. Se utilizaron soluciones con concentraciones iniciales de 10 mg L⁻¹ de As y de 6 mg L⁻¹ de F⁻, con un tiempo de contacto de 60 y 150 minutos, respectivamente.

4.2.3.4 - Efecto de la variación del pH

Se evaluó la influencia de la variación del pH en la capacidad de adsorción del nanocompuesto HAp-CM. Para ello, se mantuvo constante la cantidad de adsorbente en 4 g_{ads} L⁻¹, mientras que las concentraciones iniciales de As y F⁻ fueron de 10 mg L⁻¹ y 6 mg L⁻¹, respectivamente. El estudio abarcó un rango de pH entre 4.5 y 8.5, el cual fue seleccionado por su relevancia en las condiciones típicas de pH del agua subterránea de la región (ver sección 3.2.4.4 -) [5–7].

4.2.3.5 - Efecto de la presencia de iones coexistentes

Se investigó cómo la presencia de diferentes iones coexistentes afecta la capacidad de adsorción de HAp-CM. Los iones que se seleccionaron para el estudio incluyen Cl⁻, HCO₃⁻, NO₃⁻, SO₄²⁻, PO₄³⁻, y Ca²⁺ (ver sección 3.2.4.5 -). Se prepararon soluciones de 250 mg L⁻¹ para cada uno de ellos. Para hacerlo, se usaron sales sódicas para los aniones, mientras que para el ion Ca²⁺ se empleó CaCl₂. En todos los casos, el pH de la solución se ajustó a 8.5 utilizando NaOH 0.01 M para emular las condiciones de pH que se encuentran en la naturaleza.

Es importante señalar que, para evaluar el efecto de la presencia de PO₄³⁻ en la adsorción de arsénico, se utilizó la técnica de ICP-EAS. Además, se evaluó si la presencia de los demás co-

iones afectaba al proceso de cuantificación del metaloide mediante el método espectrofotométrico; sin embargo, no se observó tal efecto.

4.2.3.6 - Efecto de la competencia entre As y F⁻

Con el fin de analizar la adsorción competitiva entre el As y F⁻, se llevó a cabo un estudio a dos concentraciones diferentes del metaloide y un tiempo de contacto de 90 min. De esta forma, manteniendo una concentración fija de F⁻ en 6 mg L⁻¹, se evaluó la competencia a concentraciones altas (10 mg L⁻¹) y bajas (0.250 mg L⁻¹) de As. La concentración baja del metaloide se seleccionó debido a su representatividad de aguas subterráneas contaminadas [5–7].

4.2.3.7 - Ensayos de adsorción en muestras de agua subterránea

Para los ensayos de adsorción de As y F⁻ en aguas subterráneas, se utilizó la muestra denominada M_{ASb-3} recolectada en el distrito de General Alvear, Mendoza. En esta zona, las aguas subterráneas presentan una alta conductividad y salinidad. Es importante señalar que la concentración de As y F⁻ en estas aguas es baja. Por lo tanto, se decidió enriquecer la matriz con ambos contaminantes. La Tabla 4. 1 presenta la composición fisicoquímica de la muestra M_{ASb3} enriquecida.

Tabla 4. 1 - Composición fisicoquímica de M_{ASb-3} enriquecida con As y F⁻.

Parámetro	Valor
F ⁻ (mg L ⁻¹)	3.06
As (mg L ⁻¹)	0.116
Fe (mg L ⁻¹)	0.142
Na (mg L ⁻¹)	498
Ca (mg L ⁻¹)	119.4
Mg (mg L ⁻¹)	37.2
Cl ⁻ (mg L ⁻¹)	199.6
pH	7.80
Conductividad (μS cm ⁻¹)	1902
Sólidos disueltos totales (ppt)	1.35
Salinidad (ppt)	0.95
Dureza total (mg CaCO ₃ L ⁻¹)	7.08
Alcalinidad total (mg CaCO ₃ L ⁻¹)	110.2

Nota: “ppt” es la notación que se utilizaba para denominar “partes por mil”.

4.3 - Resultados

4.3.1 - Síntesis del nanocompuesto magnético hidroxiapatita-biomasa

La Figura 4. 2 muestra el aspecto del nanocompuesto HAp-CM, resultando en un material de tonalidad marrón rojiza. La metodología de síntesis utilizada determinó un rendimiento del 94.5%, obteniéndose 2.84 g del nanocompuesto bajo las condiciones previamente mencionadas.

El nanocompuesto muestra una respuesta magnética destacable cuando se expone a un campo magnético. No obstante, no se llevó a cabo un análisis exhaustivo de estas propiedades. Esto se debe a que dentro del grupo de investigación se dispone de evidencia sólida acerca del fenómeno de superparamagnetismo en nanocompuestos preparados bajo procedimientos e insumos similares [8–12]. Por otro lado, el objetivo principal de nuestra investigación se centra en la funcionalidad que ofrecen los óxidos de hierro presentes en el nanocompuesto, específicamente en su capacidad para adsorber arsénico.



Figura 4. 2 - Aspecto del nanocompuesto HAp-CM.

4.3.2 - Caracterización

4.3.2.1 - Composición

Al estudiar la composición del nanomaterial por espectroscopía de absorción atómica, se encontró que contiene 97.76 ± 5.74 mg de hierro por gramo de nanocompuesto. La baja desviación estándar de las medidas (5.8 % DER), demuestra la homogeneidad de HAp-CM en cuanto a la presencia de este metal.

Al calcular el porcentaje de óxido de hierro, suponiendo que la única fase presente es la magnetita, se estima que esta representa alrededor el 13.8% del nanocompuesto. Sin embargo, este valor resulta ser menor que el porcentaje teórico esperado (16.6%) según las proporciones

utilizadas en la síntesis. Esta discrepancia podría atribuirse a la formación incompleta de la magnetita, así como a la presencia de otras fases de óxidos de hierro, como la maghemita, goethita o hematita, que son impurezas comúnmente reportadas en el tipo de síntesis empleada [13–15].

Por otro lado, al igual que para HAp-C, no fue posible determinar la composición en términos de contenido de calcio y fosfatos debido a interferencias en las técnicas analíticas utilizadas. Por lo tanto, se optó por estimar la composición de calcio y fósforo mediante SEM-EDS de manera semicuantitativa.

4.3.2.2 - Análisis termogravimétrico

La Figura 4. 3 presenta la curva termogravimétrica del nanocompuesto magnético HAp-CM, la cual revela tres etapas de pérdida de masa, similar a su predecesor HAp-C. La primera pérdida (8.54%) ocurre a temperaturas inferiores a 250 °C, y se atribuye a la liberación de agua y compuestos orgánicos volátiles. La segunda caída (5.14%) se produce entre 250 y 500 °C, debido a la descomposición térmica de la celulosa, hemicelulosa y la pirólisis primaria de la lignina que presentes en la biomasa [16]. La tercera pérdida de masa (8.50%) se observa a temperaturas superiores a los 550 °C, y se asocia con la pirolisis secundaria de la lignina, lo que usualmente genera un residuo de biochar [17,18].

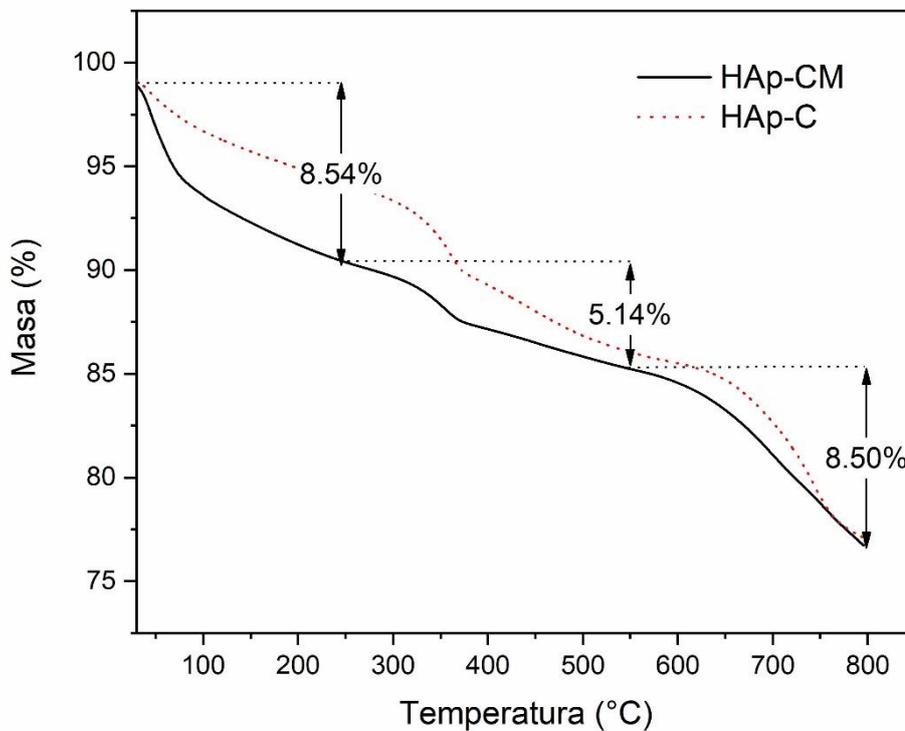


Figura 4. 3 - Perfil termogravimétrico de HAp-CM.

Así, el nanocompuesto HAp-CM muestra una pérdida total de masa de aproximadamente el 22.18%, que incluye tanto el contenido de agua (8.54%) como el de la biomasa (13.64%). Este último es ligeramente menor al valor teórico nominal (16.6%). De esta forma, se estima que el porcentaje de fase inorgánica, que comprende hidroxiapatita y óxido de hierro, es del 77.82%. Sin embargo, este valor es aproximado, ya que podría incluir el peso del biocarbón generado por la descomposición de la biomasa. Por lo tanto, no se puede asegurar que toda la fase inorgánica corresponda exclusivamente a la suma de la hidroxiapatita y el óxido de hierro, pero sí que conforman la fracción mayoritaria.

4.3.2.3 - Espectroscopía infrarroja con transformada de Fourier

En la Figura 4. 4 se muestra el espectro FTIR del nanocompuesto HAp-CM, y se compara con los espectros de los materiales HAp y HAp-C. En el espectro de HAp-CM se pueden identificar los modos vibracionales de los grupos fosfatos (PO_4^{3-}) característicos de la hidroxiapatita, como el modo de estiramiento asimétrico triplemente degenerado (ν_3 P-O) en 1043 cm^{-1} , y el modo de estiramiento simétrico (ν_1 P-O) en 963 cm^{-1} . Además, se observan las bandas correspondientes al modo de flexión en el plano (ν_4 O-P-O) y al modo de flexión fuera del plano doblemente degenerado (ν_2 O-P-O) en los rangos de $700\text{-}500 \text{ cm}^{-1}$ y $490\text{-}450 \text{ cm}^{-1}$, respectivamente [19].

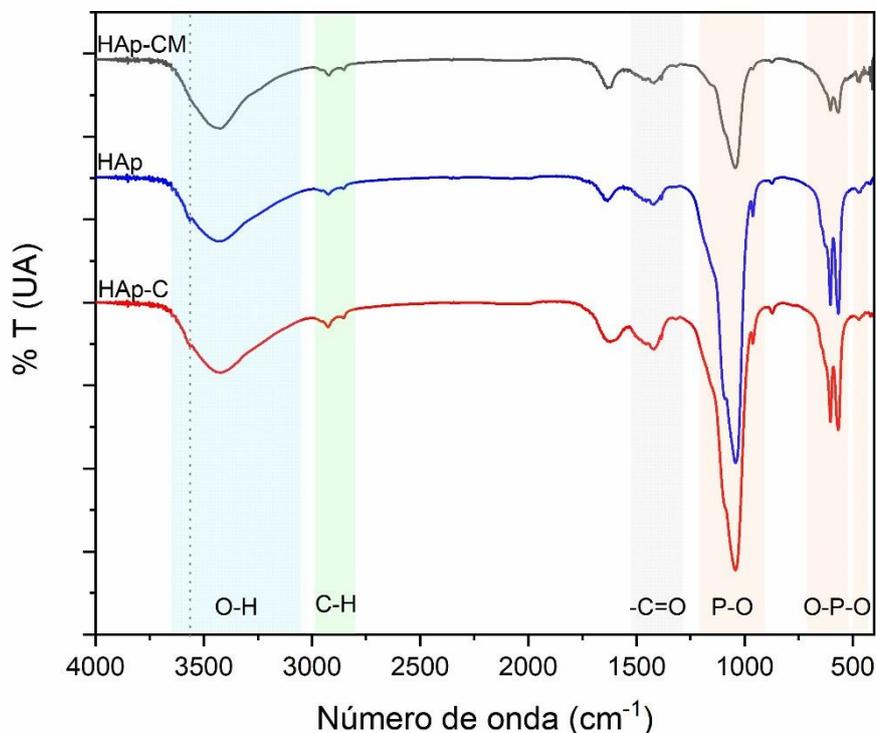


Figura 4. 4 - Espectro FTIR de HAp-CM y su comparación con los materiales HAp y HAp-C.

Como se detalló anteriormente en el Capítulo 3, las bandas entre $1540 - 1300 \text{ cm}^{-1}$ pueden asociarse tanto a la presencia de CO_3^{2-} en la estructura del nanocompuesto magnético como a la

presencia de grupos carbonilos en la matriz lignocelulósica [20]. Por otro lado, las bandas localizadas entre $2954\text{-}2852\text{ cm}^{-1}$ se atribuyen a los modos de estiramiento del enlace C-H de la biomasa, mientras que la señal típica de la biomasa en la región entre $1200\text{-}1000\text{ cm}^{-1}$ (C-O, C=C, C-C-O, etc.) no es detectada debido a la superposición con la señal característica del grupo PO_4^{3-} de la hidroxiapatita.

La señal característica de los grupos estructurales -OH en la hidroxiapatita a 3500 cm^{-1} (línea punteada) no se visualiza en el espectro del nanocompuesto magnético. Sin embargo, esta señal si se observa en el espectro tanto de su predecesor (HAp-C) como el de su precursor (HAp). Esto sugiere que los enlaces -OH estructurales están implicados en la interacción FeO-HAp.

Por otro lado, en el espectro de HAp-CM no se identifica la banda característica de los óxidos de hierro ($\nu\text{ Fe-O}$), que suele encontrarse en el rango de $600\text{-}500\text{ cm}^{-1}$. Esto puede explicarse debido a que la banda $\nu_4\text{ O-P-O}$ es muy intensa y podría llegar a solapar completamente la banda correspondiente al enlace Fe-O. Es importante considerar que la cantidad de óxido de hierro en el nanocompuesto es considerablemente menor que la de hidroxiapatita, lo que podría contribuir aún más al solapamiento de las señales, ya que la intensidad de las bandas depende, en parte, de la proporción en la que estén presentes. Resultados similares se han reportado para materiales sintetizados con proporciones comparables a las utilizadas en este trabajo [21,22].

En línea con lo anterior, es relevante destacar que tanto la forma y como la intensidad de las bandas asociadas a los modos vibracionales $\nu_3\text{ P-O}$ y $\nu_4\text{ O-P-O}$ experimentan cambios notables en el nanocompuesto HAp-CM en comparación con sus HAp y HAp-C. La Tabla 4. 2 presenta la relación de área ν_3/ν_4 para HAp, HAp-C y HAp-CM. Los resultados indican una disminución significativa en la relación de área ν_3/ν_4 para el nanocompuesto magnético, mientras que para HAp y HAp-C se mantiene constante. Estos hallazgos sugieren que se producen cambios en el entorno químico de los enlaces P-O y O-P-O asociados a la presencia de los óxidos de hierro en HAp-CM [23,24].

Tabla 4. 2 - Comparación de la relación de áreas ν_3 / ν_4 de los materiales a base de hidroxiapatita.

Material	$\nu_3\text{ P-O} / \nu_4\text{ O-P-O}$
HAp	3.94
HAp-C	3.96
HAp-CM	3.39

4.3.2.4 - Difracción de rayos X

La Figura 4. 5 compara el patrón de difracción de HAp-CM con de HAp y HAp-C. Se observa una buena coincidencia entre los picos de difracción en $2\Theta = 25.86, 28.10, 28.70, 31.80, 32.10, 39.84$ y 46.74 y los planos cristalinos (0 0 2), (1 0 2), (2 1 0), (2 1 1), (1 1 2), (1 3 0) y (2 2 2) de la hidroxiapatita con estructura hexagonal y grupo espacial P63/m (ICDD 00-024-0033). Asimismo, no hubo cambios significativos en las posiciones de las reflexiones características en comparación con HAp y HAp-C, lo que sugiere que la hidroxiapatita conserva su estructura cristalina al formar parte de HAp-CM.

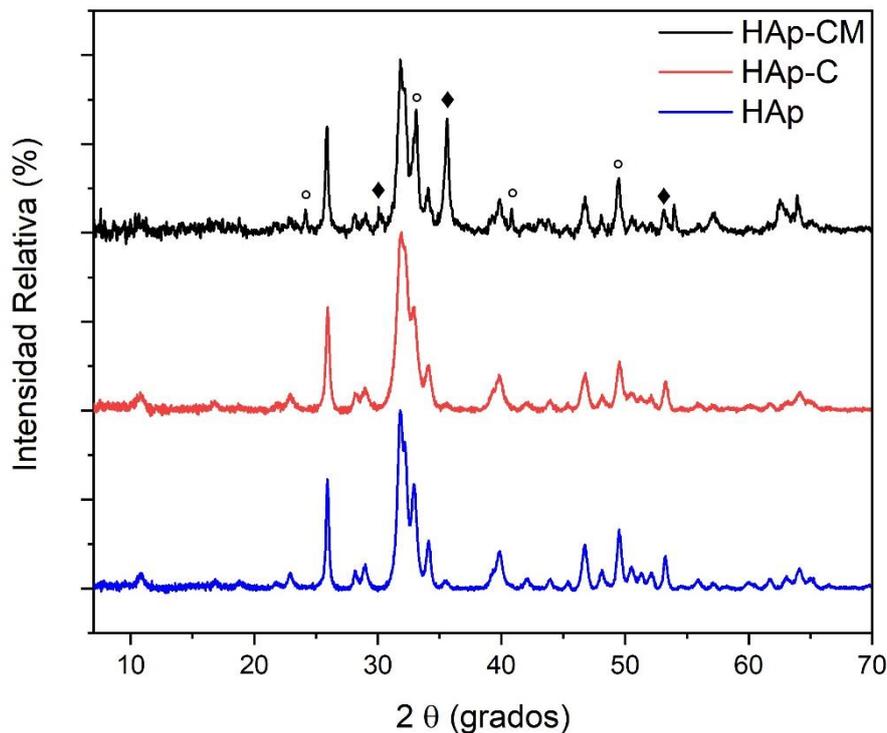


Figura 4. 5 - Patrón de DRX de HAp-CM y su comparación con los materiales HAp y HAp-C.

Notas: \blacklozenge magnetita/maghemita; \circ hematita

El difractograma de HAp-CM confirma la presencia de óxidos de hierro, principalmente magnetita/maghemita. Los picos en $2\Theta = 30.19, 35.60$ y 56.94 tienen una buena concordancia con los planos (2 2 0), (3 1 1) y (5 1 1) de la magnetita con estructura cúbica de espinela inversa (ICDD 00-019-0629), o eventualmente de maghemita (ICDD 00-039-1346). Dadas las similitudes en la estructura y los parámetros de red de ambos óxidos, las diferencias entre sus señales son muy sutiles [25,26]. Esta similitud, junto con el hecho de que sus señales se superponen con las de la hidroxiapatita, dificulta la distinción clara entre ambos óxidos en el difractograma.

Además, se identificó un pico en 24.16 que confirma la presencia de hematita (HEM). La aparición de esta impureza se atribuye a las condiciones de síntesis, ya que no se realizó bajo atmósfera inerte, lo que pudo causar la oxidación parcial de los iones Fe^{2+} a Fe^{3+} [13]. Esto resulta en un aumento de la relación efectiva $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ en comparación con la relación molar nominal de 2:1, lo que a su vez conduce a la formación de otros óxidos de hierro, coincidiendo con las conclusiones del análisis de composición.

Por otro lado, se determinaron los tamaños de cristalito de magnetita/maghemita e hidroxiapatita en el nanocompuesto utilizando la ecuación de Scherrer, plano (211). Los resultados revelan que los tamaños de los cristalitos de magnetita/maghemita e hidroxiapatita en HAp-CM son 33.3 nm y 13.5 nm, respectivamente. Es importante destacar que el tamaño del cristalito de hidroxiapatita obtenido en el nanocompuesto magnético es considerablemente menor que el tamaño obtenido para la hidroxiapatita en los materiales HAp (27.6 nm) y HAp-C (20.6 nm), sintetizados bajo las mismas condiciones. Estos resultados sugieren que la presencia de magnetita limita el crecimiento de la hidroxiapatita en el nanocompuesto.

Asimismo, a partir del dato de tamaño del cristalito de la magnetita/maghemita, se puede inferir que estos óxidos de hierro exhibirían superparamagnetismo, ya que su tamaño es menor al tamaño crítico del dominio magnético, considerando a la magnetita/maghemita como los óxidos mayoritarios [27,28].

4.3.2.5 - Microscopía electrónica de barrido

Las micrográficas SEM (Figura 4. 6a) del nanocompuesto magnético revelan la presencia de agregados porosos con una superficie irregular. Al compararlas con de HAp-C, se aprecia que la superficie de HAp-CM es aún más porosa, como se puede observar en la Figura 4. 6b. Esta diferencia podría atribuirse a la deposición de los óxidos de hierro sobre la superficie de HAp-C. Esto concuerda con la metodología de síntesis utilizada, donde primero se obtuvieron por separado HAp-C y las nanopartículas de óxidos de hierro, las cuales luego se mezclan dentro del reactor hidrotermal.

Se realizó un análisis mediante SEM-EDS para estimar la composición elemental superficial de HAp-CM. La Figura 4. 7 se muestra la distribución de los elementos encontrados, identificándose hierro (Fe), oxígeno (O), calcio (Ca), fósforo (P), sodio (Na) y azufre (S). En general, se observa que la distribución de cada elemento es homogénea. Estos resultados se respaldan con los datos obtenidos de las caracterizaciones FTIR y DRX, confirmando la formación exitosa del nanocompuesto según el método de síntesis propuesto.

La presencia de S se relaciona con los reactivos de síntesis utilizados, mientras que la presencia de sodio se asocia al uso del NaOH como agente precipitante.

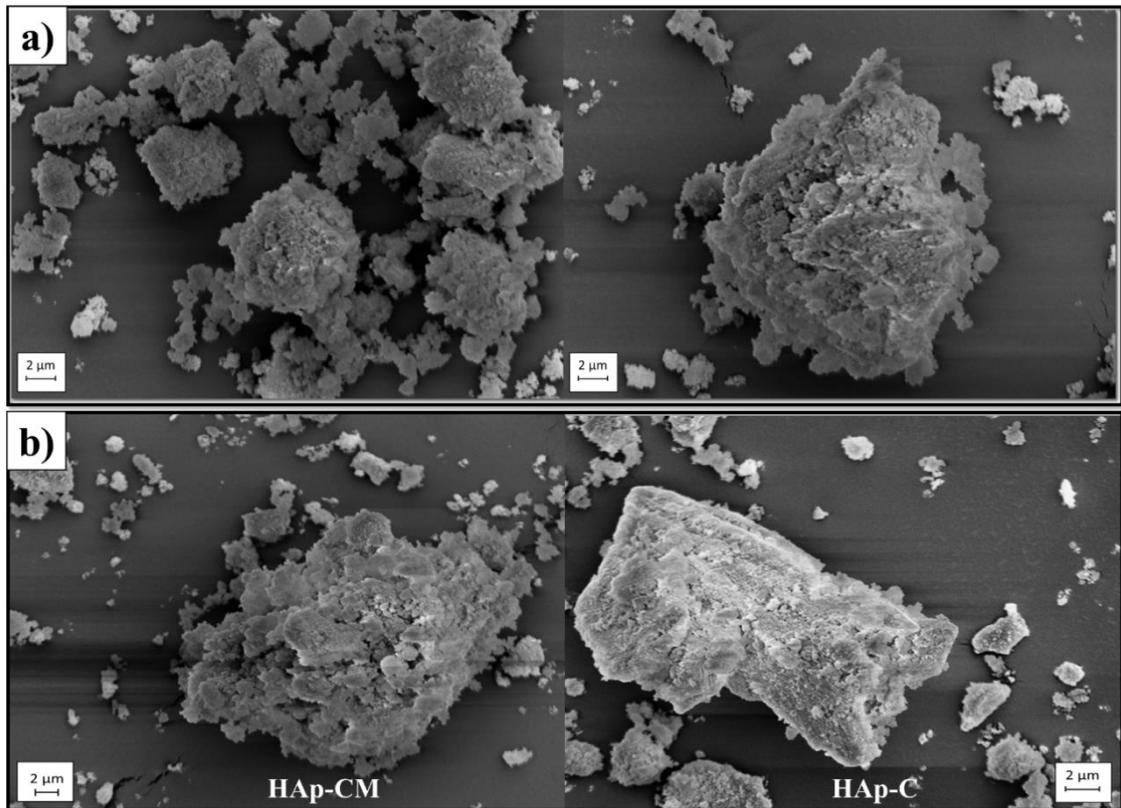


Figura 4. 6 - Micrografías SEM de a) HAp-CM y b) comparación de la superficie de HAp-CM con la de HAp-C.

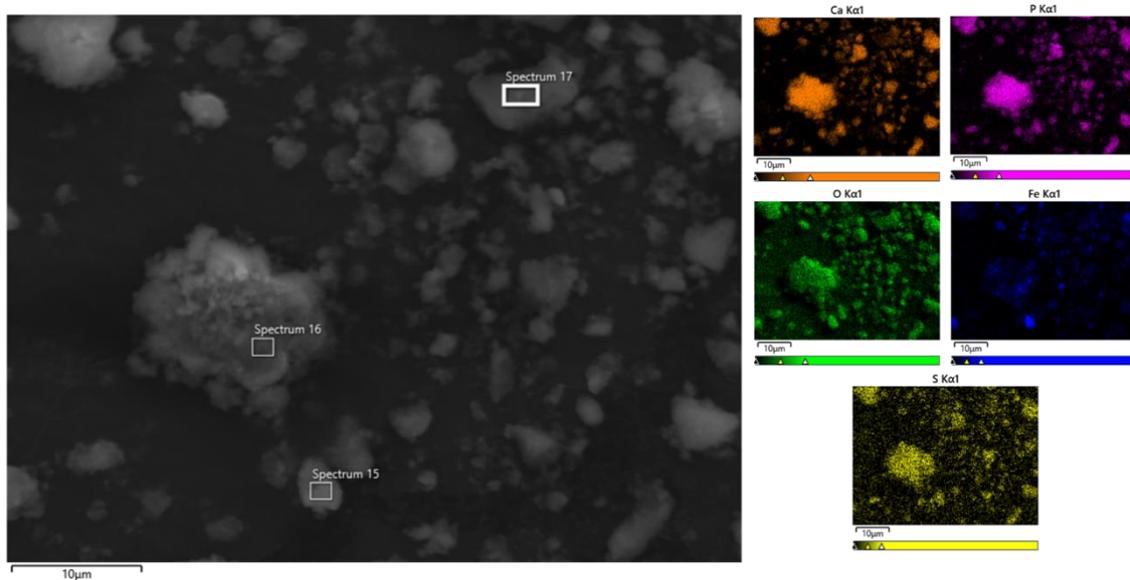


Figura 4. 7 - Imágenes SEM-EDS para HAp-CM.

Nota: lo recuadros blancos sobre la imagen de electrones señalan las áreas sobre las que se focalizaron para obtener la composición semi cuantitativa elemental (Tabla 4.3).

Tabla 4. 3 presenta los valores de composición elemental superficial relativa para HAp-CM, obtenidos del promedio de tres espectros adquiridos en distintas zonas de la muestra, junto con su desviación estándar correspondiente. A partir de estos datos, se estima que la relación molar Ca/P es de 1.84, mayor a la relación encontrada para HAp-C (1.68). Esta diferencia podría atribuirse a las condiciones de síntesis empleadas, las cuales podrían propiciar la sustitución de los grupos fosfato de la hidroxiapatita tanto por grupos CO_3^{2-} , debido a las condiciones de pH mucho más básicas que las utilizadas en la síntesis de la hidroxiapatita, como por grupos SO_4^{2-} provenientes de los reactivos utilizados en la síntesis de nanopartículas de magnetita, como se mencionó anteriormente [29,30].

Por otra parte, se puede notar que, si bien los óxidos de hierro se distribuyen mayormente de manera uniforme, hay áreas donde están más concentrados. En particular, el porcentaje de Fe en los espectros 16 y 17 es del 9.16% y 10.29%, respectivamente, mientras que en el espectro 15 alcanza el 40.55%. Esta disparidad resulta en una desviación estándar notablemente alta para esta medida. No obstante, es importante tener en cuenta que esta técnica proporciona información sobre la composición relativa que podría no ser representativa de la composición integral de la muestra, ya que se centra en un área específica que podría no reflejar la composición general de la muestra.

Tabla 4. 3 - Estimación de la Composición elemental superficial de HAp-CM por SEM-EDS.

Elemento	Porcentaje (%)
Ca	18.67 (9.82)
P	7.82 (3.80)
Fe	20.03 (17.77)
O	50.10 (8.70)
Na	2.08 (2.31)
Relación molar Ca/P	1.84

Los valores entre paréntesis corresponden a la desviación estándar.

4.3.2.6 - Microscopía electrónica de transmisión

La Figura 4. 8 muestra las micrografías TEM de HAp-CM y su comparación con la de HAp y HAp-C. Se aprecia que el tamaño de las partículas en el nanocompuesto magnético oscila entre de 10 y 110 nm, mostrando una notable aglomeración y una amplia variedad de morfologías. Específicamente, la presencia de partículas con forma de varilla cilíndrica corta se atribuye a la fase de hidroxiapatita [31,32]. Por otro lado, las partículas cúbicas irregulares sugieren la presencia de nanopartículas de magnetita/maghemita [33], mientras que las de forma de aguja y

bastón largo podrían relacionarse con la presencia de hematita o goethita [34,35], lo cual coincide con observaciones previas del grupo de investigación [8,9].

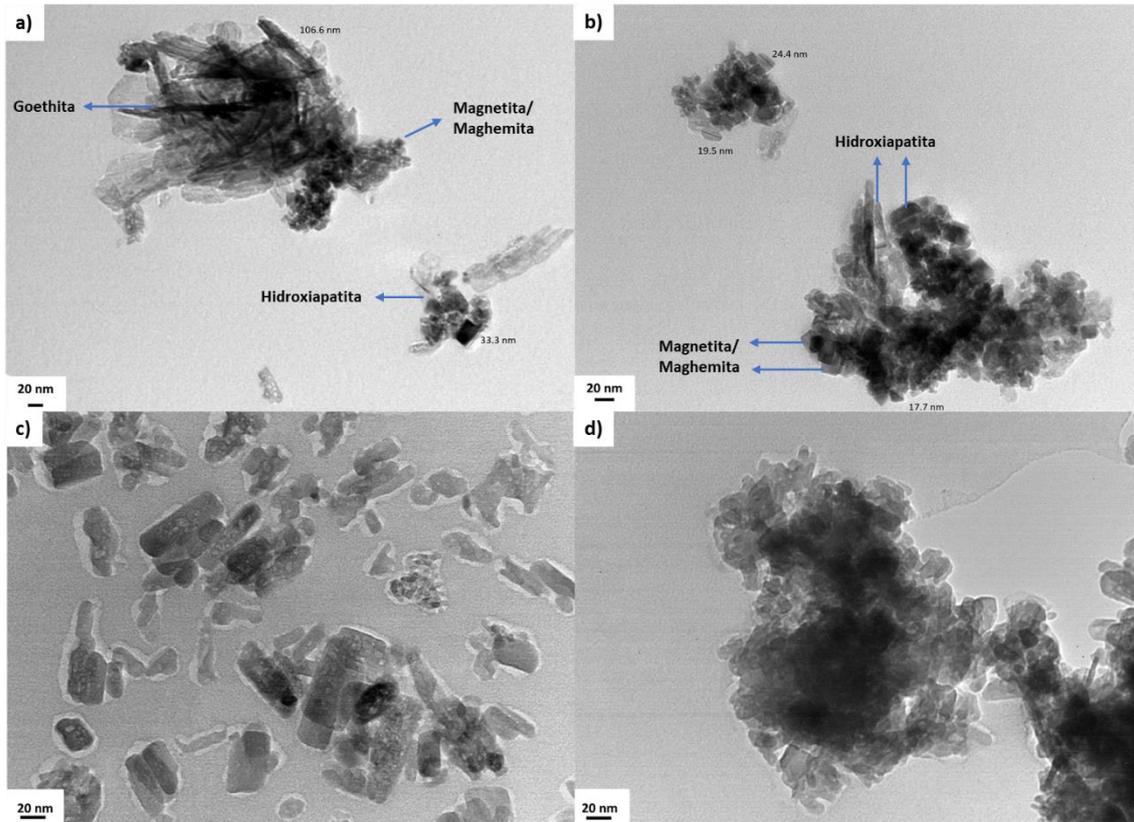


Figura 4. 8 - Micrografías TEM de HAp-CM a) 200k x y b) 270k x, en comparación con c) HAp 370k x y d) HAp-C 370k x.

4.3.2.7 - Punto de carga cero

La Figura 4. 9 muestra la variación de pH (ΔpH) en función del pH inicial, obtenida mediante el método *Drift* para determinar el punto de carga cero de HAp-CM. En este caso, el valor de pH_{pcc} del nanocompuesto magnético fue de 6.90 ± 0.2 , siendo menor que el obtenido para HAp-C (7.41 ± 0.2). Esta diferencia sugiere que la incorporación de nanopartículas de magnetita/maghemita en HAp-CM produce cambios significativos en la superficie del material en comparación con HAp-C. Estos cambios resultan en la generación de un material con propiedades específicas y distintivas, tal como se ha confirmado mediante varias caracterizaciones previas.

Asimismo, al igual que con HAp y HAp-C, se observó que para los valores de pH iniciales entre 5 y 9, el pH final al alcanzar el equilibrio se aproxima al valor de pH_{pcc} (± 0.4). Esto sugiere que HAp-CM actúa como un amortiguador en el rango de pH investigado cuando está en dispersión acuosa. Debido a este comportamiento, no fue posible determinar el valor del punto isoeléctrico

mediante mediciones de potencial Z, ya que, al ajustar el pH, el sistema tendía a estabilizarse en un valor final de pH de 7.0 ± 0.5 . Dentro de este rango de pH final, el valor promedio del potencial Z registrado fue de -19.20 ± 0.80 mV.

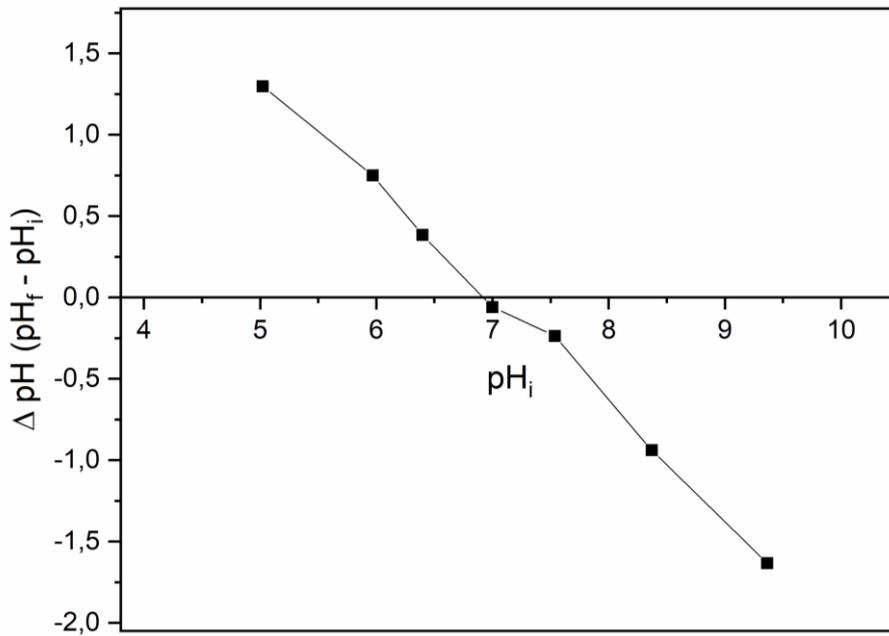


Figura 4. 9 - Determinación del pH_{pcc} de HAp-CM mediante el método Drift.

4.3.3 - Ensayos de adsorción de arsénico

4.3.3.1 - Cinética de adsorción

La Figura 4. 10 muestra como el tiempo de contacto influye sobre la capacidad de adsorción de arsénico (Q_{As}) por parte de HAp-CM. Se observa un rápido incremento de la Q_{As} en los primeros minutos del ensayo, alcanzando el equilibrio después de 45 minutos. Por lo tanto, se estableció 60 min como el tiempo óptimo de contacto para evaluar las otras variables a estudiar.

La capacidad de adsorción en el equilibrio de HAp-CM para arsénico fue de 3.4 mg g^{-1} , lo que representa un porcentaje de remoción del 34%. Este valor es notablemente superior al del nanocompuesto hidroxiapatita-biomasa (1.92 mg g^{-1}) bajo condiciones similares.

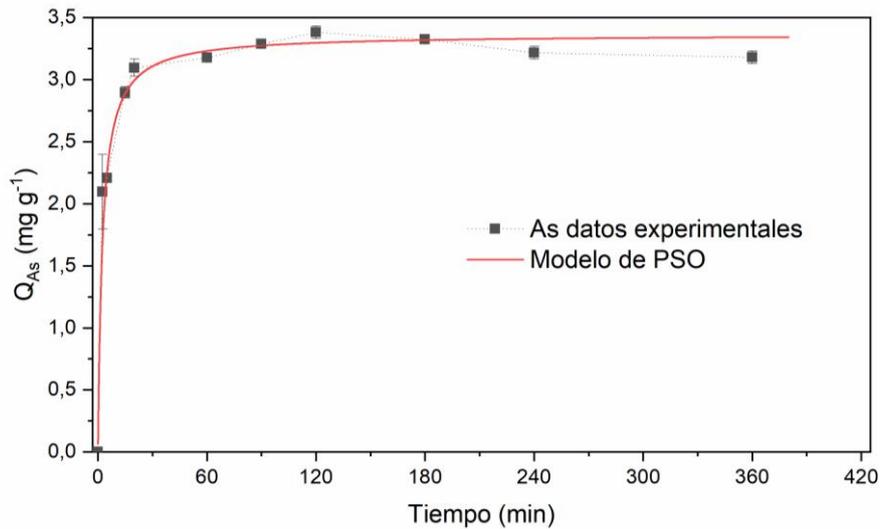


Figura 4. 10 – Cinética de adsorción de As sobre HAp-CM.

Ci As: 10 mg L⁻¹; I_{gads} L⁻¹; pH 6 ± 0.3; 25 °C.

Los resultados derivados del ajuste de los modelos cinéticos de PPO y PSO para la adsorción de arsénico sobre HAp-CM se detallan en la Tabla 4. 4. Ambos modelos describen adecuadamente la cinética de adsorción de arsénico sobre HAp-CM. Sin embargo, el modelo de PSO muestra una menor diferencia entre la Q_{e As} experimental (exp) y la calculada (cal). Además, al analizar los parámetros estadísticos del ajuste no lineal (χ^2 y R²), se observa que el modelo de PSO tiene un menor sesgo en la predicción del comportamiento del sistema en comparación con el modelo de PPO.

Tabla 4. 4 - Parámetros cinéticos obtenidos con los modelos de PPO y PSO para la adsorción de As sobre HAp-CM.

Modelo	R ²	χ^2	Q _{e cal}	Q _{e exp}	Parámetros cinéticos
PPO	0.970	0.03	3.23 mg g ⁻¹	3.4 mg g ⁻¹	k ₁ = 0.21 min ⁻¹
PSO	0.990	0.01	3.36 mg g ⁻¹		k ₂ = 0.12 g (mg min) ⁻¹ h= 1.36 mg (g·min) ⁻¹

Es importante destacar que el propósito de sintetizar el adsorbente HAp-CM fue obtener un material más eficiente en la remoción de arsénico en comparación con HAp-C. Por consiguiente, resulta relevante comparar los parámetros cinéticos obtenidos mediante el modelo de PSO para ambos materiales, con el fin de evaluar su desempeño en la remediación del metaloide. Al analizar los resultados, se evidencia que la constante k₂ de HAp-C (0.23) es mayor que la de HAp-CM (0.12), lo que sugiere que el proceso de adsorción es más lento en HAp-CM. Sin embargo, la constante h de HAp-CM (1.36) es mayor que la de HAp-C (0.88), lo que indica que el adsorbente

HAp-CM tiene una mayor capacidad para adsorber arsénico en los estadios iniciales. Este resultado podría atribuirse a la presencia de sitios activos adicionales en HAp-CM, aportados por los óxidos de hierro presentes en su estructura.

Por otra parte, al ajustar los datos experimentales al modelo de Weber-Morris (ver Figura 4. 11), se observa una gráfica multilineal que muestra las tres etapas típicas de los procesos de adsorción. Se destaca que la ordenada al origen del segmento lineal correspondiente a la difusión intrapartícula (trazo relleno) no es cero, lo que sugiere que la difusión intrapartícula no es el único factor que limita la velocidad de adsorción de arsénico en HAp-CM. En consecuencia, se concluye que existen otros mecanismos, como la difusión externa o la reacción química, que también estarían involucrados en el proceso [36,37].

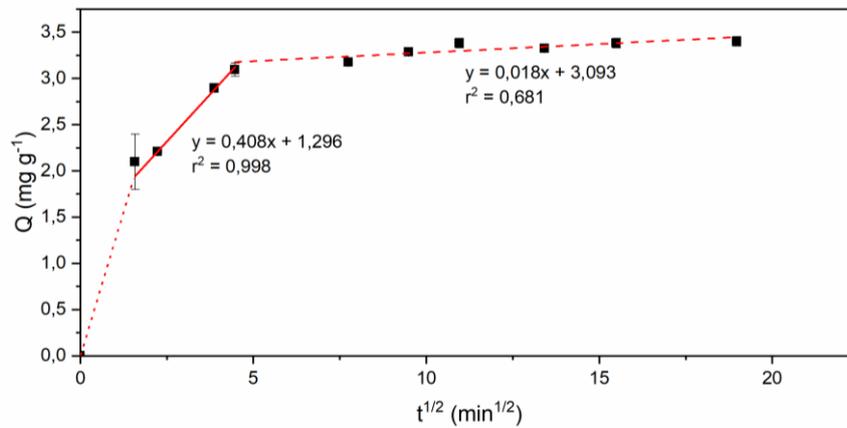


Figura 4. 11 - Gráfico del modelo de difusión intrapartícula para la adsorción de As sobre HAp-CM.

4.3.3.2 - Isotermas de adsorción

Se realizaron ensayos de isotermas de adsorción de arsénico sobre HAp-CM, empleando los modelos de Langmuir y Freundlich para analizar los datos experimentales. En la Figura 4. 12 y la Tabla 4. 5 se presentan el ajuste de ambos modelos, junto con sus respectivos parámetros estadísticos. Ambos modelos son capaces de explicar de manera adecuada la adsorción de As sobre HAp-CM, dado que sus coeficientes de determinación no lineal R^2 son superiores a 0.9 [37].

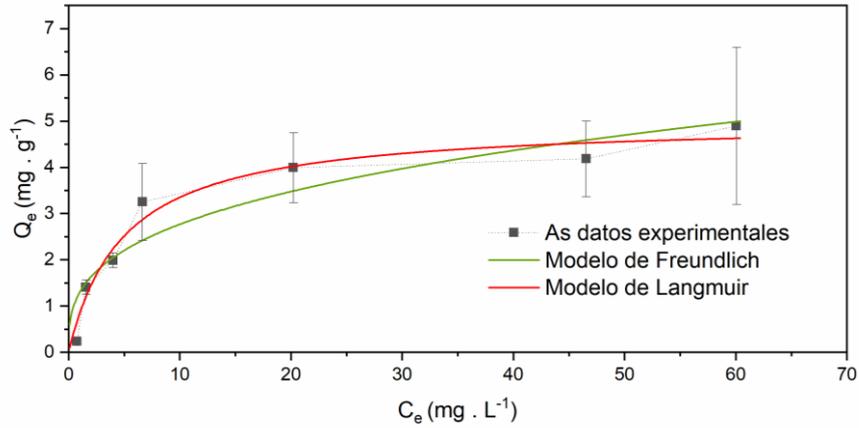


Figura 4. 12 - Isotermas de adsorción de As sobre HAp-CM.

1 g_{ads} L⁻¹; pH 6 ± 0.3; 60 min; 25 °C.

Sin embargo, se encontró que el modelo de Langmuir ofreció un mejor ajuste, con un R² más alto y un χ^2 más bajo, coincidiendo con los resultados obtenidos para HAp-C. Este modelo asume que el proceso de adsorción ocurre a través de la formación una monocapa de adsorbato en la superficie homogénea del adsorbente [36,37].

Tabla 4. 5 - Parámetros obtenidos para la adsorción de As sobre HAp-CM a partir de la aplicación de los modelos de isotermas de Langmuir y Freundlich.

Isoterma de Langmuir		Isoterma de Freundlich	
Parámetro	Valor	Parámetro	Valor
Q _{max}	5.00 mg g ⁻¹	K _F	1.30 mg g ⁻¹ (mg L ⁻¹) ^{-1/n}
K _L	0.20 L mg ⁻¹	n	3.04
R ²	0.991	R ²	0.972
χ^2	0.44	χ^2	1.17

Al comparar los resultados de la capacidad máxima de adsorción de arsénico según el modelo de Langmuir entre el material HAp-CM y HAp-C, se observa que la Q_{max} de HAp-CM (5.00 mg g⁻¹) es menor que la de HAp-C (6.44 mg g⁻¹). Esto indica que HAp-C puede retener una mayor cantidad de arsénico en el punto de saturación. Sin embargo, al analizar los resultados experimentales se observa que la capacidad de adsorción de HAp-CM es significativamente mayor que la de HAp-C (Tabla 4. 6), para concentraciones menores a 25 mg L⁻¹ de arsénico.

Tabla 4. 6 - Datos experimentales isotermas de adsorción de As para HAp-CM y HAp-C.

HAp-CM		HAp-C	
Ci (mg L ⁻¹)	Q (mg As g ⁻¹)	Ci (mg L ⁻¹)	Q (mg As g ⁻¹)
1	0.23	1	0.08
3	1.40	3	0.58
6	1.99	6	1.32
10	3.40	10	1.92
25	3.99	25	4.07
40	4.18	50	5.41
65	4.89	80	6.84

Este hallazgo es relevante, ya que uno de los objetivos de este trabajo es mejorar la capacidad de eliminación del metaloide en muestras de agua subterránea natural las cuales típicamente tienen concentraciones del metaloide mucho más bajas 25 mg L⁻¹.

Una posible explicación a estos resultados podría estar vinculada con la presencia de los óxidos de hierro en HAp-CM [38]. Sin embargo, la precipitación de las NPs de magnetita/maghemita sobre la hidroxiapatita podría ocupar algunos de sus sitios activos e incluso obstruir sus poros, lo que limitaría la capacidad de adsorción de arsénico por parte de la fase de HAp.

4.3.3.3 - Efecto de la masa de adsorbente utilizada

La Tabla 4. 7 se muestra cómo la cantidad de adsorbente utilizada influye en la capacidad y la eficiencia de remoción de arsénico. Se observa un incremento notable en el porcentaje de remoción del metaloide, pasando del 30.1 al 76.1% al aumentar la relación masa de adsorbente a volumen de solución, lo que resulta en una disminución del valor de Q (sección 3.3.4.3 -).

Tabla 4. 7 - Efecto de la dosis de HAp-CM sobre la adsorción de As.

HAp-CM (g L ⁻¹)	C _F (mg L ⁻¹)	Q (mg g ⁻¹)	% R
1.00	6.89	3.04	31.13
2.00	3.02	1.72	69.77
4.00	2.38	1.90	76.19

C_i = 10 mg L⁻¹; 60 min; 25 °C.

A pesar de los incrementos en los porcentajes de remoción, un único ciclo de tratamiento no logra alcanzar los límites de concentración sugeridos por la OMS (0.01 mg L⁻¹). Sin embargo, es importante destacar que la concentración inicial de As en las soluciones modelos utilizadas en

estos ensayos es dos órdenes de magnitud mayor que las concentraciones encontradas en aguas subterráneas naturalmente contaminadas [7,39,40]. Debido a estas diferencias entre las condiciones experimentales y las reales, se decidió fijar la dosis de adsorbente en 4 mg L^{-1} con el fin de obtener resultados comparables con los materiales precursores (HAp y HAp-C).

4.3.3.4 - Efecto de la variación de pH

La Figura 4. 13 ilustra cómo el pH inicial afecta la eficiencia de adsorción de arsénico en HAp-CM. Se observa que el mayor porcentaje de remoción se logra a de pH 4.5 (80.86%), disminuyendo a medida que el pH aumenta. Esto se explica porque el pH puede influir tanto en la especiación del As en el agua como en la carga superficial del adsorbente.

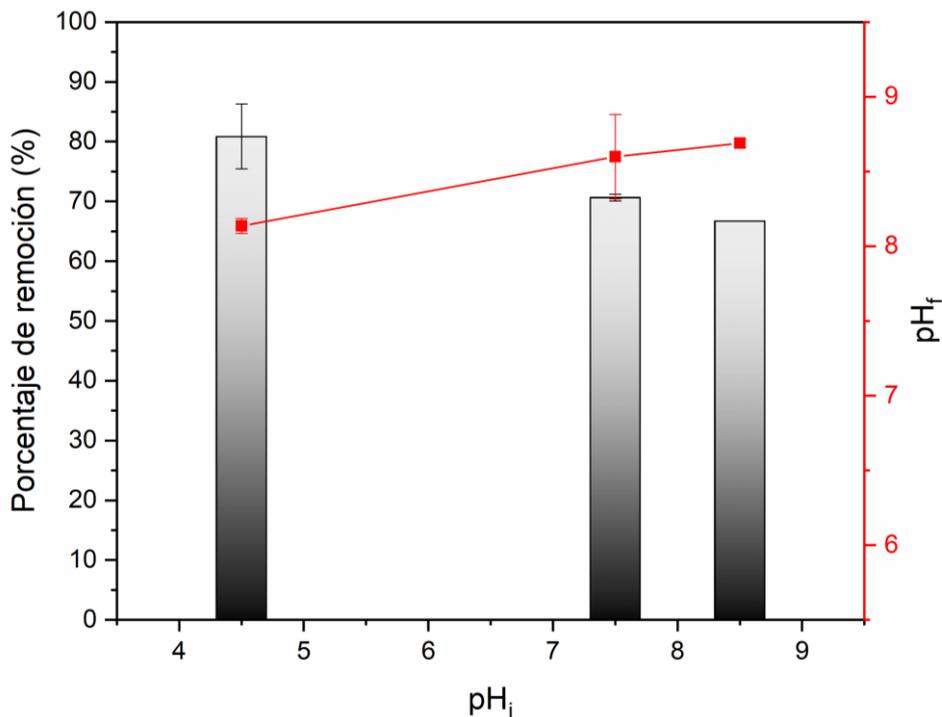


Figura 4. 13 - Efecto de la variación del pH en la adsorción de As sobre HAp-CM.

$C_i F$: 10 mg L^{-1} ; $4 \text{ g}_{\text{ads}} \text{ L}^{-1}$; 60 min; 298 K.

Es relevante señalar que, aunque en este estudio no se haya cuantificado la especiación del arsénico en solución, se debe considerar que un aumento gradual en el pH conduce a la deprotonación progresiva de las especies del metaloide (ver Figura 4. 14). Como resultado, la afinidad de estas especies por el adsorbente puede variar [41].

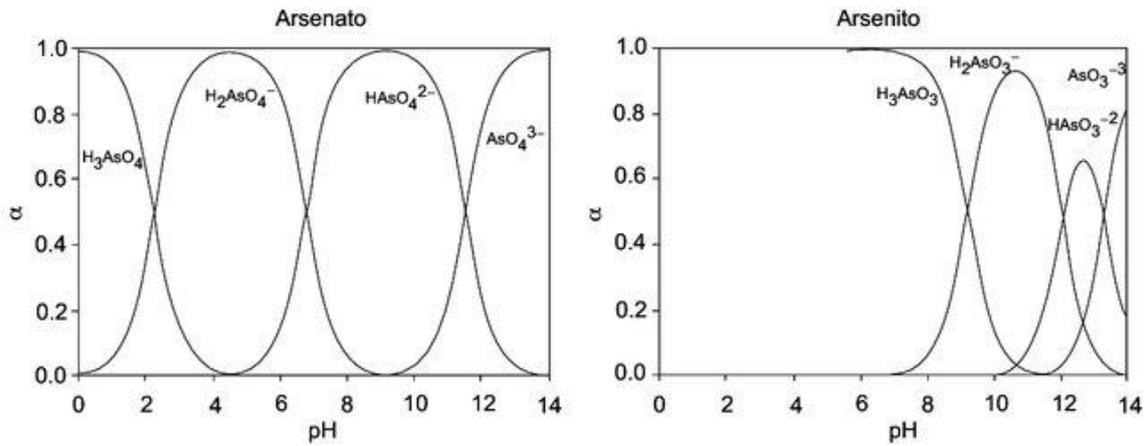


Figura 4. 14 - Distribución de las diferentes especies químicas de arsenito y arsenato a diferentes valores de pH, donde α es la fracción correspondiente a cada especie. [41]

Adicionalmente, se registró el pH final del sobrenadante después del proceso de adsorción. Como se muestra en la Figura 4. 13, se registra un aumento en el pH final en todos los puntos analizados. En este sentido, se encuentra ampliamente documentado en la literatura que el fenómeno de adsorción de arsénico sobre los óxidos de hierro transcurre principalmente a través de la formación de complejos superficiales de esfera interna y/o externa [42]. Esto ocurre mediante el intercambio de ligandos entre las especies de As y los grupos OH^- en la superficie del material adsorbente, lo que resulta en un aumento del pH después de la adsorción.

En resumen, estos resultados sugieren que el proceso de adsorción implica la interacción entre el adsorbente y el adsorbato tanto mediante fuerzas electrostáticas, como la formación de complejos superficiales. Las secciones 3.4 - y 5.4 - proporcionan breves revisiones sobre los mecanismos de adsorción de arsénico sobre la hidroxiapatita y la magnetita, respectivamente, respaldadas por datos de la caracterización de los adsorbentes y ensayos de adsorción bajo diversas condiciones experimentales.

4.3.3.5 - Efecto de la presencia de especies coexistentes

Se analizó cómo coexistencia de diferentes especies afecta la capacidad y eficiencia de remoción de As. En particular, se analizó el efecto los iones Cl^- , HCO_3^- , NO_3^- , SO_4^{2-} , PO_4^{3-} y Ca^{2+} (250 mg L^{-1}) (ver sección 3.2.4.5 -). Es importante mencionar que se mantuvo un pH de 8.5 en estos experimentos para simular una de las condiciones de pH más desfavorables de las aguas subterráneas, desde el punto de vista de su inocuidad para consumo o riego. La Figura 4. 15 muestra la influencia de estos iones en la remoción de arsénico por parte de HAp-CM.

En general, la mayoría de las especies coexistentes estudiadas mejoran la eficiencia de adsorción de As, con la excepción de los fosfatos. Estos últimos, al igual que para HAp-C, inhiben

fuertemente la adsorción del metaloide, reduciendo la eficiencia de remoción del 66% al 9%. Esta inhibición puede explicarse porque que los iones PO_4^{3-} tienen propiedades químicas y estructurales similares a las especies de arsénico [42–44]. Asimismo, en la literatura se ha informado que los óxidos de hierro adsorben tanto PO_4^{3-} como As mediante mecanismos que implican la formación de complejos de esfera interna [42,43].

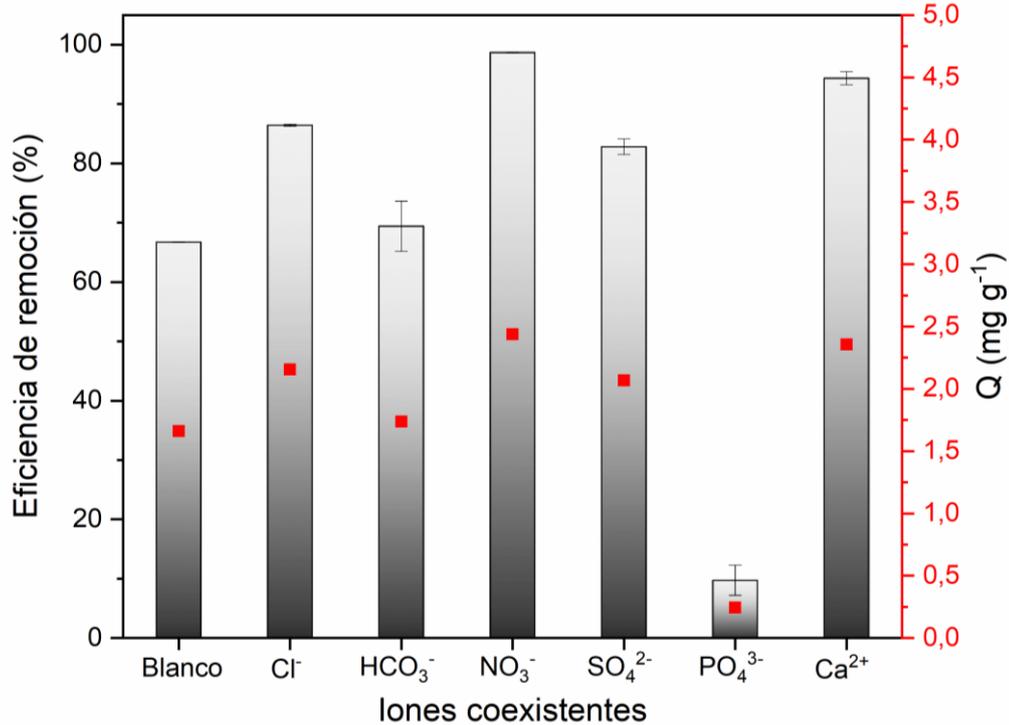


Figura 4. 15 - Efecto de la presencia de especies coexistentes en la eficiencia de remoción de As sobre HAp-CM

C; As: 10 mg L⁻¹; 4 g_{ads} L⁻¹; pH: 8.5 ± 0.2; 60 min; 25 °C

Por otro lado, se observa un incremento del 29% en la captación del metaloide en presencia de Ca^{2+} . En línea con lo discutido en el Capítulo 3 (sección 3.3.3.4 -), los iones Ca^{2+} ejercen un impacto positivo en la remoción de arsénico, ya que se adsorben sobre la superficie del material favoreciendo tanto las interacciones electrostáticas adsorbente-adsorbato como los mecanismos de co-precipitación [45]. Es importante destacar que la presencia de aniones Cl^- , HCO_3^- , SO_4^{2-} y NO_3^- también tiene un impacto positivo. Este comportamiento se diferencia del usualmente reportado, ya que generalmente la presencia de estos aniones disminuye significativamente la captación del metaloide, especialmente en el caso de los aniones nitrato [45].

4.3.4 - Ensayos de adsorción de fluoruros

4.3.4.1 - Cinética de adsorción

La cinética de adsorción de fluoruros de HAp-CM se muestra en la Figura 4. 16. Se puede observar que la capacidad de adsorción de fluoruros (Q_F) aumenta rápidamente en los primeros minutos de ensayo, alcanzando el equilibrio después de 120 minutos. Por lo tanto, se determinó que como el tiempo óptimo de contacto 150 minutos, en las condiciones evaluadas.

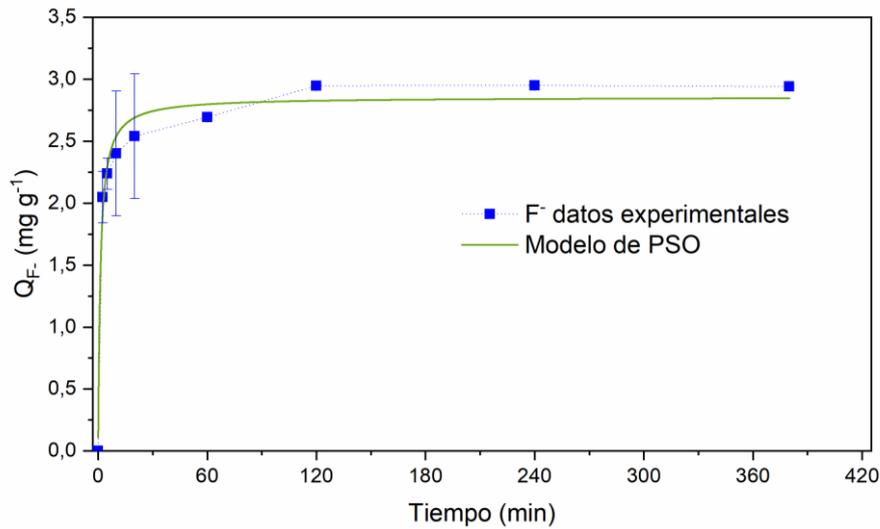


Figura 4. 16 – Cinética de adsorción de F^- sobre HAp-CM.

$C_i F^-$: 6 mg L^{-1} ; $1 \text{ g}_{ads} \text{ L}^{-1}$; $\text{pH } 6 \pm 0,3$; $25 \text{ }^\circ\text{C}$.

La capacidad de adsorción de fluoruros en el equilibrio (Q_{eF^-}) de HAp-CM es de $3,0 \text{ mg g}^{-1}$, un valor menor al de HAp ($4,38 \text{ mg g}^{-1}$) y HAp-C ($4,1 \text{ mg g}^{-1}$). Este resultado puede justificarse debido a que ni la magnetita ni la biomasa presentan capacidad de remoción de F^- cuantificable bajo las condiciones de ensayo exploradas. Por lo tanto, la Q_{eF^-} de HAp-CM se debe principalmente a la fase de hidroxiapatita presente en el nanocompuesto. En consecuencia, es de esperar que la Q_{eF^-} sea menor en HAp-CM, dado que la proporción de hidroxiapatita por gramo de material es menor que la del nanocompuesto hidroxiapatita-biomasa.

Al analizar estadísticamente cómo se ajustan los datos experimentales a los modelos de PPO y PSO, se evidencia que el modelo de PSO es el que mejor describe la cinética (ver Tabla 4. 8). Sin embargo, ninguno de estos modelos logra predecir adecuadamente el valor de $Q_{e \text{ exp}}$, similar a lo observado en el modelado de la cinética de adsorción de arsénico sobre HAp-CM.

Tabla 4. 8 - Parámetros cinéticos obtenidos con los modelos de PPO y PSO para la adsorción de F⁻ sobre HAp-CM.

Pseudo primer orden		Pseudo segundo orden	
Parámetro	Valor	Parámetro	Valor
Q _{e (cal)}	2.43 mg g ⁻¹	Q _{e (cal)}	2.60 mg g ⁻¹
K ₁	0.69 min ⁻¹	K ₂	0.54 g(mg·min) ⁻¹
		h	3.69 mg (g·min) ⁻¹
R ²	0.938	R ²	0.992
χ ²	0.01	χ ²	0.016

Q_{e As (exp)}= 3.0 mg g⁻¹

Al comparar los parámetros cinéticos de la adsorción de fluoruros en HAp-CM y HAp-C ajustados con el modelo de PSO (ver Tabla 4. 9), se observa que HAp-CM presenta un valor más alto de K₂. Esto sugiere que HAp-CM tiene una mayor velocidad de adsorción que HAp-C. Sin embargo, HAp-C muestra un valor superior de h, lo que indica que en el momento inicial del proceso adsorbe una mayor cantidad de fluoruros en comparación con el nanocompuesto magnético. Hallazgos similares fueron reportados por Sani et al., quienes compararon el rendimiento de adsorción de fluoruros entre un nanocompuesto de hidroxiapatita-zeolita y la hidroxiapatita sola [46].

Tabla 4. 9 - Parámetros cinéticos de PSO para la adsorción de F⁻ sobre HAp-C y HAp-CM.

Material	Q _{e (exp)} (mg g ⁻¹)	K ₂ (g(mg·min) ⁻¹)	h (mg (g·min) ⁻¹)
HAp-C	4.10	0.37	3.72
HAp-CM	3.00	0.54	3.69

La Figura 4. 17 muestra los datos cinéticos representados a través del modelo de Weber-Morris. Se observa un gráfico multilíneal, similar al caso de HAp-C, lo que indica que la velocidad de adsorción de fluoruros en HAp-CM no está únicamente limitada por la difusión intrapartícula. Esto sugiere que en el proceso de adsorción de F⁻ sobre HAp-CM están implicados múltiples mecanismos, incluyendo tanto la transferencia de masa externa como la difusión intrapartícula.

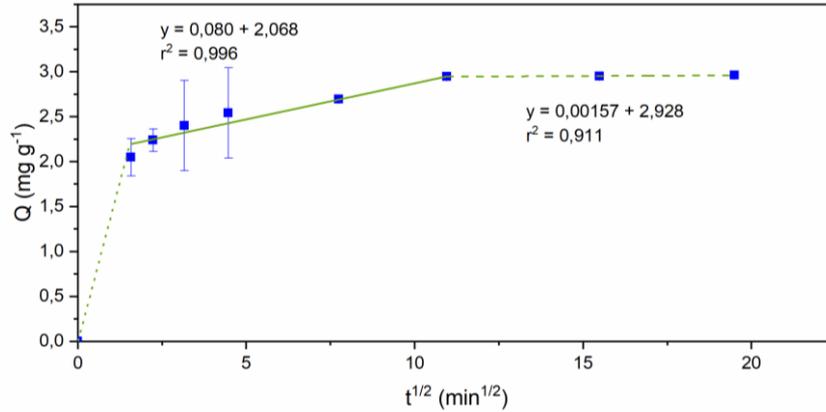


Figura 4. 17 - Gráfico del modelo de difusión intrapartícula para la adsorción de F⁻ sobre HAp-CM.

4.3.4.2 - Isotermas de adsorción

Se emplearon los modelos de Langmuir y Freundlich para analizar las isotermas de adsorción de F⁻ sobre HAp-CM, con el objetivo de entender el comportamiento de los datos experimentales. La Figura 4. 18 y la Tabla 4. 10 presentan el ajuste de los modelos y los parámetros estadísticos correspondientes. Ambos modelos resultaron ser adecuados para describir la adsorción de F⁻ sobre el nanocompuesto, ya que los coeficientes de determinación no lineal R² superan el valor de 0.9. Sin embargo, el modelo de Freundlich ($\chi^2= 0.10$) mostró un mejor ajuste a los datos experimentales en comparación con el modelo de Langmuir ($\chi^2= 0.85$). Este modelo asume el equilibrio como un proceso de adsorción en múltiples capas sobre una superficie heterogénea.

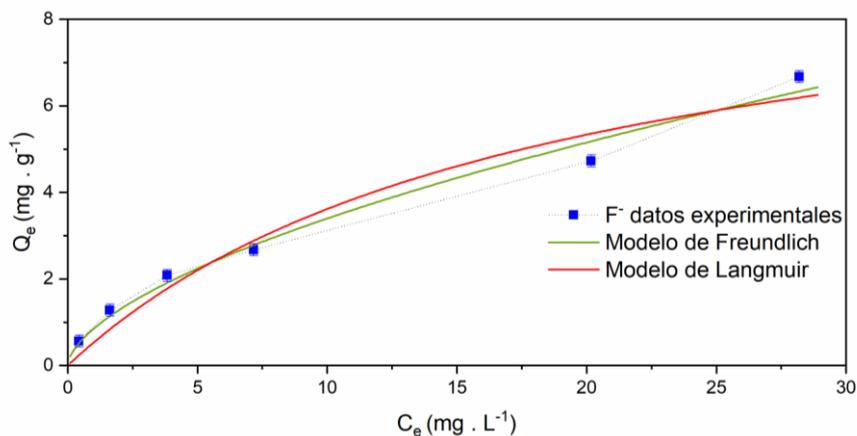


Figura 4. 18 - Isotermas de adsorción de F⁻ sobre HAp-CM.

1 g_{ads} L⁻¹; pH 6 ± 0.3; 150 min; 25 °C.

Al comparar los parámetros del modelo de Freundlich para HAp-CM y HAp-C, se observa que el nanocompuesto magnético posee un valor de K_F (0.85) menor que el de HAp-C (1.85). Esto indica que HAp-CM tiene una menor afinidad por la adsorción de F⁻ en comparación con HAp-

C. Estos resultados coinciden con los valores de Q_{\max} obtenidos a través del modelo de Langmuir y los resultados de Q_e derivados de los ensayos de adsorción.

Tabla 4. 10 - Parámetros obtenidos para la adsorción de F^- sobre HAp-CM a partir de la aplicación de los modelos de isotermas de Langmuir y Freundlich.

Isoterma de Langmuir		Isoterma de Freundlich	
Parámetro	Valor	Parámetro	Valor
Q_{\max}	10.20 mg g ⁻¹	K_F	0.85 mg g ⁻¹ (mg L ⁻¹) ^{-1/n}
K_L	0.06 L mg ⁻¹	n	1.66
R^2	0.987	R^2	0.995
χ^2	0.85	χ^2	0.10

4.3.4.3 - Efecto de la masa de adsorbente utilizada

En la Figura 4. 19 se muestra el efecto de la relación masa de adsorbente a volumen de solución. Se observa que la eficiencia de adsorción de fluoruros aumenta del 48.2% al 86.07% al incrementar la proporción de 1 g L⁻¹ a 4 g L⁻¹, reduciendo la concentración de F^- de 6.00 mg L⁻¹ a 0.84 mg L⁻¹, por debajo del límite establecido por la OMS (1.5 mg L⁻¹). Por lo tanto, se ha determinado que la cantidad óptima de adsorbente es de 4 g L⁻¹ para continuar explorando las siguientes variables.

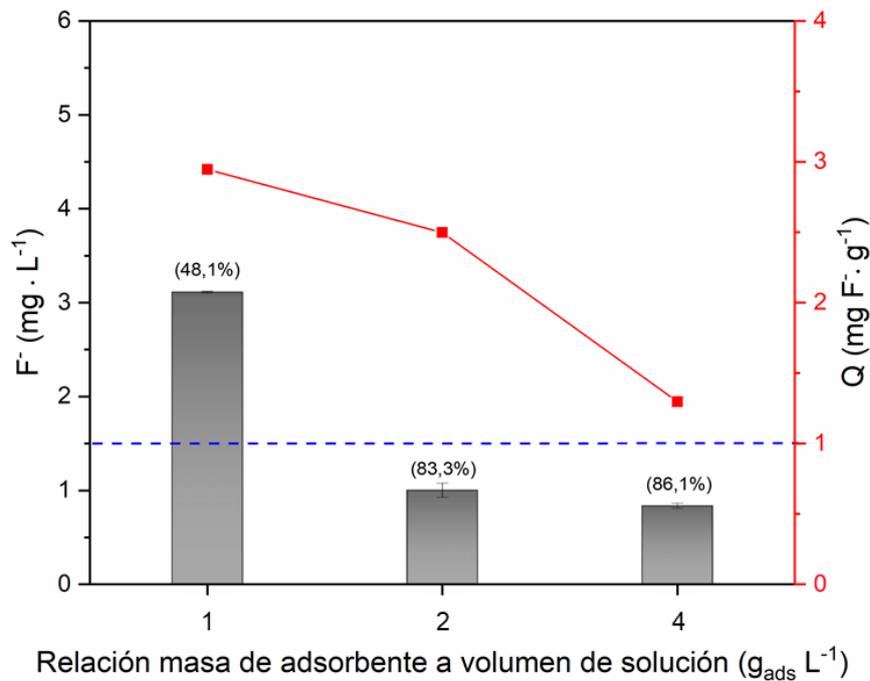


Figura 4. 19 - Efecto de la proporción de HAp-CM sobre la adsorción de F^- .

Los valores entre paréntesis indican el %R asociado. La línea azul discontinua señala la concentración máxima de F^- recomendada por la OMS.: Ci F^- : 6 mg L⁻¹; pH 6 ± 0.3; 150 min; 25 °C.

4.3.4.4 - Efecto de la variación del pH

Se investigó como afecta el pH a la eficiencia de remoción de fluoruros. Como se muestra en la Figura 4. 20, se observa una ligera disminución (<6%) en la remoción de F^- a medida que el pH aumenta. Esto sugiere que el proceso de adsorción de fluoruros sobre HAp-CM no está fuertemente influenciado por el pH, lo que indica que las fuerzas electrostáticas, aunque presentes, no serían el principal mecanismo de adsorción.

Además, la Figura 4. 20 ilustra los cambios en el pH en los sobrenadantes después de la adsorción. Se nota que cuando el pH inicial de la solución es inferior al valor de pH_{pcc} (6.90), ΔpH es mayor que cero, mientras que cuando el pH inicial es mayor que el pH_{pcc} , ΔpH es menor que cero. Este comportamiento se mantuvo incluso con una dosis de adsorbente menor (1 mg L^{-1}) y es similar al observado en HAp-C, coincidiendo con los hallazgos informados por otros investigadores para materiales basados en hidroxiapatita [47–49] y óxidos de hierro [50].

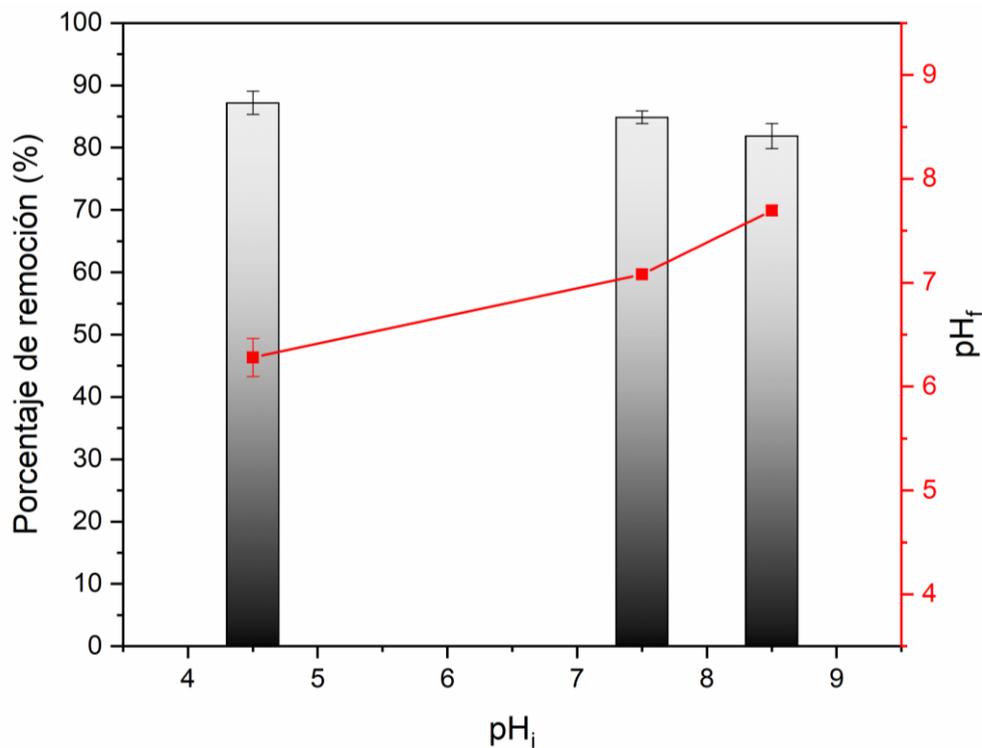


Figura 4. 20 - Efecto de la variación del pH en la adsorción de F^- sobre HAp-CM.

$C_i F^-$: 6 mg L^{-1} ; $4 \text{ g}_{ads} \text{ L}^{-1}$; 150 min; $25 \text{ }^\circ\text{C}$.

De acuerdo con la literatura, se sugiere que uno de los posibles mecanismos de adsorción de fluoruros ocurre mediante el intercambio de ligandos con los grupos OH^- presentes en la superficie del sólido, lo que resulta en un incremento del valor de pH [47,51,52]. Este proceso se favorece cuando el pH es menor que el pH_{pcc} , ya que en tales condiciones los grupos OH^-

superficiales están protonados, lo que los convierte en mejores grupos salientes. Por otro lado, la disminución del pH que ocurre cuando el pH es mayor al pH_{pcc} puede explicarse debido a que los iones OH^- en la solución compiten y se adsorben sobre los mismos sitios activos que los fluoruros, lo que lleva a una reducción tanto del pH como de la eficiencia de remoción de F^- (ver sección 3.4 -)

Sin embargo, es importante resaltar que, tal como se mencionó en la sección 3.3.4.4 -, los cambios en el pH no pueden atribuirse exclusivamente a un mecanismo de adsorción específico, ya que coinciden en signo y magnitud con los observados en el estudio del punto de carga cero.

4.3.4.5 - Efecto de la presencia de especies coexistentes

La Figura 4. 21 muestra como los diferentes iones ensayados afectan la eficiencia de remoción de fluoruros. La presencia de Cl^- , NO_3^- y Ca^{2+} mejoran significativamente la remoción, mientras que los aniones PO_4^{3-} , SO_4^{2-} y HCO_3^- la reducen.

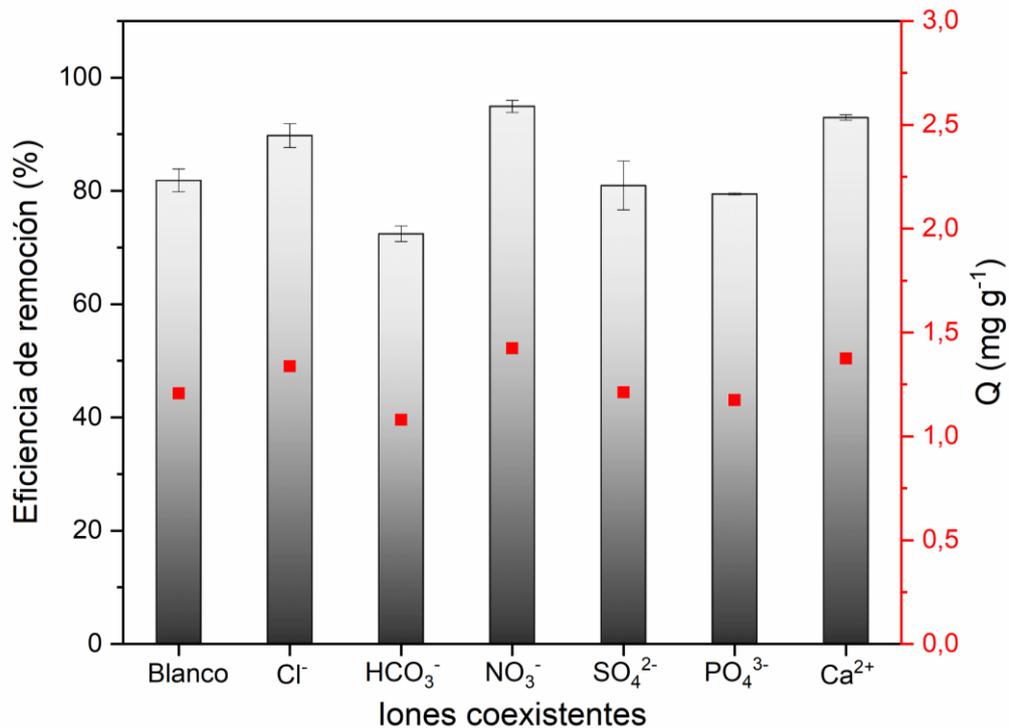


Figura 4. 21 - Efecto de la presencia de especies coexistentes en la eficiencia de remoción de F^- sobre HAp-CM.

$C_i F^-$: 6 mg L⁻¹; 4 g_{ads} L⁻¹; 150 min; 25 °C.

Al comparar los resultados obtenidos para el nanocompuesto magnético con los de HAp-C (ver Tabla 4. 11), se observa que los iones que reducen la eficiencia (HCO_3^- , SO_4^{2-} y PO_4^{3-}) en HAp-

CM lo hacen en menor magnitud que en HAp-C. Además, el catión Ca^{2+} aumenta la eficiencia de manera más marcada en HAp-CM (+11.10%) en contraste con HAp-C (+2.25%).

Tabla 4. 11 - Comparación de la eficiencia de remoción de F^- en presencia de co-iones para HAp-CM y HAp-C.

Ion	HAp-CM		HAp-C	
	Δ %	%R	(Δ %)	%R
Cl^-	+7.90	89.70	-4.15	89.77
HCO_3^-	-9.43	72.44	-12.23	81.68
SO_4^{2-}	-0.91	80.96	-5.24	88.67
PO_4^{3-}	-2.41	79.46	-12.46	81.45
Ca^{2+}	+11.10	92.97	+2.25	96.16

4.3.5 - Ensayos de adsorción competitiva

Se llevó a cabo un estudio sobre la adsorción competitiva entre As y F^- en soluciones modelo, debido a que la presencia simultánea de ambos contaminantes es común en fuentes de agua subterránea. Los experimentos se realizaron con una concentración inicial fija de 6 mg L^{-1} de F^- y dos concentraciones diferentes de arsénico: 10 mg L^{-1} y 0.25 mg L^{-1} As. Es importante destacar que la selección de la concentración baja de arsénico (0.25 mg L^{-1}) y la concentración fija de F^- (6 mg L^{-1}) se basó en informes previos sobre los niveles de ambos contaminantes en aguas subterráneas de la Provincia de Buenos Aires (Argentina) [7].

La Tabla 4. 12 presenta los resultados de capacidad y la eficiencia de adsorción de HAp-CM en estos ensayos. Los resultados muestran un comportamiento sinérgico en la adsorción de F^- , ya que la eficiencia de remoción se incrementa desde 81.8 % (en ausencia del metaloide) a 93.5% cuando se emplean concentraciones altas de As (10 mg L^{-1}). Asimismo, la eficiencia de remoción de F^- se incrementa en un 2% cuando la concentración inicial de arsénico disminuye desde 10 a 0.25 mg L^{-1} .

Tabla 4. 12 - Parámetros de la adsorción competitiva entre As y F^- sobre HAp-CM.

	As $C_i = 10.00 \text{ mg L}^{-1}$		As $C_i = 0.25 \text{ mg L}^{-1}$	
	As	F^-	As	F^-
$C_F (\text{mg L}^{-1})$	1.17 (0.02)	0.39 (0.04)	< 0.01	0.29 (0.01)
$Q (\text{mg g}^{-1})$	2.20 (0.002)	1.40 (0.01)	> 0.01	0.09 (0.03)
$R (\%)$	88.7 (0.22)	93.5 (0.68)	> 96	95.1 (0.21)

Los valores entre paréntesis se corresponden con la desviación estándar de los resultados. Los valores de desviación estándar para las medidas de arsénico no se informan ya que se encontraron por debajo de los límites cuantificables.

4.3.6 - Ensayos de adsorción en muestra de agua subterránea

Se investigó la eficiencia del nanocompuesto HAp-CM en el tratamiento de agua subterránea contaminada con arsénico y fluoruros. Tanto los niveles de F^- (3.06 mg L^{-1}) como los de As (0.116 mg L^{-1}) en la muestra de agua superan los límites recomendados por la OMS de 0.010 mg L^{-1} y 1.5 mg L^{-1} [53], respectivamente, tal como se muestra en la Tabla 4. 1.

Los resultados del análisis de la eficiencia del nanocompuesto HAp-CM a lo largo de cinco ciclos consecutivos de adsorción se presentan en la Figura 4. 22. Durante los primeros cuatro ciclos, se logró reducir efectivamente la concentración de F^- a niveles por debajo del límite recomendado. Sin embargo, se observó una disminución gradual en su capacidad de remoción a medida que avanzaron los ciclos, y en el quinto ciclo ya no se logró reducir la concentración de fluoruros por debajo de 1.5 mg L^{-1} .

En cuanto al arsénico, el sistema resultó ser menos eficiente. Solo durante el primer ciclo se logró reducir la concentración del metaloide por debajo de los límites establecidos, alcanzando una remoción superior al 91%. Sin embargo, en los ciclos posteriores, a pesar de mantener porcentajes de remoción, las concentraciones finales del metaloide excedieron los límites recomendados. Esta disminución abrupta en la eficiencia de adsorción puede atribuirse a la saturación de los sitios activos del adsorbente debido a la presencia de otras especies presentes en la muestra de agua, como los fosfatos, que también pueden adsorberse sobre el material, inhibiendo los sitios disponibles para la interacción con el arsénico [54–56].

Estos resultados difieren de la mayoría de las investigaciones que abordan la reutilización, los cuales muestran una disminución gradual a lo largo de múltiples ciclos de adsorción [57–61]. Sin embargo, no son comparables con los presentados aquí, ya que la mayoría de estos ensayos se realizan en soluciones modelo con concentraciones elevadas del contaminante. Por otro lado, en los pocos casos en los que se utilizan muestras de agua natural, se emplean ciclos de adsorción-regeneración.

El enfoque propuesto en este estudio, que evalúa la reutilización a través de ciclos consecutivos de adsorción sin procesos intermedios de desorción, representa una innovación en el campo. No se han encontrado publicaciones previas que utilicen esta metodología, la cual simula un escenario de uso ininterrumpido del adsorbente. Este enfoque resulta relevante para aplicaciones prácticas donde la regeneración del material puede ser inviable o indeseable.

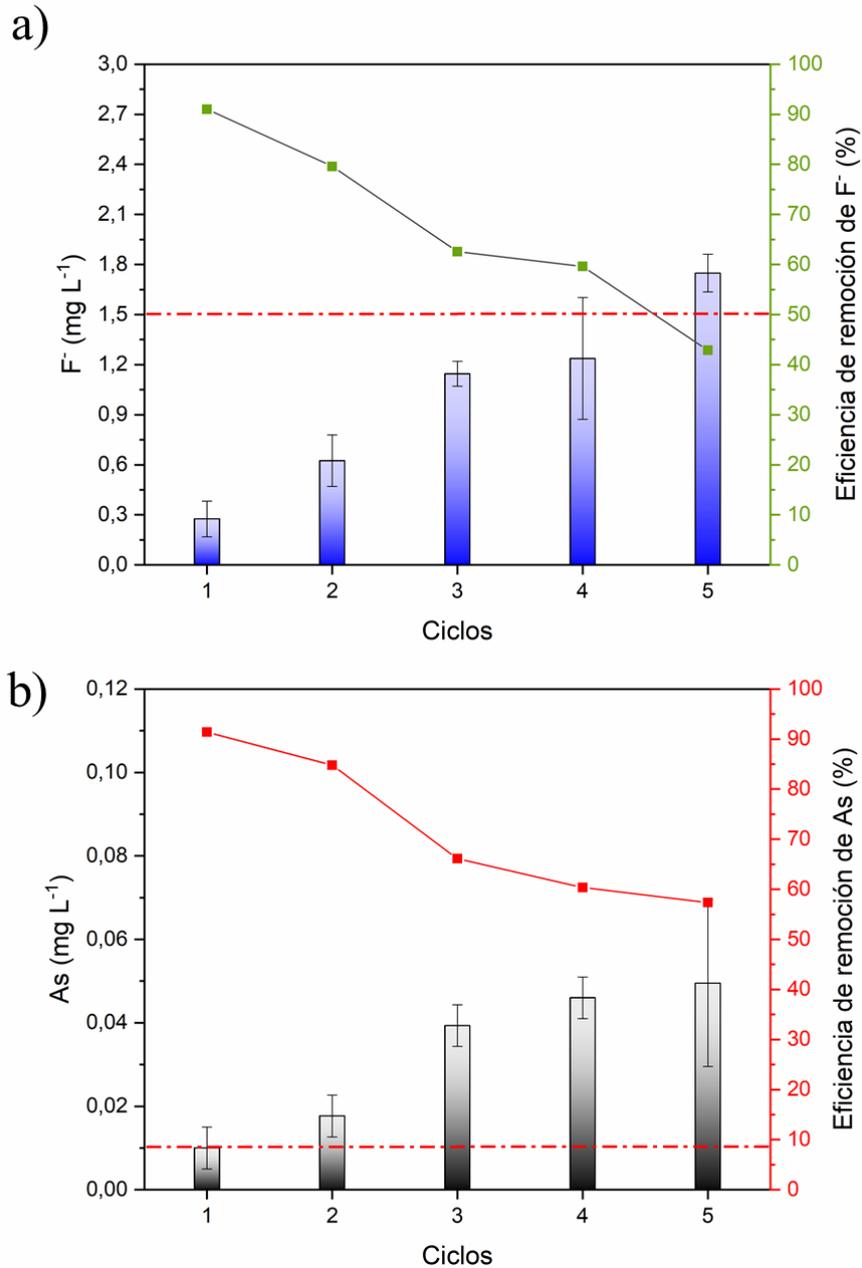


Figura 4. 22 - Ciclos de reutilización de HAp-CM en agua subterránea para la remoción de a) F⁻ y b) As.

Las líneas rojas discontinuas indican los límites recomendados por la OMS de cada contaminante.
 Ci F⁻: 3.06 mg L⁻¹; Ci As: 0.116 mg L⁻¹; 120 min; 4 g L⁻¹; 25 °C.

4.3.6.1 - Monitoreo de la estabilidad de HAp-CM en agua subterránea.

La presencia de iones residuales provenientes de los materiales adsorbentes utilizados en el tratamiento del agua es un área de interés importante que rara vez se estudia [62]. Aunque la presencia de calcio y hierro no presentan riesgos para la salud humana, ya que son nutrientes esenciales, su liberación al medio podría causar cambios en el sabor del agua. Más preocupante

aún es que estos iones podrían liberar contaminantes previamente adsorbidos debido a la disolución del material.

La Tabla 4. 13 presenta los resultados de la evaluación de la estabilidad de HAp-CM en términos de lixiviación de calcio. Se observó que HAp-CM demostró una notable estabilidad, ya que no se detectó la liberación de calcio a lo largo de los ciclos consecutivos de reutilización.

Tabla 4. 13 - Estabilidad de HAp-CM en términos de lixiviación de calcio.

	Inicial	Ciclo 1	Ciclo 2	Ciclo 3	Ciclo 4	Ciclo 5
Ca (mg L⁻¹)	70.70 (0.77)	65.60 (0.94)	66.00 (4.54)	70.22 (0.78)	71.33 (0.67)	72.22 (1.02)

En cuanto al la liberación de hierro, no se registró lixiviación del metal al medio. Interesantemente, al evaluar la concentración del metal en las muestras de agua tratadas (ver Tabla 4. 14), se observó la adsorción continua de hierro presente inicialmente en la muestra de agua, lo que sugiere que HAp-CM puede retener este elemento en su estructura en condiciones de uso reales.

Estos resultados son destacables, ya que si bien no son muchos los estudios que abordan esta área, generalmente se reportan la lixiviación de hierro en nanocompuestos basados en óxidos de hierro, incluso a pH básicos [63–67].

Tabla 4. 14 - Seguimiento de la concentración de As a lo largo de los ciclos de reutilización.

	Inicial	Ciclo 1	Ciclo 2	Ciclo 3	Ciclo 4	Ciclo 5
Fe (mg L⁻¹)	0.14 (0.001)	0.038 (0.004)	0.041 (0.001)	0.048 (0.005)	0.048 (0.001)	0.060 (0.0009)

Los valores entre paréntesis indican la desviación estándar de la medida.

En conclusión, la alta estabilidad de HAp-CM en un medio natural lo convierte en una opción prometedora para el tratamiento de aguas subterráneas.

4.4 - Conclusiones

En este capítulo, se ha presentado la síntesis de un nanocompuesto magnético hidroxiapatita-biomasa mediante una metodología sonoquímica/hidrotermal, destacando su potencial como adsorbente para la eliminación de arsénico y fluoruros de aguas subterráneas contaminadas.

Se realizó una amplia caracterización de HAp-CM. El análisis de composición reveló que el nanocompuesto contiene aproximadamente un 77.8% de fase inorgánica, incluyendo hidroxiapatita y magnetita/maghemita. Los espectros FTIR mostraron que la formación del nanocompuesto ocurre a través de enlaces entre los óxidos de hierro y los grupos -OH estructurales de la hidroxiapatita. El análisis DRX confirmó preservación de la estructura cristalina de HAp y M, y reveló la presencia de otras fases de óxidos de hierro, como la hematita.

En los ensayos de adsorción usando soluciones modelo, HAp-CM demostró una alta capacidad para adsorber arsénico, superando a su predecesor HAp-C, aunque su eficiencia para la remoción de fluoruros disminuyó. Las cinéticas de adsorción siguieron el modelo de pseudo segundo orden, y los procesos de adsorción de arsénico y fluoruros se describieron mediante los modelos de Langmuir y Freundlich, respectivamente. El pH afectó significativamente la capacidad de eliminación de los contaminantes, disminuyendo la eficiencia a medida que el pH aumentaba. La presencia de especies coexistentes influyó de manera diversa en la capacidad de adsorción del según el contaminante y el co-ion estudiado. La adsorción competitiva entre As y F⁻ reveló un efecto sinérgico en la capacidad de adsorción cuando ambos contaminantes están presentes.

En ensayos con muestras de agua subterránea, HAp-CM redujo eficientemente la concentración de fluoruros por debajo del límite recomendado durante cuatro ciclos consecutivos de adsorción, mientras que para el arsénico solo alcanzó los niveles permisibles durante el primer ciclo. Asimismo, el adsorbente demostró una notable estabilidad en términos de liberación de sus componentes al en un entorno natural, demostrando su potencial para la remediación de aguas contaminadas.

Estos hallazgos resaltan la importancia de evaluar la eficiencia de los adsorbentes en situaciones reales, considerando factores como la relación masa de adsorbente a volumen de muestra, pretratamientos y cambios de pH in situ.

4.5 - Referencias del capítulo

- [1] S. Wang, B. Gao, A.R. Zimmerman, Y. Li, L. Ma, W.G. Harris, K.W. Migliaccio, Removal of arsenic by magnetic biochar prepared from pinewood and natural hematite, *Bioresour. Technol.* 175 (2015) 391–395. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2014.10.104>.
- [2] Z. Yang, H. Gong, F. He, E. Repo, W. Yang, Q. Liao, F. Zhao, Iron-doped hydroxyapatite for the simultaneous remediation of lead-, cadmium- and arsenic-co-contaminated soil, *Environ. Pollut.* 312 (2022) 119953. <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2022.119953>.

- [3] S.E. Panchu, S. Sekar, V. Rajaram, E. Kolanthai, S.J. Panchu, H.C. Swart, S. Narayana Kalkura, Enriching Trace Level Adsorption Affinity of As³⁺ Ion Using Hydrothermally Synthesized Iron-Doped Hydroxyapatite Nanorods, *J. Inorg. Organomet. Polym. Mater.* 32 (2022) 47–62. <https://doi.org/10.1007/s10904-021-02103-0>.
- [4] A.L. Bursztyn Fuentes, F. Barraqué, R.C. Mercader, A.N. Scian, M.L. Montes, Efficient low-cost magnetic composite based on eucalyptus wood biochar for arsenic removal from groundwater, *Groundw. Sustain. Dev.* 14 (2021) 100585. <https://doi.org/10.1016/j.gsd.2021.100585>.
- [5] J.D. Paoloni, C.E. Fiorentino, M.E. Sequeira, Fluoride contamination of aquifers in the southeast subhumid pampa, Argentina, *Environ. Toxicol.* 18 (2003) 317–320. <https://doi.org/10.1002/tox.10131>.
- [6] M.T. Alarcón-Herrera, J. Bundschuh, B. Nath, H.B. Nicolli, M. Gutierrez, V.M. Reyes-Gomez, D. Nuñez, I.R. Martín-Dominguez, O. Sracek, Co-occurrence of arsenic and fluoride in groundwater of semi-arid regions in Latin America: Genesis, mobility and remediation, *J. Hazard. Mater.* 262 (2013) 960–969. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2012.08.005>.
- [7] W.. Al Rawahi, Vanadium, Arsenic and Fluoride in Natural Waters from Argentina and Possible Impact on Human Health, Faculty of Engineering and Physical Sciences, University of Surrey. Guildford., 2016.
- [8] P. Azcona, Síntesis de Nanopartículas Magnéticas Multifuncionales y sus aplicaciones en Biomedicina, Universidad Nacional del Sur, 2019.
- [9] P. Azcona, R. Zysler, V. Lassalle, Simple and novel strategies to achieve shape and size control of magnetite nanoparticles intended for biomedical applications, *Colloids Surfaces A Physicochem. Eng. Asp.* 504 (2016) 320–330. <https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2016.05.064>.
- [10] M. Agotegaray, A. Campelo, R. Zysler, F. Gumilar, C. Bras, A. Minetti, V. Massheimer, V. Lassalle, Influence of chitosan coating on magnetic nanoparticles in endothelial cells and acute tissue biodistribution, *J. Biomater. Sci. Polym. Ed.* 27 (2016) 1069–1085. <https://doi.org/10.1080/09205063.2016.1170417>.
- [11] V.L. Lassalle, R.D. Zysler, M.L. Ferreira, Novel and facile synthesis of magnetic composites by a modified co-precipitation method, *Mater. Chem. Phys.* 130 (2011) 624–

634. <https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2011.07.035>.
- [12] M.A. Agotegaray, V.L. Lassalle, *Silica-coated Magnetic Nanoparticles*, Springer International Publishing, Cham, 2017. <https://doi.org/10.1007/978-3-319-50158-1>.
- [13] D. Maity, D.C. Agrawal, Synthesis of iron oxide nanoparticles under oxidizing environment and their stabilization in aqueous and non-aqueous media, *J. Magn. Magn. Mater.* 308 (2007) 46–55. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.jmmm.2006.05.001>.
- [14] G. Gnanaprakash, S. Mahadevan, T. Jayakumar, P. Kalyanasundaram, J. Philip, B. Raj, Effect of initial pH and temperature of iron salt solutions on formation of magnetite nanoparticles, *Mater. Chem. Phys.* 103 (2007) 168–175. <https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2007.02.011>.
- [15] A.B. Kristiansen, N. Church, S. Ucar, Investigation of magnetite particle characteristics in relation to crystallization pathways, *Powder Technol.* 415 (2023) 118145. <https://doi.org/10.1016/j.powtec.2022.118145>.
- [16] L. Burhenne, J. Messmer, T. Aicher, M.-P. Laborie, The effect of the biomass components lignin, cellulose and hemicellulose on TGA and fixed bed pyrolysis, *J. Anal. Appl. Pyrolysis.* 101 (2013) 177–184. <https://doi.org/10.1016/j.jaap.2013.01.012>.
- [17] R.K. Mishra, K. Mohanty, Pyrolysis kinetics and thermal behavior of waste sawdust biomass using thermogravimetric analysis, *Bioresour. Technol.* 251 (2018) 63–74. <https://doi.org/10.1016/J.BIORTECH.2017.12.029>.
- [18] A.A. Salema, R.M.W. Ting, Y.K. Shang, Pyrolysis of blend (oil palm biomass and sawdust) biomass using TG-MS, *Bioresour. Technol.* 274 (2019) 439–446. <https://doi.org/10.1016/J.BIORTECH.2018.12.014>.
- [19] I. REHMAN, W. BONFIELD, Characterization of hydroxyapatite and carbonated apatite by photo acoustic FTIR spectroscopy, *J. Mater. Sci. Mater. Med.* 8 (1997) 1–4. <https://doi.org/10.1023/A:1018570213546>.
- [20] J.I. Morán, V.A. Alvarez, V.P. Cyras, A. Vázquez, Extraction of cellulose and preparation of nanocellulose from sisal fibers, *Cellulose.* 15 (2008) 149–159. <https://doi.org/10.1007/s10570-007-9145-9>.
- [21] A. Bhatt, K. Sakai, R. Madhyastha, M. Murayama, H. Madhyastha, S.N. Rath,

- Biosynthesis and characterization of nano magnetic hydroxyapatite (nMHAp): An accelerated approach using simulated body fluid for biomedical applications, *Ceram. Int.* 46 (2020) 27866–27876. <https://doi.org/10.1016/J.CERAMINT.2020.07.285>.
- [22] V.N. Scheverin, A. Russo, M. Grünhut, M.F. Horst, S. Jacobo, V.L. Lassalle, Novel iron-based nanocomposites for arsenic removal in groundwater: insights from their synthesis to implementation for real groundwater remediation, *Environ. Earth Sci.* 81 (2022) 188. <https://doi.org/10.1007/s12665-022-10286-z>.
- [23] A. Antonakos, E. Liarokapis, T. Leventouri, Micro-Raman and FTIR studies of synthetic and natural apatites, *Biomaterials.* 28 (2007) 3043–3054. <https://doi.org/10.1016/j.biomaterials.2007.02.028>.
- [24] T. Leventouri, A. Antonakos, A. Kyriacou, R. Venturelli, E. Liarokapis, V. Perdikatsis, Crystal structure studies of human dental apatite as a function of age, *Int. J. Biomater.* (2009).
- [25] Darminto, M.N. Cholishoh, F.A. Perdana, M.A. Baqiya, Mashuri, Y. Cahyono, Triwikantoro, Preparing Fe₃O₄ nanoparticles from Fe²⁺ ions source by co-precipitation process in various pH, *AIP Conf. Proc.* 1415 (2011) 234–237. <https://doi.org/https://doi.org/10.1063/1.3667264>.
- [26] W. Kim, C.Y. Suh, S.W. Cho, K.M. Roh, H. Kwon, K. Song, I.J. Shon, A new method for the identification and quantification of magnetite-maghemite mixture using conventional X-ray diffraction technique, *Talanta.* 94 (2012) 348–352. <https://doi.org/10.1016/j.talanta.2012.03.001>.
- [27] W.M. Daoush, Co-Precipitation and Magnetic Properties of Magnetite Nanoparticles for Potential Biomedical Applications, *J. Nanomedicine Res.* (2017). <https://doi.org/10.15406/jnmr.2017.05.00118>.
- [28] G.F. Goya, T.S. Berquó, F.C. Fonseca, M.P. Morales, Static and dynamic magnetic properties of spherical magnetite nanoparticles, *J. Appl. Phys.* 94 (2003) 3520–3528. <https://doi.org/10.1063/1.1599959>.
- [29] T. Toyama, S. Kameda, Synthesis of Sulfate-ion-substituted Hydroxyapatite from Amorphous Calcium Phosphate, *Bioceram. Dev. Appl.* 3 (2013). <https://doi.org/10.4172/2090-5025.S1-011>.

- [30] L. Chen, K.-S. Zhang, J.-Y. He, W.-H. Xu, X.-J. Huang, J.-H. Liu, Enhanced fluoride removal from water by sulfate-doped hydroxyapatite hierarchical hollow microspheres, *Chem. Eng. J.* 285 (2016) 616–624. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2015.10.036>.
- [31] N.A.S. Mohd Pu'ad, R.H. Abdul Haq, H. Mohd Noh, H.Z. Abdullah, M.I. Idris, T.C. Lee, Synthesis method of hydroxyapatite: A review, in: *Mater. Today Proc.*, Elsevier, 2019: pp. 233–239. <https://doi.org/10.1016/j.matpr.2020.05.536>.
- [32] V.N. Scheverin, M.F. Horst, V.L. Lassalle, Novel hydroxyapatite-biomass nanocomposites for fluoride adsorption, *Results Eng.* 16 (2022) 100648. <https://doi.org/10.1016/j.rineng.2022.100648>.
- [33] N. Torres-Gómez, O. Nava, L. Argueta-Figueroa, R. García-Contreras, A. Baeza-Barrera, A.R. Vilchis-Nestor, Shape Tuning of Magnetite Nanoparticles Obtained by Hydrothermal Synthesis: Effect of Temperature, (2019). <https://doi.org/10.1155/2019/7921273>.
- [34] T.D. Glotch, M.D. Kraft, Thermal transformations of akaganéite and lepidocrocite to hematite: Assessment of possible precursors to Martian crystalline hematite, *Phys. Chem. Miner.* 35 (2008) 569–581. <https://doi.org/10.1007/s00269-008-0249-z>.
- [35] R. Mohammed, H.H. El-Maghrabi, A.A. Younes, A.B. Farag, S. Mikhail, M. Riad, SDS-goethite adsorbent material preparation, structural characterization and the kinetics of the manganese adsorption, *J. Mol. Liq.* 231 (2017) 499–508. <https://doi.org/10.1016/J.MOLLIQ.2017.02.041>.
- [36] É.C. Lima, M.A. Adebayo, F.M. Machado, Kinetic and Equilibrium Models of Adsorption, in: *Carbon Nanostructures*, 2015: pp. 33–69. https://doi.org/10.1007/978-3-319-18875-1_3.
- [37] H.N. Tran, S.J. You, A. Hosseini-Bandegharai, H.P. Chao, Mistakes and inconsistencies regarding adsorption of contaminants from aqueous solutions: A critical review, *Water Res.* 120 (2017) 88–116. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2017.04.014>.
- [38] R. Jain, Recent advances of magnetite nanomaterials to remove arsenic from water, *RSC Adv.* 12 (2022) 32197–32209. <https://doi.org/10.1039/d2ra05832d>.
- [39] M.D.C. Blanco, J.D. Paoloni, H.J.M. Morrás, C.E. Fiorentino, M. Sequeira, Content and distribution of arsenic in soils, sediments and groundwater environments of the southern

- Pampa region, Argentina, *Environ. Toxicol.* 21 (2006) 561–574. <https://doi.org/10.1002/tox.20219>.
- [40] P.L. Smedley, D.G. Kinniburgh, A review of the source, behaviour and distribution of arsenic in natural waters, *Appl. Geochemistry*. 17 (2002) 517–568. [https://doi.org/10.1016/S0883-2927\(02\)00018-5](https://doi.org/10.1016/S0883-2927(02)00018-5).
- [41] A. Iliná, J.L. Martínez, P. Segura, J.A. Villarreal, K.M. Gregorio, Biosorción de arsénico en materiales derivados de maracuyá, *Rev. Int. Contam. Ambient.* 25 (2009) 201–216.
- [42] M. Gallegos-Garcia, K. Ramírez-Muñiz, S. Song, Arsenic Removal from Water by Adsorption Using Iron Oxide Minerals as Adsorbents: A Review, *Miner. Process. Extr. Metall. Rev.* 33 (2012) 301–315. <https://doi.org/10.1080/08827508.2011.584219>.
- [43] Y. Arai, D.L. Sparks, ATR-FTIR spectroscopic investigation on phosphate adsorption mechanisms at the ferrihydrite-water interface, *J. Colloid Interface Sci.* 241 (2001) 317–326. <https://doi.org/10.1006/jcis.2001.7773>.
- [44] S.S.A. Alkurdi, I. Herath, J. Bundschuh, R.A. Al-Juboori, M. Vithanage, D. Mohan, Biochar versus bone char for a sustainable inorganic arsenic mitigation in water: What needs to be done in future research?, *Env. Int.* 127 (2019) 52–69. <https://doi.org/10.1016/j.envint.2019.03.012>.
- [45] D. Mohan, C.U. Pittman, Arsenic removal from water/wastewater using adsorbents-A critical review, *J. Hazard. Mater.* 142 (2007) 1–53. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2007.01.006>.
- [46] T. Sani, L. Gómez-Hortigüela, J. Pérez-Pariente, Y. Chebude, I. Díaz, Defluoridation performance of nano-hydroxyapatite/stilbite composite compared with bone char, *Sep. Purif. Technol.* 157 (2016) 241–248. <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2015.11.014>.
- [47] M. Jiménez-Reyes, M. Solache-Ríos, Sorption behavior of fluoride ions from aqueous solutions by hydroxyapatite, *J. Hazard. Mater.* 180 (2010) 297–302. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2010.04.030>.
- [48] G.E.J. Poinern, M.K. Ghosh, Y.J. Ng, T.B. Issa, S. Anand, P. Singh, Defluoridation behavior of nanostructured hydroxyapatite synthesized through an ultrasonic and microwave combined technique, *J. Hazard. Mater.* 185 (2011) 29–37. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2010.08.087>.

- [49] N.A. Medellín-Castillo, R. Leyva-Ramos, E. Padilla-Ortega, R.O. Perez, J. V. Flores-Cano, M.S. Berber-Mendoza, Adsorption capacity of bone char for removing fluoride from water solution. Role of hydroxyapatite content, adsorption mechanism and competing anions, *J. Ind. Eng. Chem.* 20 (2014) 4014–4021. <https://doi.org/10.1016/J.JIEC.2013.12.105>.
- [50] H. Deng, X. Yu, Adsorption of fluoride, arsenate and phosphate in aqueous solution by cerium impregnated fibrous protein, *Chem. Eng. J.* 184 (2012) 205–212. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2012.01.031>.
- [51] L. Gómez Hortigüela, J. Pérez Pariente, I. Díaz Carretero, Materiales compuestos de zeolita-hidroxiapatita para la eliminación de fluoruro del agua potable, *An. Química.* 110 (2014) 276–283.
- [52] C.S. Sundaram, N. Viswanathan, S. Meenakshi, Defluoridation chemistry of synthetic hydroxyapatite at nano scale: Equilibrium and kinetic studies, *J. Hazard. Mater.* 155 (2008) 206–215. <https://doi.org/10.1016/J.JHAZMAT.2007.11.048>.
- [53] World Health Organization, *Guidelines for Drinking-water Quality*, (2011).
- [54] S.R. Chowdhury, E.K. Yanful, Arsenic removal from aqueous solutions by adsorption on magnetite nanoparticles, *Water Environ. J.* 25 (2011) 429–437. <https://doi.org/10.1111/j.1747-6593.2010.00242.x>.
- [55] K. Ravindra, V.K. Garg, Hydro-chemical Survey of Groundwater of Hisar City and Assessment of Defluoridation Methods Used in India, (2007) 33–43. <https://doi.org/10.1007/s10661-006-9500-6>.
- [56] R.K. Tatawat, C.P.S. Chandel, A hydrochemical profile for assessing the groundwater quality of Jaipur City, (2008) 337–343. <https://doi.org/10.1007/s10661-007-9936-3>.
- [57] A. Kumar, H. Joshi, A. Kumar, Remediation of Arsenic by Metal/ Metal Oxide Based Nanocomposites/ Nanohybrids: Contamination Scenario in Groundwater, Practical Challenges, and Future Perspectives, *Sep. Purif. Rev.* 50 (2021) 283–314. <https://doi.org/10.1080/15422119.2020.1744649>.
- [58] M.M. Benjamin, R.S. Sletten, R.P. Bailey, T. Bennett, Sorption and filtration of metals using iron-oxide-coated sand, *Water Res.* 30 (1996) 2609–2620. [https://doi.org/10.1016/S0043-1354\(96\)00161-3](https://doi.org/10.1016/S0043-1354(96)00161-3).

- [59] H. Alijani, Z. Shariatnia, Effective aqueous arsenic removal using zero valent iron doped MWCNT synthesized by in situ CVD method using natural α -Fe₂O₃ as a precursor, *Chemosphere*. 171 (2017) 502–511. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2016.12.106>.
- [60] S. Zhou, D. Wang, H. Sun, J. Chen, S. Wu, P. Na, Synthesis, Characterization, and Adsorptive Properties of Magnetic Cellulose Nanocomposites for Arsenic Removal, *Water, Air, Soil Pollut.* 225 (2014) 1945. <https://doi.org/10.1007/s11270-014-1945-6>.
- [61] M.A. Carneiro, A.M.A. Pintor, R.A.R. Boaventura, C.M.S. Botelho, Current Trends of Arsenic Adsorption in Continuous Mode: Literature Review and Future Perspectives, *Sustainability*. 13 (2021) 1186. <https://doi.org/10.3390/su13031186>.
- [62] P. Mondal, S. George, A review on adsorbents used for defluoridation of drinking water, *Rev. Environ. Sci. Biotechnol.* 14 (2015) 195–210. <https://doi.org/10.1007/s11157-014-9356-0>.
- [63] J.F. Liu, Z.S. Zhao, G. Bin Jiang, Coating Fe₃O₄ magnetic nanoparticles with humic acid for high efficient removal of heavy metals in water, *Environ. Sci. Technol.* 42 (2008) 6949–6954. <https://doi.org/10.1021/es800924c>.
- [64] S.B. Inbaraj, B.H. Chen, Dye adsorption characteristics of magnetite nanoparticles coated with a biopolymer poly(γ -glutamic acid), *Bioresour. Technol.* 102 (2011) 8868–8876. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.biortech.2011.06.079>.
- [65] L. Ai, C. Zhang, F. Liao, Y. Wang, M. Li, L. Meng, J. Jiang, Removal of methylene blue from aqueous solution with magnetite loaded multi-wall carbon nanotube: Kinetic, isotherm and mechanism analysis, *J. Hazard. Mater.* 198 (2011) 282–290. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2011.10.041>.
- [66] E. Matei, C. Predescu, A. Berbecaru, A. Predescu, R. TrușCĂa, Leaching tests for synthesized magnetite nanoparticles used as adsorbent for metal ions from liquid solutions, *Dig. J. Nanomater. Biostructures*. 6 (2011) 1701–1708.
- [67] W. Wong, H.Y. Wong, A.B.M. Badruzzaman, H.H. Goh, M. Zaman, Recent advances in exploitation of nanomaterial for arsenic removal from water: a review, *Nanotechnology*. 28 (2017) 042001. <https://doi.org/10.1088/1361-6528/28/4/042001>.

Capítulo 5

Nanocompuesto cerámico zeolita-óxidos de hierro

En este capítulo, se sintetizaron nanocompuestos de zeolita-óxidos de hierro mediante co-precipitación química con el fin de emplearlos en la remoción de arsénico en aguas subterráneas. Se investigaron las propiedades fisicoquímicas y la eficiencia de estos nanocompuestos, comparándolos con sus precursores: zeolita y magnetita/maghemita, así como con un material de características similares, como las zeolitas cargadas con hierro cerovalente.

La eficiencia de adsorción del metaloide se evaluó exclusivamente en una muestra de agua subterránea, ofreciendo una evaluación más representativa de su comportamiento en entornos naturales. En este sentido, se investigó la cinética de adsorción y la estabilidad de los materiales en el medio de aplicación, realizando ensayos tanto en modalidad *batch* como continuo.

5.1 - Introducción

La utilización de adsorbentes basados en nanopartículas de hierro ha sido ampliamente estudiada debido su excepcional capacidad para eliminar contaminantes del agua, como el arsénico. Entre estos, destacan las nanopartículas de óxido de hierro, como las de magnetita/maghemita (M), y de hierro cerovalente (ZVI), que son dos de los adsorbentes más investigados en este campo [1–3]. Sin embargo, aunque los resultados a nivel de laboratorio son prometedores, su aplicación a escala en sistemas de purificación de agua enfrenta importantes obstáculos. Estas limitaciones incluyen problemas como la estabilidad química, la aglomeración de las nanopartículas, su toxicidad y la liberación de hierro al medio ambiente [4,5].

Una estrategia común para abordar estas limitaciones es la generación de nanocompuestos, donde las nanopartículas se depositan típicamente mediante co-precipitación sobre diversos materiales soporte, ya sean cerámicos o poliméricos. Este enfoque ayuda a evitar o minimizar muchos de los inconvenientes relacionados con la estabilidad de las nanopartículas debido a su alta reactividad [6]. En este contexto, el uso de minerales naturales surge como una alternativa económica, ya que son más abundantes, baratos y accesibles que los polímeros sintéticos. Además, ofrecen ventajas medioambientales al actuar como soportes inertes de las nanopartículas, reduciendo su toxicidad y, por ende, su impacto ambiental [7].

Las zeolitas naturales han despertado un interés particular como materiales soporte debido a sus excepcionales propiedades, que incluyen alta capacidad de intercambio iónico, gran área superficial, hidrofiliidad, y alta estabilidad térmica, entre otras [8]. Además, poseen propiedades catalíticas, adsorbentes y antimicrobianas que pueden generar sinergias con las nanopartículas a base de hierro cuando se combinan en un material compuesto [6]. En este sentido, se ha reportado que la síntesis de nanocompuestos basados en zeolitas facilita la remoción eficiente de contaminantes como el arsénico en sistemas multicomponentes, lo que los hace adecuados para aplicaciones en la remediación de aguas naturales [9–11].

En este contexto, se ha reportado la formación de NCs a partir de zeolitas y NPs de magnetita para la remediación de agua. Por ejemplo, se utilizaron NCs basados en zeolita y nanopartículas de magnetita, para la adsorción de As(V) en agua, demostrando una capacidad de adsorción comparable a la de las NPs de magnetita y significativamente mayor que la zeolita sola [12]. Asimismo, otro estudio mostró que un nanomaterial magnético recubierto con zeolita eliminó más del 95.6% del metaloide en 15 minutos a un pH de 2.5, con buena capacidad de regeneración y reutilización. Estos hallazgos respaldan la eficiencia y el potencial de los nanocompuestos zeolita-magnetita en la remoción de As [13].

La eficiencia de los nanocompuestos a base de zeolitas y nanopartículas que contienen hierro en la eliminación de diversos contaminantes ha sido demostrada a escala de laboratorio, mayormente bajo condiciones ideales. En general, estos estudios utilizan soluciones modelo que contienen solo el contaminante de interés, a menudo en concentraciones elevadas, y en rangos de pH que no siempre coinciden con los de un entorno natural. Sin embargo, es importante tener en cuenta que los resultados de estos experimentos de laboratorio no siempre reflejan la efectividad de los adsorbentes en condiciones naturales, como se ha discutido en los Capítulos 3 y 4.

El objetivo de este capítulo fue estudiar la síntesis de nanocompuestos zeolita-magnetita (ZM) mediante co-precipitación química para su uso como adsorbentes en la remoción de arsénico. Se llevó a cabo un análisis exhaustivo de las propiedades fisicoquímicas de los nanocompuestos sintetizados y su eficiencia en la remoción del metaloide, así como de los materiales precursores: zeolita y magnetita/maghemita. También se evaluaron las zeolitas cargadas con hierro cerivalente debido a sus propiedades similares.

El estudio se centró en validar la eficiencia de los adsorbentes diseñados mediante ensayos de adsorción utilizando exclusivamente muestras de agua subterránea. Se investigó la cinética de adsorción y la estabilidad de los materiales en el medio de aplicación, realizando ensayos tanto en modalidad *batch* como en continuo.

Este enfoque representa un avance significativo ya que la mayoría de los estudios existentes se limitan a sistemas modelo, lo que reduce su relevancia práctica. Por lo tanto, este trabajo aborda un entorno realista, proporcionando una evaluación más precisa y relevante sobre la aplicabilidad de los adsorbentes desarrollados.

5.2 - Metodología

5.2.1 - Síntesis de nanopartículas de magnetita/maghemita

Las nanopartículas de óxidos de hierro magnéticos principalmente compuestas por magnetita/maghemita (M) se sintetizaron mediante un método de co-precipitación previamente optimizado por nuestro grupo de investigación [15,16]. Inicialmente, se prepararon 100 mL de una solución de iones férricos y ferrosos en una proporción molar de 2:1. Esta solución se agitó durante 30 minutos a una temperatura de 70 °C bajo una atmósfera inerte de nitrógeno. Luego, se agregaron 25 mL de una solución de NaOH 5 M a una velocidad aproximada de 1 mL por minuto para promover la formación de nanopartículas del óxido de hierro. Durante esta etapa se observó la aparición de un sólido negro.

El sólido negro formado se separó del sobrenadante mediante decantación magnética, seguido de varios ciclos de lavado con agua bidestilada para eliminar residuos o impurezas de los precursores de síntesis. Los lavados se realizaron hasta que la conductividad del sobrenadante fue inferior a $50 \mu\text{S cm}^{-1}$. Finalmente, el sólido obtenido fue secado a $40 \text{ }^\circ\text{C}$ durante 24 h.

5.2.2 - Síntesis del nanocompuesto zeolita-óxidos de hierro

Se prepararon nanocompuestos zeolita-magnetita mediante una adaptación del método de co-precipitación para la obtención de nanocompuestos [15,17]. En primer lugar, se prepararon 100 mL de una solución de iones férricos/ferrosos con una relación molar de 2:1. A esta solución se le añadió 1.00 g de zeolita natural. La suspensión resultante se agitó a una temperatura de $70 \text{ }^\circ\text{C}$ durante 30 minutos bajo atmósfera inerte de nitrógeno. Una vez completada esta etapa, se siguió el procedimiento descrito anteriormente para la síntesis de las NPs de magnetita/maghemita.

Con esta metodología de síntesis, se obtuvieron dos NCs con diferentes proporciones de zeolita y magnetita/maghemita: ZM (1:1) y ZM4 (4:1). La Figura 5. 1 muestra un esquema de la síntesis realizada.

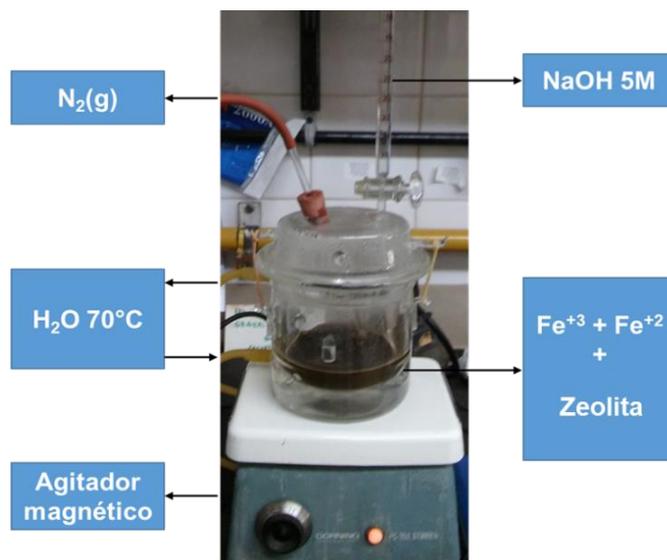


Figura 5. 1 - Esquema de la síntesis por co-precipitación de los nanocompuestos zeolita-óxidos de hierro.

Por otra parte, se utilizó una zeolita cargada con hierro cerivalente (ZFe) como material de referencia para comparar las propiedades fisicoquímicas y la eficiencia de remoción con los nanocompuestos ZM, similares en naturaleza y ampliamente documentados en la literatura como adsorbentes. La síntesis del ZFe fue realizada por el equipo liderado por la Dra. Silvia Jacobo (DiQuiMMAI), según se detalla en la referencia [14]. Inicialmente, ZFe se presentaba en forma de sólido granular, el cual fue posteriormente pulverizado y tamizado hasta obtener un polvo con un tamaño de partícula de $297 \mu\text{m}$.

5.2.3 - Caracterización

Se estimó la composición de los materiales en términos de su contenido de hierro mediante EAA. Se utilizaron las técnicas de FTIR, DRX y TEM para analizar los grupos funcionales expuestos, la estructura cristalina y la morfología, respectivamente. Se evaluó el potencial zeta (ζ) de los materiales en función del pH utilizando microelectroforesis capilar Doppler. Además, se midió el diámetro hidrodinámico de los materiales en suspensión acuosa mediante DLS.

5.2.4 - Ensayos de adsorción

Los ensayos de adsorción se realizaron utilizando una muestra de agua subterránea (M_{ASb-4}) proveniente de la región sur de la llanura chaco-pampeana, específicamente de la ciudad de Bahía Blanca (Buenos Aires, Argentina). La muestra proviene de pozo que abastece a una escuela rural, donde el agua subterránea es la única fuente del recurso disponible. La muestra presenta concentraciones elevadas de arsénico, alcanzando los 0.25 mg L^{-1} durante ciertos períodos del año. La Figura 5. 2 presenta la distribución de arsénico en las aguas subterráneas de la provincia de Buenos Aires, junto con la ubicación geográfica de la muestra recolectada.



Figura 5. 2 - Distribución de arsénico en las aguas subterráneas de la Provincia de Buenos Aires y localización geográfica de la muestra de agua recolectada. Adaptado de [18].

Punto de toma de muestra: Latitud: $38^{\circ}35'42.6''$ S Longitud: $62^{\circ}23'12.1''$ W.

Para la recolección de la muestra, se utilizó un sistema de bombeo accionado por un molino de viento. La muestra se almacenó en recipientes estériles y se mantuvo congelada hasta su uso. La composición fisicoquímica de la muestra en el momento de los ensayos de adsorción se detalla en la Tabla 5. 1. Es importante mencionar que no se ajustó el pH de la muestra y ni se realizó un proceso de filtrado previo a los ensayos.

Tabla 5. 1 - Composición fisicoquímica de la muestra M_{ASb-4} .

Parámetro	Valor
As (mg L ⁻¹)	0.201
F ⁻ (mg L ⁻¹)	14.40
Na ⁺ (mg L ⁻¹)	626
SO ₄ ²⁻ (mg L ⁻¹)	542
Cl ⁻ (mg L ⁻¹)	260
pH	8.70
Conductividad (mS cm ⁻²)	4.38

5.2.4.1 - Cinética de adsorción

Se realizaron una serie de experimentos en *batch* para examinar la cinética de adsorción de arsénico en una muestra de agua subterránea, utilizando de 3 g L⁻¹ de adsorbente. Para ello, se prepararon varios lotes de muestra que se trataron en intervalos de tiempo comprendidos entre 15 y 360 minutos, a temperatura ambiente. Los resultados permitieron determinar el tiempo óptimo de contacto para la eliminación de arsénico en los materiales estudiados.

La separación de los materiales con propiedades magnéticas se realizó con un imán externo de alta potencia. Por otro lado, los materiales que no presentaron propiedades magnéticas fueron separados mediante centrifugación a 6000 rpm durante 8 minutos.

5.2.4.2 - Ensayos de reutilización y monitoreo de estabilidad

Se investigó la viabilidad de reutilizar los nanocompuestos magnéticos en *batch* a lo largo de siete ciclos consecutivos de adsorción, sin llevar a cabo ningún paso de regeneración o purificación del material entre cada ciclo. Además, se monitoreó la estabilidad de los materiales magnéticos (M, ZM y ZM4) en términos de lixiviación de hierro al medio. Los ensayos se realizaron con un tiempo de contacto fijo de 60 min, utilizando la misma cantidad de adsorbente que se empleó en los ensayos de cinética.

5.2.4.3 - Ensayos de adsorción en flujo

Se evaluó la eficiencia del adsorbente ZM en un sistema de flujo continuo a escala laboratorio, con el objetivo de simular condiciones operativas para su eventual aplicación en un sistema de remediación real. Para ello, se construyó un sistema en nuestros laboratorios, consistió en una minicolumna con 60 mg de ZM (Figura 5. 3), para la cual se utilizó un tubo Tygon® con una longitud de 45 mm y un diámetro interior de 3 mm. La muestra de agua se bombeó a través de la minicolumna con una bomba peristáltica modelo Minipuls 3 de Gilson. Todos los componentes del sistema de flujo fueron fabricados con PTFE de 0,5 mm de diámetro interno.

Para el ensayo de flujo, se bombeó un volumen de 20 mL de muestra a través de la minicolumna a un caudal de $0,20 \text{ mL min}^{-1}$. La muestra tratada se recolectó en un matraz ubicado al final de la línea. Es importante destacar que se mantuvo constante la relación masa de adsorbente/volumen de agua que se utilizó en los ensayos en batch. Todos los ensayos se llevaron a cabo a temperatura ambiente.

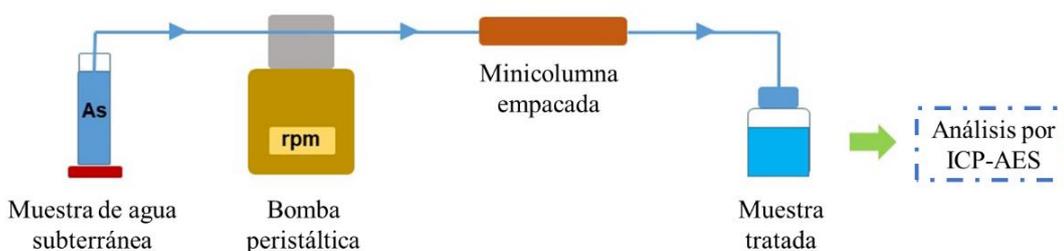


Figura 5. 3 - Esquema del sistema de flujo continuo utilizado para la adsorción en línea de arsénico en una muestra de agua subterránea. Las flechas indican la dirección de flujo.

5.3 - Resultados

La Figura 5. 4 muestra la estructura esquemática, apariencia y propiedades magnéticas de los materiales estudiados en este capítulo. Cabe destacar que las variaciones en la composición y las interacciones entre los componentes conducen a diferencias notables en la capacidad de adsorción y la estabilidad de dichos materiales en el entorno específico. Estas diferencias serán exploradas detalladamente en las siguientes secciones.

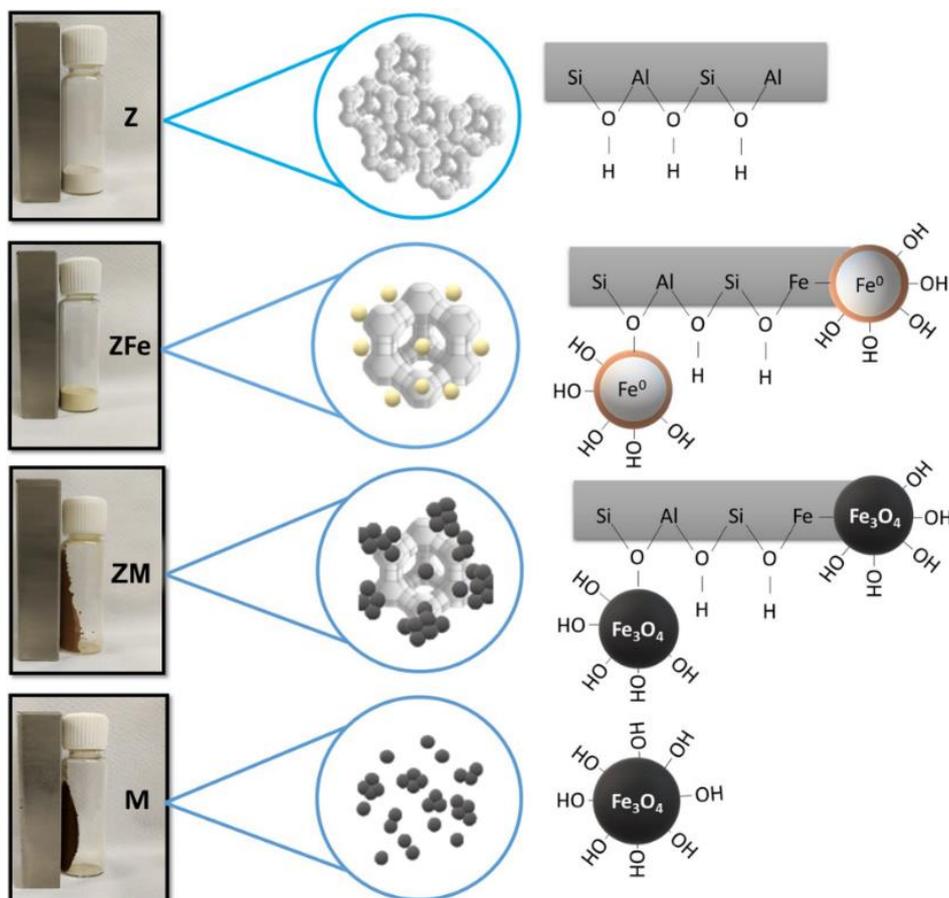
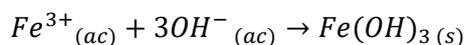


Figura 5. 4 - Esquema de la estructura, apariencia y comportamiento magnético de los adsorbentes preparados.

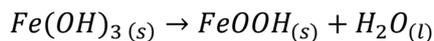
5.3.1 - Síntesis de los materiales zeolita-óxidos de hierro

La síntesis de ZM resultó en un rendimiento del 99.9%, produciendo 5 g de nanocompuesto, mientras que la síntesis de ZM4 tuvo un rendimiento del 94.13%, generando 1.28 g de este material. Estos NCs exhiben respuesta magnética al ser expuestos a un campo externo, como se observa en la Figura 5. 4. Esta propiedad facilita su separación del medio acuoso utilizando de un imán de alta potencia, al menos en condiciones de laboratorio.

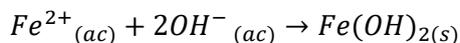
El mecanismo probable de reacción para la formación de magnetita a través de la co-precipitación consta de diversas etapas, las cuales dependen del pH del medio [19,20]. En la fase inicial, se produce la precipitación del hidróxido férrico $Fe(OH)_{3(s)}$, que es el primer sólido en precipitar debido a su menor producto de solubilidad. En este punto, el pH del medio se mantiene alrededor de 1.5, ya que la base se consume de manera inmediata después de su adición [21].



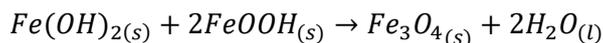
Luego, el $Fe(OH)_3$ reacciona para formar goethita (α - $FeOOH$), según:



Cuando el pH alcanza aproximadamente 5, precipita el hidróxido ferroso:



Finalmente, la goethita y el hidróxido ferroso se combinan para formar magnetita cuando el pH alcanza valores de 8 a 10:



Durante la síntesis de la magnetita, debido a la alta reactividad de las nanopartículas, existe una alta probabilidad de que una parte de ésta se oxide, transformándose en maghemita, incluso bajo condiciones de atmósfera inerte. Este fenómeno, también puede darse durante el posterior almacenamiento debido al contacto de las nanopartículas con el aire.

5.3.2 - Caracterización

5.3.2.1 - Composición

La Tabla 5. 2 muestra la composición de los materiales en términos de su contenido de hierro. Se observa que los materiales Z y ZFe tienen un contenido de hierro notablemente bajo en comparación con los compuestos magnéticos.

Para los materiales magnéticos, se estimó el porcentaje de fase magnética (% Fe₃O₄) asumiendo que todo el hierro presente proviene exclusivamente de la magnetita. En esta estimación, no se tuvo en cuenta la contribución de hierro por parte de la zeolita, ya que se considera que es mínima y no resulta significativa en comparación con la cantidad de hierro registrada en los materiales compuestos.

Tabla 5. 2 - Composición de los materiales en términos de contenido de hierro.

Material	g Fe / g _{ads}	% Fe ₃ O ₄	% Zeolita
Z	0.014	--	100
ZFe	0.021	--	--
M	0.616 (0.031)	85.2	0
ZM	0.380 (0.020)	52.6	47.4
ZM4	0.182 (0.013)	25.2	74.8

Los datos entre paréntesis corresponden a la desviación estándar de los datos presentados.

En el caso de las nanopartículas M, se observa que el porcentaje de la fase magnética es inferior al 100%, lo que indica la presencia de impurezas. Las impurezas más comunes en la síntesis de magnetita por co-precipitación incluyen maghemita ($\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$), goethita ($\alpha\text{-FeOOH}$) y hematita ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$) [19]. La formación de estas fases puede estar relacionada con diversas variables de síntesis, como la elección de la base, la velocidad de su incorporación y la presencia de oxígeno en el medio de reacción. Por ejemplo, la presencia de oxígeno puede provocar la oxidación de los iones Fe^{2+} a Fe^{3+} alterando su proporción inicial y generando otros óxidos con una estequiometría diferente a la de magnetita, como la maghemita [22]. Además, el uso de bases fuertes, como el hidróxido de sodio, puede promover la formación de goethita como impureza [23]. Aunque estas impurezas pueden afectar las propiedades superparamagnéticas de los materiales [24], el enfoque principal de este trabajo es la funcionalidad que proporcionan los óxidos de hierro para la remoción del arsénico.

Los resultados para ZM y ZM4 indican que el porcentaje de fase magnética coincide aproximadamente con las proporciones nominales utilizadas durante la síntesis. Dentro del grupo de investigación, al emplear otros estabilizantes como el quitosano, se ha observado que el porcentaje de fase magnética es menor de lo esperado teóricamente según las proporciones nominales [15,17,25]. Por consiguiente, estos hallazgos sugieren que la presencia de zeolitas en el medio de co-precipitación podría desempeñar un rol estabilizante que promueva la formación de magnetita por sobre otros óxidos, aunque esto no descarta su presencia ya que, como se mencionó anteriormente, el cálculo se trata de una estimación.

5.3.2.2 - Espectroscopía infrarroja con transformada de Fourier

La Figura 5. 5 muestra los espectros FTIR de todos los materiales estudiados. El espectro de M revela una banda de absorción intensa en 590 cm^{-1} , característica de la magnetita, atribuida al estiramiento del enlace Fe-O en los sitios tetraédricos y octaédricos [26]. Sin embargo, esta banda presenta un desdoblamiento, lo que indica la presencia de maghemita [27]. Por otro lado, las señales en 895 y 792 cm^{-1} se relacionan con la presencia de goethita [26,28]. De esta forma, se verifica que el material M contiene una mezcla de magnetita, maghemita y goethita, en concordancia con el análisis de composición.

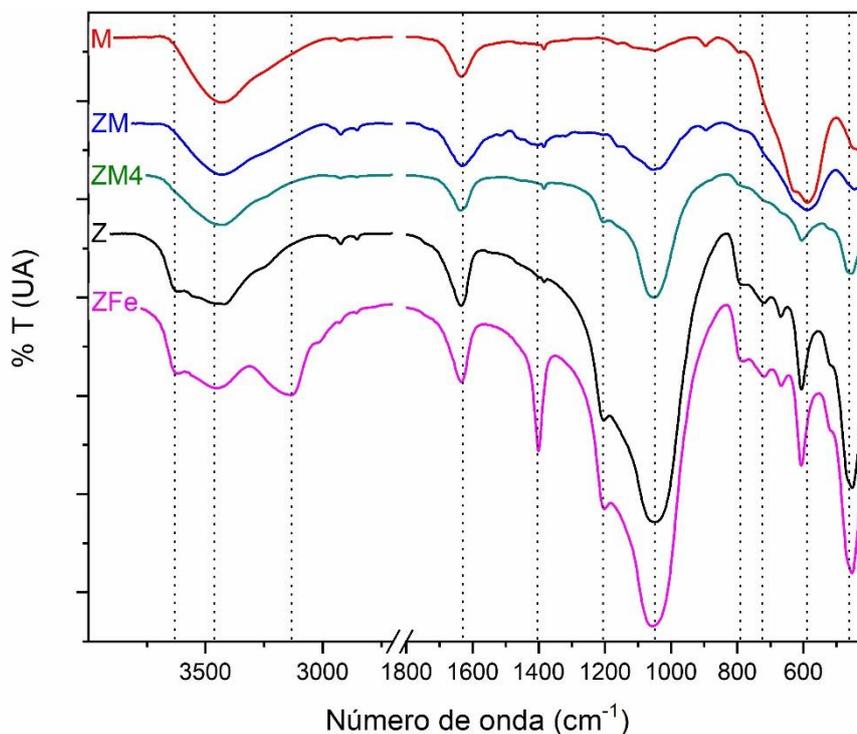
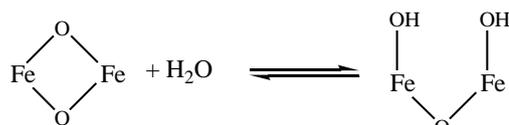


Figura 5. 5 - Espectros FTIR de los materiales a base de zeolita.

Además, se observa una banda amplia centrada en 3411 cm^{-1} , correspondiente a las vibraciones de estiramiento del grupo -O-H. Esto se explica porque, al sintetizar magnetita en un medio acuoso, los átomos de Fe y O se coordinan con moléculas de agua, las cuales se disocian, dejando la superficie del óxido de hierro funcionalizada con grupos OH [29,30], según la siguiente reacción:



Esta reacción produce la hidroxilación completa de la superficie del óxido de hierro, lo que a su vez promueve a la adsorción de moléculas de agua a través de enlaces de puente de hidrógeno, cuya señal se asocia a la banda localizada en 1633 cm^{-1} .

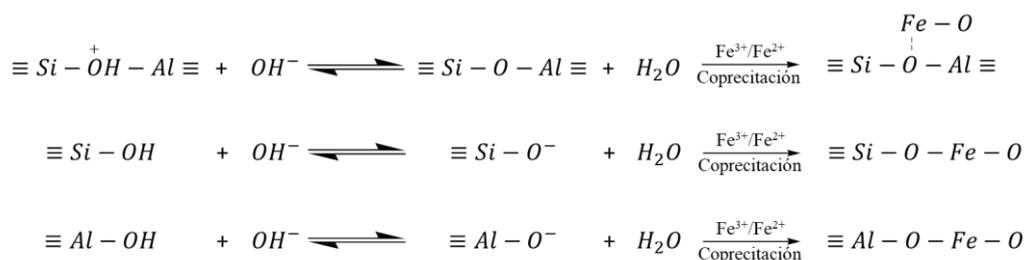
El espectro de Z muestra las señales características de una zeolita tipo clinoptilolita, y puede dividirse en dos regiones principales. En la primera región (3700 a 1600 cm^{-1}), se observan las señales correspondientes a los diferentes modos de vibración del enlace O-H. Particularmente, la banda a 3616 cm^{-1} se atribuye al grupo superficial $\equiv\text{Si-OH-Al}\equiv$, mientras que las bandas en el rango de 3600 a 3200 cm^{-1} están relacionadas con grupos $\equiv\text{Si-OH}$ y $\equiv\text{Al-OH}$ superficiales, así como con la presencia de moléculas de agua físicamente adsorbidas [31,32]. Asimismo, la señal

en 1634 cm^{-1} está asociada a la frecuencia de flexión de las moléculas de agua atrapadas en la estructura porosa de la zeolita [33].

En la región de 1200 a 400 cm^{-1} , se observan las señales correspondientes a las vibraciones de los enlaces T-O (T= Si o Al) en los tetraedros (TO_4) internos y externos. Específicamente, las bandas en 1203 cm^{-1} y 1049 cm^{-1} se relacionan con el estiramiento asimétrico de los enlaces T-O-T en los tetraedros externos e internos, respectivamente [34,35]. Por otro lado, la señal a 792 cm^{-1} se asigna a la vibración simétrica de estiramiento O-T-O, mientras que las bandas a 669 cm^{-1} y 455 cm^{-1} corresponden al estiramiento simétrico y la flexión del enlace T-O de los grupos TO_4 externos e internos, respectivamente [31].

Los espectros de los materiales ZM y ZM4 muestran cambios significativos en comparación con la zeolita natural. Se observa un desplazamiento y deformación de los picos correspondientes al estiramiento asimétrico de los enlaces T-O-T externos (1203 cm^{-1}) e internos (1049 cm^{-1}) en los grupos Si-O-Si(Al). Estos cambios pueden atribuirse al intercambio parcial de aluminio por hierro durante el proceso de síntesis, así como a modificaciones en el entorno químico de los enlaces T-O debido a la presencia de hierro en los huecos tetraédricos de la zeolita [33,36,37]. Un indicio adicional de la interacción Fe-O-T es el desplazamiento de la banda ubicada en 792 cm^{-1} , relacionada con los enlaces O-T-O [33,37].

Por otro lado, en los espectros de ambos NCs no se aprecia la banda asociada al enlace O-H correspondiente al grupo $\equiv\text{Si-OH-Al}\equiv$ (3616 cm^{-1}). Esta ausencia sugiere que estos enlaces O-H están involucrados en las interacciones entre los óxidos de hierro y la zeolita [31,38]. En este sentido, se sabe que los grupos superficiales $\equiv\text{Si-OH-Al}\equiv$, $\equiv\text{Al-OH}$ y $\equiv\text{Si-OH}$ en la zeolita son sitios activos asociados a reacciones de intercambio iónico y complejación superficial, que involucran la liberación de H^+ al medio [39,40]. Por lo tanto, la formación de los nanocompuestos ZM puede atribuirse a la interacción entre estos grupos y los óxidos de hierro, mediada por la desprotonación de los sitios activos de la zeolita bajo las condiciones altamente básicas de la síntesis. Esto favorece la interacción con el hierro, según:



En el caso del nanocompuesto ZM, su espectro exhibe la banda típica de magnetita/maghemita, evidenciada por una banda intensa y ancha centrada en 589 cm^{-1} , que corresponde al enlace Fe-O. Esta banda se superpone con las bandas relacionadas a los enlaces T-O que se encuentran a frecuencias inferiores a 800 cm^{-1} . Por el contrario, en el espectro de ZM4, no se detecta la banda asociada a este enlace; en su lugar, se observa un ensanchamiento de las señales por debajo de los 800 cm^{-1} en comparación con el espectro de Z. Esto se debe a que la proporción de los óxidos de hierro en el nanocompuesto ZM4 es cuatro veces menor que en ZM. Resultados similares se han obtenido en estudios previos para materiales con proporciones similares, como se discute en el Capítulo 4 de esta tesis y en trabajos de otros autores [29,41].

En cuanto al espectro de ZFe, no se observan cambios significativos en la posición de los picos característicos respecto a la zeolita natural. Las señales asociadas a las vibraciones de los enlaces T-O-T aparecen prácticamente en la misma posición para ambos materiales. Esto sugiere que sustitución de aluminio durante la síntesis de la zeolita cargada con hierro es limitada. Además, la posición de la banda correspondiente a las vibraciones del enlace O-H en los grupos $\equiv\text{Si-OH-Al}\equiv$ también se mantiene sin cambios. Por otro lado, los picos intensos en 3180 y 1400 cm^{-1} se pueden atribuir al enlace N-H debido a la presencia de amonio como resultado del pretratamiento de activación utilizado durante el proceso de síntesis [42].

Es importante destacar que la espectroscopía infrarroja, a pesar de ser una técnica útil para revelar interacciones y cambios en la estructura molecular, presenta ciertas limitaciones. Una de ellas reside en la dificultad para asignar de manera precisa las bandas espectrales debido su superposición, especialmente en el caso de las zeolitas cuya estructura es muy compleja y contiene un gran número de átomos presentes en su celda unidad [43]. Por consiguiente, se hace necesario recurrir a otras técnicas de caracterización para respaldar y complementar la información obtenida mediante espectroscopía infrarroja, alguna de las cuales están más allá de los objetivos de esta tesis.

5.3.2.3 - Difracción de rayos X

En la Figura 5. 6 se muestran los difractogramas correspondientes a las muestras Z y ZFe, también descritos en la referencia [14]. El análisis de los datos experimentales revela que Z está principalmente compuesto de clinoptilolita (ICDD 01-080-0464), dado que la mayoría de los picos pueden identificarse y clasificarse como tales. Por otro lado, el patrón de difracción de ZFe no presenta diferencias significativas en comparación con el de su precursor, Z, sugiriendo que la estructura cristalina de la clinoptilolita no se ve alterada por la carga de iones ferrosos y ni su posterior reducción.

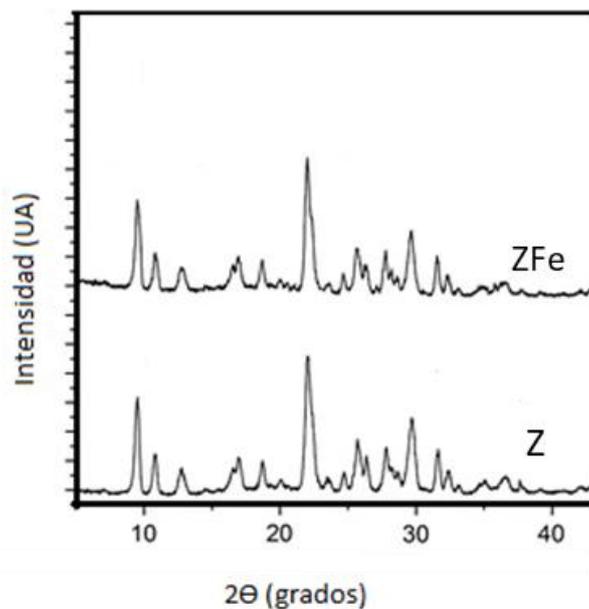


Figura 5. 6 - Diffractograma DRX de Z y ZFe.

Figura adaptada de [14].

La Figura 5. 7 presenta los difractogramas de las muestras M, ZM y ZM4, junto con los patrones de referencia de la magnetita (ICDD 00-019-0629), la goethita (ICDD 01-075-1594) y la clinoptilolita (ICDD 01-080-0464) para su comparación.

En el difractograma de M, se identifican picos a $2\theta = 18.2$ (1 1 1), 30.2 (2 0 0), 35.5 (3 1 1), 43.2 (4 0 0), 53.7 (4 2 2) y 57.3 (5 1 1), que confirman la presencia de magnetita o posiblemente maghemita. Además, se comparó el patrón de difracción de M con el de la goethita, considerando la información proporcionada por caracterización mediante FTIR. Sin embargo, no se detectó ningún pico característico asociado al patrón cristalino de la goethita. Es importante señalar que estos resultados pueden deberse tanto a la baja proporción de goethita en el material como a la menor sensibilidad de esta técnica en comparación con la de FTIR [26].

Los difractogramas de ZM y ZM4 muestran los picos característicos de la magnetita y la clinoptilolita, sin cambios apreciables en las posiciones respecto a los patrones de referencia. Esto sugiere que las interacciones que dan lugar a la formación de los nanocompuestos no modifican significativamente la estructura cristalina de Z y M. Sin embargo, se observan diferencias importantes en la intensidad y ancho de ciertos picos característicos. Por ejemplo, los picos en 2θ 9.9 y 35.5 , correspondientes a los planos (0 2 0) de la clinoptilolita y (3 1 1) de la magnetita, presentan marcadas diferencias. Estos cambios pueden estar influenciados por varios factores, como la proporción relativa de magnetita y zeolita presentes en los nanocompuestos [44]. Además, la expansión de la celda unidad de la clinoptilolita debido a la sustitución isomórfica del aluminio por hierro, confirmada mediante FTIR, puede contribuir a las variaciones observadas en

las señales de la clinoptilolita [45,46]. Asimismo, la estructura de la zeolita puede influir en el grado de cristalinidad de la magnetita, ya que es capaz de alojar nanopartículas de magnetita en sus microporos y/o huecos [47,48].

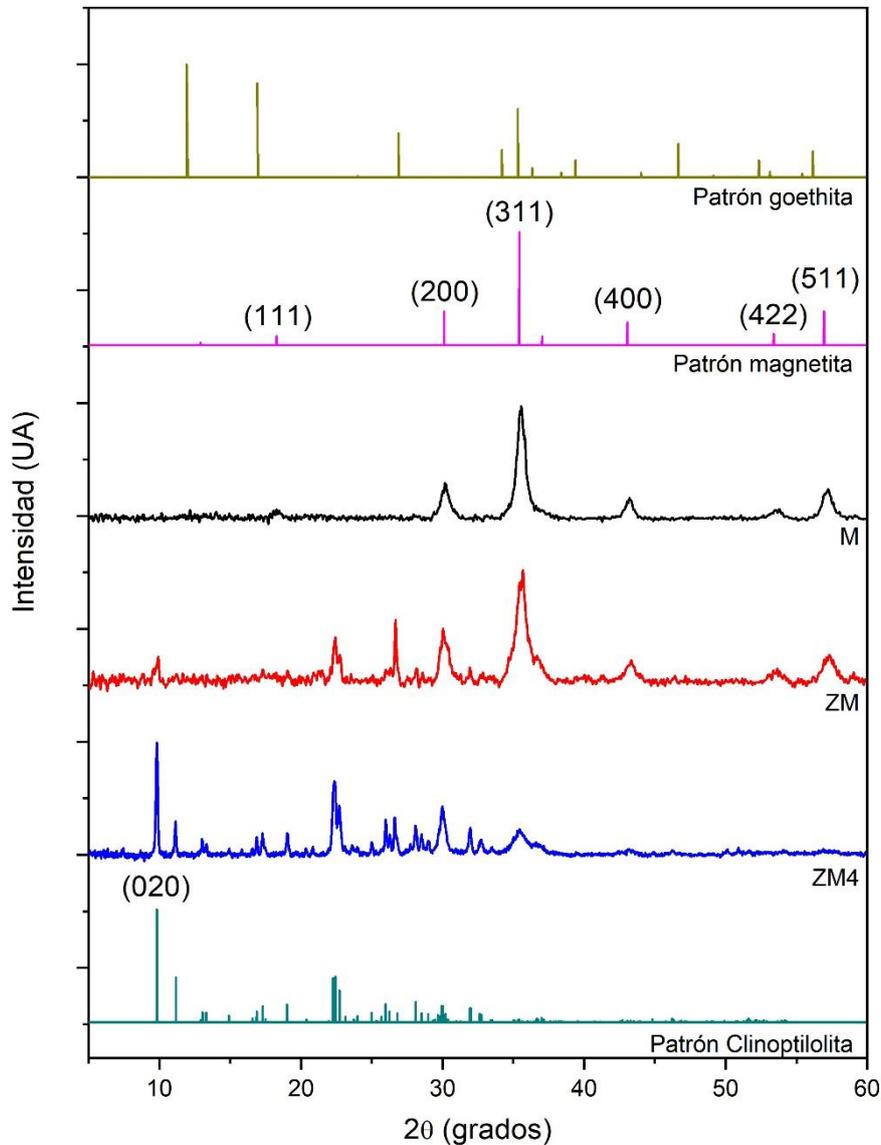


Figura 5. 7 - Difractogramas de los nanocompuestos magnéticos ZM y ZM4 y sus materiales precursores.

Se empleó la ecuación de Scherrer para calcular el tamaño del cristalito de las nanopartículas de magnetita/maghemita en M, ZM y ZM4, utilizando el plano de mayor intensidad asociado a esta fase (3 1 1). Los tamaños estimados de los cristalitos para M, ZM y ZM4 fueron 15.9, 15.8 y 10.64 nm, respectivamente. Esta tendencia sugiere que un aumento en la proporción de zeolita limitaría el crecimiento de las nanopartículas de Fe_3O_4 .

Investigaciones previas han señalado que la formación de NCs zeolita-magnetita puede restringir el crecimiento de las NPs de magnetita [49–51]. Para comprender este proceso, es

fundamental considerar que la estructura de la zeolita está compuesta por tetraedros de SiO_4 y AlO_4 interconectados, conformando una red tridimensional rígida y abierta, similar a un panel, con poros, canales y jaulas [52]. La sustitución de los iones Si^{4+} por Al^{3+} en la red genera una carga negativa, lo que otorga a la zeolita una alta afinidad por los cationes [53], facilitando la adsorción de los iones $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ y promoviendo la nucleación de nanopartículas de magnetita en sus poros [54].

5.3.2.4 - Potencial zeta en función del pH

Se estudió la variación del potencial zeta (ζ) en función del pH para todos los materiales. Los resultados se presentan en la Figura 5. 8. Se observa que tanto Z como ZFe exhiben un comportamiento similar en cuanto a la magnitud y evolución del ζ , que es negativo en todo el rango de pH estudiado. Esta similitud sugiere que en ZFe la carga superficial está gobernada por los grupos superficiales propios de la zeolita, sin que haya una marcada influencia del hierro cerovalente. Este hallazgo es coherente con el bajo contenido de hierro detectado en el análisis de composición de este material (ver sección 5.3.2.1 -).

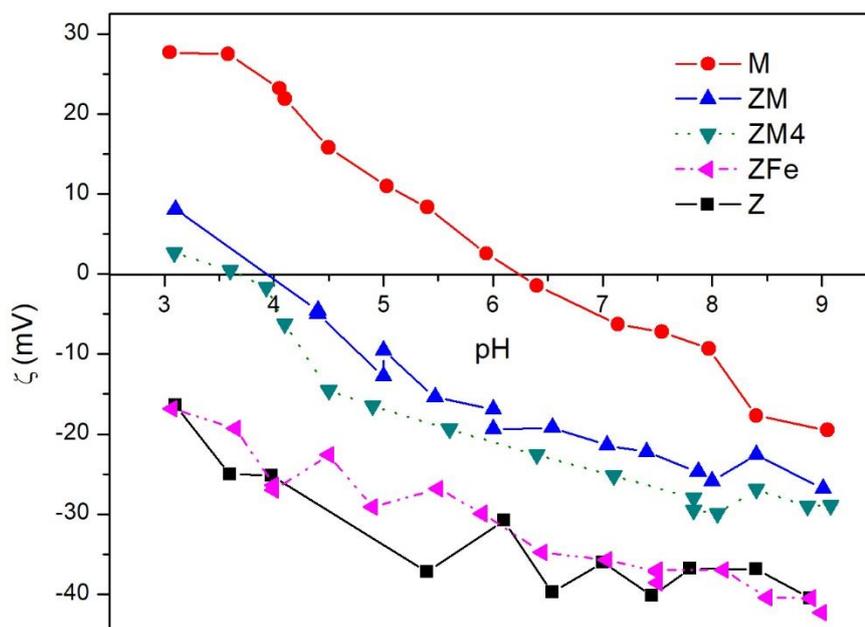


Figura 5. 8 - Evolución del potencial zeta respecto al pH.

El punto isoeléctrico (PI) medido para las nanopartículas M fue de 6.32, un valor cercano a los informados por otros investigadores en relación a la magnetita [55], coincidiendo con resultados previamente obtenidos por nuestro grupo de investigación [56]. Dado que la presencia de otras fases de óxidos de hierro puede alterar el valor del PI [57], los resultados de este estudio permiten reforzar la idea de que, aunque existen otras fases de óxidos de hierro además de la

magnetita/maghemita en M, estas se encuentran en proporciones bajas, como se confirmó en los análisis de FTIR y DRX.

Los nanocompuestos ZM y ZM4 exhiben similitudes en su comportamiento, diferenciándose notablemente de sus precursores Z y M, lo que indica la formación de materiales con propiedades específicas y distintivas. Sin embargo, se observan diferencias en los valores de PI y en la magnitud del ζ entre ambos nanocompuestos. Específicamente, el nanocompuesto ZM tiene un PI de 4.1, mientras que ZM4 presenta un PI más bajo de 3.72. Además, se aprecian valores absolutos de ζ superiores en ZM4 en comparación con ZM a valores de pH por encima de su PI.

Estas diferencias pueden explicarse considerando que tanto los valores del ζ como del PI están directamente relacionados con la composición de un sistema binario [57,58]. Es así que la diferente proporción de zeolita y magnetita en los nanocompuestos ZM y ZM4 influye en la magnitud de estas variables, lo que a su vez puede afectar la estabilidad de sus dispersiones y su afinidad para eliminar contaminantes en distintas condiciones de pH.

5.3.2.5 - Diámetro hidrodinámico

La Tabla 5. 3 muestra el diámetro hidrodinámico (DH) y el índice de polidispersión (IPD) para todos los materiales. En cuanto a Z y ZFe, los valores de DH se encuentran en el rango de las micras, con altos valores de IPD. Estos resultados son consecuencia del proceso de molienda y tamizado utilizados en el acondicionamiento de los materiales, los cuales inicialmente estaban granulados. Estos procesos pueden generar partículas con un amplio rango de tamaños y notable heterogeneidad [37].

Tabla 5. 3 - Diámetro hidrodinámico e índice de polidispersión.

Material	HD $\pm \sigma$ (nm)	IPD
M	302.6 \pm 8.8	0.3423
ZM	384.0 \pm 4.1	0.4100
ZM4	383.6 \pm 9.9	0.2430
ZFe	736.8 \pm 42	0.6710
Z	1115.2 \pm 259	0.9773

Las medidas fueron realizadas en agua destilada.

Los valores de DH para los nanocompuestos ZM y ZM4 son prácticamente idénticos, ambos alrededor de 384 nm. Sin embargo, estos valores son considerablemente menores que el valor de su precursor, Z. Esta diferencia puede explicarse por las condiciones de síntesis de los NCs. Durante este proceso, la zeolita se somete inicialmente a valores de pH muy bajos (1.5-2) durante

30 minutos. Este entorno altamente ácido puede reducir considerable en el tamaño de las partículas de zeolita [59].

Por otro lado, a pesar de la formación de nanocompuestos que incorporan las nanopartículas de M a una fase macroscópica, el tamaño hidrodinámico de estos se mantiene en el mismo orden que los agregados obtenidos al sintetizar M. Esta similitud sugiere que los agregados de nanopartículas serían más pequeños al formar parte del nanocompuesto [60,61].

5.3.2.6 - Microscopía electrónica de transmisión

En la Figura 5. 9 se muestran las micrografías TEM de los materiales magnéticos M, ZM y ZM4. Este estudio se centró en el tamaño, la morfología y la distribución de las nanopartículas de óxido de hierro, ya sea dispersas en la matriz de zeolita o libres, por lo que no se incluyen micrografías de Z ni ZFe.

Las micrografías de las nanopartículas M revelan la presencia de una fase cristalina aglomerada con una morfología cúbica irregular y una distribución no homogénea. Esta aglomeración puede atribuirse a interacciones dipolo-dipolo y/o magnéticas inducidas por la elevada energía superficial de las nanopartículas. La presencia de partículas en forma de varilla, se asocian con la presencia de goethita [62], en línea con los resultados obtenidos mediante FTIR.

En cuando a ZM y ZM4, las morfologías observadas concuerdan con la presencia de nanopartículas de óxidos de hierro soportadas sobre zeolitas [44,51,54]. En particular, se observa la presencia de nanopartículas cúbicas con forma irregular de aproximadamente 10-30 nm. Además, en las micrografías de ZM también se puede observar la presencia de goethita, cuyas partículas de hasta 170 nm aproximadamente, mientras que las de ZM4 no se aprecia goethita.

Comparando la distribución de las nanopartículas en ambos nanocompuestos, se nota que en ZM están mayormente aglomeradas alrededor de las partículas de zeolitas, mientras que en ZM4, se distribuyen principalmente sobre la zeolita.

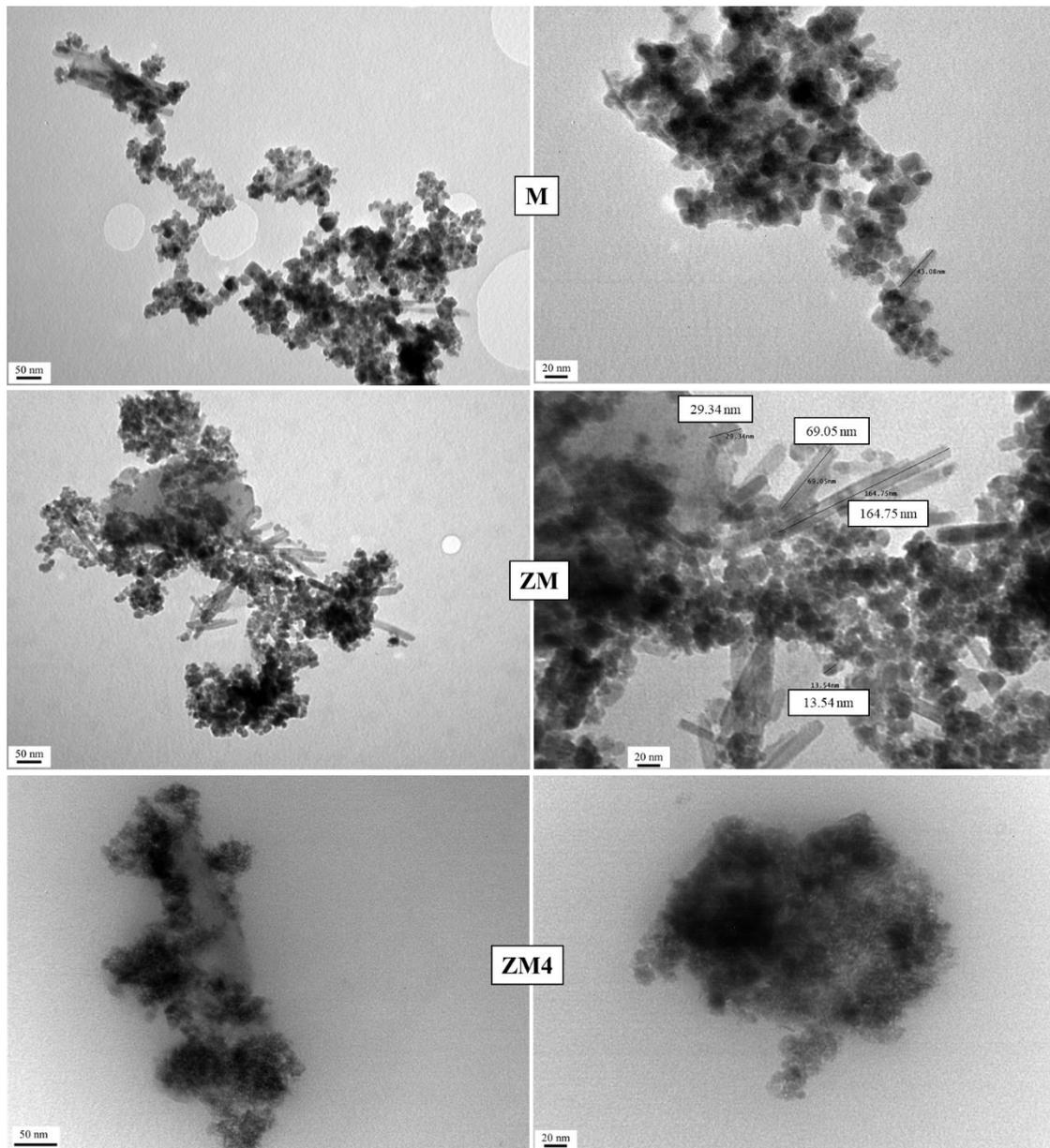


Figura 5. 9 - Micrografías TEM de M, ZM y ZM4.

5.3.3 - Ensayos de adsorción

5.3.3.1 - Cinética de adsorción

La Figura 5. 10 presenta la cinética de adsorción de arsénico utilizando los materiales ZFe, M y ZM en una muestra de agua subterránea. Es importante destacar que los materiales ZM y ZM4 exhiben un comportamiento similar, como se detallará en la siguiente sección, por lo que no se realizó un estudio cinético específico para ZM4.

Por otro lado, los resultados de la adsorción de arsénico en Z no se incluyen, ya que no se detectó una reducción cuantificable en la concentración del metaloide post adsorción. Este

comportamiento puede atribuirse a las condiciones experimentales empleadas, especialmente al tiempo de contacto, y a las propiedades fisicoquímicas de las zeolitas naturales. Varios autores han reportado hallazgos similares. Por ejemplo, Li et al. evaluaron la capacidad de adsorción de una zeolita modificada superficialmente con un surfactante y la compararon con la de la zeolita natural sin modificar [63]. Sus resultados indicaron que la zeolita natural no mostró afinidad para la eliminación de arsénico, incluso después de 24 horas de ensayo. Asimismo, otro estudio demostró que se requiere un tiempo de contacto de más de 4 días para alcanzar el equilibrio de adsorción de arsénico en una zeolita natural [64].

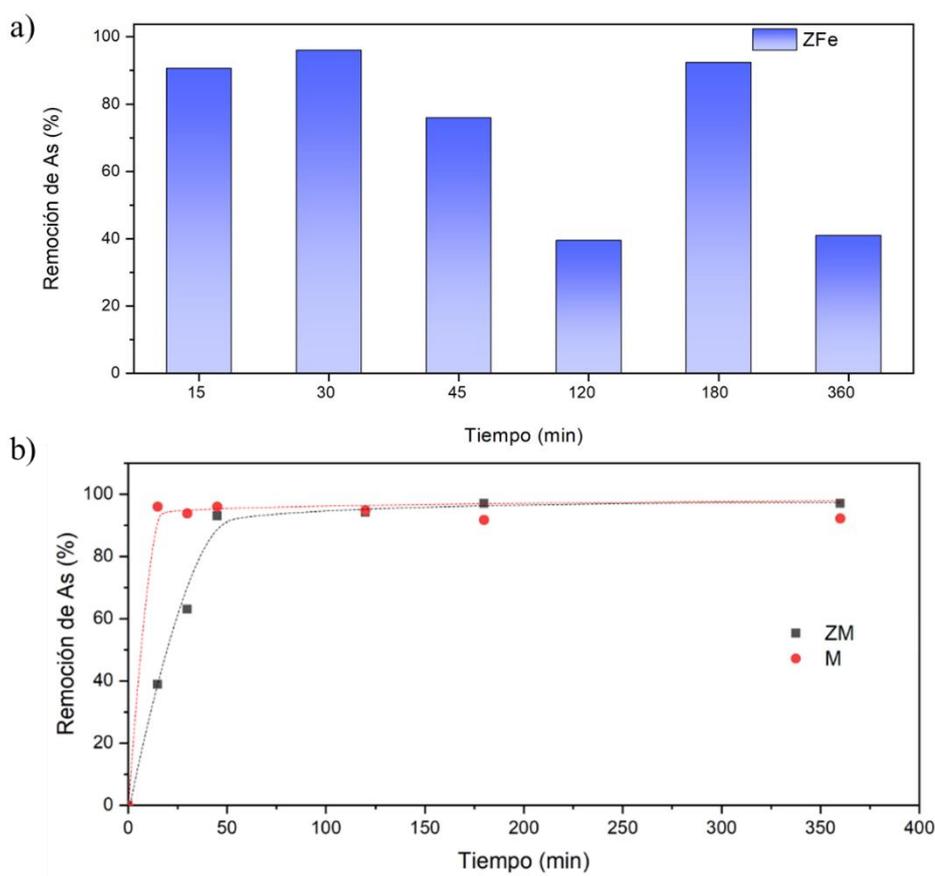


Figura 5. 10 - Cinética de adsorción de arsénico en una muestra de agua subterránea para los materiales a) ZFe, b) M y ZM.

Muestra agua subterránea; C_i : 0.201 mg L^{-1} As; 3 g L^{-1} ; $25 \text{ }^\circ\text{C}$.

La cinética lenta y la baja capacidad de adsorción de las zeolitas naturales sin tratar se atribuyen a la presencia de minerales no zeolíticos en la estructura microporosa, lo que dificulta la interacción de los sitios activos con los contaminantes de interés. Se ha informado que la eficiencia de remoción de las zeolitas aumenta considerablemente al aplicar diferentes pretratamientos. Por ejemplo, se ha reportado que la eficiencia de remoción de las zeolitas frente a arsénico aumenta del 15 al 90% al aplicar un pretratamiento de lavado en medio ácido [65].

Es importante mencionar que, debido a la falta de capacidad de adsorción observada en Z, se ha decidido no continuar con la exploración de este material en particular.

La capacidad de adsorción de arsénico de ZFe muestra fluctuaciones a lo largo del tiempo, como se observa en la Figura 5. 10a. Aunque ZFe exhibe una alta eficiencia de remoción en los primeros minutos de ensayo, ésta varía de manera arbitraria y no alcanza el equilibrio durante el tiempo estudiado. Este comportamiento puede explicarse desde distintas perspectivas.

Por un lado, la metodología de síntesis podría haber resultado en un material heterogéneo. En este sentido, ZFe se sintetizó mediante la carga de hierro sobre la zeolita granular, lo que podría conducir a una distribución no uniforme de hierro cerivalente en el volumen de los gránulos debido a limitaciones de difusión. De esta forma, considerando que el material fue molido y tamizado, y la metodología empleada en estos ensayos en serie, la variabilidad de los resultados obtenidos puede ser consecuencia de la falta de homogeneidad del material.

Asimismo, es importante mencionar que el material fue diseñado originalmente para la eliminar contaminantes orgánicos mediante procesos de oxidación avanzada tipo Fenton. En estos procesos, se busca que el hierro esté disponible para su liberación y participación en las reacciones de oxidación. Por lo tanto, los resultados también podrían atribuirse a la lixiviación del hierro, que constituye la principal fase activa para la adsorción de arsénico, lo que podría producir ciclos de adsorción-desorción [66].

Debido a la variabilidad en los resultados obtenidos, no se continuará explorando el material ZFe. No obstante, se observa una mejora significativa en la capacidad de adsorción de arsénico al incorporar hierro cerivalente en el material ZFe en comparación con el material Z.

La Figura 5. 10b presenta la cinética de adsorción de As en una muestra de agua subterránea para los materiales M y ZM. Se observa una rápida adsorción del contaminante en ambos casos, alcanzando el equilibrio a los 30 minutos para M y 60 minutos para ZM. Transcurrido este tiempo, se logran porcentajes de remoción del metaloide superiores al 95%, resultando en una concentración final por debajo de a $5 \mu\text{g L}^{-1}$, conforme a las recomendaciones de la OMS [68].

La notable capacidad de adsorción de arsénico de ZM, en comparación con la zeolita natural sin tratar, se atribuye principalmente a la presencia de óxido de hierro en su composición. Estos óxidos de hierro son reconocidos por su capacidad de adsorber el metaloide mediante la formación de complejos de esfera interna As-Fe, un aspecto que se abordará en detalle en la sección 5.4 -. Esto le que confiere a la superficie de ZM una funcionalidad superior en comparación con Z [69,70].

Este hallazgo está respaldado por la literatura, que destaca el papel positivo de incorporación de nanopartículas de óxidos de hierro sobre matrices cerámicas, como las zeolitas [71]. Por ejemplo, Pizarro et al. [12] optimizaron la preparación de nanocompuestos de magnetita-zeolita para la eliminación de As. Se observó un rápido aumento en la capacidad de adsorción del arsénico en los NCs zeolita-magnetita durante los primeros 30 minutos en comparación con la zeolita sola. Además, la incorporación del óxido de hierro condujo a mejoras significativas en la Q_{max} , con aumentos que oscilaron entre un 32% y un 171% dependiendo del tipo de molienda aplicada a la zeolita.

Los resultados de la aplicación de los modelos cinéticos de PPO y PSO para la adsorción de arsénico sobre los materiales magnéticos se presentan en la Tabla 5. 4. Ambos modelos proporcionan una descripción adecuada de la cinética de adsorción de arsénico en M. Por el contrario, al evaluar los parámetros estadísticos χ^2 y R^2 correspondientes al ajuste de los modelos para ZM, se observa que el modelo de PSO ofrece una predicción más precisa del comportamiento del sistema en comparación con el modelo de PPO.

Los resultados indican que las nanopartículas M tienen una velocidad de adsorción superior y una mayor afinidad por el contaminante en comparación con ZM. Esto podría atribuirse a la menor proporción de óxido de hierro en ZM en comparación con las nanopartículas M, lo que resulta en una menor disponibilidad de sitios activos para la adsorción del contaminante. Además, ZM exhibe un valor de potencial zeta más negativo que M, lo que podría afectar la afinidad del del nanocompuesto para la adsorción de As, ya que las interacciones electrostáticas, que constituyen uno de los posibles mecanismos de adsorción, se verían menos favorecidas.

Tabla 5. 4 - Parámetros cinéticos obtenidos con los modelos de PPO y PSO para la adsorción de As sobre M y ZM en agua subterránea.

Modelo	R^2	χ^2	Q_e cal	Q_e exp	Parámetros cinéticos
M					
PPO	0.999	1.0×10^{-4}	0.053 mg g^{-1}	0.053 mg g^{-1}	$k_1 = 1.12 \text{ min}^{-1}$
PSO	0.997	0.0014	0.056 mg g^{-1}		$k_2 = 6.92 \text{ g (mg} \cdot \text{min)}^{-1}$ $h = 0.021 \text{ mg (g} \cdot \text{min)}^{-1}$
ZM					
PPO	0.995	0.002	0.055 mg g^{-1}	0.055 mg g^{-1}	$k_1 = 0.035 \text{ min}^{-1}$
PSO	0.990	0.0009	0.061 mg g^{-1}		$k_2 = 0.77 \text{ g (mg} \cdot \text{min)}^{-1}$ $h = 0.003 \text{ mg (g} \cdot \text{min)}^{-1}$

5.3.3.2 - Monitoreo de la estabilidad y reutilización de los materiales magnéticos

Se realizó el seguimiento de la estabilidad en términos de lixiviación de hierro de los materiales magnéticos en una muestra de agua subterránea a lo largo de siete ciclos consecutivos de uso. En el caso del material M, se observó la liberación de hierro a partir del tercer ciclo, alcanzando una concentración de 1.27 mg L^{-1} después de cuatro ciclos, superando cuatro veces el límite máximo permitido por la legislación argentina de 0.30 mg L^{-1} [72]. En ciclos posteriores, la cantidad de hierro liberada se mantuvo promediando de este valor.

Por otro parte, los nanocompuestos ZM y ZM4 no presentaron lixiviación de hierro después de cuatro ciclos consecutivos de uso. Sin embargo, a partir del cuarto ciclo se detectó la liberación gradual de hierro al medio, alcanzando una concentración final de 0.47 mg L^{-1} después de siete usos, lo que excede el límite permitido, aunque en menor medida que en el caso de M. Estos resultados sugieren que la formación de materiales nanocompuestos con zeolita proporciona una mayor estabilidad en términos de lixiviación de hierro en comparación con el uso de nanopartículas de M.

Es importante destacar que se han reportado comportamientos similares tanto para las NPs de magnetita como para los nanomateriales compuestos basados en magnetita [73–75]. Esto resalta la importancia de investigar la estabilidad de los adsorbentes en las aplicaciones prácticas, ya que la liberación de sus componentes al medio puede tener consecuencias significativas en el entorno.

Una estrategia posible para evitar la lixiviación de hierro al medio de los NCs zeolita-óxidos de hierro es limitar su uso a un máximo de cuatro ciclos consecutivos de adsorción. Por lo tanto, para evaluar la capacidad de reutilización de los adsorbentes ZM y ZM4 en la remoción de arsénico, se analizaron sólo los primeros cuatro ciclos.

Según la Figura 5. 11, ambos materiales exhiben perfiles de eficiencia similares a lo largo de los ciclos de reutilización. El análisis estadístico de los resultados obtenidos, con un nivel de significancia del 5%, reveló que no existen diferencias significativas entre los niveles de eficiencia obtenidos para ZM y ZM4 ($g.l.= 2$; $t_{cal}=0.543$; $t_{crit}=4.303$).

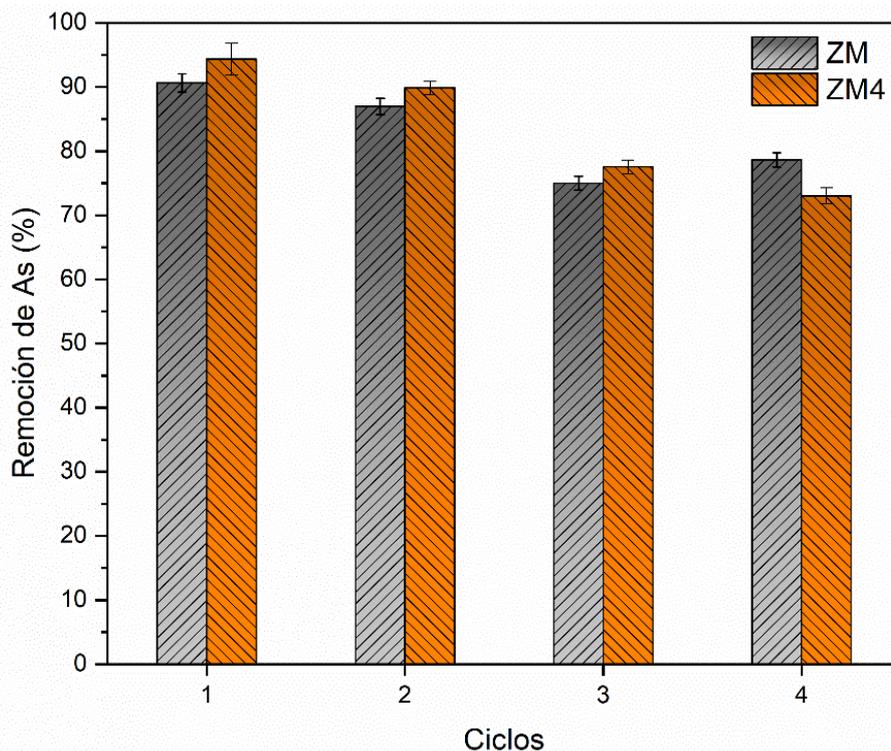


Figura 5. 11 - Ciclos de reutilización de los nanocompuestos magnéticos para la remoción de As en agua subterránea.

Ci: 0.201 mg L⁻¹ As; 3 g L⁻¹; 60 min; 25 °C.

Ambos adsorbentes lograron adsorber más del 90% del arsénico presente después del primer ciclo, reduciendo la concentración del metaloide a menos de 10 $\mu\text{g L}^{-1}$, cumpliendo así con los límites recomendados por la OMS. Sin embargo, la eficiencia de adsorción disminuyó gradualmente en los siguientes ciclos debido a la saturación de los sitios activos del adsorbente. Después de cuatro ciclos consecutivos de adsorción, el porcentaje de remoción disminuyó al 75%, con concentraciones finales de arsénico de 40 $\mu\text{g L}^{-1}$. Aunque este valor supera los límites establecidos por la OMS y el CAA, se encuentra dentro de los parámetros establecidos por la normativa legislativa de la Provincia de Buenos Aires (50 $\mu\text{g L}^{-1}$).

5.3.3.3 - Ensayos en flujo

Se realizó un estudio para evaluar la eficiencia de adsorción de arsénico utilizando el material ZM en un sistema en continuo a escala laboratorio. Este material fue seleccionado debido a que no se encontraron diferencias significativas en la eficiencia de eliminación del metaloide en comparación con ZM4. La Figura 5. 12 muestra la comparación entre los resultados obtenidos de los ensayos de reutilización en *batch* y la eficiencia de adsorción lograda en el sistema empaquetado para volúmenes de muestra tratada similares.

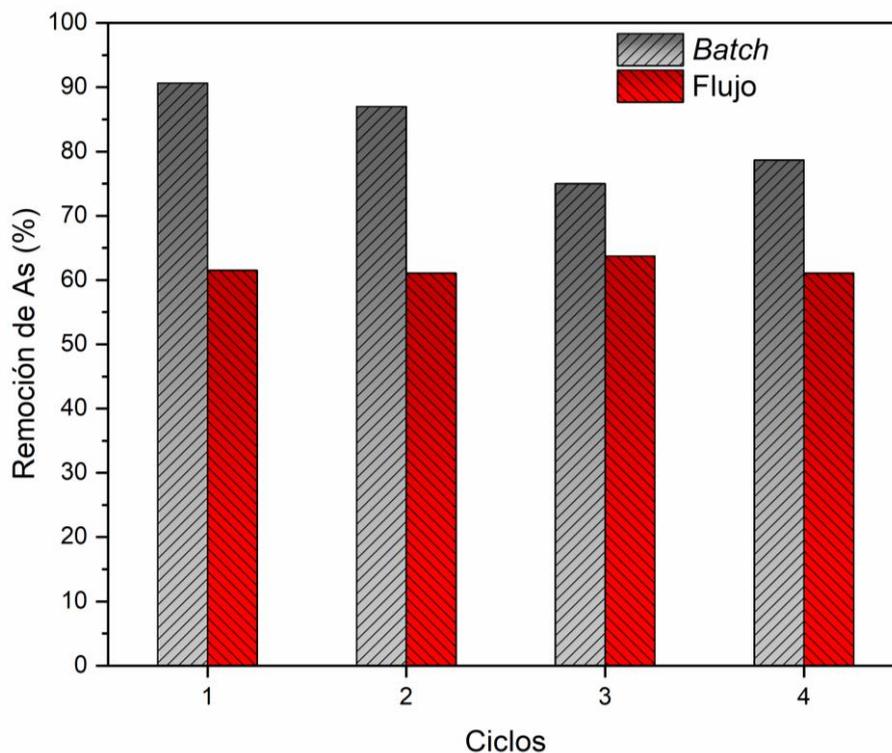


Figura 5. 12 - Comparación de la eficiencia de remoción de As en procedimientos en batch y en flujo en ciclos consecutivos.

El material ZM empacutado mostró una eficiencia de adsorción constante pero menor en comparación con los ensayos en *batch*, logrando una remoción del metaloide del $61 \pm 2\%$, sin lixiviación de hierro cuantificable. Sin embargo, no se logró reducir las concentraciones de arsénico a niveles permitidos, por lo cual no se continuó con la exploración de ciclos posteriores.

La capacidad de adsorción de un material empacutado en columnas generalmente oscila entre el 20% y el 40% respecto a los resultados obtenidos en ensayos en modalidad *batch*, bajo las mismas condiciones de pH y temperatura [76]. Esta disminución en la eficiencia de remoción puede atribuirse a varios factores. Por ejemplo, el tiempo de contacto sólido-líquido dentro de la columna suele ser considerablemente menor que el tiempo de equilibrio, dado que la solución de alimentación se introduce de forma continua en la columna. Además, dependiendo de las condiciones operativas, la difusión del contaminante puede estar restringida por distintos mecanismos de transferencia de masa, los cuales tienen un impacto significativo en su rendimiento y, por ende, en la cantidad de contaminante adsorbido [77]. Asimismo, estas disminuciones pueden deberse a que una parte considerable del lecho empacutado no se utiliza de manera eficaz durante el proceso de tratamiento, debido a la compactación del adsorbente, lo resulta en una disminución del área superficial expuesta, promoviendo la formación de canales por las cuales pasará el líquido dentro de la columna [77,78].

Idealmente, se deberían haber realizado estudios de curvas de ruptura del material empaquetado en columna, que suele presentar un comportamiento sigmoideal asimétrico. Sin embargo, esto no fue posible debido a las limitaciones del dispositivo utilizado y la concentración inicial de As de la muestra que provocó una rápida ruptura de la columna que no pudo evidenciarse debido al bajo caudal utilizado.

A pesar de estas limitaciones, los resultados obtenidos proporcionan una primera aproximación a los ensayos en flujo en columna y destacan la importancia de considerar variables relevantes en este tipo de estudios. Entre estas variables se incluyen el caudal, las dimensiones de la columna y la cantidad de adsorbente empleado, entre otros aspectos a tener en cuenta.

5.4 - Mecanismos de adsorción de As sobre los óxidos de hierro

La capacidad de adsorción de ZM frente a arsénico se atribuye a la presencia de óxidos de hierro en su composición. La adsorción de arsénico en estos óxidos ocurre principalmente a través de la formación de complejos de esfera interna y externa, aunque la atracción electrostática y el intercambio iónico también pueden contribuir al proceso.

Los cuatro tipos de complejos de esfera interna más comunes son: mononucleares bidentados (2E), binucleares bidentados (2C), mononucleares monodentados (1V) y hexanucleares tridentados (3C) [1,69,79,80]. La formación de algunos de estos se representa esquemáticamente en la Figura 5. 13. Por otro lado, el arsénico adsorbido puede experimentar una transformación redox inducida por la disolución de los iones hierro del óxido, especialmente en condiciones aeróbicas [69], lo cual puede afectar la estabilidad y la eficiencia de la adsorción.

La predominancia del tipo de complejo formado depende del estado de oxidación del arsénico, las condiciones de adsorción, la naturaleza de las nanopartículas y otras variables [1,69,79,80]. En particular, la literatura ha informado que la adsorción de As(V) sobre las nanopartículas de magnetita tiene lugar principalmente mediante la formación de complejos 2C , mientras que la adsorción de As(III) ocurre principalmente por complejos 1V , 2C y 3C [69,80].

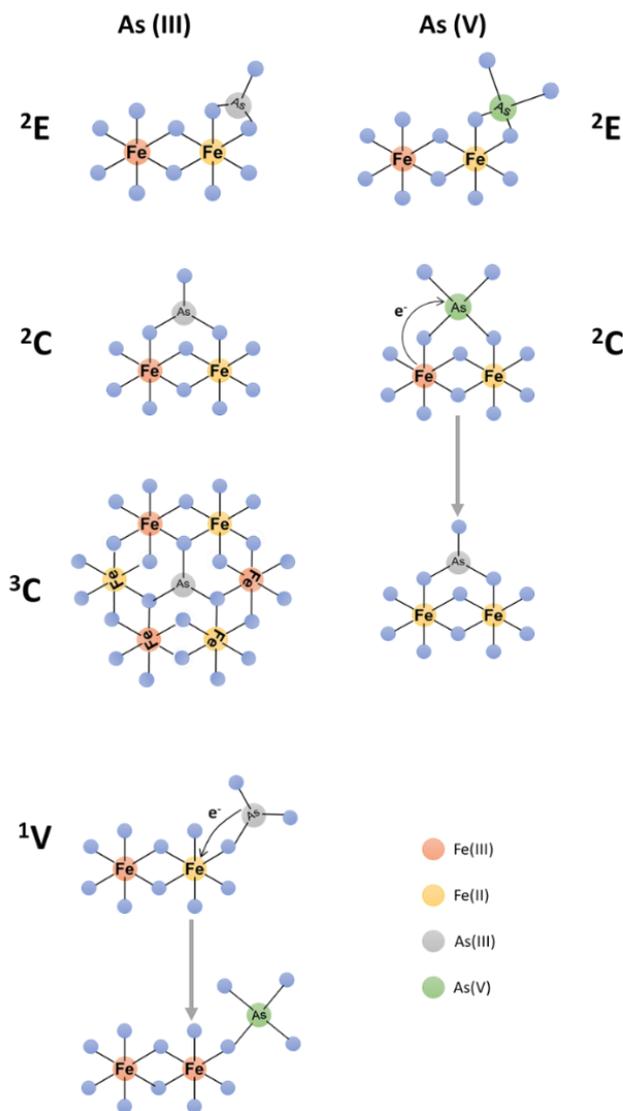


Figura 5. 13 - Complejos de esfera interna propuestos en la literatura para la adsorción de As(III) y As(V) sobre Fe₃O₄.

Las reacciones de formación de complejos de esfera interna se ven directamente afectadas por el pH, ya que modifica tanto la especiación del arsénico como la carga superficial de las nanopartículas de óxidos de hierro. En este contexto, los complejos de esfera interna se forman mediante un mecanismo de sustitución de ligandos, donde los grupos -OH presentes en la superficie de los óxidos de hierro se intercambian con los oxianiones del arsénico, como se ilustra en la Figura 5. 14 [80]. Es importante destacar que la adsorción de arsénico a través de la formación de estos complejos incrementa el pH del medio.

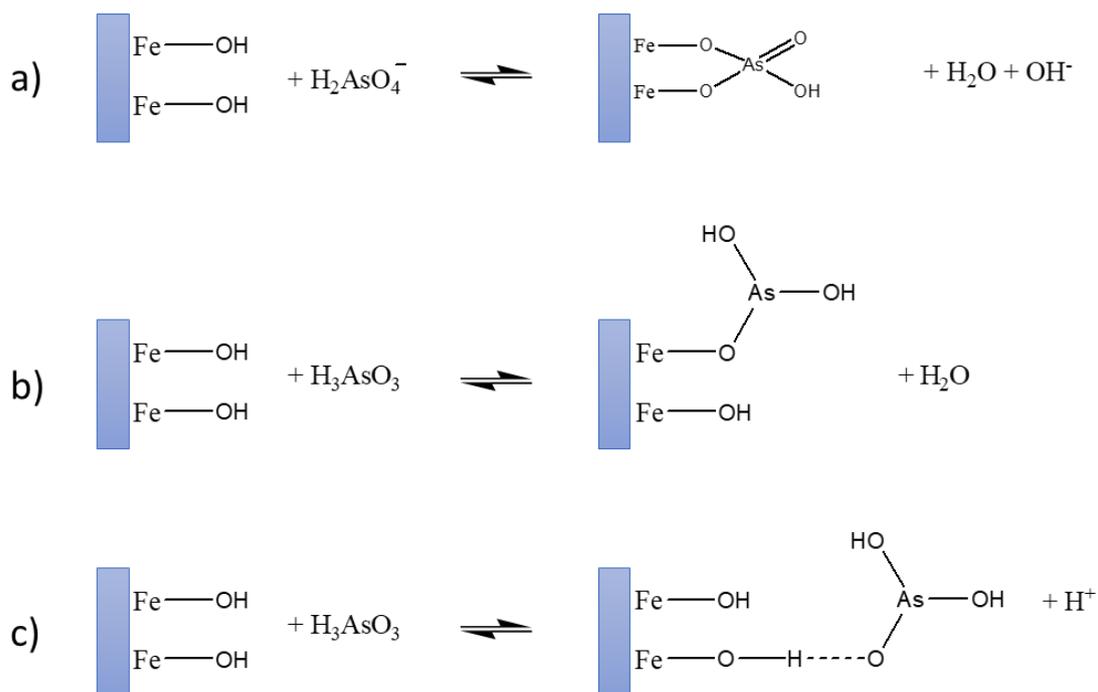


Figura 5. 14 - Mecanismos de adsorción de arsénico sobre óxidos de hierro: a) complejo 2C para As(V) b) complejo 1V para As(III) y c) complejo de esfera externa para As(III), teniendo en cuenta las especies predominantes de As a pH 6.

Por otro lado, el arsénico también puede ser adsorbido mediante la formación de complejos de esfera externa. En este caso, sus especies se unen a la superficie de los óxidos de hierro, posiblemente mediados por enlaces puente de hidrógeno, tal como se muestra en la Figura 5. 14c [80,81]. Es interesante notar que cuando la adsorción ocurre mediante este tipo de complejos, se registra una disminución del pH después de la adsorción en comparación con el valor inicial.

En todas las experiencias de esta investigación, se ha registrado un incremento en el pH del agua tras el tratamiento. Este hallazgo sugiere que el mecanismo de adsorción predominante podría ser la formación de complejos de esfera interna, tales como el complejo 2C para el As(V) o el 1V para el As(III).

5.5 - Conclusiones

En este capítulo, se presenta la síntesis de nanocompuestos de zeolita-óxidos de hierro mediante co-precipitación química para la remoción de arsénico de aguas subterráneas. Estos nanocompuestos han mostrado propiedades mejoradas en comparación la zeolita y la magnetita/maghemita. Además, se ha comparado su eficiencia con la de una zeolita cargada con hierro cerivalente, un material de composición similar.

Los nanocompuestos magnéticos presentaron propiedades fisicoquímicas distintivas, como variaciones en el potencial zeta, el diámetro hidrodinámico y la morfología respecto de sus precursores. Estas diferencias sugieren la formación de materiales con propiedades específicas.

La eficiencia de adsorción de los materiales se evaluó exclusivamente utilizando en una muestra de agua subterránea contaminada, proporcionando una evaluación más realista y relevante. Los nanocompuestos ZM y ZM4 exhibieron una eficiencia considerablemente mayor en la remoción de arsénico en comparación con las zeolitas sin tratar. En cuanto a la zeolita cargada con hierro cerovalente, se observaron fluctuaciones en la cinética de adsorción a lo largo del tiempo. Por otro lado, aunque M presentó una cinética de adsorción más rápida que los nanocompuestos magnéticos, su falta de estabilidad en el medio de aplicación limita su utilidad.

Se encontró que los nanocompuestos ZM y ZM4 mostraron mayor estabilidad en términos de lixiviación de hierro en comparación con las nanopartículas M. Sin embargo, se observó una liberación gradual de hierro al medio después del cuarto ciclo de uso, lo que sugiere la necesidad de seguir trabajando en mejorar la estabilidad de los materiales y reducir la lixiviación de hierro para garantizar su efectividad a largo plazo y minimizar su impacto ambiental.

Finalmente, los ensayos realizados en flujo continuo mostraron una notable estabilidad y una eficiencia de adsorción constante, aunque inferior en comparación con los ensayos realizados en *batch*, subrayando la importancia de considerar variables relevantes en este tipo de investigaciones, como el tiempo de residencia y los mecanismos de transferencia de masa.

5.6 - Referencias del capítulo

- [1] L. Hao, M. Liu, N. Wang, G. Li, A critical review on arsenic removal from water using iron-based adsorbents, *RSC Adv.* 8 (2018) 39545–39560. <https://doi.org/10.1039/C8RA08512A>.
- [2] S. Lata, S.R. Samadder, Removal of arsenic from water using nano adsorbents and challenges: A review, *J. Environ. Manage.* 166 (2016) 387–406. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2015.10.039>.
- [3] H. Garelick, A. Dybowska, E. Valsami-Jones, N.D. Priest, Remediation technologies for arsenic contaminated drinking waters, *J. Soils Sediments.* 5 (2005) 182–190. <https://doi.org/10.1065/jss2005.06.140>.
- [4] A. Mudhoo, M. Sillanpää, Magnetic nanoadsorbents for micropollutant removal in real

- water treatment: a review, *Environ. Chem. Lett.* 19 (2021) 4393–4413. <https://doi.org/10.1007/s10311-021-01289-6>.
- [5] J. You, L. Wang, Y. Zhao, W. Bao, A review of amino-functionalized magnetic nanoparticles for water treatment: Features and prospects, *J. Clean. Prod.* 281 (2021). <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2020.124668>.
- [6] N. Scheverin, A.B. Patiño, M. Díaz, M.F. Horst, Nanomaterials and Water Purification: Opportunities for Improving and Protecting Water, in: J. Parameswaranpillai, D.A. Gopakumar, J.J. George, M. Dominic (Eds.), *Nanomater. Air- Water Purif.*, Wiley, 2024: pp. 165–196. <https://doi.org/10.1002/9783527838059.ch7>.
- [7] L. Roshanfekar Rad, M. Anbia, Zeolite-based composites for the adsorption of toxic matters from water: A review, *J. Environ. Chem. Eng.* 9 (2021) 106088. <https://doi.org/10.1016/j.jece.2021.106088>.
- [8] A.A. Alswata, M. Bin Ahmad, N.M. Al-Hada, H.M. Kamari, M.Z. Bin Hussein, N.A. Ibrahim, Preparation of Zeolite/Zinc Oxide Nanocomposites for toxic metals removal from water, *Results Phys.* 7 (2017) 723–731. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.rinp.2017.01.036>.
- [9] Z. Li, L. Wang, J. Meng, X. Liu, J. Xu, F. Wang, P. Brookes, Zeolite-supported nanoscale zero-valent iron: New findings on simultaneous adsorption of Cd(II), Pb(II), and As(III) in aqueous solution and soil, *J. Hazard. Mater.* 344 (2018) 1–11. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2017.09.036>.
- [10] S.A. Kim, S. Kamala-Kannan, K.-J. Lee, Y.-J. Park, P.J. Shea, W.-H. Lee, H.-M. Kim, B.-T. Oh, Removal of Pb(II) from aqueous solution by a zeolite–nanoscale zero-valent iron composite, *Chem. Eng. J.* 217 (2013) 54–60. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2012.11.097>.
- [11] J. Suazo-Hernández, P. Sepúlveda, K. Manquián-Cerda, R. Ramírez-Tagle, M.A. Rubio, N. Bolan, B. Sarkar, N. Arancibia-Miranda, Synthesis and characterization of zeolite-based composites functionalized with nanoscale zero-valent iron for removing arsenic in the presence of selenium from water, *J. Hazard. Mater.* 373 (2019) 810–819. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2019.03.125>.
- [12] C. Pizarro, M.A. Rubio, M. Escudey, M.F. Albornoz, D. Muñoz, J. Denardin, J.D. Fabris, Nanomagnetite-Zeolite Composites in the Removal of Arsenate from Aqueous Systems, *J. Braz. Chem. Soc.* 26 (2015) 1887–1896. <https://doi.org/10.5935/0103-5053.20150166>.

- [13] T.M. Salem Attia, X.L. Hu, D.Q. Yin, Synthesised magnetic nanoparticles coated zeolite (MNCZ) for the removal of arsenic (As) from aqueous solution, *J. Exp. Nanosci.* 9 (2014) 551–560. <https://doi.org/10.1080/17458080.2012.677549>.
- [14] A. V. Russo, L.F. Toriggia, S.E. Jacobo, Natural clinoptilolite–zeolite loaded with iron for aromatic hydrocarbons removal from aqueous solutions, *J. Mater. Sci.* 49 (2014) 614–620. <https://doi.org/10.1007/s10853-013-7741-7>.
- [15] V.L. Lassalle, R.D. Zysler, M.L. Ferreira, Novel and facile synthesis of magnetic composites by a modified co-precipitation method, *Mater. Chem. Phys.* 130 (2011) 624–634. <https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2011.07.035>.
- [16] P. Azcona, R. Zysler, V. Lassalle, Simple and novel strategies to achieve shape and size control of magnetite nanoparticles intended for biomedical applications, *Colloids Surfaces A Physicochem. Eng. Asp.* 504 (2016) 320–330. <https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2016.05.064>.
- [17] M.F. Horst, M. Alvarez, V.L. Lassalle, Removal of heavy metals from wastewater using magnetic nanocomposites: Analysis of the experimental conditions, *Sep. Sci. Technol.* 51 (2016) 550–563. <https://doi.org/10.1080/01496395.2015.1086801>.
- [18] M. Auge, G. Espinosa Viale, L. Sierra, Arsénico en el agua subterránea de la Provincia de Buenos Aires, in: VIII Congr. Argentino Hidrogeol. Aguas Subterráneas Recur. Estratégico, La Plata, Buenos Aires, Argentina., 2013: pp. 58–63. <https://doi.org/10.13140/RG.2.1.3333.4245>.
- [19] A.R. Trifoi, E. Matei, M. Râpă, A.-C. Berbecaru, C. Panaitescu, I. Banu, R. Doukeh, Coprecipitation nanoarchitectonics for the synthesis of magnetite: a review of mechanism and characterization, *React. Kinet. Mech. Catal.* 136 (2023) 2835–2874. <https://doi.org/10.1007/s11144-023-02514-9>.
- [20] T. Ahn, J.H. Kim, H.-M. Yang, J.W. Lee, J.-D. Kim, Formation Pathways of Magnetite Nanoparticles by Coprecipitation Method, *J. Phys. Chem. C.* 116 (2012) 6069–6076. <https://doi.org/10.1021/jp211843g>.
- [21] P. Azcona, Síntesis de Nanopartículas Magnéticas Multifuncionales y sus aplicaciones en Biomedicina, Universidad Nacional del Sur, 2019.
- [22] D. Maity, D.C. Agrawal, Synthesis of iron oxide nanoparticles under oxidizing

- environment and their stabilization in aqueous and non-aqueous media, *J. Magn. Magn. Mater.* 308 (2007) 46–55. <https://doi.org/10.1016/j.jmmm.2006.05.001>.
- [23] G. Gnanaprakash, S. Mahadevan, T. Jayakumar, P. Kalyanasundaram, J. Philip, B. Raj, Effect of initial pH and temperature of iron salt solutions on formation of magnetite nanoparticles, *Mater. Chem. Phys.* 103 (2007) 168–175. <https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2007.02.011>.
- [24] A.B. Kristiansen, N. Church, S. Ucar, Investigation of magnetite particle characteristics in relation to crystallization pathways, *Powder Technol.* 415 (2023) 118145. <https://doi.org/10.1016/j.powtec.2022.118145>.
- [25] M. Agotegaray, A. Campelo, R. Zysler, F. Gumilar, C. Bras, A. Minetti, V. Massheimer, V. Lassalle, Influence of chitosan coating on magnetic nanoparticles in endothelial cells and acute tissue biodistribution, *J. Biomater. Sci. Polym. Ed.* 27 (2016) 1069–1085. <https://doi.org/10.1080/09205063.2016.1170417>.
- [26] M. Stoia, R. Istratie, C. Păcurariu, Investigation of magnetite nanoparticles stability in air by thermal analysis and FTIR spectroscopy, *J. Therm. Anal. Calorim.* 125 (2016) 1185–1198. <https://doi.org/10.1007/s10973-016-5393-y>.
- [27] I.J. Bruce, J. Taylor, M. Todd, M.J. Davies, E. Borioni, C. Sangregorio, T. Sen, Synthesis, characterisation and application of silica-magnetite nanocomposites, *J. Magn. Magn. Mater.* 284 (2004) 145–160. <https://doi.org/10.1016/J.JMMM.2004.06.032>.
- [28] S. Nasrazadani, A. Raman, The application of infrared spectroscopy to the study of rust systems—II. Study of cation deficiency in magnetite (Fe_3O_4) produced during its transformation to maghemite ($\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$) and hematite ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$), *Corros. Sci.* 34 (1993) 1355–1365. [https://doi.org/10.1016/0010-938X\(93\)90092-U](https://doi.org/10.1016/0010-938X(93)90092-U).
- [29] M. Yamaura, D.A. Fungaro, Synthesis and characterization of magnetic adsorbent prepared by magnetite nanoparticles and zeolite from coal fly ash, *J. Mater. Sci.* 48 (2013) 5093–5101. <https://doi.org/10.1007/s10853-013-7297-6>.
- [30] J.G. Carriazo Baños, V.E. Noval Lara, C. Ochoa Puentes, Magnetita (Fe_3O_4): Una estructura inorgánica con múltiples aplicaciones en catálisis heterogénea, *Rev. Colomb. Química.* 46 (2017) 42. <https://doi.org/10.15446/rev.colomb.quim.v46n1.62831>.
- [31] M.K. Doula, Synthesis of a clinoptilolite-Fe system with high Cu sorption capacity,

- Chemosphere. 67 (2007) 731–740. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2006.10.072>.
- [32] Y. Garcia-Basabe, I. Rodriguez-Iznaga, L.C. De Menorval, P. Llewellyn, G. Maurin, D.W. Lewis, R. Binions, M. Autie, A.R. Ruiz-Salvador, Step-wise dealumination of natural clinoptilolite: Structural and physicochemical characterization, *Microporous Mesoporous Mater.* 135 (2010) 187–196. <https://doi.org/10.1016/J.MICROMESO.2010.07.008>.
- [33] M.T. Blanco Varela, S. Martínez Ramírez, I. Ereña, M. Gener, P. Carmona, Characterization and pozzolanicity of zeolitic rocks from two Cuban deposits, *Appl. Clay Sci.* 33 (2006) 149–159. <https://doi.org/10.1016/J.CLAY.2006.04.006>.
- [34] H. Tanaka, N. Yamasaki, M. Muratani, R. Hino, Structure and formation process of (K,Na)-clinoptilolite, *Mater. Res. Bull.* 38 (2003) 713–722. [https://doi.org/10.1016/S0025-5408\(03\)00006-0](https://doi.org/10.1016/S0025-5408(03)00006-0).
- [35] Y.-K. Ma, S. Rigolet, L. Michelin, J.-L. Paillaud, S. Mintova, F. Khoerunnisa, T.J. Daou, E.-P. Ng, Facile and fast determination of Si/Al ratio of zeolites using FTIR spectroscopy technique, *Microporous Mesoporous Mater.* 311 (2021) 110683. <https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2020.110683>.
- [36] C.V.A. Duke, K. Latham, C.D. Williams, Isomorphous substitution of Fe³⁺ in LTL framework using potassium ferrate(VI), *Zeolites.* 15 (1995) 213–218. [https://doi.org/10.1016/0144-2449\(94\)00031-M](https://doi.org/10.1016/0144-2449(94)00031-M).
- [37] M. Arruebo, R. Fernández-Pacheco, S. Irusta, J. Arbiol, M.R. Ibarra, J. Santamaría, Sustained release of doxorubicin from zeolite-magnetite nanocomposites prepared by mechanical activation, *Nanotechnology.* 17 (2006) 4057–4064. <https://doi.org/10.1088/0957-4484/17/16/011>.
- [38] A. Olad, B. Naseri, Preparation, characterization and anticorrosive properties of a novel polyaniline/c clinoptilolite nanocomposite, *Prog. Org. Coatings.* 67 (2010) 233–238. <https://doi.org/10.1016/J.PORGCOAT.2009.12.003>.
- [39] A. Filippidis, A. Godelitsas, D. Charistos, P. Misaelides, A. Kassoli-Fournaraki, The chemical behavior of natural zeolites in aqueous environments: Interactions between low-silica zeolites and 1 M NaCl solutions of different initial pH-values, *Appl. Clay Sci.* 11 (1996) 199–209. [https://doi.org/10.1016/S0169-1317\(96\)00025-7](https://doi.org/10.1016/S0169-1317(96)00025-7).
- [40] E.H. Oelkers, J. Schott, Experimental study of anorthite dissolution and the relative

- mechanism of feldspar hydrolysis, *Geochim. Cosmochim. Acta.* 59 (1995) 5039–5053. [https://doi.org/10.1016/0016-7037\(95\)00326-6](https://doi.org/10.1016/0016-7037(95)00326-6).
- [41] N.H. Mthombeni, S. Mbakop, A. Ochieng, M.S. Onyango, Vanadium (V) adsorption isotherms and kinetics using polypyrrole coated magnetized natural zeolite, *J. Taiwan Inst. Chem. Eng.* 66 (2016) 172–180. <https://doi.org/10.1016/j.jtice.2016.06.016>.
- [42] E.N. Bakatula, A.K. Mosai, H. Tutu, Removal of uranium from aqueous solutions using ammonium-modified zeolite, *South African J. Chem.* 68 (2015) 165–171. <https://doi.org/10.17159/0379-4350/2015/v68a23>.
- [43] M.J. Zamzow, B.R. Eichbaum, K.R. Sandgren, D.E. Shanks, Removal of Heavy Metals and Other Cations from Wastewater Using Zeolites, *Sep. Sci. Technol.* 25 (1990) 1555–1569. <https://doi.org/10.1080/01496399008050409>.
- [44] N.H. Abdullah, K. Shameli, M. Etesami, E. Chan Abdullah, L.C. Abdullah, Facile and green preparation of magnetite/zeolite nanocomposites for energy application in a single-step procedure, *J. Alloys Compd.* 719 (2017) 218–226. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2017.05.028>.
- [45] R. Bosînceanu, N. Sulițanu, Synthesis and characterization of FeO(OH)/Fe₃O₄ nanoparticles encapsulated in zeolite matrix, *J. Optoelectron. Adv. Mater.* 10 (2008) 3482–3486.
- [46] F. Rahmani, M. Haghighi, M. Amini, The beneficial utilization of natural zeolite in preparation of Cr/clinoptilolite nanocatalyst used in CO₂-oxidative dehydrogenation of ethane to ethylene, *J. Ind. Eng. Chem.* 31 (2015) 142–155. <https://doi.org/10.1016/j.jiec.2015.06.018>.
- [47] M.J. Jafari, R. Zendehtel, A. Rafieepour, M. Nakhaei Pour, H. Irvani, S. Khodakarim, Comparison of Y and ZSM-5 zeolite modified with magnetite nanoparticles in removal of hydrogen sulfide from air, *Int. J. Environ. Sci. Technol.* 17 (2020) 187–194. <https://doi.org/10.1007/s13762-019-02348-w>.
- [48] P.G. Bercoff, H.R. Bertorello, C. Saux, L.B. Pierella, P.M. Botta, T. Kanazawa, Y. Zhang, Magnetic properties of Co-impregnated zeolites, *J. Magn. Magn. Mater.* 321 (2009) 3813–3820. <https://doi.org/10.1016/j.jmmm.2009.07.046>.
- [49] L.H. Singh, S.S. Pati, M.J.A. Sales, E.M. Guimarães, A.C. Oliveira, V.K. Garg, Facile

- Method to Tune the Particle Size and Thermal Stability of Magnetite Nanoparticles, *J. Braz. Chem. Soc.* (2015). <https://doi.org/10.5935/0103-5053.20150207>.
- [50] L.C.A. Oliveira, D.I. Petkowicz, A. Smaniotto, S.B.C. Pergher, Magnetic zeolites: a new adsorbent for removal of metallic contaminants from water, *Water Res.* 38 (2004) 3699–3704. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2004.06.008>.
- [51] T.S. El-Din, A.A. Elzatahry, D.M. Aldhayan, A.M. Al-Enizi, S.S. Al-Deyab, Synthesis and Characterization of Magnetite Zeolite Nano Composite, *Int. J. Electrochem. Sci.* 6 (2011) 6177–6183. [https://doi.org/10.1016/S1452-3981\(23\)19672-6](https://doi.org/10.1016/S1452-3981(23)19672-6).
- [52] M. Delkash, B. Ebrazi Bakhshayesh, H. Kazemian, Using zeolitic adsorbents to cleanup special wastewater streams: A review, *Microporous Mesoporous Mater.* 214 (2015) 224–241. <https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2015.04.039>.
- [53] S. Wang, Y. Peng, Natural zeolites as effective adsorbents in water and wastewater treatment, *Chem. Eng. J.* 156 (2010) 11–24. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2009.10.029>.
- [54] L.H. Singh, S.S. Pati, J.A.H. Coaquira, J. Matilla, E.M. Guimarães, A.C. Oliveira, E. Kuzmann, V.K. Garg, Magnetic interactions in cubic iron oxide magnetic nanoparticle bound to zeolite, *J. Magn. Mater.* 416 (2016) 98–102. <https://doi.org/10.1016/j.jmmm.2016.05.003>.
- [55] M. Kosmulski, Isoelectric points and points of zero charge of metal (hydr)oxides: 50 years after Parks' review, *Adv. Colloid Interface Sci.* 238 (2016) 1–61. <http://dx.doi.org/10.1016/j.cis.2016.10.005>.
- [56] A.A. Burbano Patiño, V.L. Lassalle, M.F. Horst, Magnetic hydrochar nanocomposite obtained from sunflower husk: A potential material for environmental remediation, *J. Mol. Struct.* 1239 (2021) 130509. <https://doi.org/10.1016/j.molstruc.2021.130509>.
- [57] G.A. Parks, Aqueous surface chemistry of oxides and complex oxide minerals: Isoelectric point and zero point of charge, *Amer. Chem. Soc. Adv. Chem. Ser.* (1967) 121–160.
- [58] F.J. Gil-Llambias, A.M. Escudey-Castro, Use of zero point charge measurements in determining the apparent surface coverage of molybdena in MoO₃/γ-Al₂O₃ catalysts, *J. Chem Soc Chem Commun.* (1982) 478–479. <https://doi.org/10.1039/C39820000478>.
- [59] L.E. Burris, M.C.G. Juenger, The effect of acid treatment on the reactivity of natural

- zeolites used as supplementary cementitious materials, *Cem. Concr. Res.* 79 (2016) 185–193. <https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2015.08.007>.
- [60] P. Nicolás, M. Saleta, H. Troiani, R. Zysler, V. Lassalle, M.L. Ferreira, Preparation of iron oxide nanoparticles stabilized with biomolecules: Experimental and mechanistic issues, *Acta Biomater.* 9 (2013) 4754–4762. <https://doi.org/10.1016/j.actbio.2012.09.040>.
- [61] M.F. Horst, D.F. Coral, M.B. Fernández van Raap, M. Alvarez, V. Lassalle, Hybrid nanomaterials based on gum Arabic and magnetite for hyperthermia treatments, *Mater. Sci. Eng. C.* 74 (2017) 443–450. <https://doi.org/10.1016/j.msec.2016.12.035>.
- [62] R. Mohammed, H.H. El-Maghrabi, A.A. Younes, A.B. Farag, S. Mikhail, M. Riad, SDS-goethite adsorbent material preparation, structural characterization and the kinetics of the manganese adsorption, *J. Mol. Liq.* 231 (2017) 499–508. <https://doi.org/10.1016/J.MOLLIQ.2017.02.041>.
- [63] Z. Li, R. Beachner, Z. McManama, H. Hanlie, Sorption of arsenic by surfactant-modified zeolite and kaolinite, *Microporous Mesoporous Mater.* 105 (2007) 291–297. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2007.03.038>.
- [64] M.P. Elizalde-González, J. Mattusch, W.-D. Einicke, R. Wennrich, Sorption on natural solids for arsenic removal, *Chem. Eng. J.* 81 (2001) 187–195. [https://doi.org/10.1016/S1385-8947\(00\)00201-1](https://doi.org/10.1016/S1385-8947(00)00201-1).
- [65] M.P. Elizalde-Gonzalez, J. Mattusch, R. Wennrich, Application of natural zeolites for preconcentration of arsenic species in water samples, *J. Environ. Monit.* 3 (2001) 22–26. <https://doi.org/10.1039/b006636m>.
- [66] N. Thomas, D.D. Dionysiou, S.C. Pillai, Heterogeneous Fenton catalysts: A review of recent advances, *J. Hazard. Mater.* 404 (2021) 124082. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2020.124082>.
- [67] M. Bilici Baskan, A. Pala, Removal of arsenic from drinking water using modified natural zeolite, *Desalination.* 281 (2011) 396–403. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.desal.2011.08.015>.
- [68] World Health Organization, *Guidelines for Drinking-water Quality*, (2011).
- [69] C.H. Liu, Y.H. Chuang, T.Y. Chen, Y. Tian, H. Li, M.K. Wang, W. Zhang, Mechanism

- of Arsenic Adsorption on Magnetite Nanoparticles from Water: Thermodynamic and Spectroscopic Studies, *Environ. Sci. Technol.* 49 (2015) 7726–7734. <https://doi.org/10.1021/acs.est.5b00381>.
- [70] W. Yan, M.A.V. Ramos, B.E. Koel, W.X. Zhang, As(III) sequestration by iron nanoparticles: Study of solid-phase redox transformations with X-ray photoelectron spectroscopy, *J. Phys. Chem. C* 116 (2012) 5303–5311. <https://doi.org/10.1021/jp208600n>.
- [71] M. Khatamian, N. Afshar No, S. Hosseini Nami, S. Fazli-Shokouhi, Synthesis and characterization of zeolite A, Fe₃O₄/zeolite A, and Fe₂O₃/zeolite A nanocomposites and investigation of their arsenic removal performance, *J. Iran. Chem. Soc.* (2023). <https://doi.org/10.1007/s13738-023-02787-w>.
- [72] CAA, Código Alimentario Argentino. Capítulo XII. Bebidas Hídricas, Agua y Agua Gasificada. Artículo 982. Res Conj. SPRyRS y SAGPyA N° 68/2007 N° 196/2007. Ley 18284. Buenos Aires: Marzocchi, (2007).
- [73] J.F. Liu, Z.S. Zhao, G. Bin Jiang, Coating Fe₃O₄ magnetic nanoparticles with humic acid for high efficient removal of heavy metals in water, *Environ. Sci. Technol.* 42 (2008) 6949–6954. <https://doi.org/10.1021/es800924c>.
- [74] S.B. Inbaraj, B.H. Chen, Dye adsorption characteristics of magnetite nanoparticles coated with a biopolymer poly(γ -glutamic acid), *Bioresour. Technol.* 102 (2011) 8868–8876. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.biortech.2011.06.079>.
- [75] L. Ai, C. Zhang, F. Liao, Y. Wang, M. Li, L. Meng, J. Jiang, Removal of methylene blue from aqueous solution with magnetite loaded multi-wall carbon nanotube: Kinetic, isotherm and mechanism analysis, *J. Hazard. Mater.* 198 (2011) 282–290. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2011.10.041>.
- [76] R. Tovar-Gómez, M.R. Moreno-Virgen, J.A. Dena-Aguilar, V. Hernández-Montoya, A. Bonilla-Petriciolet, M.A. Montes-Morán, Modeling of fixed-bed adsorption of fluoride on bone char using a hybrid neural network approach, *Chem. Eng. J.* 228 (2013) 1098–1109. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2013.05.080>.
- [77] A. Bonilla-Petriciolet, D.I. Mendoza-Castillo, H.E. Reynel-Avila, I. Aguayo-Villareal, Perspectivas de la intensificación de procesos de adsorción empleando carbón activado para la remoción de contaminantes prioritarios del agua, *Bol Grup. Español Carbón.* 36

(2015) 17–21.

- [78] M.F.F. Sze, G. McKay, Enhanced mitigation of para-chlorophenol using stratified activated carbon adsorption columns, *Water Res.* 46 (2012) 700–710. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2011.11.039>.
- [79] Y.O. Zubair, S. Fuchida, C. Tokoro, Insight into the Mechanism of Arsenic(III/V) Uptake on Mesoporous Zerovalent Iron–Magnetite Nanocomposites: Adsorption and Microscopic Studies, *ACS Appl. Mater. Interfaces.* 12 (2020) 49755–49767. <https://doi.org/10.1021/acsami.0c14088>.
- [80] R. Jain, Recent advances of magnetite nanomaterials to remove arsenic from water, *RSC Adv.* 12 (2022) 32197–32209. <https://doi.org/10.1039/d2ra05832d>.
- [81] Y. Yoon, W.K. Park, T.-M. Hwang, D.H. Yoon, W.S. Yang, J.-W. Kang, Comparative evaluation of magnetite–graphene oxide and magnetite-reduced graphene oxide composite for As(III) and As(V) removal, *J. Hazard. Mater.* 304 (2016) 196–204. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2015.10.053>.

Capítulo 6

Nanocompuesto cerámico zeolita-óxidos de hierro modificado con aluminio y calcio

En este Capítulo, se realizó una modificación superficial del nanocompuesto zeolita-óxidos de hierro mediante la incorporación de aluminio y calcio. El objetivo fue mejorar su capacidad de adsorción de fluoruros en comparación con el material ZM sintetizado previamente. Siguiendo la línea del capítulo anterior, se investigaron las propiedades fisicoquímicas y la eficiencia de este nanocompuesto, comparándolo con sus precursores.

Se evaluó la eficiencia de adsorción de los materiales en soluciones de fluoruros modelo y en muestras de agua subterránea, analizando tanto la cinética como la posibilidad de reutilización del material y su estabilidad.

6.1 - Introducción

Como se mencionó en el Capítulo 1, existe una correlación positiva entre las concentraciones de arsénico y fluoruros en aguas subterráneas, por lo que abordar ambos contaminantes simultáneamente es crucial para optimizar los procesos de tratamiento. Sin embargo, aunque los materiales desarrollados en el Capítulo 5 han mostrado una eficiencia destacable en la remoción de arsénico, los experimentos destinados a investigar la remoción de fluoruros no han arrojado resultados satisfactorios. Esto puede deberse a que las zeolitas mantienen una carga superficial negativa a lo largo de todo el rango de pH, lo que restringe su capacidad de adsorción de iones F^- , dado que estos procesos están mediados por interacciones electrostáticas [1]. Por otro lado, aunque los óxidos de hierro tienen afinidad por los fluoruros, su capacidad de adsorción es limitada y se manifiesta de manera significativa en entornos con valores de pH ácidos [2,3].

Para abordar las limitaciones mencionadas y mejorar la eficiencia de adsorción de fluoruros, se han implementado diversas estrategias [4–6], como la modificación de la superficie de los materiales mediante la incorporación de lantano [7,8], aluminio y calcio [9,10], así como sus óxidos/hidróxidos inorgánicos [11], que se logran a través de procesos electroquímicos, de intercambio iónico o precipitación. Por ejemplo, Teutli-Sequeira et al. investigaron el efecto de soportar hidróxido de aluminio sobre la hematita para la remoción de F^- [11]. La impregnación se realizó mediante un proceso de precipitación, añadiendo NaOH a la dispersión de hematita en una solución de nitrato de aluminio. Los resultados mostraron que la hematita sin modificar era ineficiente en la eliminación del contaminante, mientras que la hematita modificada mostró una notable capacidad de adsorción, alcanzando un valor de hasta 116.75 mg g^{-1} en 48 horas. En una línea similar, Zhang et al. informaron mejoras significativas al modificar superficialmente una zeolita con calcio, incrementando su eficiencia de eliminación en un 96.3% en comparación con la zeolita natural, con un tiempo de equilibrio de 6 horas [12].

El objetivo de este capítulo fue mejorar la capacidad de adsorción del nanocompuesto ZM frente a fluoruros, mediante su modificación superficial con aluminio y calcio. También se modificaron otros materiales previamente explorados, como las nanopartículas de óxidos de hierro magnéticos (M), la zeolita natural (Z) y la zeolita cargada con hierro cerivalente (ZFe), con el fin de comparar sus propiedades y eficiencia en la remoción de fluoruros.

6.2 - Materiales y métodos

6.2.1 - Materiales

En este capítulo se utilizarán los adsorbentes previamente desarrollados, específicamente ZM, M, Z y ZFe, como precursores para modificar su superficie con aluminio y calcio. Cabe destacar que M, Z y ZFe servirán como materiales de referencia

6.2.2 - Modificación superficial con aluminio y calcio

La modificación superficial se llevó a cabo mediante la incorporación de aluminio y calcio, siguiendo el procedimiento descrito por Waghmare et al. [9], utilizando una proporción nominal de masa material a $KAl(SO_4)_2$ y $CaSO_4$ de 1:2:0.5. En la Figura 6. 1 se presenta un diagrama esquemático del proceso.

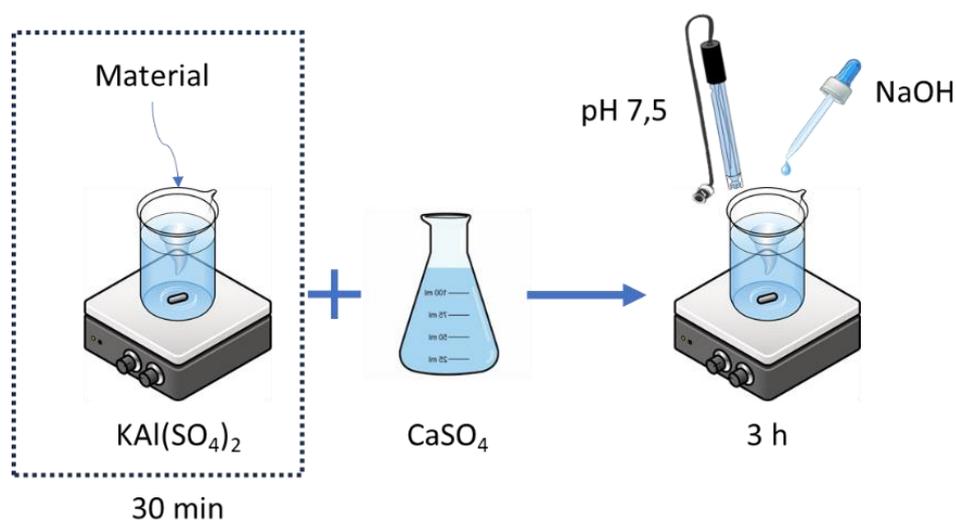


Figura 6. 1 - Diagrama de la síntesis de los materiales modificados con Al y Ca.

Para realizar esta modificación, se dispersaron 0.5 g de cada material en 50 mL de una solución de sulfato de potasio y aluminio con una concentración de 77.55 mM. Esta dispersión se mantuvo en contacto durante 30 minutos bajo agitación magnética constante. Posteriormente, se añadieron 200 mL de una solución de sulfato de calcio, con una concentración de 9.20 mM. El pH de la suspensión resultante se ajustó a un rango de 7.5 ± 0.2 mediante la adición de $NaOH$. Durante este procedimiento, se mantuvo una agitación magnética continua durante 3 horas a temperatura ambiente.

Los sólidos obtenidos se separaron mediante centrifugación o decantación magnética, dependiendo de su composición. Una vez aislados, los sólidos se sometieron a un proceso de secado a 41 °C durante 48 horas en una estufa.

6.2.3 - Caracterización

Se empleó espectroscopía de emisión atómica para cuantificar el contenido de aluminio y calcio. La estructura cristalina se analizó mediante DRX, y los grupos funcionales se identificaron mediante FTIR. Además, determinó el potencial zeta (ζ) de los materiales mediante microelectroforesis capilar Doppler.

6.2.4 - Ensayos de adsorción

Se evaluó la eficiencia de adsorción de fluoruros en los nanocompuestos tanto en soluciones modelo como en muestras de agua subterránea. Los experimentos se realizaron en modalidad *batch* utilizando una proporción de 4 g L⁻¹ de adsorbente. Todos los experimentos fueron llevados a cabo a temperatura ambiente, bajo agitación magnética. Los nanocompuestos magnéticos se separaron mediante decantación magnética, mientras que el resto de los materiales se separaron mediante filtración (0.22 μ m).

6.2.4.1 - Cinética de adsorción

Se estudió la cinética de adsorción de todos los materiales utilizando una solución de 6 mg L⁻¹ de fluoruro, preparada a partir de NaF. El pH de la solución se ajustó a 8 ± 0.2 , para simular el pH del agua subterránea, mediante la adición de NaOH 0.1 M.

6.2.4.2 - Cinética de adsorción en una matriz de agua subterránea

Este estudio se llevó a cabo utilizando una muestra de agua subterránea poco profunda, denominada M_{ASb-4}, procedente de la región de Bahía Blanca, Buenos Aires, Argentina. En el Capítulo 5 (sección 5.2.4 -) se describen las características de esta muestra, que presentó niveles elevados de fluoruros (14.40 mg L⁻¹) y arsénico (0.201 mg L⁻¹), así como una alta conductividad (4.38 mS cm⁻²) y un pH alcalino (8.70). La muestra se mantuvo congelada hasta el momento de los ensayos, y no se realizó ningún ajuste de pH ni filtración para los ensayos de adsorción.

Para realizar estos experimentos, se prepararon varios lotes de muestra de agua subterránea que se trataron en intervalos de tiempo que oscilaron desde los 15 minutos y las 5 horas, a temperatura ambiente.

6.2.4.3 - Ensayos de reutilización en agua subterránea

A partir de los resultados obtenidos en los ensayos de cinética de adsorción en agua subterránea, se diseñó una secuencia de tratamiento en etapas para evaluar su viabilidad de aplicación y posibilidad de reutilización en un sistema en *batch*. El procedimiento llevado a cabo se muestra esquemáticamente en la Figura 6. 2.

Inicialmente, se trató un volumen de 30 mL de M_{ASb-4} con 0.120 g del adsorbente durante 15 minutos. Posteriormente, el agua tratada se separó del adsorbente mediante decantación magnética. A continuación, esta muestra se sometió a una segunda etapa de adsorción, utilizando otros 0.120 g del adsorbente. Durante este proceso no se realizó ningún procedimiento de regeneración o purificación del material adsorbente, ya que el enfoque principal fue su reutilización.

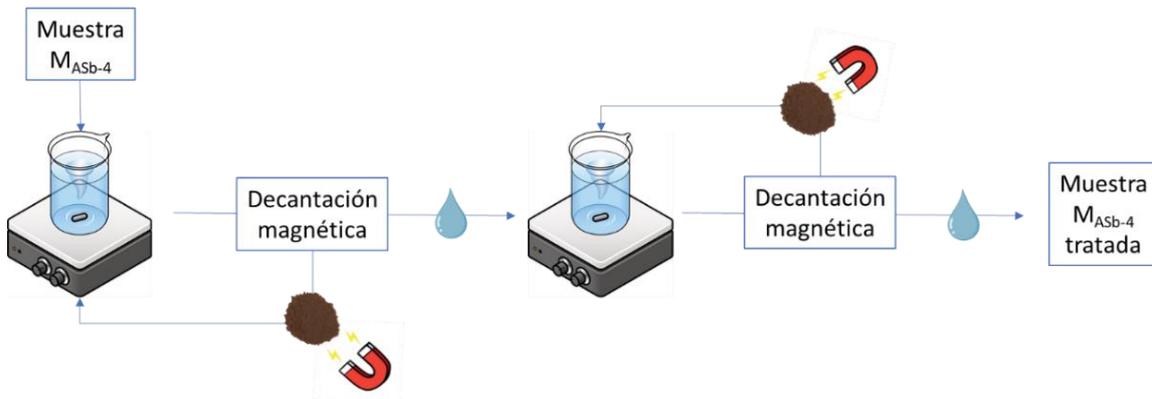


Figura 6. 2 - Esquema del procedimiento seguido en el estudio de reutilización del adsorbente.

6.3 - Resultados

6.3.1 - Modificación superficial con aluminio y calcio

Los datos de masa obtenida (en gramos) a partir de la reacción de modificación superficial de los materiales AC se presentan en la Tabla 6. 1. Se observa que los valores de masa obtenida registrados para los materiales magnéticos son ligeramente menores a los obtenidos para los materiales no magnéticos. Cabe resaltar que, en este estudio no fue posible calcular el rendimiento debido a la falta de precisión de la reacción que tiene lugar. En este sentido, aunque la literatura existente menciona la precipitación de hidróxido de aluminio bajo condiciones similares de síntesis [11,13–15], no se proporciona información clara sobre la fase de aluminio y calcio que se obtiene bajo las condiciones de síntesis utilizadas en este trabajo [9].

Tabla 6. 1 - Masa obtenida de la síntesis de los materiales modificados con Al y Ca.

Material	Masa obtenida (g)	Δm (g)
ZM-AC	0.6845	0.1845
M-AC	0.6743	0.1743
Z-AC	0.7439	0.2439
ZFe-AC	0.7239	0.2239

En el Anexo II se incluye un diagrama de especies para el aluminio y el calcio, considerando la concentración de cada componente en el medio de reacción. Con base en esto, se sugiere que la modificación superficial ocurre principalmente a través de la adsorción de las especies de aluminio y calcio sobre la superficie de los materiales, en lugar de una reacción de precipitación de los óxidos/hidróxidos de estos cationes. En este contexto, la especie predominante de aluminio en las condiciones de síntesis es $\text{Al}(\text{OH})_4^-$ (94.8%), mientras que la presencia de $\text{Al}(\text{OH})_3$ es mínima, representando tan solo el 4.6%. Por otro lado, las especies predominantes de calcio son Ca^{2+} (47.7%) y $\text{CaSO}_{4(\text{ac})}$ (52.3%), siendo necesario elevar el pH del medio por encima de 11 para obtener la precipitación del hidróxido [16].

6.3.2 - Caracterización

6.3.2.1 - Composición

La Tabla 6. 2 muestra la composición de los materiales modificados en comparación con los materiales de partida. Se observa un notable aumento en el contenido de aluminio y calcio de los materiales modificados con respecto a sus precursores, lo cual se correlaciona con el aumento de masa registrado tras la síntesis.

En todos los casos, se ha notado que los materiales han incorporado una proporción de Al/Ca mayor que la teórica (1.35), considerando la relación nominal empleada en la síntesis. Este aumento puede explicarse por las condiciones utilizadas. Durante la etapa inicial, los materiales se pusieron en contacto con una solución que contenía aluminio (77.55 mM $\text{AlK}(\text{SO}_4)_2$) durante 30 minutos, seguida de la adición de una solución de calcio. Este proceso propició que, inicialmente, el aluminio se adsorbiera en la superficie de los materiales, ocupando los sitios activos disponibles, lo cual limitó la adsorción de iones de calcio en la segunda etapa.

Tabla 6. 2 - Composición de los materiales AC y los materiales de partida.

Material	Fe (mg g ⁻¹)	Al (mg g ⁻¹)	Ca (mg g ⁻¹)	Al/Ca (molar)
Z	0.98 (0.08)	3.53 (0.01)	--	--
Z-AC	0.64 (0.02)	29.40 (0.12)	11.19 (0.21)	3.89
ZFe	3.36 (1.15)	3.84 (0.06)	--	--
ZFe-AC	1.57 (0.30)	24.41 (0.01)	10.12 (0.07)	3.57
M	616.44 (0.10)	--	--	--
M-AC	323.48 (6.73)	22.62 (0.06)	12.27 (0.33)	2.73
ZM	287.52 (0.81)	2.34 (0.03)	--	--
ZM-AC	281.92 (24.9)	38.70 (1.95)	8.50 (0.09)	6.74

Los valores entre paréntesis expresan la desviación estándar de las medidas.

Los materiales ZFe-AC y Z-AC mostraron una incorporación similar de aluminio y calcio, mientras que la M presentó la menor cantidad de aluminio incorporado pero la mayor cantidad de calcio. Por otro lado, ZM-AC registró la mayor incorporación de aluminio y la menor de calcio, alcanzando una relación de Al/Ca de 6.74, cinco veces más alta que la nominal. Este comportamiento podría atribuirse a una mayor porosidad del nanocompuesto en comparación con los materiales de partida [17], lo que implicaría una mayor capacidad de adsorción y, por ende, una mayor incorporación de aluminio en la primera etapa de la síntesis.

6.3.2.2 - Espectroscopía infrarroja con transformada de Fourier

Las Figura 6. 3 y Figura 6. 4 comparan los espectros FTIR de los materiales modificados con sus precursores. Se observaron cambios significativos en los espectros de Z-AC y ZFe-AC en comparación con sus precursores Z y ZFe, respectivamente (Figura 6. 3). En ambos casos, las bandas asociadas al estiramiento asimétrico de los enlaces T-O-T externos e internos de los grupos Si-O-Si(Al), ubicadas aproximadamente en 1200 y 1050 cm⁻¹, experimentaron corrimientos hacia mayores números de onda, atribuibles a la incorporación de Al(Ca) en la estructura de los materiales [18,19]. Además, la incorporación de los cationes produjo modificaciones en los espectros en el rango de vibraciones de los enlaces T-O en grupos T-O-T y O-T-O, observados en el intervalo de 800-500 cm⁻¹, resultando en una atenuación de la intensidad de las bandas en esta región y modificando la relación de intensidades de las señales ubicadas en ~610 y ~460 cm⁻¹ [20].

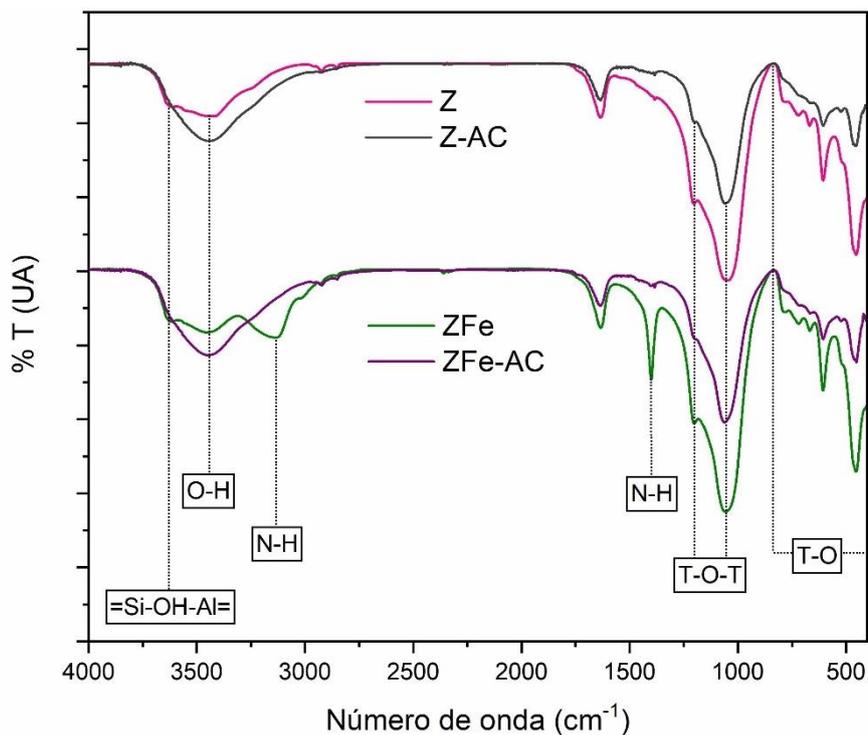


Figura 6. 3 - Espectros FTIR de los materiales a base de zeolita modificados superficialmente y sus precursores.

Por otro lado, se observó la ausencia de la banda asociada a los grupos O-H en $\equiv\text{Si-OH-Al}\equiv$, indicando que estos enlaces O-H están específicamente involucrados en las interacciones Al(Ca)-Z [21]. Asimismo, en el espectro de ZFe-AC no se observan las bandas típicas asociadas a la presencia de grupos N-H, derivados del proceso de síntesis [22]. Este fenómeno podría deberse a dos razones: los grupos amonio podrían estar involucrados en la modificación superficial de material, o bien, podrían haber sido desplazados por los iones Al(Ca) durante el proceso de síntesis.

En el espectro de las nanopartículas M (Figura 6. 4), se identifica una banda bien definida en 592 cm^{-1} , asociada con el modo de estiramiento del enlace Fe-O, característico de los óxidos de hierro [20]. Sin embargo, esta banda se vuelve más ancha y atenuada en el caso de M-AC, debido a la modificación superficial con Al y Ca, de manera similar a lo observado en los materiales Z-AC y ZFe-AC. Además, aparece una banda de intensidad leve a 456 cm^{-1} , posiblemente relacionada con la incorporación de aluminio a través de los enlaces de los grupos T-O-T y O-T-O [9].

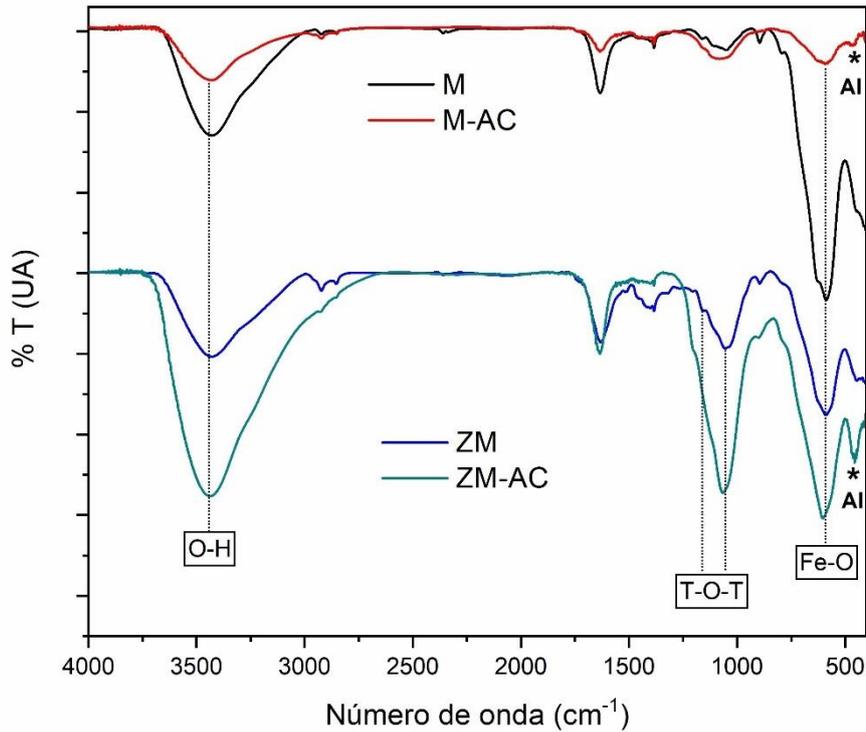


Figura 6. 4 - Espectros FTIR de los materiales magnéticos modificados y sus precursores.

Ésta última banda también se encuentra presente en el espectro del nanocompuesto ZM-AC. Al igual que ocurre en los materiales no magnéticos, las bandas ubicadas a 1200 y 1050 cm^{-1} experimentan cambios significativos en su forma. En particular, la banda en 1200 cm^{-1} sufre un desplazamiento en su posición cuando el nanocompuesto magnético es modificado con Al y Ca, lo que sugiere que los grupos Si-O-Si(Al) estarían involucrados en las interacciones con los metales [18,19].

La banda de Fe-O también experimenta un corrimiento con respecto a ZM. Como se discutió en el Capítulo 5, esta banda de Fe-O se superpone con la de los enlaces T-O, lo que sugiere que estos cambios podrían estar relacionados tanto con interacciones Fe-O-Al(Ca) como con T-O-Al(Ca). En línea con estos hallazgos, también se observan cambios en la posición de las señales asociadas al enlace O-H para los materiales magnéticos modificados en comparación con los materiales sin modificar.

6.3.2.3 - Difracción de rayos X

En la Figura 6. 5a se muestra la comparación entre los difractogramas de los materiales modificados Z-AC y ZFe-AC, junto con el patrón cristalino de referencia de la zeolita tipo clinoptilolita. Por otro lado, en la Figura 6. 5b, se contrastan los difractogramas de M-AC y ZM-AC con los de los materiales de partida y los patrones de difracción de referencia de la magnetita y la zeolita.

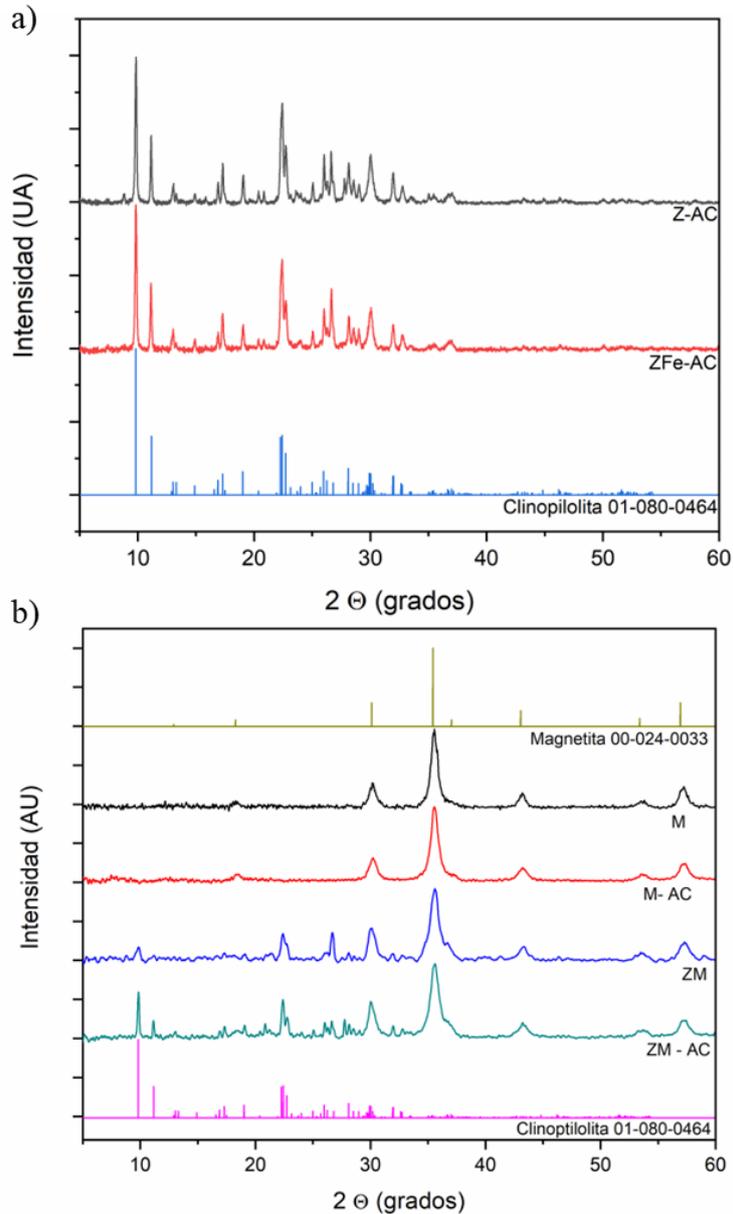


Figura 6. 5 - Difractogramas DRX de los materiales AC y sus precursores.

En todos los casos, los difractogramas de los materiales AC no muestran desplazamientos significativos en la posición de los picos, ya sea en relación con los materiales originales o los patrones de referencia. Estos resultados sugieren que la introducción de las especies de aluminio y calcio no alteran en la estructura cristalina de los materiales precursores.

Además, no se observa la aparición de picos adicionales, por lo que se infiere que las fases de aluminio y calcio depositadas sobre la superficie de los materiales son en principio amorfas. Sin embargo, en el caso del nanocompuesto ZM-AC, se aprecia un cambio significativo en la intensidad de la señal del pico a $2\theta = 9.8$. Resultados similares han sido reportados por otros autores [9,13,23].

6.3.2.4 - Potencial zeta en función del pH

Se realizó la determinación puntual del potencial zeta a un pH de 8 para todos los materiales en agua bidestilada, ajustando el pH con NaOH 0.01 M. Este enfoque se seleccionó para replicar las condiciones de pH típicas de entornos naturales, como las aguas subterráneas [24–26]. Los resultados obtenidos se encuentran en la Tabla 6. 3.

Tabla 6. 3 - Valores de potencial Z para los materiales modificados y sus precursores a pH 8.

Materiales modificados		Materiales sin modificar	
Acrónimo	ζ (mV)	Acrónimo	ζ (mV)
Z-AC	-2.87	Z	-36.9
ZFe-AC	7.26	ZFe	-37.0
M-AC	2.44	M	-25.9
ZM-AC	17.9	ZM	-9.34

En todos los casos, los cambios observados en los valores de ζ son significativos y pueden considerarse como evidencia concluyente de la modificación superficial de los materiales. Es destacable que, exceptuando a Z-AC, todos los materiales modificados presentan valores de potencial zeta positivos, en contraste con los valores negativos exhibidos por los materiales de partida. Estas diferencias pueden explicarse considerando que los valores del ζ están directamente relacionados con la composición de los sistemas [27,28]. Investigaciones previas han documentado resultados similares [9]. A partir de estos hallazgos, es posible inferir que los materiales modificados podrían ser efectivos en la eliminación de contaminantes con carga negativa favoreciendo las interacciones de naturaleza electrostática.

6.3.3 - Ensayos de adsorción

6.3.3.1 - Cinética de adsorción

La Figura 6. 6 muestra la cinética de adsorción de iones fluoruros (F^-) para los materiales AC en una solución monocomponente del contaminante. Bajo las condiciones exploradas, los materiales de partida no mostraron capacidad para eliminar F^- cuantificable. Este comportamiento podría atribuirse a un tiempo de contacto insuficiente, así como a las propiedades fisicoquímicas de dichos materiales. Otros estudios respaldan estos hallazgos [11]. Por ejemplo, se ha informado que, aunque las NPs de óxidos de hierro presentan capacidad de adsorción de F^- , ésta tiende a ser limitada y su velocidad de adsorción es generalmente lenta bajo condiciones experimentales similares a las que hemos empleado [29,30]. En esos trabajos atribuyen este comportamiento a la baja afinidad de los óxidos de hierro por el anión. Por otro lado, es ampliamente reconocido que

las zeolitas naturales presentan una capacidad limitada para eliminar aniones debido a la fuerte repulsión electrostática generada por su elevada carga superficial negativa, como se mencionó en el Capítulo 5 [14]. Por lo tanto, es común recurrir a procesos de activación, como el intercambio iónico, para mejorar significativamente la capacidad de adsorción de las zeolitas y generar nuevos sitios activos para la captura de F^- [9].

En contraste, los materiales AC demostraron una alta eficiencia en la eliminación de los fluoruros, superando el 90% de remoción en los primeros minutos del ensayo. En este sentido, durante los primeros 5 minutos de contacto, todos los materiales lograron reducir las concentraciones de F^- a niveles inferiores a 0.5 mg L^{-1} , muy por debajo del límite máximo recomendado por la Organización Mundial de la Salud (OMS), que es de 1.5 mg L^{-1} .

Estos resultados confirman la hipótesis de que la modificación superficial juega un papel esencial en la capacidad de adsorción de fluoruros de los materiales preparados. La Tabla 6. 4 detalla la Q para iones F^- , el porcentaje de remoción y los niveles finales de concentración del contaminante alcanzados en el equilibrio para todos los materiales modificados superficialmente. Se observa que la alta eficiencia se mantiene prácticamente constante para todos los materiales, independientemente de sus valores de potencial zeta, lo que sugiere que la interacción entre el contaminante y los adsorbentes no se limita únicamente a procesos de atracción electrostática [15,31].

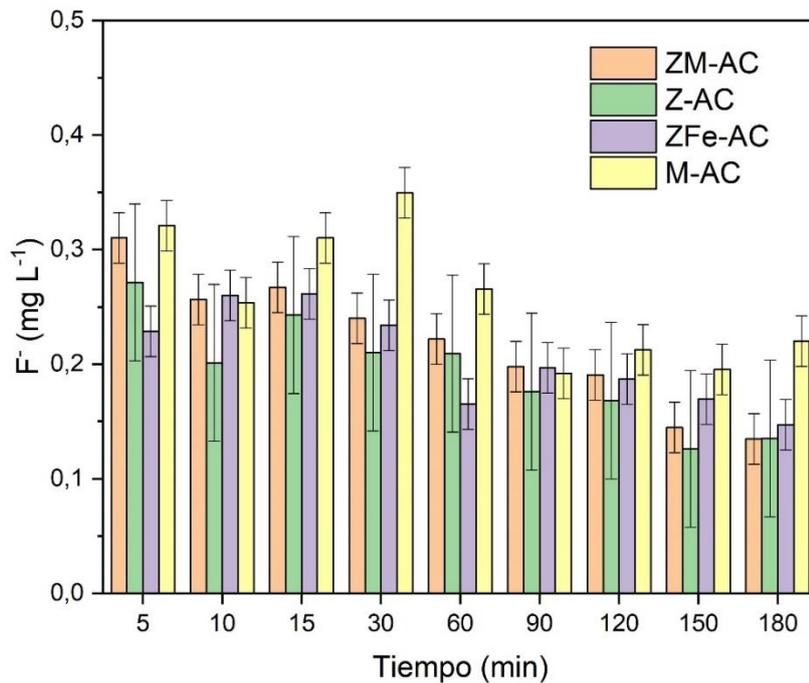


Figura 6. 6 - Variación de la concentración de F^- en función del tiempo utilizando los materiales AC.

C_i 6 mg L^{-1} ; 4 g L^{-1} ; pH 8; $25 \text{ }^\circ\text{C}$.

Tabla 6. 4 - Capacidad de adsorción, concentración final de fluoruros y porcentaje de remoción para la adsorción de fluoruros con los materiales modificados superficialmente.

Material	F ⁻ final (mg L ⁻¹)	Q _{eq} (mg g ⁻¹)	Remoción (%)
Z-AC	0.14	1.46	97.7
ZFe-AC	0.15	1.46	97.5
M-AC	0.22	1.45	96.3
ZM-AC	0.13	1.46	97.7

C_i 6mg L⁻¹; 4 g L⁻¹; pH 8; 25 °C.

Adicionalmente, se registró un cambio significativo en el pH de la solución, con un aumento promedio de 0.5 unidades de pH después del tratamiento; este cambio está asociado con procesos de intercambio iónico entre los iones hidroxilo presentes en la superficie de los adsorbentes y los fluoruros. La predominancia de este fenómeno varía según las condiciones fisicoquímicas del entorno, así como de la carga superficial de los adsorbentes [32]. Estas observaciones sugieren que un mecanismo combinado que implica tanto el intercambio iónico como las interacciones electrostáticas y/o la formación de complejos superficiales podría ser responsable de la notable eficiencia en la eliminación de F⁻ que presentan estos materiales adsorbentes [15,31].

Es importante destacar que debido al alto porcentaje de eliminación y a la velocidad del proceso de adsorción de los adsorbentes AC, así como a los límites de detección del método de cuantificación de fluoruros utilizado, no fue posible evaluar el ajuste de los modelos cinéticos a los datos experimentales.

6.3.3.2 - Cinética de adsorción en una matriz de agua subterránea

De acuerdo con los resultados obtenidos, se seleccionó el material adsorbente ZM-AC como el más apropiado para realizar estudios de cinética de adsorción de F⁻ en una muestra de agua subterránea. Esta elección se fundamenta en las ventajas que ofrecen los materiales magnéticos a nivel operativo en el laboratorio, relacionadas con la simplicidad en la separación de la muestra mediante decantación magnética, permitiendo una adecuada recuperación y la posibilidad de reutilizar el adsorbente.

La Figura 6. 7 muestra la cinética de adsorción de F⁻ cuando se emplea una muestra de agua subterránea. Se observa una rápida adsorción en la etapa inicial del proceso, con una reducción en la concentración de F⁻ de 14.40 a 5.73 mg L⁻¹ en los primeros 15 minutos de ensayo.

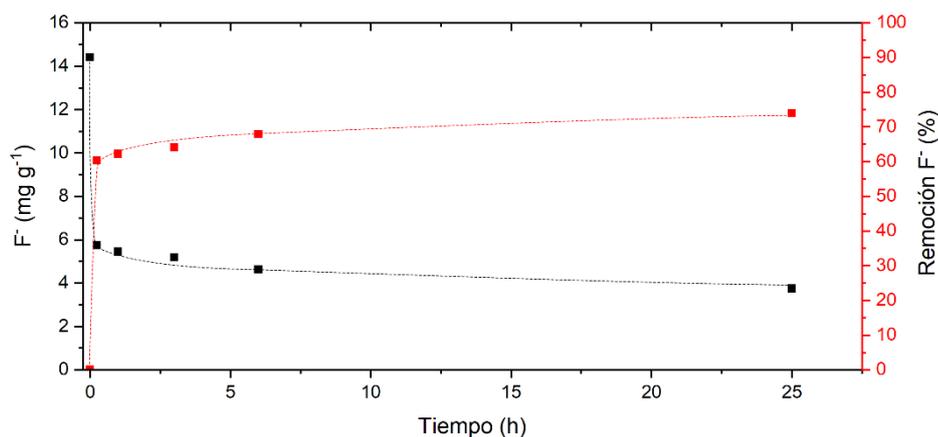


Figura 6. 7 - Cinética de adsorción de F⁻ al utilizar ZM-AC en una muestra de agua subterránea.

Muestra agua subterránea; C_i : 14.40 mg L⁻¹ F⁻; 4 g L⁻¹; 25 °C.

Aunque se observa una tendencia similar a la encontrada en las soluciones modelo, los resultados de los ensayos en la matriz de agua subterránea presentan algunas diferencias notables. La Q_e se incrementa considerablemente, alcanzando un valor de 2.66 mg g⁻¹, en comparación con los 1.46 mg g⁻¹ obtenidos en los ensayos modelo. Sin embargo, el porcentaje de remoción se reduce a un 73.9%, en contraste con el 97.7% observado en los ensayos modelo. Estos resultados pueden explicarse considerando que la concentración inicial del contaminante en la muestra de agua subterránea es más del doble que la utilizada en los ensayos modelo, con valores de 14.40 mg L⁻¹ y 6 mg L⁻¹, respectivamente.

Además de la concentración inicial de F⁻ notablemente elevada, es importante destacar que la matriz de agua subterránea empleada contiene múltiples especies adicionales, como se detalla en la Tabla 5. 1 de la sección 5.2.4 -, que pueden influir en la reducción de los porcentajes de remoción. La competencia de especies aniónicas en la adsorción de fluoruros sobre materiales basados en calcio y/o aluminio ha sido documentada ampliamente por otros investigadores [33] y se ha corroborado en los Capítulos 3 y 4. De acuerdo con la literatura, mientras los iones cloruros ejercen un efecto mínimo, las especies de arsénico, nitratos y/o fosfatos disminuyen significativamente la eficiencia de adsorción de F⁻ al competir por los mismos sitios activos del adsorbente [34]. En este contexto, otros autores han informado que la eficiencia de remoción de materiales modificados superficialmente con aluminio y calcio disminuyó en un 40% en presencia de varios co-aniones [9]. Además, el aumento en el valor de pH (8.70) con respecto a los ensayos en solución modelo (8.0) podría contribuir a la disminución de la eficiencia de remoción ya que los fluoruros compiten con los grupos OH⁻ por los sitios activos [11,35].

6.3.3.3 - Monitoreo de la estabilidad y reutilización de ZM-AC

Se efectuó un seguimiento de la estabilidad de ZM-AC en términos de lixiviación de hierro y aluminio durante un período de 25 horas en contacto con la muestra de agua subterránea. Es relevante mencionar que el hierro, siendo un metal esencial para la nutrición humana, no se considera peligroso aunque el límite máximo permitido por la legislación argentina de 0.30 mg L^{-1} [72]. Por otro lado, la presencia de aluminio en el agua de consumo está asociada con diversas enfermedades neurológicas, y la Organización Mundial de la Salud (OMS) recomienda un límite de 0.2 mg L^{-1} de aluminio en el agua de consumo [36].

Durante el período de tiempo estudiado, no se detectó lixiviación de hierro al medio. En cambio, se observó un aumento significativo en la concentración de aluminio en la muestra de agua después de 6 horas de contacto (ver Figura 6. 8), superando los niveles recomendados por la legislación. Estos hallazgos indican que ZM-AC no mantiene su estabilidad en tiempos de contacto superiores a 6 horas, un fenómeno que podría estar relacionado con múltiples factores. Por ejemplo, el incremento en la solubilidad del aluminio podría atribuirse a la presencia de elevadas concentraciones de fluoruros en la muestra de agua, lo que ha sido vinculado en investigaciones previas a la formación de complejos de coordinación entre los iones Al^{3+} y F^- [34,37]. Además, el pH del agua puede contribuir a la disolución de las especies de aluminio presentes en la superficie del adsorbente (Anexo II). En este sentido, se ha demostrado que en este tipo de materiales la lixiviación de aluminio ocurre a valores de pH por encima de 8 [35].

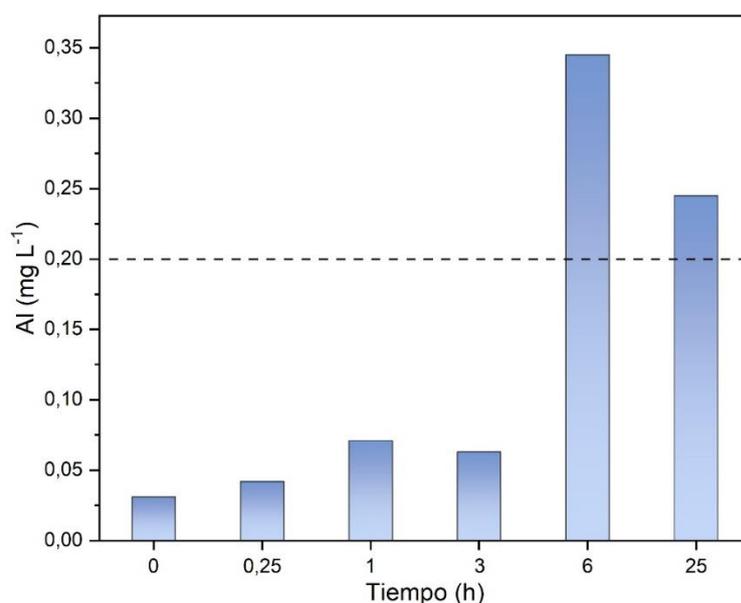


Figura 6. 8 - Concentración residual de aluminio en función del tiempo.

La línea discontinua indica la máxima concentración de Al recomendada por la OMS.
Muestra agua subterránea; C_i : 14.40 mg L^{-1} F; 4 g L^{-1} ; $25 \text{ }^\circ\text{C}$.

Estos resultados sugieren que el uso de ZM-AC para la remoción de fluoruros en aplicaciones de tratamiento de agua debe realizarse con restricciones en el tiempo de contacto, preferiblemente en intervalos menores a 6 horas. Esta limitación no representa un inconveniente significativo, ya que el material demuestra una eficiencia de remoción excepcional en períodos cortos, alcanzando su máxima eficiencia después de tan solo 15 minutos de contacto. Por otro lado, aunque ZM-AC demostró una alta eficiencia en la eliminación de fluoruros en la muestra de agua subterránea evaluada, no logró reducir la concentración final por debajo de los límites recomendados por la OMS.

Para abordar este desafío, se diseñó una secuencia de tratamiento de agua en *batch* a escala laboratorio, detallado en la sección 6.2.4.3 -, con el objetivo de mejorar la eficiencia en la remoción del contaminante y cumplir con las regulaciones establecidas por el CAA y la OMS [38,39]. Este diseño consideró los resultados de estabilidad previamente obtenidos. Además, se evaluó la posibilidad de reutilizar el sistema de tratamiento.

La Figura 6. 9 muestra la concentración final de fluoruros a lo largo de tres ciclos de reutilización de la secuencia de tratamiento. En el primer ciclo, se logró reducir la concentración de F^- al nivel permitido, con una remoción del 87.5% (1.5 mg L^{-1}), cumpliendo con el límite máximo establecido por la OMS. Sin embargo, en los siguientes ciclos, la capacidad de adsorción de F^- disminuyó drásticamente, alcanzando solo un 19% en el tercer ciclo, lo que resulta en una concentración final de F^- de 9.90 mg L^{-1} . Esta disminución en la eficiencia puede ser atribuida a la rápida saturación del adsorbente en el medio de aplicación.

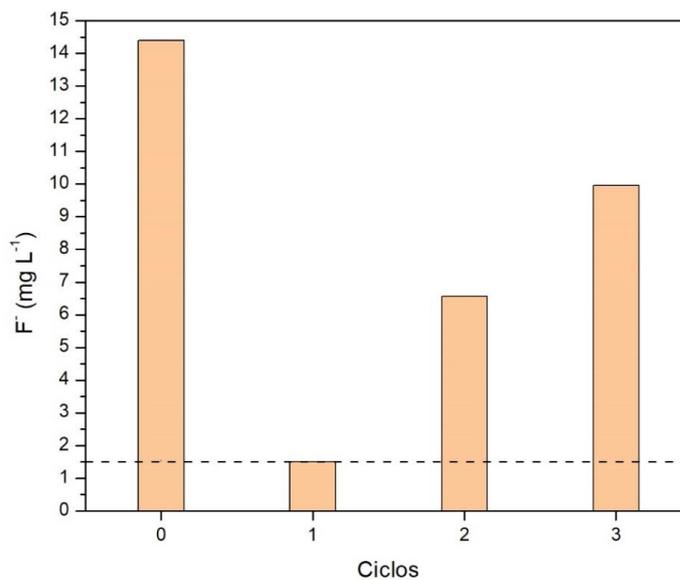


Figura 6. 9 - Ciclos de reutilización consecutivos del adsorbente ZM-AC para la remoción de F^- en agua subterránea.

La línea discontinua indica la máxima concentración de F^- recomendada por la OMS.
 Muestra agua subterránea; C_i : 14.40 mg L^{-1} F^- ; 4 g L^{-1} ; $25 \text{ }^\circ\text{C}$.

6.4 - Conclusiones

Se realizaron modificaciones superficiales a los materiales desarrollados en el Capítulo 5 mediante la incorporación de aluminio y calcio, con el objetivo principal de mejorar su capacidad de adsorción de fluoruros.

Los resultados del análisis por difracción de rayos X indicaron que la estructura cristalina de los precursores no se alteró tras la modificación, mientras que estudios de espectroscopía infrarroja revelaron cambios en las bandas asociadas a los grupos funcionales, señalando la incorporación de aluminio y calcio en la estructura de los materiales. Además, se observó un cambio en el potencial zeta en comparación con los precursores bajo las mismas condiciones.

La modificación superficial de los adsorbentes condujo a un marcado aumento en su capacidad de adsorción de fluoruros en comparación con los materiales sin modificar, superando el 90% de remoción en los primeros minutos de contacto. No se observaron diferencias significativas en la capacidad de eliminación del contaminante entre los distintos materiales modificados. En particular, ZM-AC presentó buena eficiencia para la eliminación de fluoruros del agua subterránea, alcanzando niveles por debajo de las recomendaciones de la OMS mediante un sistema secuencial de tratamiento. Sin embargo, se observó una rápida saturación del adsorbente en dicho sistema, por lo que es imperativo optimizar las condiciones operativas y de aplicación explorando de diferentes relaciones entre la masa del adsorbente y el volumen del agua tratada, así como considerar pretratamientos para la muestra de agua, como ajustes en el pH, con el fin de lograr una mayor eficiencia.

A su vez, se identificaron ciertas limitaciones en términos de estabilidad y reutilización de ZM-AC, por lo que es necesario continuar trabajando para mejorar la estabilidad de ZM-AC respecto a la lixiviación de aluminio, garantizando su efectividad a largo plazo y minimizando su impacto ambiental.

6.5 - Referencias del capítulo

- [1] M. Habuda-Stanić, M. Ravančić, A. Flanagan, A Review on Adsorption of Fluoride from Aqueous Solution, *Materials* (Basel). 7 (2014) 6317–6366. <https://doi.org/10.3390/ma7096317>.
- [2] C. Ni, C. Liu, Y. Xie, W. Xie, Z. He, H. Zhong, A critical review on adsorption and recovery of fluoride from wastewater by metal-based adsorbents, *Environ. Sci. Pollut. Res.* 29 (2022) 82740–82761. <https://doi.org/10.1007/s11356-022-23416-8>.

- [3] K. Ahmad, I.A. Shah, S. Ali, M.T. Khan, M.B.A. Qureshi, S.H.A. Shah, A. Ali, W. Rashid, H.N. Gul, Synthesis and evaluation of Ca-doped ferrihydrite as a novel adsorbent for the efficient removal of fluoride, *Environ. Sci. Pollut. Res.* 29 (2022) 6375–6388. <https://doi.org/10.1007/s11356-021-16105-5>.
- [4] S.S. Waghmare, T. Arfin, Fluoride removal by clays, geomaterials, minerals, low cost materials and zeolites by adsorption: a review, *Int J Sci Eng Technol Res.* 4 (2015) 3663–3676. https://www.researchgate.net/profile/Tanvir-Arfin/publication/304239456_Fluoride_Removal_by_Clays_Geomaterials_Minerals_Low_Cost_Materials_and_Zeolites_by_Adsorption_A_Review/links/576a24a608ae3bf53d332694/Fluoride-Removal-by-Clays-Geomaterials-Minerals-L.
- [5] Y. Sun, Q. Fang, J. Dong, X. Cheng, J. Xu, Removal of fluoride from drinking water by natural stilbite zeolite modified with Fe(III), *Desalination.* 277 (2011) 121–127. <https://doi.org/10.1016/J.DESAL.2011.04.013>.
- [6] A. Rahmani, J. Nouri, S. Kamal Ghadiri, A.H. Mahvi, Z.M. R, Adsorption of fluoride from water by Al³⁺ and Fe³⁺ pretreated natural Iranian zeolites, *Int. J. Environ. Res.* 4 (2010) 607–614.
- [7] J.J. García-sánchez, M. Solache-ríos, J.M. Martínez-gutiérrez, N. V Arteaga-larios, Modified natural magnetite with Al and La ions for the adsorption of fluoride ions from aqueous solutions, *J. Fluor. Chem.* 186 (2016) 115–124. <https://doi.org/10.1016/j.jfluchem.2016.05.004>.
- [8] N. Viswanathan, S. Meenakshi, Enhanced fluoride sorption using La(III) incorporated carboxylated chitosan beads, *J. Colloid Interface Sci.* 322 (2008) 375–383. <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2008.03.007>.
- [9] S. Waghmare, T. Arfin, S. Rayalu, D. Lataye, S. Dubey, Adsorption Behaviour of Modified Zeolite as Novel Adsorbents for Fluoride Removal from Drinking Water: Surface Phenomena , Kinetics and Thermodynamics Studies, 4 (2015) 4114–4124.
- [10] A. Teutli-Sequeira, M. Solache-Ríos, V. Martínez-Miranda, I. Linares-Hernández, Comparison of aluminum modified natural materials in the removal of fluoride ions, *J. Colloid Interface Sci.* 418 (2014) 254–260. <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2013.12.020>.
- [11] A. Teutli-Sequeira, M. Solache-Ríos, P. Balderas-Hernández, Modification Effects of Hematite with Aluminum Hydroxide on the Removal of Fluoride Ions from Water, *Water,*

- Air, Soil Pollut.* 223 (2012) 319–327. <https://doi.org/10.1007/s11270-011-0860-3>.
- [12] Z. Zhang, Y. Tan, M. Zhong, Defluorination of wastewater by calcium chloride modified natural zeolite, *Desalination*. 276 (2011) 246–252. <https://doi.org/10.1016/j.desal.2011.03.057>.
- [13] S. Jain, R. V. Jayaram, Removal of Fluoride from Contaminated Drinking Water using Unmodified and Aluminium Hydroxide Impregnated Blue Lime Stone Waste, *Sep. Sci. Technol.* 44 (2009) 1436–1451. <https://doi.org/10.1080/01496390902766074>.
- [14] S. Samatya, Ü. Yüksel, M. Yüksel, N. Kabay, Removal of Fluoride from Water by Metal Ions (Al³⁺, La³⁺ and ZrO₂⁺) Loaded Natural Zeolite, *Sep. Sci. Technol.* 42 (2007) 2033–2047. <https://doi.org/10.1080/01496390701310421>.
- [15] X. Zhao, J. Wang, F. Wu, T. Wang, Y. Cai, Y. Shi, G. Jiang, Removal of fluoride from aqueous media by Fe₃O₄@Al(OH)₃ magnetic nanoparticles, *J. Hazard. Mater.* 173 (2010) 102–109. <https://doi.org/10.1016/J.JHAZMAT.2009.08.054>.
- [16] J.J. García-Sánchez, M. Solache-Ríos, V. Martínez-Miranda, I. Rodríguez-Torres, Removal of fluoride ions by calcium hydroxide-modified iron oxides, *Desalin. WATER Treat.* 94 (2017) 32–39. <https://doi.org/10.5004/dwt.2017.21517>.
- [17] O.S. Amodu, T. V Ojumu, S.K. Ntwampe, O.S. Ayanda, Rapid Adsorption of Crystal Violet onto Magnetic Zeolite Synthesized from Fly Ash and Magnetite Nanoparticles, (2015) 191–203.
- [18] Y.-K. Ma, S. Rigolet, L. Michelin, J.-L. Paillaud, S. Mintova, F. Khoerunnisa, T.J. Daou, E.-P. Ng, Facile and fast determination of Si/Al ratio of zeolites using FTIR spectroscopy technique, *Microporous Mesoporous Mater.* 311 (2021) 110683. <https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2020.110683>.
- [19] H. Tanaka, N. Yamasaki, M. Muratani, R. Hino, Structure and formation process of (K,Na)-clinoptilolite, *Mater. Res. Bull.* 38 (2003) 713–722. [https://doi.org/10.1016/S0025-5408\(03\)00006-0](https://doi.org/10.1016/S0025-5408(03)00006-0).
- [20] W. Mozgawa, The influence of some heavy metals cations on the FTIR spectra of zeolites, *J. Mol. Struct.* 555 (2000) 299–304. [https://doi.org/10.1016/S0022-2860\(00\)00613-X](https://doi.org/10.1016/S0022-2860(00)00613-X).
- [21] M.K. Doula, Synthesis of a clinoptilolite-Fe system with high Cu sorption capacity,

- Chemosphere. 67 (2007) 731–740. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2006.10.072>.
- [22] E.N. Bakatula, A.K. Mosai, H. Tutu, Removal of uranium from aqueous solutions using ammonium-modified zeolite, *South African J. Chem.* 68 (2015) 165–171. <https://doi.org/10.17159/0379-4350/2015/v68a23>.
- [23] D. Guaya, C. Valderrama, A. Farran, C. Armijos, J.L. Cortina, Simultaneous phosphate and ammonium removal from aqueous solution by a hydrated aluminum oxide modified natural zeolite, *Chem. Eng. J.* 271 (2015) 204–213. <https://doi.org/10.1016/J.CEJ.2015.03.003>.
- [24] J.D. Paoloni, C.E. Fiorentino, M.E. Sequeira, Fluoride contamination of aquifers in the southeast subhumid pampa, Argentina, *Environ. Toxicol.* 18 (2003) 317–320. <https://doi.org/10.1002/tox.10131>.
- [25] M.T. Alarcón-Herrera, J. Bundschuh, B. Nath, H.B. Nicolli, M. Gutierrez, V.M. Reyes-Gomez, D. Nuñez, I.R. Martín-Dominguez, O. Sracek, Co-occurrence of arsenic and fluoride in groundwater of semi-arid regions in Latin America: Genesis, mobility and remediation, *J. Hazard. Mater.* 262 (2013) 960–969. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2012.08.005>.
- [26] W.. Al Rawahi, Vanadium, Arsenic and Fluoride in Natural Waters from Argentina and Possible Impact on Human Health, Faculty of Engineering and Physical Sciences, University of Surrey. Guildford., 2016.
- [27] F.J. Gil-Llambias, A.M. Escudey-Castro, Use of zero point charge measurements in determining the apparent surface coverage of molybdena in MoO₃/γ-Al₂O₃ catalysts, *J Chem Soc Chem Commun.* (1982) 478–479. <https://doi.org/10.1039/C39820000478>.
- [28] G.A. Parks, Aqueous surface chemistry of oxides and complex oxide minerals: Isoelectric point and zero point of charge, *Amer. Chem. Soc. Adv. Chem. Ser.* (1967) 121–160.
- [29] C. Chang, P. Lin, H. Wolfgang, Aluminum-type superparamagnetic adsorbents : Synthesis and application on fluoride removal, 280 (2006) 194–202. <https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2006.02.011>.
- [30] S.C. Patel, R. Khalkho, S.K. Patel, J.M. Sheikh, D. Behera, S. Chaudhari, N. Prabhakar, Fluoride contamination of groundwater in parts of eastern India and a preliminary experimental study of fluoride adsorption by natural haematite iron ore and synthetic

- magnetite, *Environ. Earth Sci.* 72 (2014) 2033–2049. <https://doi.org/10.1007/s12665-014-3112-1>.
- [31] S.I. Alhassan, L. Huang, Y. He, L. Yan, B. Wu, H. Wang, Fluoride removal from water using alumina and aluminum-based composites: A comprehensive review of progress, *Crit. Rev. Environ. Sci. Technol.* 51 (2021) 2051–2085. <https://doi.org/10.1080/10643389.2020.1769441>.
- [32] A. Bhatnagar, E. Kumar, M. Sillanpää, Fluoride removal from water by adsorption—A review, *Chem. Eng. J.* 171 (2011) 811–840. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2011.05.028>.
- [33] M. Mohapatra, S. Anand, B.K. Mishra, D.E. Giles, P. Singh, Review of fluoride removal from drinking water, *J. Environ. Manage.* 91 (2009) 67–77. <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2009.08.015>.
- [34] P. Mondal, S. George, A review on adsorbents used for defluoridation of drinking water, *Rev. Environ. Sci. Biotechnol.* 14 (2015) 195–210. <https://doi.org/10.1007/s11157-014-9356-0>.
- [35] Y. Nie, C. Hu, C. Kong, Enhanced fluoride adsorption using Al (III) modified calcium hydroxyapatite, *J. Hazard. Mater.* 233–234 (2012) 194–199. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2012.07.020>.
- [36] World Health Organization, *Guidelines for Drinking-water Quality*, (2011).
- [37] S. George, P. Pandit, A.B. Gupta, Residual aluminium in water defluoridated using activated alumina adsorption - Modeling and simulation studies, *Water Res.* 44 (2010) 3055–3064. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2010.02.028>.
- [38] CAA, Código Alimentario Argentino. Capítulo XII. Bebidas Hídricas, Agua y Agua Gasificada. Artículo 982. Res Conj. SPRyRS y SAGPyA N° 68/2007 N° 196/2007. Ley 18284. Buenos Aires: Marzocchi, (2007).
- [39] OMS, *Guidelines for Drinking-water Quality, Atención Primaria.* 23 (2006) 7. http://201.147.150.252:8080/xmlui/bitstream/handle/123456789/1262/Investigao_e_evolution.pdf?sequence=1.

Capítulo 7

Conclusiones y trabajo a futuro

7.1 - Conclusiones generales

El objetivo de esta tesis doctoral fue desarrollar nanocompuestos híbridos y cerámicos mediante la incorporación de nanopartículas inorgánicas en matrices orgánicas e inorgánicas de bajo costo y ampliamente disponibles, con el fin de utilizarlos en la remediación de arsénico y fluoruros en fuentes de agua subterránea. Se sintetizaron dos tipos de nanocompuesto híbridos: uno binario, compuesto por nanopartículas de hidroxiapatita y biomasa; y otro ternario, formado por nanopartículas de óxidos de hierro (magnetita/maghemita), hidroxiapatita y biomasa. Respecto al nanocompuesto cerámico, se soportaron nanopartículas de óxidos de hierro sobre zeolita natural.

La investigación se estructuró en cuatro objetivos específicos, desarrollados en los capítulos 3 al 6:

1- Síntesis del nanocompuesto híbrido binario hidroxiapatita-biomasa, denominado HAp-C, utilizando una metodología hidrotermal. La caracterización fisicoquímica confirmó la incorporación efectiva de las nanopartículas de HAp en la matriz de biomasa. Se investigaron diversas variables sobre la eficiencia de adsorción del nanocompuesto en soluciones modelo. En general, la presencia de especies coexistentes disminuyó notablemente la eficiencia de adsorción, con excepción del calcio. El pH no tuvo un impacto en la capacidad de adsorción de arsénico ni de fluoruros.

Los ensayos de adsorción resaltaron el potencial de HAp-C como un adsorbente efectivo en la remediación de aguas subterráneas. En los ciclos de reutilización, se logró una remoción del 77.4% de fluoruros, reduciendo la concentración del contaminante a 1.16 mg L⁻¹, por debajo del límite máximo permitido. Sin embargo, se observó una disminución en la adsorción del anión en ciclos sucesivos de reutilización, indicando una rápida saturación del adsorbente. La remoción limitada de fluoruros se atribuyó a la competencia entre arsénico y otras especies presentes por los sitios activos del adsorbente, resaltando la necesidad de optimizar las condiciones de aplicación en entornos reales.

En cuanto al arsénico, se logró una remoción del metaloide por debajo de los límites recomendados por la OMS en todos los ciclos de tratamiento.

2- Síntesis de un nanocompuesto híbrido ternario hidroxiapatita-biomasa incorporando nanopartículas de óxidos de hierro (magnetita/maghemita), denominado HAp-CM, con el fin de mejorar la capacidad de adsorción de arsénico y fluoruros en aguas subterráneas, en comparación con HAp-C. La caracterización confirmó que la formación del nanocompuesto híbrido tiene lugar mediante interacciones químicas entre M y HAp, sin alterar sus estructuras cristalinas.

Los ensayos en soluciones modelo demostraron una alta capacidad de adsorción de arsénico y fluoruros, influenciadas por el pH y la presencia de especies coexistentes. En cuanto a los ensayos de adsorción competitiva, se observó un efecto sinérgico en la eficiencia de remoción de fluoruros cuando el arsénico estaba presente.

En muestras de agua subterránea, HAp-CM redujo las concentraciones de fluoruros por debajo de los límites recomendados en múltiples ciclos de reutilización, logrando hasta un 93.5% de remoción. Para el arsénico, solo se alcanzaron niveles permisibles durante el primer ciclo de adsorción, registrando un 91% de eficiencia, mostrando una reducción gradual en los ciclos subsiguientes. La estabilidad del HAp-CM fue destacable, con baja lixiviación de calcio y nula liberación de hierro durante los ciclos de reutilización.

- 3- Síntesis de nanocompuestos cerámicos zeolita-óxidos de hierro**, denominados ZM, diseñados específicamente para la remoción de arsénico de aguas subterráneas. Los nanocompuestos presentaron propiedades fisicoquímicas distintivas, sustentadas por las caracterizaciones de DRX, FTIR y determinación del punto isoeléctrico.

Los nanocompuestos ZM demostraron propiedades mejoradas respecto a sus precursores en cuanto a eficiencia y estabilidad. Los resultados de adsorción en modalidad *batch* utilizando muestras de agua subterránea indicaron que estos materiales tienen una alta eficiencia para la adsorción de arsénico, superando el 95% de remoción en los primeros ciclos y alcanzando concentraciones finales por debajo de los $5 \mu\text{g L}^{-1}$, cumpliendo con los estándares de la OMS. Sin embargo, la eficiencia de adsorción disminuyó gradualmente en ciclos posteriores, alcanzando un 75% de remoción después de cuatro ciclos consecutivos, con valores de concentración final de arsénico de $40 \mu\text{g L}^{-1}$, aún dentro de los límites establecidos por la legislación provincial.

Por otro lado, se evaluó la eficiencia en un sistema de flujo continuo a escala laboratorio, con el objetivo de simular condiciones operativas para su eventual aplicación en un sistema de remediación real. El material empaquetado mostró una eficiencia de adsorción del $61 \pm 2\%$, menor que en ensayos en *batch*, pero constante a lo largo de los ciclos de uso y sin lixiviación de hierro cuantificable. Estos resultados proporcionan una primera aproximación a los ensayos en flujo en columna, destacando la importancia de considerar variables relevantes en este tipo de estudios, como las dimensiones de la columna y la cantidad de adsorbente empleado.

- 4- Modificación superficial del nanocompuesto zeolita-óxidos de hierro con aluminio y calcio**, denominado ZM-AC, con el propósito de mejorar su capacidad de adsorción de fluoruros. La caracterización de los materiales confirmó el éxito de la modificación superficial. Los ensayos en soluciones modelo mostraron un marcado incremento en la

capacidad de adsorción de los materiales modificados frente a fluoruros, con porcentajes de remoción superiores al 97.5%.

La eficiencia del nanocompuesto ZM-AC en la adsorción de fluoruros disminuyó en la matriz de agua subterránea respecto a los ensayos en modelo, alcanzando un 73.9%. Aunque el material mostró efectiva en períodos cortos de contacto, se observó una pérdida significativa de eficiencia en ciclos de reutilización consecutivos, disminuyendo drásticamente hasta alcanzar solo el 19% en el tercer ciclo de reutilización. A su vez, se identificaron limitaciones en términos de estabilidad y reutilización de nanocompuesto modificado, por lo que es necesario continuar trabajando para mejorar su estabilidad respecto a la lixiviación de aluminio, garantizando su efectividad a largo plazo y minimizando su impacto ambiental.

En la Figura 7.1 se presenta un resumen de las características y eficiencia de los nanocompuestos diseñados usando muestras provenientes de diversas fuentes de aguas subterráneas, resaltando las innovaciones en el desarrollo y estudio de estos materiales.

Los resultados obtenidos resaltan la importancia de considerar las matrices acuosas naturales al evaluar la viabilidad de los adsorbentes. La concentración inicial del contaminante, la presencia de especies competitivas y la conductividad del medio impactan directamente en la eficiencia y capacidad de reutilización del adsorbente. Asimismo, es esencial tener en cuenta que la capacidad de adsorción de un material está intrínsecamente ligada a la naturaleza de su superficie y a las características del contaminante, como se observa en los casos de los materiales zeolita-óxidos de hierro.

En resumen, los nanocompuestos híbridos y cerámicos desarrollados en esta tesis se presentan como adsorbentes prometedores para abordar la contaminación por arsénico y fluoruros en aguas subterráneas. La validación de estos materiales con muestras reales es fundamental, ya que ofrece una visión más realista del rendimiento de los adsorbentes, permitiendo identificar y abordar desafíos específicos de la contaminación en entornos naturales. Este proceso es esencial para lograr una remediación efectiva de las aguas subterráneas contaminadas y sienta las bases para futuras innovaciones en los métodos de tratamiento del agua.



	HAp-C	HAp-CM	ZM	ZM-AC
Procedencia muestra de agua	Villarino Buenos Aires	General Alvear Mendoza	Bahía Blanca Buenos Aires	Bahía Blanca Buenos Aires
Concentración As	Baja	Alta	Muy alta	Muy alta
Concentración F⁻	Alta/Baja	Media	Muy alta	Muy alta
Conductividad	Alta /media	Media	Alta	Alta
Eficiente frente a As	>76% / 68%	90%	95%	--
Eficiente frente a F⁻	77% / 70%	90%	No	60%
Novedad	Tipo de nanomateriales compuestos hasta el momento no reportados		Poco estudiados en sistemas en continuo	Poco caracterizados y estudiados
	Eficiencia de adsorción en modelo y en muestras de agua subterránea		Eficiencia de adsorción en muestras de agua subterránea poco explorada	

Figura 7. 1 – Eficiencia e innovaciones en el estudio de los nanocompuestos diseñados como adsorbentes de aguas subterráneas.

7.2 - Proyección de trabajo a futuro

A partir del conocimiento obtenido en esta tesis, se proponen las siguientes actividades para complementar la investigación realizada:

- 1- Optimizar las condiciones de aplicación estos materiales, considerando aspectos como la relación masa de adsorbente a volumen de muestra, la implementación de pretratamientos para eliminar interferencias, la modificación in situ de variables como el pH que permitan conocer y prolongar la vida útil de los adsorbentes.
- 2- Implementación práctica en la remediación de aguas: se pretende llevar a cabo la aplicación a escala semipiloto y piloto de estos materiales para el tratamiento de aguas contaminadas. Se contempla la exploración de dos sistemas: en *batch* y en flujo. En el último caso, se planea evaluar estrategias para la granulación de los nanocompuestos en polvo con el objetivo de prevenir sobrepresiones en el sistema de columnas.

- 3- Desarrollo de un sistema de tratamiento secuencial: basándonos en la eficiencia demostrada por cada material en diferentes matrices, se busca diseñar un sistema de tratamiento secuencial que aborde la eliminación de diversos contaminantes.
- 4- Regeneración de los adsorbentes agotados: se propone estudiar la regeneración de estos materiales una vez que hayan agotado su capacidad de adsorción. Esto permitiría prolongar su vida útil y maximizar su eficiencia a lo largo del tiempo.
- 5- Disposición final de los adsorbentes: es de vital importancia investigar y proponer estrategias para la disposición final de estos adsorbentes una vez que hayan alcanzado el final de su vida útil. Esto implica considerar opciones sostenibles y sustentables para su eliminación o reutilización.
- 6- Evaluación del costo-beneficio y el impacto ambiental: se prevé llevar a cabo un análisis detallado del costo-beneficio de la operación de estos sistemas, así como evaluar exhaustivamente el impacto ambiental del proceso en su conjunto. Esto permitirá no solo comprender su viabilidad económica, sino también su sostenibilidad medioambiental.

Cada uno de estos desafíos representa una oportunidad fundamental para mejorar la eficiencia y la aplicabilidad de estos materiales en el campo de la remediación de agua, contribuyendo significativamente a la mejora de la calidad del recurso hídrico y su impacto en el entorno.

Anexo I

Modelado de Cinética e Isotermas de adsorción

AI.1 - Modelado de la cinética de adsorción

El comportamiento cinético de un sistema se puede representar mediante ecuaciones matemáticas que describen cómo la cantidad de soluto adsorbido cambia a lo largo del tiempo. Estos modelos no solo permiten predecir y explicar el sistema, sino también, entender los mecanismos que lo rigen.

En esta tesis, se utilizarán tres modelos cinéticos: el modelo de pseudo primer orden, el modelo de pseudo segundo orden y el modelo de difusión intrapartícula. Los dos primeros son enfoques basados en el orden de reacción, mientras que el último tiene en cuenta los mecanismos de difusión [1].

El modelo cinético de pseudo-primer orden es una herramienta matemática empleada para describir el proceso de adsorción en un sistema que asume la velocidad está principalmente limitada por la transferencia de masa del soluto desde la solución hacia la superficie del adsorbente [3]. La ecuación que representa este modelo es la siguiente:

$$Q_t = Q_e (1 - e^{-k_1 t})$$

donde Q_e y Q_t son las cantidades del soluto adsorbido por unidad de masa del adsorbente (en mg g^{-1}) en el equilibrio y en un tiempo t (en min), respectivamente; y k_1 (min^{-1}) es la constante de velocidad. Es importante destacar que el modelo de PPO es aplicable durante los primeros 20-30 min del tiempo de contacto; más allá de este intervalo, los datos experimentales no se ajustarán adecuadamente al modelo teórico [4].

Otro modelo ampliamente utilizado para describir la cinética de adsorción es el modelo de pseudo-segundo orden (PSO) [5]. Este modelo supone que la velocidad de adsorción del soluto es proporcional a los sitios activos disponibles en el adsorbente y puede expresarse de la siguiente manera [6]:

$$Q_t = \frac{Q_e^2 k_2 t}{1 + k_2 Q_e t}$$

donde K_2 es la constante de velocidad del modelo de adsorción de PSO (en $\text{g} (\text{mg min})^{-1}$); y Q_e y Q_t (en mg g^{-1}) representan la cantidad de soluto adsorbido en el equilibrio y en el tiempo de reacción t , respectivamente. Además, la velocidad de adsorción inicial h (en $\text{mg} (\text{g} \cdot \text{min})^{-1}$) se puede calcular mediante la siguiente ecuación:

$$h = k_2 q_e^2$$

A pesar de que los modelos de PPO y PSO pueden describir los datos cinéticos de adsorción, no ofrecen información sobre los mecanismos de difusión involucrados en el proceso de adsorción. En este sentido, el proceso de adsorción implica cuatro etapas distintas: 1) difusión en *bulk*, generalmente rápida en sistemas bajo agitación; 2) difusión externa; 3) difusión intrapartícula; y 4) la interacción del adsorbato con los sitios superficiales del adsorbente ya sea por fisorción o quimisorción, que suele ser una etapa más rápida que la difusión externa e intrapartícula. Por lo tanto, se asume que esta etapa no limita la transferencia de masa [1,4].

El mecanismo de difusión involucrado en el proceso de adsorción se puede describir adecuadamente mediante el modelo de difusión intrapartícula de Weber-Morris. En este contexto, el modelo de Weber-Morris se utiliza para elucidar los mecanismos de difusión que limitan la velocidad del proceso de adsorción [1,4]. La ecuación linealizada de este modelo se expresa de la siguiente manera:

$$q_t = k_{id} \sqrt{t} + C$$

Aquí Q_t es la cantidad de soluto adsorbido (en mg g^{-1}) por unidad de masa en un tiempo dado, t (en min); k_{id} es la constante de velocidad de difusión (en $\text{mg (g\cdot min)}^{-1/2}$); y C (en mg g^{-1}) es una constante asociada al espesor de la capa límite.

Según este modelo, si la difusión intrapartícula es la única etapa limitante de la velocidad, la gráfica de Q_t versus $t^{1/2}$ debe ser lineal y pasar por el origen ($C = 0$). De lo contrario, el proceso de adsorción está gobernado por más de un mecanismo de difusión. En este caso, generalmente, la gráfica se divide en tres secciones. La primera sección se atribuye comúnmente a la difusión externa. La segunda, que presenta un gradiente más pequeño, describe la etapa de adsorción gradual en la que la difusión de intrapartícula es el proceso dominante. Por último, la tercera sección lineal se relaciona con la fase de equilibrio [1].

AI.2- Modelado de isotermas de adsorción

Al igual que el comportamiento cinético, las isotermas pueden describirse mediante diversas ecuaciones matemáticas, cada una con sus propias suposiciones y parámetros característicos. En el contexto de esta tesis, nos centraremos en aplicar los dos modelos más utilizados para representar el comportamiento de los sistemas de adsorción: el modelo de isotermas de Langmuir y el de Freundlich.

El modelo de Langmuir se basa en la idea de que el proceso de adsorción ocurre a través de la formación de una monocapa de adsorbato en la superficie homogénea del adsorbente (Figura I.1 a) [1,4]. Este modelo asume que la superficie del adsorbente tiene un número específico de sitios activos, y que todos ellos poseen la misma energía y que no hay interacciones entre las especies adsorbidas. De este modo, cuando todos los sitios están ocupados ya no se sigue produciendo la adsorción. Por lo tanto, la capacidad de adsorción aumenta hasta alcanzar un valor límite correspondiente al total de la superficie de una monocapa. Este modelo se puede expresar mediante la siguiente ecuación:

$$Q_e = \frac{Q_{max}K_L C_e}{1 + K_L C_e}$$

Aquí, Q_{max} (mg g^{-1}) es la capacidad máxima de adsorción de la monocapa saturada del adsorbente, Q_e es la cantidad de soluto adsorbida en equilibrio, C_e (mg L^{-1}) es la concentración del soluto en el equilibrio; y K_L (L mg^{-1}) es la constante de Langmuir, que está relacionada con la afinidad entre un adsorbente y un adsorbato. En general, se busca que un adsorbente posea valores altos de Q_{max} y K_L [4].

El modelo de isoterma de Freundlich es un modelo empírico que describe el equilibrio como un proceso de adsorción en múltiples capas sobre una superficie heterogénea (Figura 2.3b) [8]. En ese sentido, el modelo postula la existencia de sitios activos con diferentes energías sobre la superficie del sólido, y se puede expresar mediante la siguiente ecuación:

$$Q_e = K_F C_e^{1/n_F}$$

Donde Q_e (mg g^{-1}) es la cantidad de soluto adsorbido por unidad de masa del adsorbente en equilibrio; C_e (mg L^{-1}) es la concentración del soluto en el equilibrio; K_F ($\text{mg g}^{-1} (\text{mg L}^{-1})^{-1/n}$) es la constante de Freundlich, relacionada con la capacidad de adsorción del adsorbente; y n (adimensional, $0 < n < 10$) es un parámetro que indica si el proceso es favorable o desfavorable [1,4,9]. En este sentido, el proceso de adsorción es favorable cuando $n > 1$ y desfavorable cuando $n < 1$.

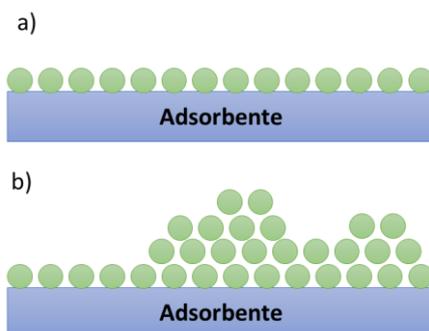


Figura I. 1 - Adsorción en a) monocapa y b) multicapa.

7.3 - Referencias del Anexo

- [1] É.C. Lima, M.A. Adebayo, F.M. Machado, Kinetic and Equilibrium Models of Adsorption, in: Carbon Nanostructures, 2015: pp. 33–69. https://doi.org/10.1007/978-3-319-18875-1_3.
- [2] Y. Artioli, Adsorption, in: Encycl. Ecol., Elsevier, 2008: pp. 60–65. <https://doi.org/10.1016/B978-008045405-4.00252-4>.
- [3] S. Lagergren, Zur theorie der sogenannten adsorption gelöster stoffe, Sven. Vetenskapsakad. Handlingar. 24 (1898) 1–38.
- [4] H.N. Tran, S.J. You, A. Hosseini-Bandegharai, H.P. Chao, Mistakes and inconsistencies

- regarding adsorption of contaminants from aqueous solutions: A critical review, *Water Res.* 120 (2017) 88–116. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2017.04.014>.
- [5] D.A.J.W. & C.F.F. Y. S Ho, Kinetic Studies of Competitive Heavy Metal Adsorption by Sphagnum Moss Peat, *Environ. Technol.* 17 (1996) 71–77. <https://doi.org/10.1080/09593331708616362>.
- [6] G. William Kajjumba, S. Emik, A. Öngen, H.K. Özcan, S. Aydın, Modelling of Adsorption Kinetic Processes—Errors, Theory and Application, in: *Adv. Sorption Process Appl.*, IntechOpen, 2019. <https://doi.org/10.5772/intechopen.80495>.
- [7] T.R. Sahoo, B. Prelot, Adsorption processes for the removal of contaminants from wastewater: The perspective role of nanomaterials and nanotechnology, in: B. Bonelli, F.S. Freyria, I. Rossetti, R. Sethi (Eds.), *Nanomater. Detect. Remov. Wastewater Pollut.*, Elsevier, 2020: pp. 161–222. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-818489-9.00007-4>.
- [8] H. Freundlich, Über die adsorption in lo sungen, *Z Phys. Chem.* 57 (1906) 385–471. <https://doi.org/10.1515/zpch-1907-5723>.
- [9] T.N. Hai, Comments on “Effect of Temperature on the Adsorption of Methylene Blue Dye onto Sulfuric Acid–Treated Orange Peel,” *Chem. Eng. Commun.* 204 (2017) 134–139. <https://doi.org/10.1080/00986445.2016.124518>.

Anexo II

Diagrama de distribución de especies

AII.1 - Diagrama de distribución de especies de Al y Ca

Se utilizó el software de cálculo Visual MINTEQ 3.1 para la elaboración de del diagrama de distribución de especies de Al y Ca. Para realizarlo, se consideraron las concentraciones de los precursores utilizadas en la modificación superficial de los materiales desarrollados en el capítulo 6, como se detalla en la Tabla II. 1. Tras establecer los parámetros adecuados en el programa, se exploraron los valores de fracción molar, expresados en porcentaje, para cada especie de los componentes de interés (Al y Ca) en relación con el pH.

Tabla II. 1- Parámetros establecidos para el cálculo de la especiación en el Software Visual MINTEQ 3.1.

Componente	Concentración (mg L ⁻¹)
Al ³⁺	538.0
Ca ²⁺	589.2
K ⁺	778.0
SO ₄ ²⁻	1487.0

El diagrama de distribución de las especies de aluminio y calcio se presenta en la Figura II. 1.

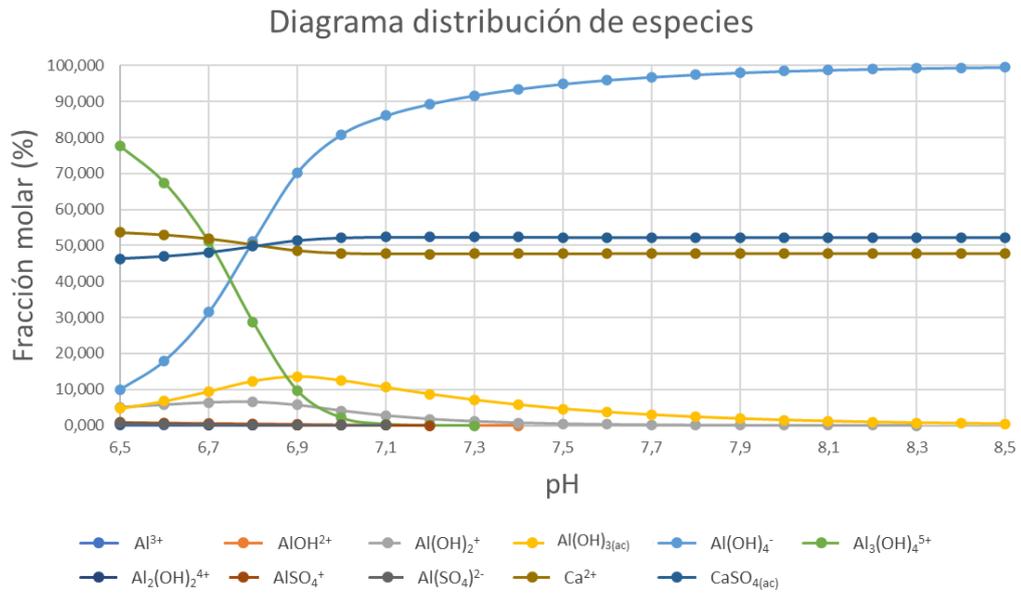


Figura II. 1 - Diagrama de la especiación de Al y Ca obtenido mediante el programa Visual MINTEQ 3.1.

Producción científica

Publicaciones en revistas con referato

(autores, título, *revista*, año, volumen, doi)

1. **Scheverin VN***, Diaz EM, Horst MF y Lassalle VL “Synthesis of novel magnetic hydroxyapatite-biomass nanocomposite for arsenic and fluoride adsorption”. *Environmental Geochemistry and Health*, 2024, 46. <https://doi.org/10.1007/s10653-024-01981-w>
2. **Scheverin VN***, Horst MF y Lassalle VL “Novel hydroxyapatite-biomass nanocomposites for fluoride adsorption”, *Results in Engineering*, 2022, 16. <https://doi.org/10.1016/j.rineng.2022.100648>
3. **Scheverin VN**, Russo A, Grünhut M, Horst MF, Jacobo S y Lassalle VL* “Novel iron-based nanocomposites for arsenic removal in groundwater: insights from their synthesis to implementation for real groundwater remediation”, *Environmental Earth Sciences*, 2022, 81. <https://doi.org/10.1007/s12665-022-10286-z>
4. **Scheverin VN**, Russo AV*, Horst MF, Jacobo S y Lassalle VL “Design of magnetic nanotechnological devices for the removal of fluoride from groundwater”, *Cleaner Engineering and Technology*, 2021, 3, 100097. <https://doi.org/10.1016/j.clet.2021.100097>

Capítulos de libros

1. **Scheverin, N.**, Patiño, AB., Díaz, M. y Horst, MF. (2024). “Nanomaterials and Water Purification: Opportunities for Improving and Protecting Water”. En: *Nanomaterials for Air- and Water Purification* (eds J. Parameswaranpillai, D.A. Gopakumar, J.J. George and M. Dominic). Wiley, 2024: pp. 165–196. <https://doi.org/10.1002/9783527838059.ch7>

Presentaciones a congresos

(evento, fecha, título del trabajo, autores, página, tipo de presentación, ISBN)

INTERNACIONALES

1. 4to Simposio Iberoamericano de Adsorción y V Congreso Argentina y Ambiente 2023; 03-05 de mayo del 2023; “Aplicación de nanocompuesto hidroxiapatita-biomasa para la remoción de arsénico”. **V.N. Scheverin**; E.M. Díaz; V.L. Lassalle; M.F. Hosrt; Página: 770-772. Póster. (ISBN 978-987-46096-6-3)
2. 4to Simposio Iberoamericano de Adsorción y V Congreso Argentina y Ambiente 2023; 03-05 de mayo del 2023 “Aplicación de nanocompuesto magnéticos hidroxiapatita-biomasa para la remoción de arsénico y fluoruros”. **V.N. Scheverin**; E.M. Díaz; M.F. Hosrt; V.L. Lassalle; Página: 773-775. Póster. (ISBN 978-987-46096-6-3)
3. 20° Congreso Internacional de Materiales (SAM-CONAMET); Mar del Plata, Buenos Aires; 02 - 06 de mayo del 2022; “Síntesis y caracterización de nanocompuestos magnéticos hidroxiapatita-biomasa”; **Verónica Natalia Scheverin**, María Fernanda Horst y Verónica Lassalle; Página: 469-470. Oral. (ISBN 978-987-48436-3-0)
4. 20° Congreso Internacional de Materiales (SAM-CONAMET); Mar del Plata, Buenos Aires; 02 - 06 de mayo del 2022; “Aplicación de nanocompuestos hidroxiapatita-biomasa para la adsorción de fluoruros de aguas subterráneas”; **Verónica Natalia Scheverin**, María Fernanda Horst y Verónica Lassalle; Página: 471 – 472. Oral. (ISBN 978-987-48436-3-0)
5. Congreso Latinoamericano de Ingenierías y Ciencias Aplicadas (CLICAP); San Rafael, Mendoza; 06 - 08 de abril del 2022; “Diseño teórico experimental de un sistema de adsorción para la remoción de fluoruros en muestras de agua real” Juan José Aparicio, **Natalia Scheverin**, Verónica Lassalle, Mario Daniel Ninago y M. Fernanda Horst; Página: 987. Póster. (ISBN 978-987-46333-3-0)
6. Congreso Latinoamericano de Ingenierías y Ciencias Aplicadas (CLICAP); San Rafael, Mendoza; 06 - 08 de abril del 2022; “Aplicación de un biomaterial para la remediación de arsénico y fluoruros en muestras de aguas subterráneas” **Verónica Natalia Scheverin**, Elisa Mariel Díaz, Gabriela M. Lescano, Verónica Lassalle y M. Fernanda Horst; Página: 988. Póster. (ISBN 978-987-46333-3-0)

7. 2nd SDEWES Conference; CABA, Buenos Aires; 09 - 12 de febrero de 2020; “Design of magnetic nanotechnological devices for the removal of fluoride from groundwater”; **Verónica N. Scheverin**, Analía V. Russo, María F. Horst, Silvia Jacobo y Verónica L. Lassalle; Página: 136. Póster. (ISSN 2706-3674)

8. VII International Conference on Composite Materials; Bahía Blanca, Buenos Aires; 25-27 de abril de 2018. “Novel adsorbent materials from biomass residue for water and wastewater treatments” **V.N. Scheverin**, M.F. Horst y V.L. Lassalle. Póster. Distinción: Mención especial presentación póster.

NACIONALES

9. XXII Encuentro de Superficies y Materiales Nanoestructurados. Bahía Blanca, Buenos Aires; del 06 al 8 de septiembre de 2023; “Síntesis y caracterización de un nanocompuesto basado en hidroxiapatita y nanopartículas de magnetita para la remediación de fluoruros” **Scheverin, Verónica Natalia**; Schmidt, Lucía; Díaz, Elisa Mariel; Horst, María Fernanda; Lassalle, Verónica. Póster. (ISBN: 978-987-655-346-9).

10. XXII Encuentro de Superficies y Materiales Nanoestructurados. Bahía Blanca, Buenos Aires; del 06 al 8 de septiembre de 2023; “Evaluación de la capacidad de adsorción de arsénico en materiales compuestos por hidroxiapatita y nanopartículas de óxidos de hierro en diferentes proporciones” **Scheverin, Verónica Natalia**; Schmidt, Lucía; Díaz, Elisa Mariel; Horst, María Fernanda; Lassalle, Verónica. Póster. (ISBN: 978-987-655-346-9).

11. XII Jornadas Nacionales y IX Jornadas Internacionales de Enseñanza de la Química Universitaria, Superior, Secundaria y Técnica; Virtual, del 2 - 4 de noviembre 2022; “Experiencia de extensión en una escuela rural como proceso transformador de prácticas educativas y de investigación”. María Belén Perez Adassus, **Verónica N. Scheverin**, Aura Burbano Patiño, Paula Nicolas, Bruno J. Botelli, Victoria Colombo, Marianela Vanadia, Natalia Moreno, Lucia Schmidt, M. Rosa Prat, M. Belén Nieto, M. Fernanda Horst y Verónica Lassalle; Página: 241-248. Póster. (ISBN 978-987-47159-6-8).

12. XXII Congreso Argentino de Fisicoquímica y Química Inorgánica; Virtual los días 19, 21, 23, 27 y 29 de abril de 2021; “Síntesis y caracterización de nanocompuestos hidroxiapatita-biomasa”; **Verónica Scheverin**, María Fernanda Horst y Verónica Lassalle; Página 93. Póster. (ISBN 978-950-34-1999-1).

13. Jornadas del Agua del Sudoeste Bonaerense JASOB 2019; Bahía Blanca, Buenos Aires; 28 de noviembre de 2019; “Impacto del uso de materiales compuestos sobre la remediación de

As y otros contaminantes del Río Sauce Grande y Arroyo El Divisorio”; **Verónica Natalia Scheverin**, Elisa Mariel Diaz, Ana María Martínez, Verónica Leticia Lassalle y María Fernanda Horst; Página 215-218. Póster. (ISBN 978-987-655-235-6).

14. Jornadas del Agua del Sudoeste Bonaerense JASOB 2019; Bahía Blanca, Buenos Aires; 28 de noviembre de 2019. “Impacto del uso de biomateriales sobre la remediación de As y otros contaminantes en el Arroyo Napostá Grande”; **Verónica Natalia Scheverin**, Elisa Mariel Diaz, Ana María Martínez, Verónica Leticia Lassalle y María Fernanda Horst; Página 219-222. Póster. (ISBN 978-987-655-235-6).

15. Reunión Anual de Sociedades de Biociencia (Nanomed); Mar del Plata, Buenos Aires; 13-16 de noviembre de 2019. “Glutamic acid as coating for magnetic nanoparticles: a platform for diverse biomedical applications”; Natalia Moreno, **Natalia Scheverin**, Mariela Agotegaray y Verónica Lassalle. Póster.

16. XIX Encuentro de Superficies y Materiales Nanoestructurados; CABA, Buenos Aires; 5-7 de junio de 2019; “Diseño de nanomateriales a base de residuos de biomasa como una herramienta versátil para la remediación de aguas”; **V.N. Scheverin**, M.F. Horst y V.L. Lassalle; Página 56. Póster. (ISBN 978-950-532-421-7).