



**UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DEL ESTADO DE MÉXICO**  
FACULTAD DE INGENIERÍA  
CENTRO INTERAMERICANO DE RECURSOS DEL AGUA

---

---



SORCIÓN SIMULTÁNEA DE IONES FLUORUROS  
Y ARSÉNICO(V) EN UN MATERIAL DE ORIGEN NATURAL  
MODIFICADO CON HIERRO Y ALUMINIO

## **TESIS**

QUE PARA OBTENER EL GRADOS DE DOCTORADO EN  
CIENCIAS DEL AGUA

PRESENTA:

GUADALUPE VÁZQUEZ MEJÍA

DIRIGIDO POR:

DRA. VERÓNICA MARTÍNEZ MIRANDA

DR. MARCOS JOSÉ SOLACHE RÍOS

DR. CHEIKH FALL

TOLUCA, MÉXICO AGOSTO 2016

El presente trabajo se desarrolló en el Centro Interamericano de Recursos del Agua (CIRA) de la Facultad de Ingeniería de la Universidad Autónoma del Estado de México y en el departamento de Química de la Gerencia de Ciencias Básicas del Instituto Nacional de Investigaciones Nucleares (ININ) en el marco de los proyectos CB-505: "Parámetros que influyen sobre la separación de especies nucleares, inertes o microbiológicas consideradas contaminantes de medios acuosos por compuestos de naturaleza variada y mecanismos asociados" (Etapa II) y "Comportamiento de intercambiadores iónicos y adsorbentes de origen natural frente a especies nucleares, químicas o microbiológicas consideradas contaminantes del agua" (CONACyT 254665).

## **AGRADECIMIENTOS**

A DIOS: Por ser mi creador, por no dejar que me rinda en ningún momento e iluminarme para salir adelante, porque todo lo que tengo, lo que puedo y lo que recibo es regalo que él me ha dado.

A mis directores de tesis: Dr. Marcos Solache Ríos y a la Dra. Verónica Martínez, por su asesoramiento y dedicación quien con su experiencia y paciencia hicieron posible este proyecto.

Al Dr. Cheikh Fall, a la Dra. Ivonne Linares Hernández y al Dr. Mario Esparza Soto, por la revisión y contribuciones a este trabajo.

A la Universidad Autónoma del Estado de México, por la licencia otorgada para realizar estudios de posgrado.

Al COMECyT por la beca otorgada para realizar estudios de posgrados 13BCD0030-II y la beca Tesis 16BTID0025.

Al Instituto Nacional de Investigaciones Nucleares (ININ) y al Centro Interamericano de Recursos del Agua (CIRA) por las facilidades brindadas para llevar a cabo la parte experimental de este proyecto.

## RESUMEN

El elevado contenido de iones fluoruro y arsénico en el agua subterránea se presenta en varios países del mundo y la ingesta excesiva de estos iones principalmente a través del agua resulta un grave riesgo para la salud de la población. La coexistencia de estos iones puede tener efectos adversos debido a la sinergia y/o mecanismos antagónicos que conducen a consecuencias como la fluorosis dental y esquelética, cáncer y problemas neurológicos en niños. Ante esta situación es de gran interés a nivel mundial estudiar alternativas para la remoción de iones  $F^-$  y/o As. Entre los métodos aplicados se tiene la adsorción, intercambio iónico, ósmosis inversa, nanofiltración electrodiálisis, diálisis, coagulación floculación y electrocoagulación. Dentro de estas tecnologías la adsorción tiene ventajas sobre las otras que la hacen factible para ser aplicada en comunidades, con poca inversión; el uso de materiales adsorbentes de bajo costo, fácil manejo y factible en su regeneración además de costos de operación por debajo de la mayoría son sólo algunas características que hacen que la adsorción sea ampliamente aplicada en la remoción de iones  $F^-$  y/o As(V).

En esta investigación, se emplearon dos materiales, una zeolita y una puzolana provenientes de los estados de Oaxaca y México, respectivamente, las cuales se modificaron para evaluar la eficiencia de remoción de iones  $F^-$  y As(V) en solución y agua natural. Los materiales se modificaron con hierro y aluminio mediante una celda electroquímica y a partir de los hidróxidos correspondientes formados por precipitación a partir de las soluciones de cloruro de hierro y aluminio. Se caracterizaron los materiales naturales y modificados por microscopía electrónica de barrido, análisis elemental, difracción de rayos X y área específica.

Los datos experimentales del proceso de sorción de iones  $F^-$  por la puzolana y zeolita modificadas se ajustaron a los modelos cinéticos de pseudo-segundo-orden ( $q_e$ , 0.408 mg/g y  $K$ , 4.33 g/mg h) y de Lagergren ( $q_e$ , 0.807 mg/g y  $K_L$ , 1.83 1/min), respectivamente. Ambos materiales presentaron un mejor ajuste a la isoterma de Freundlich,  $K_F$ , 0.33 y 0.64 (mg/g)

(L/mg) para la puzolana y zeolita respectivamente; sugiriendo un proceso de adsorción físico sobre un material heterogéneo. Las capacidades de adsorción experimentales de los iones  $F^-$  por la puzolana y zeolita modificadas fueron de 0.36 y 0.83 mg/g respectivamente. En las cinéticas de adsorción de  $As(V)$  se aplicaron a los modelos de Lagergren, pseudo-segundo-orden y Elovich; como la velocidad de adsorción es alta se exceptúa el cálculo de las constantes cinéticas. Los datos de las isothermas se ajustaron al modelo de Freundlich con constantes  $K_F$  de 6.24 y 11.15 (mg/g) (L/mg) para la puzolana y zeolita respectivamente. Como resultado de las pruebas de sorción la zeolita modificada con el método electroquímico fue más eficiente al remover iones  $F^-$  y  $As$  que la puzolana modificada con hidróxidos de hierro y aluminio.

Se realizó la determinación de los parámetros termodinámicos de los procesos de adsorción, los cuales sugieren procesos de adsorción endotérmicos para iones  $F^-$  por ambos materiales y para  $As(V)$  por la puzolana. Los valores de energía libre indican que son procesos de adsorción espontáneos de iones  $F^-$  y  $As(V)$  por la zeolita, y no espontáneo para iones  $F^-$  por la puzolana. La adsorción de  $As(V)$  por la puzolana presentó un comportamiento exotérmico y espontáneo.

De las pruebas de sorción con soluciones binarias de iones  $F^-$  y  $As(V)$ , se observa que, la eficiencia de la zeolita modificada para remover  $As(V)$  es de 92 % y 97 % de remoción de iones  $F^-$ . Se realizó una isoterma de sorción con agua natural conteniendo iones  $F^-$  y  $As(V)$  con concentraciones mayores a los límites permisibles (NOM-SSA-127-1994, WHO, 2011). La isoterma de adsorción para iones  $F^-$  en el agua natural con zeolita modificada se ajustó al modelo de Freundlich con  $K_F$  de 0.264 (mg/g) (L/mg).

En las pruebas de sorción en columna de lecho fijo con soluciones acuosas de iones  $F^-$  o  $As(V)$  y agua natural. Los resultados de adsorción de solución de iones  $F^-$  en columna de lecho fijo, presentaron una influencia positiva en la capacidad de adsorción por la zeolita con respecto a la altura del lecho; 0.41, 0.76, 1.96 mg/g para 1, 1.5 y 2.2 cm, respectivamente. Los datos experimentales en columna se ajustaron al modelo de adsorción de Bohart-Adams presentando capacidades máximas de adsorción ( $N_0$ ) de 275.6, 624.7 y 1593.4 mg/L para,

1.0, 1.5 y 2.2 cm, respectivamente. Los datos experimentales se ajustaron también al modelo de Thomas, con capacidades de sorción  $q_0$  de 0.672, 0.952, 2.062 mg/g para 1.0, 1.5 y 2.2 cm, respectivamente. Los resultados de adsorción de solución As(V) en columna de lecho fijo se ajustaron al modelo de Bohart-Adams,  $N_0$  de 259.89 mg/L y  $K_{BH}$  de 0.0153 (L/mg min).

Finalmente, se realizó un estudio de sorción en columna con la zeolita modificada, utilizando agua natural con iones  $F^-$  (3.3 mg/L) y As (4.65 mg/L). Los datos experimentales de adsorción de iones  $F^-$ , mostraron ajuste a los modelos de Bohart-Adams y de Thomas con profundidad de lecho de 1.5, disminuyendo la capacidad de adsorción con respecto a la solución de iones  $F^-$ . Mientras los datos de adsorción de As, únicamente se ajustaron al modelo de Bohart-Adams, aumentando la capacidad de adsorción con respecto a la solución de As.

De las pruebas realizadas se observa que la zeolita modificada mediante método electroquímico, presentó mayor eficiencia de remoción de iones  $F^-$  y As, por lo que puede ser utilizada como una alternativa para poder remover estos iones del agua.

## ABSTRACT

The elevated arsenic and fluoride ions content of groundwater by fluoride and arsenic ions occurs in several countries of the world and the excessive consumption of these ions is a serious risk to the health of the population. The coexistence of these ions have adverse effects due to the interaction and/or antagonist mechanisms that lead to diseases such as dental and skeletal fluorosis, cancer and neurological problems in children. Some methods applied to remove these elements from water are adsorption, ion exchange, reverse osmosis, nanofiltration electro dialysis, dialysis, coagulation flocculation and electrocoagulation. Within these technologies adsorption has advantages over the others that makes it feasible for communities, with little investment, the use of adsorbent materials of low-cost, easy to use and possible regeneration are only some features that make adsorption useful to be applied in the removal of  $F^-$  or As ions.

In this research, two materials, zeolite and pozzolan from the States of Oaxaca and Mexico, were used respectively, which were modified to evaluate their efficiencies to remove  $F^-$  and As(V) ions from solution and natural water. The materials were modified with iron and aluminum using an electrochemical cell, and with the hydroxides formed with iron and aluminum chloride solutions. The natural and modified materials were characterized by X-ray diffraction, scanning electron microscopy with energy X-ray disperse spectroscopy analysis, specific area and the point of zero charge (pHzpc).  $F^-$  and As(V) adsorption properties of both materials were investigated.

Experimental data on the sorption processes of  $F^-$  ions by modified zeolite and pozzolan were adjusted to the kinetic models of pseudo-second-order ( $q_e$ , 0408 mg /g K, 4.33 g / mg h) and Lagergen ( $q_e$ , 0.807 mg/g  $K_L$ , 1.83 1/min), respectively. Both materials showed the best fit to the Freundlich isotherm,  $K_F$ , 0.33 and 0.64 (mg/g) (L/mg) for pozzolan and zeolite respectively; suggesting a physical adsorption process on a heterogeneous material. Experimental adsorption capacities of pozzolan and modified zeolite for  $F^-$  ions were 0.36

and 0.83 mg/g respectively. The results of the kinetics of adsorption of As(V) were treated with the Lagergren, pseudo-second-order and Elovich models; however the adsorption rate was high and consequently the rate constants could not be calculated. The isotherms data were fitted to the Freundlich model and the constants  $K_F$  were 6.24 and 11.15 (mg/g) (L/mg) for pozzolan and zeolite respectively.

The thermodynamic parameters of the adsorption processes suggest endothermic adsorption for  $F^-$  ions by both materials and for As(V) by the pozzolana. The free energy values  $\Delta G$  indicate spontaneous processes and not spontaneous for  $F^-$  ions by pozzolan. The adsorption of As (V) by the pozzolan presented an exothermic and spontaneous behavior.

Sorption tests using binary solutions of  $F^-$  and As(V) ions showed that the efficiencies of the modified zeolite to remove As(V) and  $F^-$  were 92% and 97% respectively. Isotherm sorption was performed using natural water containing  $F^-$  and As(V) ions with concentrations above the permissible limits (NOM-SSA-127-1994, WHO, 2011). The adsorption isotherm of  $F^-$  in natural water by modified zeolite was adjusted to Freundlich model with  $K_F = 0.264$  (mg/g) (mg/L).

Sorption columns using aqueous solutions of  $F^-$  or As (V) ions were tested. The results of adsorption of  $F^-$  ions showed a positive influence on the adsorption capacity of zeolite with respect to the height of the bed; 0.41, 0.76, 1.96 mg/g for 1, 1.5 and 2.2 cm, respectively. The experimental data in column were adjusted to the Bohart-Adams model giving adsorption capacities ( $N_0$ ) of 275.6, 624.7 and 1593.4 mg/L for 1.0, 1.5 and 2.2 cm, respectively. Experimental data were also fitted to Thomas model, with sorption capacities,  $q_0$  of 0.672, 0.952, 2.062 mg/g for 1.0, 1.5 and 2.2 cm, respectively. The adsorption results of As(V) in a fixed bed column were adjusted to Bohart-Adams model with  $N_0$  of 259.89 mg/L and  $K_{BH}$  of 0.0153.

Finally, a study was performed in columns with the modified zeolite and natural water with  $F^-$  (3.3 mg/L) and As (4.65 mg/L) ions. Experimental data of  $F^-$  ions adsorption were fitted to the Bohart-Adams and Thomas models with 1.5 cm bed depth; the adsorption capacity

was lower than the capacity obtained with  $F^-$  solutions. The adsorption data for As was adjusted to Bohart-Adams model, the adsorption capacity was higher than the capacity obtained with As solutions.

The modified zeolite with the electrochemical method was more efficient to remove  $F^-$  and As ions than modified pozzolan with iron and aluminum hydroxides, therefore it can be used as an alternative to remove these ions from the water.

# CONTENIDO

RESUMEN .....	i
ABSTRACT .....	vii
CONTENIDO.....	x
INTRODUCCIÓN.....	xii
1. ANTECEDENTES .....	2
1.1 Arsénico en la naturaleza .....	2
1.2 Contaminación por arsénico .....	3
1.3 El flúor y el medio ambiente.....	4
1.4 El ion fluoruro y su efecto en la salud .....	4
1.5 Arsénico y flúor en aguas Mexicanas .....	5
1.6 Remoción de fluoruro y arsénico en agua.....	7
1.7 Materiales naturales adsorbentes de bajo costo .....	9
1.7.1 Zeolitas .....	10
1.7.2 Puzolanas.....	10
1.7.3 Aplicación de adsorbentes naturales y modificados en la remoción de iones F <sup>-</sup> y As .....	12
1.8 Cinética de sorción.....	14
1.9 Isotermas de adsorción.....	14
1.10 Sorción en columna .....	16
1.10.1 Modelo de Bohart-Adams .....	17
1.10.2 Modelo de Thomas.....	17
1.11 Parámetros termodinámicos.....	18

2. JUSTIFICACIÓN E HIPÓTESIS .....	22
2.1 Justificación .....	22
2.2 Hipótesis .....	23
3. OBJETIVO GENERAL Y ESPECÍFICOS .....	25
3.1 Objetivo general.....	25
3.2 Objetivos específicos .....	25
4. METODOLOGÍA.....	27
4.1 Modificación mediante precipitación química con $Fe^{3+}$ y $Al^{3+}$ .....	28
4.2 Modificación electroquímica con $Fe^{3+}$ y $Al^{3+}$ .....	28
4.3 Caracterización .....	30
4.3.1 Microscopía electrónica de barrido con microanálisis elemental .....	30
4.3.2 Medición del área específica .....	30
4.3.3 Difracción de rayos X .....	30
4.3.4 Punto de carga cero .....	31
4.4 Determinación de iones fluoruro .....	31
4.5 Determinación de arsénico, hierro y aluminio.....	31
4.6 Equilibrio y cinética de sorción .....	31
4.6.1 Cinética de sorción.....	31
4.6.2 Isotermas de sorción.....	32
4.7 Efecto del pH .....	33
4.8 Efecto de la temperatura en el proceso de sorción.....	34
4.9 Pruebas de desorción .....	34
4.10 Competencia entre iones $F^-$ y $As(V)$ .....	34
4.11 Evaluación del sistema de sorción con agua natural.....	34
4.12 Sorción en columna .....	35

5. RESULTADOS ..... 38

5.1 Capítulo de libro “Presencia de flúor y arsénico en agua y su remoción simultánea” 38

5.2 Comparison of Fe-Al modified natural materials by an electrochemical method and chemical precipitation for the adsorption of F- and As(V)..... 54

5.3 Thermodynamic parameters on the behavior of fluoride and arsenate ions in the presence of modified natural materials in batch and column system ..... 67

DISCUSIÓN GENERAL ..... 100

CONCLUSIONES..... 106

SUGERENCIAS..... 107

REFERENCIAS ..... 108

## ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1. Diagrama de distribución de especies de As(V) en función del pH (25°C, 1 atm)	3
Figura 2. Celda electroquímica.....	29

## ÍNDICE DE TABLAS

Tabla 1 Comparación de tecnologías empleadas en la remoción de iones F <sup>-</sup> y As(V).....	8
Tabla 2 Modelos cinéticos de sorción .....	15
Tabla 3 Isotermas de sorción .....	16
Tabla 4 Resumen de pruebas de cinética de sorción, en lote a 20°C .....	32
Tabla 5 Resumen de pruebas de equilibrio de sorción a diferente pH a 20°C .....	33

# INTRODUCCIÓN

La coexistencia de flúor y arsénico en su forma iónica como  $F^-$  y  $As(V)$  en el agua subterránea representa un grave riesgo para las poblaciones que son abastecidas con este tipo de agua. La presencia de estos elementos, es cada vez más frecuente y sus concentraciones más elevadas, por lo que son considerados como dos principales contaminantes del agua de uso y consumo humano (Chouhan y Flora, 2010). Las características geológicas de algunos países como la India, China, México, Argentina, Perú y Chile entre otros, hacen que una gran cantidad de minerales con sales de  $F^-$  y  $As(V)$  presentes en los acuíferos se solubilizan durante los procesos geoquímicos, incorporando así al agua estos iones (Mohapatra et al., 2009; Gaciri y Davies, 1993; Czarnowski et al., 1996; Díaz-Barriga et al., 1997; Ayoob y Gupta, 2006; Subba, 2011; Hurtado-Jiménez y Gardea-Torresdey, 2004; Galicia-Chacón et al., 2011)

La presencia de iones  $F^-$  y  $As(V)$  en agua de abastecimiento de origen subterráneo, en cantidades superiores a lo recomendado por los organismos de salud, ha provocado enfermedades conocidas como hidroarsenicismo crónico regional endémico (HACRE) (Sun 2004; Duker et al., 2005) y fluorosis dental y ósea, (Hernández-Montoya et al., 2003; Potingo-Loyola et al., 2007). Investigaciones recientes exploraron los efectos de la exposición de ambos contaminantes en el sistema inmunológico en la población infantil expuesta a iones  $F^-$  y  $As(V)$  (Estrada-Capetillo et al., 2014). Para estas afectaciones, se requieren alternativas para su control; la opción hasta hoy es evitar y/o disminuir el consumo de agua con elevada concentración de iones  $F^-$  y  $As(V)$ .

Ante esta problemática, existe el interés a nivel mundial de encontrar disyuntivas que permitan soluciones viables, factibles y económicas para tratar el agua con estos iones. La adsorción con materiales de origen natural es una posibilidad para la remoción de los iones  $F^-$  y  $As(V)$ . La selección del material adsorbente implica una serie de criterios de los cuales depende el éxito del tratamiento. Entre los principales, se tiene el costo del material

adsorbente, el fácil manejo y operación, la capacidad de adsorción, potencial para re-uso y posibilidad de regeneración. Por lo anterior, en este trabajo de investigación se suma al interés de encontrar alternativas de solución con el desarrollo de materiales modificados con  $\text{Fe}^{3+}$  y  $\text{Al}^{3+}$  y la evaluación de la capacidad de sorción de iones  $\text{F}^-$  y  $\text{As(V)}$  simultáneamente en solución acuosa y/o agua natural con elevada concentración de estos iones.

Este trabajo contiene los siguientes capítulos:

En el capítulo 1 se escribe las características del flúor y arsénico, su toxicidad, zonas dónde se presenta esta problemática, tecnologías aplicadas para atenuar el problema y los fundamentos de los modelos matemáticos que se emplearon para evaluar el proceso de sorción. Los capítulos 2 y 3 presentan la justificación, hipótesis y objetivos. En el capítulo 4 se describe la metodología y técnicas empleadas para el desarrollo de la investigación. El capítulo 5 tiene los productos científicos de los resultados de esta investigación; iniciando con un capítulo aceptado para el libro “Ciencias del agua: perspectivas desde la academia 2014”, un artículo publicado en *Environmental Technology*, un artículo enviado para su evaluación y publicación en *Journal of Colloid and Interface Science*; al término de este capítulo, la discusión general de los resultados publicados y en proceso de publicación. Finalmente, se presentan las conclusiones y sugerencias a las que se llegan en este trabajo de investigación que son un avance científico al aportar una alternativa de solución a la problemática del flúor y arsénico en el agua de uso y consumo humano, así como las referencias consultadas.

# CAPÍTULO 1

## Antecedentes

# 1. ANTECEDENTES

## 1.1 Arsénico en la naturaleza

El arsénico es un elemento que se encuentra de manera natural en pequeñas cantidades, la mineralización natural y la actividad microbiana promueven su movilización en el ambiente, siendo la intervención del hombre a través de sus actividades lo que más ha acentuado la contaminación por este elemento (Duker et al., 2005). Se encuentra principalmente en minerales como arsenopirita ( $\text{FeAsS}$ ), rejalgar ( $\text{As}_2\text{S}_2$ ), oropimente ( $\text{As}_2\text{S}_3$ ) y trióxido de arsénico ( $\text{As}_2\text{O}_3$ ).

El arsénico es un metaloide con características particulares además de ser un elemento formador de oxianiones, los valores de pH a los cuales es sensible para su movilización en agua subterránea oscilan entre 6.5 y 8.5 bajo condiciones oxidantes y reductoras. Los estados de oxidación son 3-, 3+, 5+, siendo el trivalente y pentavalente los que se encuentran en los cuerpos de agua natural. Las condiciones para su movilidad y estados de oxidación dependen principalmente de su potencial redox (Eh) y pH (Smedley y Kinniburgh, 2002).

Las especies químicas en agua natural que se encuentran comúnmente son  $\text{H}_3\text{AsO}_3$ ,  $\text{H}_2\text{AsO}_4^-$  y  $\text{HAsO}_4^{2-}$  todos con alta solubilidad y estabilidad (Bocanegra et al., 2002). En la Figura 1 se presenta la especiación de arsénico, la especie que predomina es el As(V) en las formas oxianiónicas  $\text{H}_2\text{AsO}_4^-$ ,  $\text{pK}_{a1} = 2.19$  a valores de pH menores de 6.9 y  $\text{HAsO}_4^{2-}$ ,  $\text{pK}_{a2} = 6.94$  a valores de pH más altos. En condiciones básicas, la especie que predomina es  $\text{AsO}_4^{3-}$ . En ambientes con características reductoras, el As(III) está presente como  $\text{H}_3\text{AsO}_3$ ,  $\text{pK}_{a1} = 9.22$  (Jain and Singh, 2012).

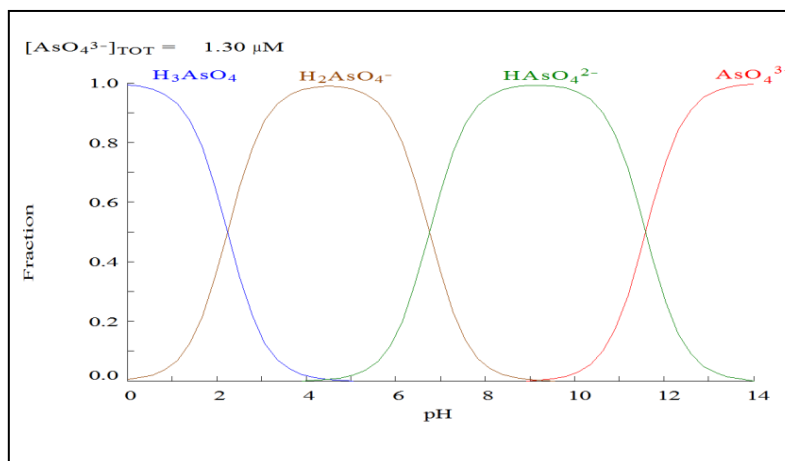


Figura 1. Diagrama de distribución de especies de As(V) en función del pH (25°C, 1 atm)

## 1.2 Contaminación por arsénico

La organización mundial de la salud (WHO) y la Agencia de Protección al Ambiente (EPA) establecen como valor límite para agua de uso y consumo humano 0.01 mg As/L (WHO, 2008, 2011, EPA, 2012). En México se ha establecido un límite permisible de 0.025 mg As/L a partir de 2005 (NOM-127-SSA1, 1994).

En los sistemas acuáticos, el arsénico se encuentra principalmente en dos estados de oxidación, As(III) y As(V), dependiendo de las condiciones reductoras y oxidantes del acuífero. La toxicidad del arsénico depende principalmente de su especiación química. El As(III) se ha estimado unas 60 veces más tóxico que el As(V) (Sharma y Shon, 2009, Bundschuh, et al., 2008).

La población expuesta a arsénico por arriba de los valores límites por un período de tiempo prolongado presenta un riesgo a la salud. Dependiendo de los niveles de exposición, los daños que puede sufrir son: hidroarsenicismo crónico regional endémico (HACRE), lesiones en la piel, hiperqueratosis, melanosis, cáncer de piel, neuropatía periférica, desordenes gastrointestinales, diabetes, disfunción renal, enfermedades cardiovasculares y cáncer en órganos internos (Sun 2004; Duker et al., 2005). Para determinar el riesgo al que se enfrenta la población se debe de contar con múltiples juicios basados en las áreas afectadas: el

porcentaje de fuentes de agua contaminada, la concentración de arsénico en la fuentes de agua, la cantidad de agua consumida, el contenido de arsénico en los alimentos y la duración de la exposición, y muchos factores más (Murcott, 2012).

### **1.3 El flúor y el medio ambiente**

El flúor en agua es muy soluble y generalmente se encuentra en los minerales como fluorita ( $\text{CaF}_2$ ), fluoroapatita ( $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{F}$ ) y criolita ( $\text{Na}_3\text{AlF}_6$ ). Como fluorita se encuentra en rocas sedimentarias y como criolita en rocas ígneas. Estos minerales son casi insolubles en agua, por consecuencia se encontraran presentes en agua subterránea sólo cuando las condiciones favorecen su disolución o cuando efluentes industriales con altas concentraciones de iones  $\text{F}^-$  son descargados en cuerpos de agua (Mohapatra et al., 2009).

El agua dulce de la superficie terrestre tiene concentraciones de iones  $\text{F}^-$  normalmente bajas de 0.01 a 0.3 mg/L. En el agua subterránea, la concentración natural de iones  $\text{F}^-$  depende de aspectos geológicos, químicos y de las características físicas del acuífero, la porosidad y acidez del suelo, la temperatura, la acción de otros elementos químicos, y la profundidad de los pozos de extracción son variables que permiten que las concentraciones de iones  $\text{F}^-$  en el agua subterránea puedan ser de 1 mg/L a más de 25 mg/L.

### **1.4 El ion fluoruro y su efecto en la salud**

De acuerdo con la Organización Mundial de la Salud (WHO. 2008), el flúor es considerado como un elemento esencial con estrecho margen de seguridad. El ion  $\text{F}^-$  se considera benéfico en el agua de uso y consumo humano en concentraciones de aproximadamente 0.7 mg/L, y concentraciones a mayores de 1.5 mg/L es dañino. El ion  $\text{F}^-$  en el agua tiene un efecto en los dientes y los huesos, al desplazar los iones hidróxido de la hidroxiapatita ( $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{OH}$ ), el componente principal del esmalte de los dientes y huesos. La fluoroapatita es menos soluble que la hidroxiapatita, y a concentraciones elevadas de ion  $\text{F}^-$  y exposición prolongada se favorece la conversión de hidroxiapatita a fluoroapatita, haciendo a los dientes y huesos (si existe exposición prolongada) más densos, más duros y más frágiles. En los dientes causa

moteado y fragilización, condición conocida como fluorosis dental y a mayor dosis y tiempo de exposición la fluorosis esquelética (Mohapatra et al., 2009). Otros efectos nocivos en la población expuesta a agua con elevadas concentraciones de iones  $F^-$  son: enfermedades tales como osteoporosis, artritis, cáncer, infertilidad, daño cerebral, Alzheimer, problemas de tiroides, aumenta el riesgo o susceptibilidad a enfermedades renales y cáncer, también puede interferir con el metabolismo de los carbohidratos, lípidos proteínas vitaminas y minerales, el exceso de este ion puede producir irritación gastrointestinal al formar ácido fluorhídrico en estómago (Harrison, 2005; Fan et al., 2003; Bhatnagar et al., 2011; Hernández-Montoya et al., 2003; Ruiz-Payan et al., 2005; Mandinic et al., 2010; Pontigo-Loyola et al., 2007; WHO, 2008).

### **1.5 Arsénico y flúor en aguas Mexicanas**

Mahlknecht y colaboradores (2004), detectaron iones  $F^-$  y As en el acuífero Independencia localizado en el estado de Guanajuato, las concentraciones más altas fueron de 16 mg/L de ion  $F^-$  y 0.12 mg/L de As. La contaminación de iones  $F^-$  ha sido atribuida a la disolución de rocas volcánicas o cenizas, y el As a la oxidación de minerales con sulfuro, ambos procesos como consecuencia de la elevada extracción de agua subterránea para uso agrícola.

Armienta y Segovia en 2008 realizaron una recopilación de las fuentes, ocurrencia y efectos a la salud en México, indicando que la presencia de los iones  $F^-$  y As en agua subterránea se debe a las características geológicas de los acuíferos. Los estados de Coahuila, Durango, Sonora y Chihuahua, Hidalgo, Michoacán y Guanajuato fueron los que se investigaron.

Ortega-Guerrero en 2009, realizó un estudio acerca de la presencia de As inorgánico, iones  $F^-$  y otros elementos traza en la cuenca alta del río Laja conocida también como la cuenca de Independencia. El As inorgánico varió de 0.008 a 0.120 mg/L con un promedio de 0.012 mg/L y las concentraciones de iones  $F^-$  oscilaron entre 0 y 16 mg/L con un promedio de 1.2 mg/L. Concluyeron que existe una parte de independencia geoquímica entre iones  $F^-$  y As ( $R^2= 0.174$ ).

Kim y colaboradores (2012), realizaron un estudio en agua subterránea y superficial en acuíferos con carácter reductor; las concentraciones de iones  $F^-$  y As total fueron de 0.02-2.74 mg/L y de  $10^{-3}$  a 1 mg/L, respectivamente. Las concentraciones de As más elevadas se encontraron en muestras con altos valores de pH, alcalinidad, carbón orgánico disuelto (COD), Fe,  $NH_3-N$  y bajos valores de potencial redox (Eh), bajas concentraciones de  $NO_3^-$  y  $SO_4^{2-}$ . El coeficiente de determinación  $R^2$  entre iones fluoruro y As fue de 0.39 lo que mostró que en ambientes reductores se limita la coexistencia entre estos dos elementos.

Otro estudio relacionado con la co-ocurrencia de iones  $F^-$  y As fue realizado en regiones áridas y semi-áridas por Alarcón-Herrera et al., (2012). Identificaron tres tipos de ambientes hidrogeológicos con elevadas concentraciones iones  $F^-$  y As; el primero con actividad geotérmica, localizados en centro y norte de México; el segundo en acuíferos aluviales al norte de México y por último con actividad minera, la región norte-centro de México. En localidades con altas concentraciones de arsénico se observó una fuerte correlación ( $r^2 > 0.5$ ). La planicie Chaco-Pampeana en Argentina y Chile también fue objeto de estudio de Alarcón-Herrera et al., (2012), dónde se observó que la co-ocurrencia de iones  $F^-$  y As en agua subterránea está relacionada con su origen (volcánico, geotérmico y actividades mineras).

Reyes-Gómez y colaboradores (2013), realizaron un estudio en 2004, 2007 y 2010, de las variaciones de los niveles de iones  $F^-$  y arsénico así como fuentes potenciales de contaminación en un acuífero aluvial en el estado de Chihuahua. De 34 pozos muestreados en 2004, nueve presentaron concentraciones por arriba de 0.025 mgAs/L, ocho entre 0.020 y 0.0024 mgAs/L y sólo diez inferiores a 0.010 mgAs/L. En 2007 la concentración de As disminuyó ligeramente en la mayoría de los pozos y en 2010 la tendencia se invirtió y la concentración de As aumentó de nuevo en la mayoría de los pozos. De acuerdo a los resultados de 2004, analizaron la concentración de iones  $F^-$  en los pozos con alto contenido de As, los cuales diez superaron el límite recomendado de 1.5 mg  $F^-$  /L con un promedio de 2.77 mg  $F^-$  /L. La correlación entre iones  $F^-$  y As es positiva en los dos períodos de muestreo ( $r = 0.738$ , 2007 y  $r = 0.832$ , 2010).

## 1.6 Remoción de fluoruro y arsénico en agua.

La coexistencia de los iones  $F^-$  y  $As(V)$  en agua de uso y consumo humano con concentraciones superiores a los límites permisibles ha dado origen al desarrollo y/o aplicación de diversas tecnologías para la eliminación de estos iones (Onyango y Matsuda 2006). Sin embargo la remoción de cualquier contaminante del agua es un proceso poco fácil en la mayoría de los casos. El aspecto económico es uno de los principales factores para elegir la tecnología adecuada, además del tamaño de la población, fuentes de abastecimiento entre otras variables socioeconómicas. Existen tratamientos que requieren un seguimiento de operación y mantenimiento muy sensible, que están fuera del alcance de algunas comunidades con bajos recursos (Litter et al., 2010).

Algunas de las técnicas empleadas para la remoción de iones  $F^-$  y  $As$  son las siguientes:

Precipitación/coagulación: este método elimina los iones mediante calcita,  $Mg(OH)_2$ ,  $Al(OH)_3$  o formación de flocs de  $Fe(OH)_3$  en los cuales se adsorben los iones y posteriormente se eliminan de manera simultánea o sucesiva mediante sedimentación, lecho fijo o microfiltración. La remoción a través de sistemas de membranas como ósmosis inversa, nanofiltración, ultrafiltración y electrodiálisis, son tecnologías consideradas también como alternativas para la eliminación de éste tipo de contaminantes.

El intercambio iónico con resinas es también empleado para la remoción los iones  $F^-$  y  $As$ . Este proceso es ampliamente utilizado para eliminar la dureza del agua de abastecimiento intercambiando los iones calcio y magnesio por el de sodio. Los aniones solubles como sulfato y arseniato pueden competir con el fluoruro; por otro lado la producción de residuos con altas concentraciones de sales se convierte en otro problema.

La electrocoagulación es un método eficiente de potabilización de agua, caracterizándose por una rápida tasa de eliminación de contaminantes, simplicidad de operación y bajos costos de capital. Sin embargo, la técnica está en una etapa de desarrollo que requiere que sea una tecnología establecida para la eliminación de iones  $F^-$

La adsorción es una técnica ampliamente estudiada para la remoción de iones solubles en el agua, especialmente de aquellos en bajas concentraciones. El principio de la adsorción radica en transportar el contaminante en este caso el ion  $F^-$  o As por difusión a la superficie sólida del adsorbente en la que se une a la interfaz, ya sea por fuerzas químicas o físicas.

En la tabla 1 se presentan las principales ventajas y desventajas de las diferentes tecnologías anteriormente mencionadas para la disminución de los iones  $F^-$  y As del agua o soluciones acuosas.

Tabla 1 Comparación de tecnologías empleadas en la remoción de iones  $F^-$  y As(V)

<b>Tecnología</b>	<b>Ventajas</b>	<b>Desventajas</b>
Coagulación/precipitación (hidróxido de calcio, hidróxido de aluminio)	Alta eficiencia, costo medio, reactivos disponibles comercialmente.	Requiere grandes cantidades de reactivos, grandes volúmenes de lodo residual tóxico, la eficiencia depende del pH y de la presencia de otros iones en el agua, requiere neutralización del agua tratada.
Filtración por membranas (osmosis inversa, nanofiltración)	Alta eficiencia, remoción de otros contaminantes, sin adición de reactivos, sin producción de lodos.	Altos costos de capital y operacionales, algunas membranas son muy sensibles al pH, residuos.
Electroquímica (diálisis, electro-diálisis, electro-coagulación)	Alta eficiencia, alta selectividad.	Altos costos de instalación y mantenimiento.
Intercambio iónico	Alta eficiencia.	Alto costos, interferencia con otros iones (sulfato, fosfato, cloruro, bicarbonato).
Adsorción	Gran accesibilidad, bajo costo, fácil operación, disponibilidad de adsorbentes.	La eficiencia frecuentemente depende del pH, algunos iones del agua pueden interferir en la adsorción, residuos (adsorbentes gastados), costo de regeneración.

Algunos procesos como la floculación (Piñón-Miramontes et al., 2003), nanofiltración (Padilla y Saitua, 2010), electrocoagulación (Zhao et al., 2011), precipitación e intercambio iónico (Guo y Tian, 2013) se han aplicado para la eliminación simultánea de iones fluoruro y arsénico.

Tang y colaboradores, en 2010 realizaron pruebas en lote sobre remoción de iones  $F^-$  y As mediante adsorción con goetita en soluciones acuosas. El efecto del pH fue el factor de control más importante sobre la adsorción de iones  $F^-$  y As(V). Al comparar la capacidad de

adsorción al mismo pH, la afinidad de As(V) por la goetita fue mayor que los iones F<sup>-</sup>. La adsorción de estos dos iones se ajustó al modelo de pseudo-segundo orden.

Mlilo y colaboradores, en 2010, evaluaron materiales adsorbentes como huesos de ganado calcinados y arena modificada con goetita y hematita con soluciones acuosas de iones F<sup>-</sup> y As(V). Con el material adsorbente a partir de huesos calcinados de ganado, la capacidad de adsorción  $q_0$  para As(V) fue de 0.065 a 0.024 mg/g, en ausencia y presencia de 10 mg F<sup>-</sup>/L, respectivamente. Con la arena recubierta con goetita, los valores de  $q_0$  variaron de  $8 \times 10^{-4}$  a  $5 \times 10^{-4}$  mg/g, en ausencia y presencia de 10 mg F<sup>-</sup>/L.

Deng y Yu, en 2012, sintetizaron un material a partir de cerio impregnado con proteína fibrosa a fin de remover iones F<sup>-</sup>, arsenato y fosfato de soluciones acuosas. Los tres iones se ajustaron al modelo de pseudo-segundo orden y la capacidad de adsorción al equilibrio del ion F<sup>-</sup> fue de 17.5 mg/g, 48.73 mg/g del arsenato y 82.65 mg/g del fosfato; los resultados de la isoterma se ajustaron al modelo de Langmuir sugiriendo un mecanismo de adsorción química.

Jing y colaboradores en 2012, utilizaron carbón activado impregnado con óxidos de titanio y lantano, obteniendo una capacidad de adsorción del ion F<sup>-</sup> y As(V) mayor que la de adsorbentes comerciales a base de hierro y aluminio. La máxima capacidad de adsorción de As(V) fue de 30.3 mg/g y de los iones F<sup>-</sup> de 27.8 mg/g, sin embargo en coexistencia disminuyó a 25.1 mg/g (17% menos) y a 17.0 mg/g (39% menos) respectivamente. La diferencia en la disminución sobre la capacidad de adsorción de los iones F<sup>-</sup> y As(V) sugirió que el As(V) tiene más afinidad sobre la superficie del material que el ion F<sup>-</sup>.

### **1.7 Materiales naturales adsorbentes de bajo costo**

Elegir el material adsorbente para la eliminación de cualquier contaminante implica una serie de criterios de los cuales depende el éxito del tratamiento; entre los principales se tiene el costo del medio, el fácil manejo y operación, la capacidad de adsorción, y posibilidad de regeneración (Garelick et al., 2005).

### 1.7.1 Zeolitas

Las zeolitas naturales son minerales aluminosilicatos hidratado con estructura porosa. Presentan características físicas y químicas que les proporcionan propiedades adsorbentes y de intercambio iónico. También se caracterizan por una gran disponibilidad y bajo costo. (Wang y Peng, 2010). Existen más de 30 tipos de zeolitas, entre las más comunes están la clinoptilolita, mordenita, phillipsita, chabazita, stilbita, analcima y laumontita. La clinoptilolita es la más abundante y más ampliamente usada (Mohan y Pittman Jr, 2007).

La aplicación de las zeolitas naturales para el tratamiento de agua y aguas residuales se ha intensificado en las últimas décadas, centrándose en la eliminación de amonio y metales pesados debido a la naturaleza de intercambio iónico. Sin embargo, en los últimos años, se han reportado aplicaciones de zeolitas naturales y sus formas modificadas para remover aniones y compuestos orgánicos en agua y agua residual (Wang y Peng, 2010).

### 1.7.2 Puzolanas

Las puzolanas son materiales de origen volcánico, existen naturales y artificiales. Las de origen volcánico, se caracterizan por ser de material poroso, cualidad que adquiere al ser expulsada del volcán cuando entra en erupción. Surge como lava volcánica rica en sílice, en esas condiciones, en el que el cuarzo está fundido y lleno de gases, debido a esto es expulsado del volcán y cae posteriormente en un estado de enfriamiento rápido que es insuficiente el tiempo para la estructura cristalina del cuarzo, quedando como vidrio. Es precisamente la estructura de vidrio y de poros la que da la característica y el valor al material.

Las propiedades de las puzolanas naturales y en especial aquellas que son aptas para su aprovechamiento en la industria de los conglomerantes hidráulicos, dependen fundamentalmente de su composición y de su textura, las cuales a su vez están relacionadas con su origen y formación. Las puzolanas naturales de origen mineral son productos de transformación del polvo y cenizas volcánicas que, como materiales piroclásticos procedentes de erupciones explosivas, ricos en vidrio y en estado especial de reactividad, son aptos para sufrir acciones endógenas o exógenas, de las cuales las primeras son favorables y

las segundas desfavorables. Las puzolanas naturales de origen orgánico son rocas sedimentarias abundantes en sílice hidratada y formadas en yacimientos o depósitos que en su origen fueron submarinos, por acumulación de esqueletos y caparazones de animales o plantas (algas diatomeas).

La composición química de las puzolanas naturales, depende de la lava original que las forma, unas son más ácidas, menos alteradas y menos reactivas, y otras más básicas y alteradas. En general las propiedades de las puzolanas dependen de la composición química y la estructura interna. La composición química de las puzolanas son óxido de sílice ( $\text{SiO}_2$ ) 65%, óxido de aluminio ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) 12.5%, óxido de hierro ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ) 5% y óxido de calcio ( $\text{CaO}$ ) 3.5%. Las puzolanas se utilizan con dos fines principales, el primero es utilizarlo en la fabricación de cementos puzolánicos. El segundo uso es introducirlo directamente en el concreto (Mella-Stappung, 2004).

De acuerdo a la naturaleza y composición de las puzolanas, se pueden modificar mediante diferentes técnicas y adquirir propiedades adsorbentes, sin embargo, en la actualidad son pocos los estudios que han empleado este tipo de materiales naturales de bajo costo. Serrano-Gómez et al. 2010 utilizaron puzolanas naturales de Aguascalientes, México, para estudiar la adsorción de  $\text{As(V)}$  en soluciones acuosas. Las puzolanas fueron modificadas con  $\text{FeCl}_3$ , mejorando la adsorción del arsénico en solución, los resultados sugirieron que la adsorción depende del contenido de hierro en el material modificado.

Kofa y colaboradores, en 2015 probaron dos puzolanas (blanca y roja) tratadas con agua destilada a un pH de 3, para realizar pruebas en columna y demostrar su efectividad en la remoción de arsénico en solución. Los resultados arrojados de los modelos matemáticos de Thomas y Bohart-Adams indican que estos materiales naturales pueden aplicarse en la remoción de arsénico en bajas concentraciones.

### 1.7.3 Aplicación de adsorbentes naturales y modificados en la remoción de iones $F^-$ y As

La modificación de los materiales es un factor importante para mejorar las propiedades de sorción de éstos en su superficie. En la literatura se han reportado modificaciones con sales de hierro y aluminio para la obtención  $Fe-Al(OH)_n$ , los cuales modifican el material a nivel superficial y aumentan su capacidad de adsorción (Ramesh et al., 2007, Yi-Fong et al., 2010, García-Sánchez et al., 2013). Otro método de modificación aplicado recientemente, por Teutli-Sequeira y colaboradores, (2013), fue por métodos electroquímicos sobre algunos materiales naturales (hematita, calcita y una zeolita), incrementando significativamente su capacidad de adsorción.

Para la remoción de As, utilizando el método de adsorción, se han realizado investigaciones con una gran variedad de materiales como: las zeolitas, goetita, arcillas, kaolinita, carbón activado, quitosano, cáscara de coco, alúmina, óxido de zirconio, barro rojo, residuos de petróleo, cáscara de arroz, cabello humano, aserrín, arena verde con manganeso, residuos de jugo de naranja (Choong et al., 2007).

Mondal y colaboradores en 2013, citan los adsorbentes más utilizados en la remoción de arsénico: kaolinita, montmorillonite, zeolita (chabazita), carbón activado, hidróxido de hierro granular, goetita y óxido de hierro hidratado, minerales naturales como la magnetita, siderita, hematita así como hierro metálico. Realizaron una investigación exhaustiva de los diferentes materiales mencionados, analizando su comportamiento y eficiencia.

En el caso de iones  $F^-$ , Mohapatra y colaboradores (2009), presentaron una revisión bibliográfica sobre la remoción de iones  $F^-$  en soluciones acuosas, donde se utilizan diversas técnicas de tratamiento, entre ellas la adsorción empleando medios adsorbentes a base de alúmina, alúmina activada, alúmina recubierta con óxido de manganeso, bauxita, barro rojo, arcillas y zeolitas. Recientemente, Bhatnagar y colaboradores (2011) realizaron otra recopilación en donde incluyeron los materiales ya mencionados, y otros de interés como los que provienen de residuos de la agricultura: mazorca de maíz tratada con aluminio, cáscaras de coco y de nuez impregnadas con zirconio. Algunos materiales utilizados en la industria de

la construcción como el polvo de ladrillo presentaron eficiencias de adsorción entre 51.0 y 56.8 % en un intervalo de pH de 6.0 a 8.0. El hormigón, fue otro material de construcción, que se estudió en la adsorción de iones  $F^-$  alcanzando hasta un 96 % de remoción. El concreto de peso ligero tuvo una capacidad de adsorción de 5.15 mg/g en la remoción del ión.

Tang y colaboradores (2010), estudiaron la adsorción de iones  $F^-$  y As con goetita, con datos que se ajustaron al modelo de pseudo-segundo orden y capacidades de adsorción,  $q_e = 0.91$  mg/g con 5.1 mg  $F^-/L$ ;  $q_e = 0.315$  mg/g con 10.2 mg  $F^-/L$ ;  $q_e = 0.518$  con 25.1 mg  $F^-/L$ ;  $q_e = 0.247$  mg/g con 2.5 mg/L As(V),  $q_e = 0.482$  mg/g con 5.02 5 mg/L As(V) y  $q_e = 0.941$  mg/g con 10.12 5 mg/L As(V).

En la mayoría de las investigaciones realizadas con adsorbentes de origen natural o sintéticos modificados, se han aplicado pruebas para eliminar iones  $F^-$  y As de soluciones acuosas, logrando resultados satisfactorios, con la dificultad que al aplicarlos en agua natural la eficiencia disminuye. Camacho y colaboradores en 2010 modificaron alúmina activada (AA) con tres compuestos (óxido de calcio, óxido de manganeso y con sol-gel), con las siguientes capacidades de sorción: CaO-AA y sol-gel-AA  $q_e = 0.99$  mg/g y con  $MnO_2$ -AA de 0.68 mg/L, utilizando una concentración de 10 mg  $F^-/L$ . En agua subterránea con concentración de 6.95 mg  $F^-/L$ , la capacidad de adsorción del CaO-AA y  $MnO_2$ -AA disminuyó a 1.9 y 1.5 mg  $F^-/L$ , respectivamente.

Biswas y colaboradores, en 2009, realizaron un estudio utilizando agua natural enriquecida a una concentración de 2.97 mg  $F^-/L$ , disminuyendo a 1.49 mg  $F^-/L$  con 2 g/L de material sintético a base de una mezcla de óxidos de Fe(III) y Sn(IV). Martínez-Miranda et al., en 2011, utilizaron óxidos de hierro provenientes de los productos de corrosión con una solución acuosa de 5.0 mg  $F^-/L$  y con agua para uso y consumo humano con 2.5 mg  $F^-/L$ . La capacidad de adsorción al equilibrio para la solución acuosa y agua fue de 0.43 y 0.11 mg/g respectivamente.

Se puede asumir que, gran parte de los materiales de origen natural, cuando se modifican por algún método, la eficiencia de adsorción se ve favorecida; por lo tanto, en esta investigación

se estudiaron dos materiales de origen natural, una puzolana y un material zeolítico de bajo costo modificado por métodos electroquímicos y por precipitación con sales de hierro y aluminio para remoción de iones  $F^-$  y  $As(V)$ .

### **1.8 Cinética de sorción**

La cinética de sorción además de proporcionar los parámetros cinéticos del sistema también da información sobre los posibles mecanismos de interacción entre el soluto y el adsorbente. Existen modelos matemáticos que describen este proceso; los más empleados son el de pseudo-primer orden, pseudo-segundo orden y el de Elovich, (Tabla 2).

### **1.9 Isotermas de adsorción**

La cantidad de materia adsorbida al equilibrio se determina a temperatura constante y la curva obtenida se conoce como isoterma de adsorción. Para el tratamiento de los datos experimentales y simular el proceso de adsorción, existen modelos matemáticos, los más aplicados son Langmuir y Freundlich, entre otros (Tabla 3).

Tabla 2 Modelos cinéticos de sorción

Modelo	Ecuación diferencial	Ecuación linealizada/nomenclatura
Pseudo- primer orden (Lagergren)	$\frac{dq_t}{dt} = k_1(q_e - q_t)$	$\ln(q_e - q_t) = \ln(q_e) - kt$ $q_e$ = cantidad de adsorbato sorbido al equilibrio por el adsorbente (mg/g) $q_t$ = cantidad de adsorbato sorbido al tiempo t, por el adsorbente (mg/g) $k$ = constante de velocidad en el equilibrio ( $\text{min}^{-1}$ ) $t$ = tiempo en minutos
Pseudo- segundo orden	$\frac{dq_t}{dt} = k_1(q_e - q_t)^2$	$\frac{1}{q_t} = \frac{1}{kq_e^2} + \frac{1}{q_e}t$ $h = kq_e^2$ $q_e$ = cantidad de adsorbato sorbido al equilibrio (mg/g) $q_t$ = cantidad de adsorbato sorbido al tiempo t, (mg/g) $k$ = constante de velocidad en el equilibrio (g/mg min) $t$ = tiempo de reacción en minutos $h$ = velocidad de sorción inicial (mg/g min)
Elovich	$\frac{dq_t}{dt} = \alpha \exp(\beta q_t)$	$q_t = \beta \ln(\alpha \beta) + \beta lnt$ $q_t$ = capacidad de sorción al tiempo t (mg/g) $\alpha$ = velocidad inicial de sorción (mg/g min) $\beta$ = constante de desorción durante el experimento (g/mg) $t$ = tiempo en minutos

Tabla 3 Isotermas de sorción

Isoterma	Ecuación general	Ecuación linealizada/nomenclatura
Langmuir	$q_e = \frac{Q_m b C_e}{1 + b C_e}$	$\frac{C_e}{q_e} = \frac{C_e}{Q_m} + \frac{1}{Q_m b}$ <p> <math>q_e</math> = cantidad adsorbida por unidad de masa del adsorbente (mg/g)  <math>C_e</math> = concentración al equilibrio del adsorbato en fase líquida (mg/L)  <math>Q_m</math> = mg/g  <math>b</math> = L/mg </p>
Freundlich	$q_e = k_f C_e^{1/n}$	$\log q_e = \log K_F + \frac{1}{n} \log C_e$ <p> <math>q_e</math> = cantidad adsorbida por unidad de masa del adsorbente (mg/g)  <math>C_e</math> = concentración al equilibrio del adsorbato en fase líquida (mg/L)  <math>K_F</math> = (mg/g)(L/mg)  <math>n</math> = constante de Freundlich </p>

### 1.10 Sorción en columna

Para evaluar el rendimiento de un adsorbente, es necesario realizar análisis de columna de lecho fijo mediante el trazado de curvas de ruptura. En estos sistemas la velocidad de sorción depende de la concentración del soluto a tratar (Cortez-Martínez, 2007). En las columnas de flujo continuo, la concentración en la fase líquida y sólida varía tanto en el espacio como en el tiempo, por lo que el diseño y optimización de columnas de lecho fijo tiene dificultad si no se cuenta con un modelo cuantitativo. Para el diseño exitoso de un proceso de adsorción en columna, es importante predecir el tiempo o curva de ruptura para el efluente; para cumplir este propósito se han desarrollado varios modelos matemáticos. Entre estos modelos, los más utilizados son el modelo de Bohart–Adams y el modelo de Thomas (Kofa et al., 2015).

### 1.10.1 Modelo de Bohart-Adams

Bohart y Adams en 1920, describieron una ecuación de la relación entre  $C/C_0$  y el tiempo continuo. Este modelo se utiliza para la descripción de la parte inicial de la curva de ruptura y supone que la velocidad de sorción es proporcional a la capacidad residual del sólido y a la concentración de la especie retenida (ecuación 1).

$$\frac{C}{C_0} = \exp\left(k_{AB} C_0 t - k_{AB} N_0 \frac{Z}{V}\right) \quad (1)$$

Dónde:

$K_{AB}$  = Constante cinética, (L/mg min)

$V$  = Velocidad del flujo lineal (cm/min)

$Z$  = Profundidad o altura del lecho de la columna, (cm)

$N_0$  = Capacidad de sorción (mg/L).

$t$  = Tiempo de la ruptura de la columna (min)

El flujo lineal es calculado a partir de la ecuación  $v=Q/A$ , donde  $Q$  es el flujo volumétrico (mL/min) y  $A$  es el área de la columna (cm<sup>2</sup>). Las constantes  $K_{AB}$  y  $N_0$  se calculan a partir de la gráfica de  $C/C_0$  vs.  $t$ .

### 1.10.2 Modelo de Thomas

Modelo empírico utilizado para describir el comportamiento del proceso de sorción en columna de lecho fijo, determina capacidad de sorción máxima del sorbente mediante la curva de ruptura; la sorción sigue cinéticas de sorción-desorción de Langmuir y de segundo orden (Kofa et al. 2015). La forma lineal de la ecuación de Thomas (ecuación 2):

$$\ln\left(\frac{C_0}{C} - 1\right) = \frac{K_{TH} q_0 M}{Q} - K_{TH} C_0 t \quad (2)$$

Dónde

C = Concentración del soluto en el efluente (mg/L)  
C<sub>0</sub> = Concentración del soluto en el influente (mg/L)  
K<sub>TH</sub> = Constante de velocidad de Thomas (mL/min mg)  
M = Masa del sorbente (g)  
V = Volumen del efluente (mL)  
Q = Flujo volumétrico (mL/min)  
t = Tiempo (min)

### 1.11 Parámetros termodinámicos

Todos los procesos físicos y químicos van acompañados por una transferencia de energía, la termodinámica estudia los cambios de energía que suceden en los procesos físicos y químicos. Las reacciones que liberan energía en forma de calor son llamadas reacciones exotérmicas; mientras las reacciones que absorben energía de sus alrededores son endotérmicas. La mayoría de las reacciones químicas y cambios físicos ocurren generalmente a presión constante (atmosférica). La cantidad de calor liberada o absorbida en estas condiciones se define como cambio de entalpía ( $\Delta H$ ) del proceso (Whitten et al., 2014).

Otro aspecto importante de la termodinámica es poder predecir si ocurrirá alguna reacción bajo condiciones específicas; identificando si el proceso es más estable en las condiciones dadas en dirección de los reactivos o de los productos. Una reacción que sí ocurre en determinadas condiciones sin ninguna influencia externa se llama reacción espontánea; y cuando ocurre por efecto de condiciones externas, es no espontánea. A fin de determinar la espontaneidad de una reacción, se utiliza la función termodinámica denominada energía libre de Gibbs ( $\Delta G$ ). Aunque una reacción espontánea puede ocurrir rápidamente, la espontaneidad termodinámica es independiente de la velocidad. Para predecir la espontaneidad de un proceso es necesario conocer dos parámetros termodinámicos respecto del sistema. Primero es el cambio en la entalpía ( $\Delta H$ ) y la otra es la entropía ( $\Delta S$ ), que es una medida de la aleatoriedad o del desorden del sistema. La entropía describe el grado en que los átomos, las moléculas o los iones se distribuyen en forma desordenada en una

determinada región del espacio. La entropía de un sistema puede disminuir durante un proceso espontáneo o incrementar durante un proceso no espontáneo (Chang et al., 2013).

Al igual que la energía libre de Gibbs y la entalpía, la entropía es una función de estado, propiedad determinada por el estado del sistema, independientemente de cómo esa condición se haya alcanzado.

En el proceso de adsorción los parámetros termodinámicos proporcionan información acerca del equilibrio termodinámico entre el soluto adsorbido y el soluto en solución, y por lo tanto, es dependiente de la temperatura. La naturaleza espontánea del proceso de adsorción y la información del proceso exotérmico o endotérmico se determinan mediante el cálculo de las variaciones de las funciones de estado, como la entalpía ( $\Delta H$ ), energía libre de Gibbs ( $\Delta G$ ) y entropía ( $\Delta S$ ). Valores negativos de  $\Delta G$  indican un proceso espontáneo y termodinámicamente favorable, mientras que un valor negativo de  $\Delta H$  sugiere un proceso de adsorción exotérmico. Una adsorción física se relaciona con valores bajos de  $\Delta H$  y valores altos con una adsorción química (Loganathan et al., 2013). La energía libre,  $\Delta G$ , también proporciona información acerca del tipo de adsorción; valores mayores a  $-20$  kJ/mol indican adsorción física, mientras que, menores a  $-40$  kJ/mol involucran una quimisorción (Meenakshi y Viswanathan 2007).

Para identificar los parámetros termodinámicos a partir de la ecuación de Van'Hoff, se determina la constante de equilibrio  $K_c$ , la cual se calcula a partir de la ecuación (3)

$$K_c = \frac{C_s}{C_e} \quad (3)$$

Donde  $C_s$  y  $C_e$  son las concentraciones al equilibrio de soluto en el adsorbente (mg/g) y en la solución (mg/L), respectivamente (Banerjee et al., 2008).

Los parámetros termodinámicos se calculan a partir de la ecuación de Van'Hoff

$$\ln K_c = \frac{\Delta S}{R} - \frac{\Delta H}{RT} \quad (4)$$

Por último, la energía libre de Gibbs a diferentes temperaturas se calcula con la ecuación 5 (Chang et al., 2013)

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S \quad (5)$$

# CAPÍTULO 2

## Justificación e Hipótesis

## 2. JUSTIFICACIÓN E HIPÓTESIS

### 2.1 Justificación

La co-existencia de iones  $F^-$  y  $As(V)$  en el agua subterránea representa un grave riesgo para la salud a nivel mundial. En el caso de nuestro país se tiene un territorio con una extensa área hidrogeológica con altas concentraciones de iones  $F^-$  y/o de  $As(V)$ . En algunas zonas estos iones sobrepasan de manera considerable los límites permisibles para uso y consumo humano de la Norma Oficial Mexicana (NOM-127-SSA1-1994) y del Organismo Mundial para la salud (WHO, 2011), ocasionando graves daños a la población. El hidroarsenicismo crónico regional endémico (HACRE) y fluorosis son sólo algunos problemas de salud ocasionados por consumir agua con estos elementos en elevadas concentraciones. Estudios recientes han mostrado que la co-exposición de iones  $F^-$  o de  $As(V)$  puede alterar el desempeño de niños de acuerdo a pruebas neuropsicológicas (Alarcón-Herrera et al., 2012).

Existen varias tecnologías para la remoción de estos iones, de las cuales la adsorción es una de las más aplicadas debido a que es altamente eficiente, de bajo costo y adecuada para su uso en comunidades pequeñas, e incluso para familias individuales. Existen pocos estudios que han puesto atención al desarrollo de materiales adsorbentes de bajo costo y fácil adquisición para la remoción simultánea de iones  $F^-$  y  $As(V)$ . Los materiales adsorbentes más utilizados hasta ahora para eliminar estos iones han sido materiales comerciales a base de  $Fe^{3+}$  y  $Al^{3+}$ , como alúmina activada, goetita, hematita, etcétera.

En este trabajo se probaron dos materiales de origen mineral (puzolana y zeolita), de fácil adquisición y bajo costo, que al ser modificados con Fe y Al, eliminan simultáneamente a los iones  $F^-$  y  $As(V)$ . De acuerdo a la revisión bibliográfica, la mayoría de los materiales naturales de origen mineral que contienen hierro y aluminio son eficientes en el proceso de adsorción. Gran parte de su eficacia se debe a la afinidad que presentan los iones  $F^-$  por el  $Al^{3+}$  y el arsénico por el  $Fe^{3+}$ , sin embargo, la mayoría de los estudios realizados se han efectuado de manera independiente para cada ión. De lo anterior surgió la oportunidad de obtener un material que tenga la capacidad de adsorber iones  $F^-$  y  $As(V)$  a la par, y al mismo

tiempo, proponer una alternativa de tratamiento para agua con presencia simultánea de estos contaminantes.

Tratándose de nuevos materiales adsorbentes propuestos, se realizó un estudio para optimizar su síntesis, caracterizar los materiales, evaluar su eficiencia con diferentes condiciones de temperatura y pH, modelar al equilibrio y cinética de sorción simultánea y proponer los mecanismos para explicar la remoción.

## **2.2 Hipótesis**

Al modificar los materiales naturales de origen mineral, con hierro y aluminio por métodos electroquímicos y/o con sales de  $\text{Fe}^{3+}$  y  $\text{Al}^{3+}$ , se incrementa la capacidad de remoción simultánea de iones  $\text{F}^-$  y  $\text{As(V)}$  presentes en soluciones acuosas, produciendo adsorbentes de bajo costo.

# CAPÍTULO 3

## Objetivos

### 3. OBJETIVO GENERAL Y ESPECÍFICOS

#### 3.1 Objetivo general

Determinar el comportamiento de sorción de materiales naturales de bajo costo, modificados con hierro y aluminio (zeolita y puzolana) en la remoción simultánea de iones  $F^-$  y  $As(V)$  en agua.

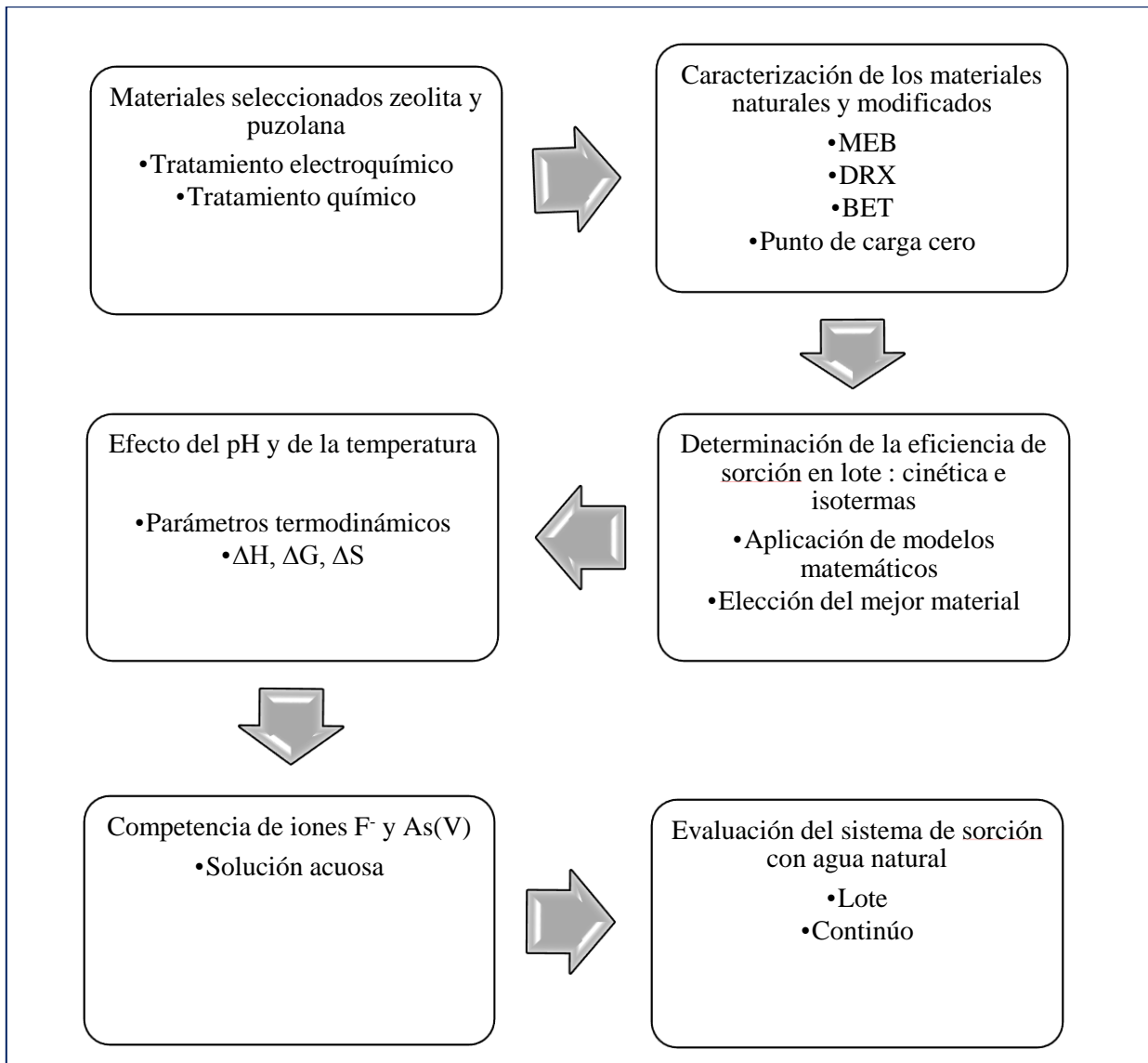
#### 3.2 Objetivos específicos

- a) Modificar la zeolita y puzolana, electroquímicamente con hierro y aluminio, y/o con sus sales químicas.
- b) Caracterizar los materiales naturales y modificados mediante microscopía electrónica de barrido, difracción de rayos X y área específica.
- c) Estudiar la cinética y las isotermas en lote, considerando en una primera fase a los dos iones en forma separada y así determinar el comportamiento de la sorción.
- d) Estudiar la competencia entre los iones  $F^-$  y  $As(V)$  en condiciones de adsorción simultánea, con el material modificado más eficiente.
- e) Determinar el efecto del pH y de la temperatura en el proceso de sorción y calcular los parámetros termodinámicos ( $\Delta G$ ,  $\Delta H$ ,  $\Delta S$ ).
- f) Evaluar la capacidad de sorción de iones  $F^-$  y  $As(V)$  en lote y en continuo del material modificado, utilizando agua natural con presencia de estos iones.
- g) Modelar la cinética, las isotermas y las curvas de ruptura, así como, proponer mecanismos para la adsorción.

# CAPÍTULO 4

## Metodología

## 4. METODOLOGÍA



De acuerdo a la literatura, algunos materiales de origen natural cuando se modifican con diversas técnicas se obtienen adsorbentes con capacidades de adsorción eficientes para iones  $F^-$  y  $As(V)$ . (Mondal et al., 2013, Bhatnagar et al., 2011, Mohapatra et al., 2009). Por lo anterior se consideraron 2 materiales naturales, una zeolita del estado de Oaxaca y una puzolana, de origen volcánico del Estado de México, ambos de bajo costo y fácil adquisición. La zeolita (ZN) y puzolana (PZ) se molieron y tamizaron (entre 16 y 20 mallas), para obtener un mismo tamaño de partícula del orden de 1 mm de diámetro.

#### **4.1 Modificación mediante precipitación química con $Fe^{3+}$ y $Al^{3+}$**

La modificación de cada uno de los materiales con sales químicas se llevó a cabo en dos etapas. En la primera fase una mezcla de hidróxidos de Fe-Al se obtuvo mediante la adición lenta de una solución 2M de KOH a una solución de volúmenes iguales de 0.1 M  $FeCl_3$  y  $AlCl_3$ , en agitación constante de 300 rpm hasta alcanzar un pH de 7.5. La mezcla se mantuvo en agitación por 30 min y posteriormente se filtró para separar los hidróxidos, los cuales se lavaron con agua destilada hasta eliminar los iones  $Cl^-$  (prueba negativa de  $AgNO_3$ ). En la segunda etapa, los hidróxidos resultantes se pusieron en contacto con la zeolita o puzolana por 12 h a temperatura ambiente en agitación constante (100 rpm). Finalmente se decantó y los materiales se secaron a  $50^\circ C$  (García-Sánchez et al., 2013).

#### **4.2 Modificación electroquímica con $Fe^{3+}$ y $Al^{3+}$**

La modificación electroquímica se realizó en una celda electroquímica con electrodos de aluminio o hierro (sistema monopolar). La fuente de alimentación de la celda proporciona una corriente continua de 1-3 A a 13 V, lo que equivale a una densidad de corriente de 208-625  $A/m^2$  (Figura 2).

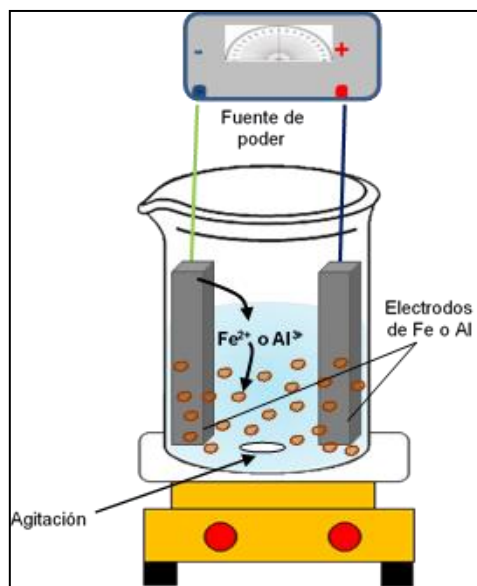


Figura 2. Celda electroquímica.

La modificación se realizó con 20 g de material, 0.4 L de agua desionizada acidificada con HCl a pH 2 y como electrólito soporte 2 g de NaCl. La modificación se efectuó en 2 etapas, en la primera se emplearon dos electrodos de hierro de 0.1 m X 0.05 m, con un área superficial total de 0.01 m<sup>2</sup>. El tiempo de contacto fue de 3 h a 3 A y 13 V. En la segunda etapa se cambiaron los electrodos de hierro por electrodos de aluminio bajo las mismas condiciones de operación, por un tiempo de 1.5 h. El material obtenido se filtró y se lavó con agua desionizada hasta eliminar los iones Cl<sup>-</sup> (prueba negativa de AgNO<sub>3</sub>). Por último se secó en horno a 50°C.

Con la Ley de Faraday (ecuación 6) se calculó la máxima cantidad de aluminio producido (Teutli-Sequeira et al., 2013).

$$n = \frac{I t}{z F} \quad (6)$$

Donde,  $n$  es el número de moles producidos,  $I$  es la intensidad de corriente experimental de 3 A,  $t$  es el tiempo de electrólisis de 180 o 90 min,  $z$  es la carga del catión 3+ y  $F$  es la constante de Faraday (96,500 C/mol). Empleando la ecuación 7 se obtuvo la concentración del catión.

$$M = \frac{n}{V} \quad (7)$$

Donde,  $M$  es la concentración molar (moles/L),  $V$  es el volumen de la celda (L) y  $n$  son las moles obtenidas.

### 4.3 Caracterización

#### 4.3.1 Microscopia electrónica de barrido con microanálisis elemental

La caracterización de los materiales se realizó mediante microscopía electrónica de barrido de bajo vacío (MEB) y microanálisis elemental por espectroscopia de rayos X de energía dispersa (EDS). Seis muestras fueron caracterizadas por 6 por duplicado (12): puzolana natural, zeolita natural, puzolana y zeolita modificada electroquímicamente con  $\text{Fe}^{3+}$  y  $\text{Al}^{3+}$  puzolana y zeolita modificada por precipitación química. El microscopio electrónico utilizado fue de bajo vacío (JOEL JSM-59000LV) con una sonda EDS marca Oxford modelo 7274.

#### 4.3.2 Medición del área específica

El área específica de los materiales adsorbentes se determinó por medio del método de Brunauer Emmet Teller (técnica estándar multipuntos BET), en un equipo BELSORPmax, (Bel, Japan).

#### 4.3.3 Difracción de rayos X

La difracción de rayos X (DRX) de los materiales naturales y modificados se realizó empleando un difractómetro Siemens D-500 con ánodo de cobre para obtener los patrones de difracción de los materiales adsorbentes, así como determinar su estructura cristalina.

#### 4.3.4 Punto de carga cero

La determinación se llevó a cabo con cada uno de los materiales modificados y soluciones 0.1 M de  $\text{KNO}_3$  con valores de pH ajustados ente 1-10, con intervalos de 1 mediante la adición de soluciones de 0.1 M HCl o NaOH. 100 mg de cada uno de los materiales modificados se pusieron en contacto con 10 ml de solución de diferente valor de pH por 24 h a 20° C. Al final del tiempo, las muestras se centrifugaron y decantaron, el pH de la fase líquida se midió usando un potenciómetro Thermo Orion 710.

#### 4.4 Determinación de iones fluoruro

Para determinar la concentración de iones  $\text{F}^-$ , se utilizó un electrodo selectivo de iones  $\text{F}^-$  (Thermo scientific Orión modelo 290). Se realizó una curva de calibración a partir de una solución estándar de 100 mg/L de  $\text{F}^-$ . Las muestras y los estándares (1- 10 mg/L) se trataron con solución TISAB II como buffer para ajustar la fuerza iónica.

#### 4.5 Determinación de arsénico, hierro y aluminio

Para la determinación de arsénico, hierro y aluminio, se utilizó un equipo de absorción atómica Agilent 200 con módulo de generador de hidruros. Se empleó el procedimiento que marca la NMX-AA-051-SCFI-2001. La concentración de As(V) se determinó a una longitud de onda ( $\lambda$ ) de 193.7 nm; la curva de calibración se construyó a partir de soluciones estándar de 5 a 20  $\mu\text{g/L}$ . El hierro y aluminio obtenido en la celda electroquímica se determinó a 237.3 y 392 nm respectivamente con curvas de calibración entre 1-15 mg/L.

#### 4.6 Equilibrio y cinética de sorción

##### 4.6.1 Cinética de sorción

Para determinar las constantes cinéticas y el tiempo en el que se alcanzó el equilibrio, se efectuó el siguiente procedimiento.

A 100 mg del material modificado, se le adicionaron 10 mL de solución de iones  $F^-$  o  $As(V)$  con concentraciones de 10 mg  $F^-/L$  o 10 mg  $As(V)/L$ . Se pusieron en agitación durante diferentes tiempos de contacto (0.08-72 h) a 20°C. La tabla 4 resume el número de pruebas realizadas. Concluido cada tiempo, se separaron las fases por centrifugación y en las fases líquidas se analizaron las concentraciones de iones  $F^-$  o  $As(V)$ . Estos experimentos se realizaron en lote y por triplicado. Posteriormente los resultados experimentales fueron analizados con los modelos de Lagergren, Elovich y pseudo-segundo orden mediante regresión no lineal empleando el programa Origin 8.

Tabla 4 Resumen de pruebas de cinética de sorción, en lote a 20°C

Material adsorbente	Solución	Pruebas
Zeolita natural	$F^-$ , $As(V)$	3x2x triplicado = 18
Zeolita modificada por precipitación		
Zeolita- modificada electroquímicamente		
Puzolana natural	$F^-$ , $As(V)$	3x2x triplicado = 18
Puzolana modificada por precipitación		
Puzolana modificada electroquímicamente		

#### 4.6.2 Isotermas de sorción

La isotermas de sorción se determinaron a partir del procedimiento siguiente: 100 mg de cada material modificado se puso en contacto con 10 mL de solución de iones  $F^-$  (2-20 mg  $F^-/L$ ) o  $As(V)$  (0.10- 20 mg  $As(V)/L$ ). Las mezclas se mantuvieron en agitación durante 48 y 24 h respectivamente a 20°C. Al final del tiempo de contacto la mezcla se filtró y los iones  $F^-$  de la fase líquida fueron analizados; para el caso de  $As(V)$  la fase líquida se preservó con una solución de HCl a pH <2 hasta su análisis. Posteriormente los resultados experimentales

fueron tratados con los modelos de Langmuir, Freundlich y Langmuir-Freundlich mediante regresión no lineal empleando el programa Origin 8.

La concentración de iones fluoruro o arsénico removido por los materiales modificados en el equilibrio ( $q_e$ ) se calculó mediante la ecuación (8).

$$q_e = \frac{V(C_0 - C_e)}{m} \quad (8)$$

En donde  $q_e$  es la cantidad de sorbato removida por el adsorbente en el equilibrio (mg/g),  $C_0$  es la concentración de iones fluoruro o arsénico (mg/L),  $C_e$  es la cantidad de iones fluoruro o arsénico remanentes en solución (mg/L),  $V$  es el volumen de solución utilizada en cada contacto (L) y  $m$  es la masa utilizada de adsorbente en cada contacto (g).

#### 4.7 Efecto del pH

La capacidad de adsorción es dependiente del valor del pH de la solución, puede llegar a afectar las características de la superficie del adsorbente y modificar el tipo de especies del adsorbato. 100 mg de los materiales modificados se pusieron en contacto con 10 mL de solución de 12.9 mg F<sup>-</sup>/L o 1.0 mg As(V)/L, ajustadas previamente a pH de 1-10 con intervalos de 1 (mediante adición 0.1M de HCl o NaOH). El tiempo de contacto fue de 24 h a 20°C en agitación constante. Al final del tiempo las mezclas fueron filtradas, para medir el pH en la solución acuosa y posteriormente se determinó la concentración de iones F<sup>-</sup> y/o As(V). Las pruebas se realizaron por duplicado, en la Tabla 5 se presenta un resumen del total de las pruebas.

Tabla 5 Resumen de pruebas de equilibrio de sorción a diferente pH a 20°C

10 ml de solución	pH	Masa de material más eficiente (mg)	Número de muestras
F <sup>-</sup>	1,2,3,4,5,6,7,8,9,10	100	9 * (duplicado) = 18
As(V)			9 * (duplicado) = 18

#### 4.8 Efecto de la temperatura en el proceso de sorción

Para evaluar el efecto de la temperatura sobre la adsorción de iones  $F^-$  y  $As(V)$  por los materiales modificados, se realizaron isotermas a 20, 30, 40, 50 y 70°C en un baño maría con agitación horizontal (LabTech). Para cada prueba se pesaron 100 mg de cada uno de los materiales modificados, y se pusieron en contacto durante 24 h con 10 mL de soluciones de iones  $F^-$  con concentraciones de 2, 4, 6, 8, 10, 12, 16, 20, 25 mg  $F^-/L$  o 0.1, 1, 2, 4, 7, 11, 13, 15, 24 mg  $As(V)/L$ . Las pruebas se realizaron por duplicado.

#### 4.9 Pruebas de desorción

100 mg de los materiales modificados se pusieron en contacto con soluciones de iones  $F^-$  (13.8 mg/L) o  $As(V)$  (12.28 mg/L), durante 24 h. Al final del tiempo de contacto se determinaron las concentraciones de estos iones para calcular las cantidades adsorbidas. Posteriormente, los materiales con iones  $F^-$  o  $As(V)$  fueron puestos en contacto con 10 mL de solución 0.1 M de  $NaCl$  o  $H_3PO_4$  a pH de 3, respectivamente. Los tres ciclos de desorción se realizaron bajo las mismas condiciones experimentales, determinando las concentraciones de  $F^-$  y  $As(V)$  al final de cada ciclo.

#### 4.10 Competencia entre iones $F^-$ y $As(V)$

Se realizaron dos pruebas de sorción en lote con la zeolita modificada electroquímicamente, la cual resultó ser la más eficiente. La primera prueba fue a partir de una solución de iones  $F^-$  de 7 mg/L, variando la concentración de  $As(V)$  en un rango de 0.1-1.0 mg/L. En la segunda prueba se varió la concentración de iones  $F^-$  en un rango de 1-10 mg/L con una solución de  $As(V)$  de 1.0 mg/L.

#### 4.11 Evaluación del sistema de sorción con agua natural

De acuerdo a la revisión bibliográfica los tratamientos para eliminar los iones  $F^-$  y  $As(V)$ , se ven afectados al utilizar agua natural, por consiguiente, se realizó una evaluación en agua

natural con presencia de estos iones. El agua se colectó en el estado de Michoacán, en esta localidad se han reportados concentraciones de iones  $F^-$  y As superiores a la NOM-127-SSA-A1-1994 (Alarcón-Herrera et al., 2012).

Con la muestra colectada se procedió a realizar isotermas de adsorción variando la masa del material modificado en un rango de 100-200 mg con intervalos de 10 mg. La masa se puso en contacto con 10 mL del agua natural y se mantuvo en agitación a 30°C durante 24 h. Al finalizar el tiempo, las muestras se filtraron y se determinó la concentración de iones  $F^-$  y As.

#### **4.12 Sorción en columna**

La factibilidad del proceso de sorción durante la eliminación de iones  $F^-$  y As(V) se evaluó a partir de un estudio en continuo con la zeolita modificada electroquímicamente. El adsorbente fue empacado en tres columnas con 1, 2 y 3 g con un diámetro interno de 1.5 cm. Una vez empacada la columna, los parámetros de diseño fueron carga hidráulica inicial y flujo descendente, a través del cual se hicieron pasar soluciones acuosas de iones  $F^-$  o As(V), se reguló el caudal a 1 mL/min y se tomaron muestras del efluente a diferentes intervalos de tiempo. La altura de los lechos fueron de 1, 1,5 y 2.5 cm. Se determinaron las concentraciones de iones  $F^-$  o As(V), con los datos obtenidos se realizaron las curvas de ruptura correspondientes y se analizaron por los modelos matemáticos de Bohart-Adams y Thomas.

# CAPÍTULO 5

## Resultados

Los resultados que se presentan en este capítulo son: Un capítulo aceptado para el libro “Ciencias del agua: perspectiva desde la academia”, un artículo publicado en la revista indexada Environmental Technology, un segundo artículo enviado a una revista científica.

## 5. RESULTADOS

### 5.1 Capítulo de libro “Presencia de flúor y arsénico en agua y su remoción simultánea”



**UAEM** | Universidad Autónoma  
del Estado de México

Toluca, Estado de México, 06 de noviembre del 2014  
CDCA: 528/14




**M. EN C. GUADALUPE VÁZQUEZ MEJÍA**  
**DRA. VERÓNICA MARTÍNEZ MIRANDA**  
**DR. MARCOS JOSÉ SOLACHE MARTÍNEZ**  
AUTORES DEL LIBRO  
“CIENCIAS DEL AGUA:  
PERSPECTIVA DESDE LA ACADEMIA 2014”  
**P R E S E N T E S**

Por medio del presente, tenemos el gusto de informarles que ha sido aceptado el capítulo “Presencia de flúor y arsénico en agua y su remoción simultánea” para ser publicado en el libro “Ciencias del Agua: perspectiva desde la academia 2014”.

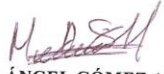
Sin más por el momento, les agradecemos su valiosa colaboración y aprovechamos la ocasión para enviarles un cordial saludo.

**ATENTAMENTE**  
**PATRIA, CIENCIA Y TRABAJO**  
**“2014, 70 Aniversario de la Autonomía ICLA-UAEM”**

  
**DRA. MARÍA DEL CARMEN JIMÉNEZ MOLEÓN**  
MIEMBRO DE LA CAP Y CO-EDITORA DEL LIBRO

  
**DRA. MARIVEL HERNÁNDEZ TÉLLEZ**  
MIEMBRO DE LA CAP Y CO-EDITORA DEL LIBRO

  
**DR. JOSÉ LUIS EXPÓSITO CASTILLO**  
MIEMBRO DE LA CAP Y CO-EDITOR DEL LIBRO

  
**DR. MIGUEL ÁNGEL GÓMEZ ALBORES**  
MIEMBRO DE LA CAP Y CO-EDITOR DEL LIBRO  
ESCUELA DE INGENIERÍA  
CENTRO INTERAMERICANO  
DE RECURSOS DEL AGUA

c.c.p. Archivo/Minutario



www.uaemex.mx

Carretera Toluca Atlacomulco Km. 14.5 Unidad San Cayetano, C.P. 50200, Toluca, Edo. de Méx. Tel.: 2965550 y 51; 1806191 y 92 Ext. 6520-6521-6522  
Correspondencia: Cerro de Coatepec, s/n Ciudad Universitaria, Toluca, Estado de México, C.P. 50130

## PRESENCIA DE FLÚOR Y ARSÉNICO EN AGUA Y SU REMOCIÓN SIMULTÁNEA

*Guadalupe Vázquez Mejía<sup>1</sup>*

*Verónica Martínez Miranda<sup>2</sup>*

*Marcos José Solache Ríos<sup>3</sup>*

### Introducción

La coexistencia de flúor y arsénico en su forma iónica como  $F^-$  y  $As(V)$  en el agua subterránea, representa un grave riesgo para las poblaciones que son abastecidas con este tipo de agua. La presencia de estos elementos, es cada vez más frecuente y su concentración más elevada, por lo que son considerados como dos de los principales contaminantes del agua de uso y consumo humano (Chouhan y Flora, 2010, p. 666). En países como la India, China, México, Argentina, Perú y Chile entre otros (Mohaptra et al., 2009: 67, Gaciri y Davies, 1993: 395, Czarnowski et al., 1996: 177, Díaz-Barriga et al., 1997: 233, Ayoob y Gupta 2006: 433, Subba, 2011: 637, Hurtado-Jiménez y Gardea-Torresdey, 2004: 1741; Galicia-Chacón et al., 2011: 283), donde las características geológicas de algunos de sus acuíferos, cuentan con una gran cantidad de minerales y por consecuencia, durante los procesos geoquímicos las sales que los contienen se solubilizan incorporándose así al agua.

La coexistencia de estos iones en agua de abastecimiento para su uso y consumo humano de origen subterráneo en cantidades superiores a lo recomendado por los organismos de salud ha provocado enfermedades conocidas como hidroarsenicismo crónico regional endémico (HACRE) y fluorosis dental y ósea, son afectaciones estáticas que aún no se cuentan con alternativas para su alivio, siendo la opción el soslayar el consumo de agua con elevada concentración de arsénico y flúor.

Ante esta problemática, existe el interés a nivel mundial de encontrar disyuntivas que permitan soluciones viables, factibles y económicas. La adsorción con materiales de origen natural es una de las posibilidades para la remoción de los iones  $F^-$  y  $As(V)$ . La selección del material adsorbente implica una serie de criterios de los cuales depende el éxito del tratamiento, entre los principales se tiene el costo del medio, el fácil manejo y operación, la capacidad de adsorción, potencial para reuso y posibilidad de regeneración.

El propósito de este capítulo es, presentar la problemática de la coexistencia de los iones  $F^-$  y  $As(V)$  en el agua subterránea para uso y consumo humano y las metodologías empleadas para su remoción, así como los materiales más utilizados como adsorbentes.

Antecedentes

### Flúor

El flúor en agua es muy soluble y generalmente se encuentra en los minerales como fluorita ( $CaF_2$ ), fluoroapatita ( $Ca_5(PO_4)_3F$ ) y criolita ( $Na_3AlF_6$ ). Como fluorita se encuentra en rocas sedimentarias y como criolita en rocas ígneas. Estos minerales son casi insolubles en agua, por consecuencia se encontraran presentes en agua subterránea sólo cuando las condiciones favorezcan su disolución o cuando efluentes industriales con altas concentraciones de iones  $F^-$  se descarguen en los cuerpos de agua (Mohapatra et al., 2009: 67).

El agua dulce de la superficie terrestre presenta concentraciones de iones  $F^-$  normalmente bajas de 0.01 a 0.3 mg/L. En el agua subterránea, la concentración natural de iones  $F^-$  depende de aspectos geológicos, químicos y de las características físicas del acuífero, la porosidad y acidez de la tierra y piedras, la temperatura, la acción de otros elementos químicos, y la profundidad de los pozos de extracción son variables que permiten que las concentraciones del fluoruro en el agua subterránea puedan ir de 1 mg/L a más de 25 mg/L.

El flúor es considerado como un mineral esencial con estrecho margen de seguridad. El ion  $F^-$  se considera benéfico en el agua de uso y consumo humano en concentraciones

aproximadamente de 0.7 mg/L, pero dañino a mayores de 1.5 mg/L. El flúor en el agua tiene un efecto en los dientes y los huesos, el ion  $F^-$  desplaza los iones hidróxido de la hidroxiapatita ( $Ca_5(PO_4)_3OH$ ), el componente principal del esmalte de los dientes y huesos. La fluoroapatita es menos soluble que la hidroxiapatita, y a concentraciones elevadas de iones  $F^-$  favorece la conversión de hidroxiapatita a fluoroapatita, haciendo a los dientes y huesos (si existe exposición prolongada) más densos, más duros y más frágiles. En los dientes causa moteado y fragilización, condición conocida como fluorosis dental y a mayor dosis y tiempo de exposición fluorosis esquelética (Mohapatra et al., 2009: 67).

Otros efectos nocivos en la población expuesta con agua con elevadas concentraciones del ion  $F^-$  son: enfermedades tales como osteoporosis, artritis, cáncer, infertilidad, daño cerebral, Alzheimer, problemas de tiroides. Aumenta el riesgo o susceptibilidad a enfermedades renales y cáncer, también puede interferir con el metabolismo de los carbohidratos, lípidos proteínas vitaminas y minerales, el exceso de este ion puede producir irritación gastrointestinal al formar ácido fluorhídrico en estómago (Harrison, 2005: 1450, Fan et al., 2003: 4929, Bhatnagar et al., 2011, Hernández-Montoya et al., 2003:198, Ruiz-Payan et al., 2005: 20, Mandinic et al., 2010: 3507, Pontigo-Loyola et al., 2007: 8, WHO, 2008:376).

La concentración de 1.5 mg  $F^-$ /L es el límite permisible de iones  $F^-$  en agua para consumo humano que señala organismos internacionales como la Organización Mundial de la Salud (OMS), la Agencia de Protección al Medio Ambiente de Estados Unidos (U.S, EPA) y en México la Norma Oficial Mexicana NOM-127-SSA1-1994.

Existen valores superiores al límite establecido en varios estados de la República Mexicana (Tabla 1) y en diferentes países como la India, China, Argentina, Perú y Chile entre otros (Mohapatra et al., 2009, Gaciri y Davies, 1993: 395, Czarnowski et al., 1996: 178, Díaz-Barriga et al., 1997: 233, Ayoob y Gupta, 2006: 433, Subba Rao, 2011:637, Hurtado-Jiménez y Gardea-Torresdey, 2004: 1741, Galicia-Chacón et al., 2011: 283).

**Tabla 1.** Entidades de México afectadas por iones F<sup>-</sup>

Estados afectados	mg F <sup>-</sup> /L	Referencia
Guanajuato	16.0	Mahlknecht et al., 2004: 787
	0-16.0	Ortega-Guerrero et al., 2009: 151
Coahuila, Durango, Sonora, Hidalgo, Michoacán	0.5-3.7 (Comarca Lagunera) 1.5-5.67 (Durango) 17.0 (Michoacán)	Armienta y Segovia, 2008: 348
Chihuahua	5.9-9.8	Piñon-Miramontes et al., 2003: 123
	2.77	Reyes-Gómez et al., 2013: 8

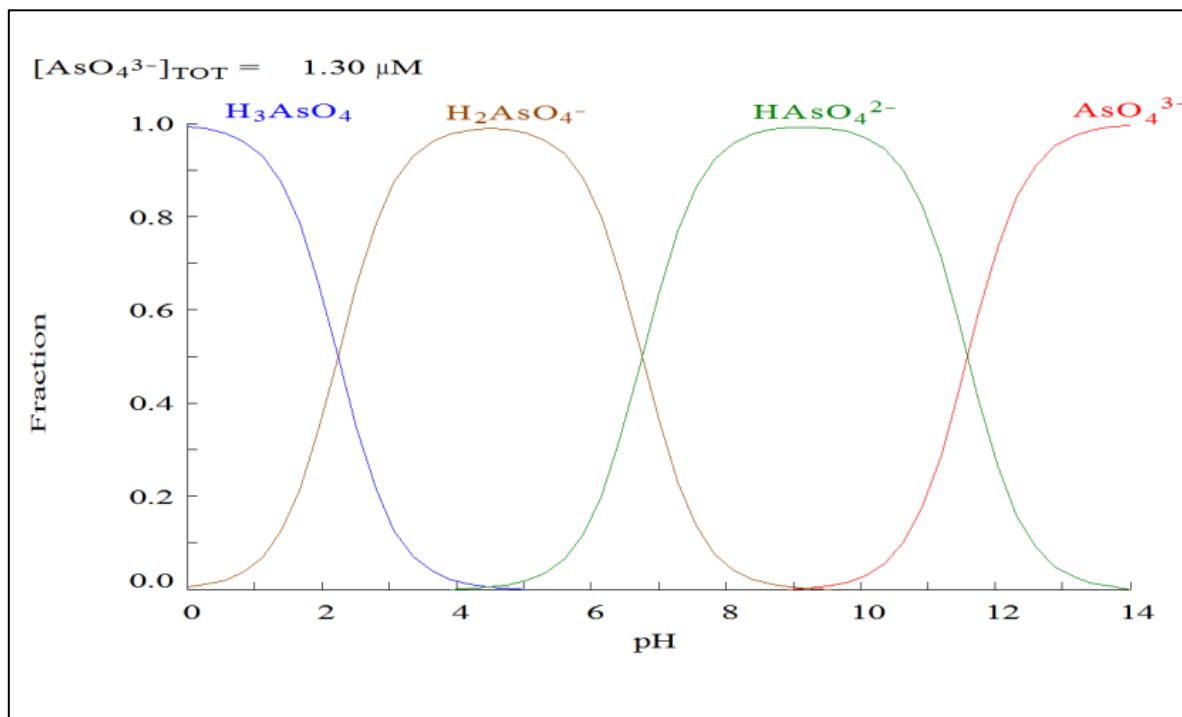
### Arsénico

El arsénico es un elemento que se encuentra de manera natural en diferentes tipos de agua en pequeñas cantidades, la mineralización natural y la actividad microbiana promueven la movilización de arsénico en el medio ambiente, siendo la intervención del hombre a través de sus actividades lo que más ha acentuado la contaminación de arsénico (Duker et al., 2005: 632). Se encuentra principalmente en minerales como arsenopirita (FeAsS) y trióxido de arsénico (As<sub>2</sub>O<sub>3</sub>).

El As es un metaloide con características particulares además de ser un elemento formador de oxianiones, los valores de pH a los cuales es sensible para su movilización en agua subterránea oscilan entre 6.5-8.5 bajo condiciones oxidantes y reductoras. Los estados de oxidación son (3-,3+,5+) siendo el trivalente y pentavalente los que se encuentran en los cuerpos de agua natural. Las condiciones para su movilidad y estados de oxidación, dependen principalmente de su potencial redox (Eh) y el pH (Smedley y Kinniburgh, 2002: 520).

Las especies químicas en agua natural que se encuentran comúnmente son H<sub>3</sub>AsO<sub>3</sub>, H<sub>2</sub>AsO<sub>4</sub><sup>-</sup> y HAsO<sub>4</sub><sup>2-</sup> todos con alta solubilidad y estabilidad (Bocanegra et al., 2002: 22). En la Figura 1 se presenta la especiación de As(V), bajo condiciones oxidantes, la especie que predomina es el As(V) en las formas oxianionicas H<sub>2</sub>AsO<sub>4</sub><sup>-</sup>, pK<sub>a1</sub> = 2.19 a valores de pH menores de 6.9 y HAsO<sub>4</sub><sup>2-</sup>, pK<sub>a2</sub> = 6.94 a valores de pH más altos. En condiciones básicas, la especie que

predomina es  $\text{AsO}_4^{3-}$ . En ambientes con características reductoras, el As(III) se encuentra en la forma química  $\text{H}_3\text{AsO}_3$ ,  $\text{pK}_{a1} = 9.22$  (Jain y Singh, 2012: 2).



**Figura 1.** Diagrama de distribución de especies de As(V) como una función del pH (25°C, 1 atm)

La organización mundial de la salud (WHO) establece como valor límite para agua de uso y consumo humano 0.010 mg/L, (WHO, 2008:306). En Estados Unidos la Agencia de Protección al Ambiente U.S. EPA recomienda una concentración máxima para el arsénico en agua potable de 0.01 mg/L (EPA, 2012). En México se ha establecido un límite permisible de 0.025 mg/L a partir de 2005 (NOM-127-SSA1, 1994).

En los sistemas acuáticos, el arsénico se encuentra principalmente en dos estados de oxidación, As(III) y As(V), dependiendo de las condiciones reductoras y oxidantes del acuífero. La toxicidad del arsénico depende principalmente de su especiación química. El As(III) se ha estimado unas 60 veces más tóxico que el As(V) (Sharma y Shon, 2009: 744, Bundschuh, et al., 2008: 1).

El arsénico por arriba de los valores límites permisibles por un período de tiempo prolongado presenta un riesgo a la salud de la población expuesta. Dependiendo de los niveles de exposición, los daños que pueden sufrir son: lesiones en la piel, hiperqueratosis, melanosis,

cáncer de piel, neuropatía periférica, desordenes gastrointestinales, diabetes, disfunción renal, enfermedades cardiovasculares y cáncer en órganos internos.

Para determinar el riesgo al que se enfrenta la población se debe de contar con múltiples juicios basados en las áreas afectadas, el porcentaje de fuentes de agua contaminada, la concentración de arsénico en la fuentes de agua, la cantidad de agua consumida, el contenido de arsénico en los alimentos, duración de la exposición, y muchos factores más (Murcott, 2012: xxiv).

Uno de los países más afectados con problemas de salud derivado del consumo y uso de agua con elevadas concentraciones de arsénico es la India, en particular Bangladesh, y debido al número de población afectada se ha considerado un problema grave a nivel mundial. Desde 1996 a la fecha se han publicado numerosos estudios acerca de la problemática de este país (Sun, 2004: 268).

De acuerdo a Matthew y colaboradores (2005: 1819) alrededor de 57 millones de habitantes consumen agua con niveles que exceden los límites que marca la WHO. Los niveles más altos de arsénico se encuentran al sur de Bangladesh, afectando un mínimo de 6 millones de personas (Habibur y Al-Muyeed, 2009: 228).

China es otro país con severos problemas de arsénico en agua subterránea (Sun, 2004: 269, He y Charlet, 2013: 80; Wang et al., 2012: 427, Li et al., 2012: 1934). El continente Europeo cuenta también con problemas de arsénico, países como España, Bulgaria, Finlandia, Francia, Alemania y Reino Unido son sólo algunos ejemplos con fuentes de arsénico antropogénico, geogénico, yacimientos de carbón enriquecidos con arsénico, y desechos propios de actividad minera (Murcott, 2012: 212, 184, 187, 188, 223).

En lo que se refiere al continente Americano, el arsénico de origen geogénico se presenta al noreste de Argentina (llanura de Chaco-Pampa), donde la población rural vive en asentamientos dispersos y consume agua subterránea y de río, proveniente de acuíferos

superficiales sin ningún tratamiento y con concentraciones mayores a 50 mg As/L (Murcott, 2012: 19, Nicolli et al., 2012: 38).

Bundschuh y colaboradores (2012: 10) realizaron una investigación acerca de la exposición de arsénico, siendo Argentina el primer país de esta región donde se reportó la presencia de arsénico en agua subterránea durante los años 1913-1917. En México, la exposición de arsénico a través de agua subterránea fue identificada en 1958 en la región de la Comarca Lagunera en los estados de Durango y Coahuila (Armienta y Segovia, 2008: 345). En Chile fue hasta 1962 que se reportó el primer caso de daño a la salud relacionado con arsénico. En los años de 1970-1990, Perú se sumó a la lista de países con fuentes de agua afectadas con elevadas concentraciones de arsénico. A partir del siglo XXI países como Guatemala, Honduras, El Salvador, Nicaragua, Costa Rica, Cuba, Colombia, Ecuador, Bolivia Brasil y Uruguay han reportado concentraciones de arsénico que sobrepasan los límites establecidos mundialmente tanto en agua subterránea como superficial (Bundschuh et al., 2012: 4).

Mahlknecht y colaboradores (2004: 787) detectaron iones  $F^-$  y  $As(V)$  en el acuífero Independencia localizado en el estado de Guanajuato, las concentraciones más altas fueron de 16 mg/L de iones  $F^-$  y 0.12 mg/L de  $As(V)$ . La contaminación de fluoruros podría ser atribuida a la disolución de rocas volcánicas o cenizas, y el arsénico a la oxidación de minerales con sulfuro, ambos procesos como consecuencia del uso del agua subterránea extraída principalmente para uso agrícola.

Armienta y Segovia (2008:47) realizaron una recopilación de las fuentes, ocurrencia y efectos a la salud en México de los iones  $F^-$  y  $As(V)$  en agua subterránea. Las regiones investigadas fueron los estados de Coahuila, Durango, Sonora y Chihuahua, Hidalgo, Michoacán y Guanajuato (Tabla 2).

**Tabla 2.** Entidades afectadas con arsénico

Estados afectados	mg As/L	Referencia
Guanajuato	0.12	Mahlknecht et al., 2004: 789
	0.008-0.120	Ortega-Guerrero et al., 2009:150
Coahuila, Durango, Sonora, Hidalgo, Michoacán	0.007-0.740 (Comarca Lagunera) 0.002-0.305 (Sonora) 0.167 (Durango) 0.15 (Hidalgo) 24.0 (Michoacán)	Armienta y Segovia, 2008: 47
Chihuahua	0.134, 0-075	Piñon-Miramontes et al., 2003:123
	0.020-0-024	Reyes-Gómez et al., 2013:6

Ortega-Guerrero (2009: 150), realizó un estudio acerca de la presencia de arsénico inorgánico, fluoruros y otros elementos traza en la cuenca alta del río Laja conocida también como la cuenca de Independencia. El arsénico inorgánico varió de 0.008 a 0.120 mg/L con un promedio de 0.012 y las concentraciones de iones  $F^-$  oscilaron entre 0 y 16 mg/L con un promedio de 1.2 mg/L. Existe una cierta independencia geoquímica entre iones  $F^-$  y  $As(V)$  ( $R^2 = 0.174$ ).

Kim y colaboradores (2012: 853) realizaron un estudio en agua subterránea y superficial en acuíferos con carácter reductor, las concentraciones de iones  $F^-$  y arsénico total son de 0.02-2.74 mg/L y de  $10^{-3}$  a 1 mg/L, respectivamente. Las concentraciones de As más elevadas se encontraron en muestras con altos valores de pH, alcalinidad, carbón orgánico disuelto (COD), Fe,  $NH_3-N$  y bajos valores de potencial redox (Eh). La correlación ( $r^2$ ) entre iones  $F^-$  y As y fue de 0.39 lo que mostró que en ambientes reductores no se ve favorecida la correlación entre estos dos elementos.

Otro estudio relacionado con la co-ocurrencia de  $As(V)$  y iones  $F^-$  fue realizado en regiones áridas y semi-áridas por Alarcón-Herrera y colaboradores, (2012: 3). Identificaron tres tipos

de ambientes hidrogeológicos con elevadas concentraciones de As(V) y iones F<sup>-</sup>; el primero con actividad geotérmica, localizados en centro y norte de México; el segundo en acuíferos aluviales al norte de México y por último con actividad minera, en la región norte-centro de México.

Reyes-Gómez y colaboradores (2013:6), realizaron un estudio de las variaciones de los niveles de iones F<sup>-</sup> y As y así como fuentes potenciales de contaminación en un acuífero aluvial en el estado de Chihuahua. De 34 pozos muestreados en 2004, nueve presentaron concentraciones por arriba de 0.025 mg As/L, ocho entre 0.020-0.0024 mg As/L y sólo diez inferiores a 0.010 mg As/L. En 2007 la concentración de arsénico disminuyó ligeramente en la mayoría de los pozos, y en 2010 la tendencia se invirtió y la concentración de arsénico aumentó de nuevo en casi todos los pozos. De acuerdo a los resultados de 2004, decidieron analizar iones F<sup>-</sup> en los pozos con alto contenido de arsénico en los siguientes muestreos de los cuales diez superaron el límite recomendado de 1.5 mg F<sup>-</sup> /L, con un promedio de 2.77 mg F<sup>-</sup> /L. La relación entre arsénico y fluoruros es positiva en los dos períodos de muestreo ( $r= 0.738$ , 2007 y  $r= 0.832$ , 2010).

#### Tratamientos para la remoción de fluoruro y arsénico

La coexistencia de estos iones en agua de uso y consumo humano con concentraciones superiores a los límites permisibles ha dado origen a un problema de salud ocasionando alteraciones en el desempeño de los niños de acuerdo a pruebas neuropsicológicas (Alarcón-Herrera et al., 2012: 2). Por lo anterior, se han aplicado algunos procesos como la floculación (Piñón-Miramontes et al. 2003:124), nanofiltración (Padilla y Saitua 2010: 16), electrooxidación y electrocoagulación (Zhao et al., 2011:726), precipitación e intercambio iónico (Guo y Tian, 2013: 121) para la eliminación simultánea de y iones F<sup>-</sup> y As (Tabla 3).

**Tabla 3.** Métodos para la eliminación simultánea de ion F<sup>-</sup> y As(V)

Método(s)	Resultados	Características	Referencias
Floculación con sulfato de aluminio y polímero aniónico	Remoción del 77% de F <sup>-</sup> y 99% de As(V)	Agua de pozo, Co = 5.9 mg F <sup>-</sup> /L y 0.134 mg As(V)/L.	Piñon-Miramontes et al., 2003:124
Nanofiltración	Remoción de arsenato 93% y 89% de fluoruros	Solución acuosa	Padilla y Saitua, 2010: 16
Precipitación e intercambio iónico	Capacidad de adsorción para fluoruro 719.1 mg/g y 361.7 mg/g	Solución acuosas de 0.3-120 mmol/L de fluoruro y 0.002-20 mmol/L de As	Guo y Tian, 2013: 121

Tang y colaboradores (2010: 1691) realizaron un estudio en pruebas lote sobre remoción de iones F<sup>-</sup> y As mediante adsorción con geotita en soluciones acuosas. El efecto del pH fue el factor de control más importante sobre la adsorción de iones F<sup>-</sup> y As(V). Al comparar la capacidad de adsorción al mismo pH, la afinidad de As(V) por la geotita es mucho más fuerte para los fluoruros. La adsorción de estos dos iones se ajusta al modelo de pseudo-segundo orden.

Mlilo y colaboradores (2010: 395), evaluaron materiales adsorbentes como huesos calcinados y arena modificada con goetita y hematita con soluciones acuosas de iones F<sup>-</sup> y As(V). Con el material adsorbente a partir de huesos calcinados de ganado el valor de q<sub>0</sub> para s(V) fue de 0.065 a 0.024 mg/g en ausencia y presencia de 10 mg F<sup>-</sup>/L, respectivamente. Con la arena recubierta con geotita los valores de q<sub>0</sub> variaron de 8x10<sup>-4</sup> a 5x10<sup>-4</sup> mg/g en ausencia y presencia respectivamente de 10 mg F<sup>-</sup>/L.

Deng y Yu (2012: 209) sintetizaron un material a partir de cerio impregnado con proteína fibrosa a fin de remover iones  $F^-$ , arsenato y fosfato de soluciones acuosas. Los tres iones se ajustaron al modelo de pseudo-segundo orden y la capacidad de adsorción al equilibrio (1 mg/g) del ion  $F^-$  fue de 17.5 mg/g, del arsenato de 48.73 mg/g y 82.65 mg/g del fosfato, el ajuste a la isoterma de Langmuir sugirió un mecanismo de adsorción química.

Jing y colaboradores (2012: 716) utilizaron óxidos de titanio y lantano sobre carbón activado, obteniendo una capacidad mayor de adsorción de As(V) y iones  $F^-$  que la de adsorbentes comerciales a base de hierro y aluminio. La máxima capacidad de adsorción de As(V) fue de 30.3 mg/g y de iones  $F^-$  de 27.8 mg/g, pero en coexistencia bajó a 25.1 mg/g (17% menos) y a 17.0 mg/g (39% menos) respectivamente. La diferencia en la disminución sobre la capacidad de adsorción en As(V) y  $F^-$  sugirió que el As(V) tiene más afinidad sobre la superficie del material que el ion  $F^-$ .

## Conclusiones

El consumo de agua con concentraciones elevadas de los iones  $F^-$  y As(V) a nivel mundial, ha provocado daños a la salud de manera irreversible y crónica, por lo que es importante establecer estrategias para disminuir y/o evitar el consumo de este tipo de agua.

La adsorción es un método ampliamente utilizado en la remoción iones  $F^-$  y As(V) de forma individual con medios adsorbentes que pueden ser químicos, sintéticos y de origen natural, sin embargo, la coexistencia de iones  $F^-$  y As(V) en acuíferos que abastece a la población expuesta a este tipo de agua, ha provocado el interés de desarrollar nuevos materiales con características adsorbentes para la remoción simultánea de ambos iones.

La viabilidad de la adsorción depende en gran parte del material adsorbente, por consecuencia, la modificación de estos materiales es un factor importante para mejorar las propiedades de sorción. En la literatura se han reportado modificaciones con sales de hierro y aluminio para la obtención Fe-Al(OH)<sub>n</sub>, los cuales modifican el material a nivel superficial y aumentan las eficiencias de remoción de iones  $F^-$  y As(V).

## Bibliografía

- Alarcón Herrera María Teresa., Jochen Bundschuh., Bibhash Nath., Hugo Nicolli., Melida Gutiérrez., Víctor Reyes Gómez., Daniel Núñez., Ignacio Martín Domínguez. (2012). “Co-occurrence of arsenic and fluoride in groundwater of semi-arid regions in Latin America: Genesis, mobility and remediation” en, *J Hazard Mater* <http://dx.doi.org/10.1016/j.hazmat.2012.08.005>.
- Armienta, María Aurora and Segovia Nuria. (2008). “Arsenic and fluoride in the groundwater of Mexico” en, *Environ Geochem Health*. 30, 345-353.
- Ayoob Sadie and Gupta Ashok Kumar. (2006). “Fluoride in drinking water: A review on the status and stress effects” en, *Critical Reviews in Environmental Science and Technology*. 36, 433-487.
- Bocanegra Olga., Emilia Bocanegra., Amilcar Álvarez. (2002). “Arsénico en aguas subterráneas: su impacto en la salud” en, *Groundwater and human development*. ISBN 987-544-063-9, 21-27.
- Bundschuh Jochen., Marta Litter., Faruque Parvez., Gabriela Román Ross., Hugo Nicolli., Jiin-Shuh Jean., Chen-Wuing Liu., Dina López., María Aurora Armienta., Luiz Guilherme., Alina Gómez Cuevas., Lorena Cornejo., Luis Cumbal., Regla Toujaguez. (2012). “One century of arsenic exposure in Latin America: A review of history and occurrence from 14 countries” en, *Science of the Total Environment*. 429, 2-35.
- Bundschuh Jochen., Alejo Pérez Carrera., Marta Litter. (2008). “Introducción: Distribución del arsénico en las regiones Ibérica e Iberoamericana” en, *Distribución del arsénico en las regiones Ibérica e Iberoamericana*. Editorial CYTED. 1-5.
- Chouhan Swapnila., Flora, S. J. S. (2010). “Arsenic and fluoride: Two major ground water pollutants” en, *Indian Journal of Experimental Biology*. 48, 666-678.
- Czarnowski Wojciech., Karolina Wrzesniowska., J. Krechniak. (1996). “Fluoride in drinking water and human urine in Northern and Central Poland” en, *The Science of the Total Environment*. 191, 177-184.
- Deng Hui and Yu Xili. (2012). “Adsorption of fluoride, arsenate and phosphate in aqueous solution by cerium impregnated fibrous protein” en, *Chemical Engineering Journal*. 184, 205-212.
- Díaz Barriga Fernando., Aura Navarro Quezada., María Grijalva., Magdalena Grimaldo., Juan Pablo Loyola Rodríguez., María de Ogracias Ortiz. (1997). “Endemic Fluorosis in Mexico” en, *Fluoride*. 30, 233-239.
- Duker Alfred., John Carranza., Martin Hale. (2005). “Arsenic geochemistry and health” en, *Environment International*. 31, 631-641.
- Fan Xianfeng., Parker, D. J., Smith, M. D. (2003). “Adsorption kinetics of fluoride on low cost materials” en, *Water Research*. 37, 4929-4937.
- Gaciri Steve and Davies T. C. (1993). “The occurrence and geochemistry of fluoride in some natural waters of Kenya” en, *Journal of Hydrology*. 143, 395-412.
- Galicia Chacón Luis., Nelly Molina Frechero., Anastacio Oropeza Oropeza., Lilia Juárez López. (2001). “Analyses of drinking water fluoride concentration in Tláhuac, México City” en, *Revista Internacional de Contaminación Ambiental*. 27, 283-289.

- Guo Qinghai and Tian Jiao. (2013). "Removal of fluoride and arsenate from aqueous by hydrocalumite via precipitation and anion exchange" *en, Chemical Engineering Journal*. 231, 121-131.
- Habibur Rahman Mazrul and Al-Muyeed Abdullah. (2009). "Arsenic crisis of Bangladesh and mitigation measures" *en, Journal of Water Supply: Research and Technology-AQUA. Practical Paper*. 228-245.
- Harrison Paul. (2005). "Fluoride in water: a UK perspective" *en, Journal of Fluorine Chemistry*. 126, 1448-1456.
- He Jing and Charlet Laurent. (2013). "A review of arsenic presence in China drinking water" *en, Journal of Hydrology*. 492, 79-88.
- Hernández Montoya Virginia., José Iván Bueno López., Ana María Sánchez Ruelas., Josafat García Servín., Rodolfo Trejo Vázquez., Adrián Bonilla Petriciolet., Carlos Márquez Algara. (2003). "Fluorosis y caries dental en niños de 9 a 11 años del estado de Aguascalientes, México" *en, Revista Internacional de Contaminación Ambiental*. 19 (4), 197-204.
- Hurtado Jiménez Roberto and Gardea Torresdey Jorge. (2004). "Environmental evaluation of fluoride in drinking water at "Los Altos de Jalisco, in the central Mexico region" *en, Journal of Toxicology and Environmental Health*. 67, 1741-1753.
- Jain, C. K and Sing, R. D. (2012). "Technological options for removal of arsenic with special reference to South East Asia" *en, Journal of Environmental Management*. 107, 1-18.
- Jing Chuanyong., Jingli Cu., Yuying Huang., Aiguo Li. (2012). "Fabrication, characterization, and application of a composite adsorbent for simultaneous removal of arsenic and fluoride" *en, ACS Applied Materials & Interfaces*. 4, 714-720.
- Kim Seok-Hwi., Kangjoo Kim., Kyung-Seok Ko., Yeongk Kim., Kwang-Sik Lee. (2012). "Co-contamination of arsenic and fluoride in the groundwater of unconsolidated aquifers under reducing environments" *en, Chemosphere*. 87, 851-856.
- Li Feipeng., Haiping Zhang., Xiangzhou Meng., Ling Chen., Daqiang Yin. (2012). "Contamination by persistent toxic substances in surface sediment of urban rivers in Chaohu City, China" *en, Journal of environmental Sciences*. 24 (11), 1934-1941.
- Mahlknecht Jürgen., Birgit Steinich., Ignacio Navarro de León. (2004). "Groundwater chemistry and mass transfers in the Independence aquifer, central Mexico, by using multivariate statistics and mass-balance models" *en, Environmental Geology*. 45, 781-795.
- Mandinic Zoran., Marijana Curcic., Biljana Antonijevic., Momir Carevic., Jelena Mandic., Danijela Djukic-Cosic., Charles Lekic. (2010). "Fluoride in drinking water and dental fluorosis" *en, Science of the Total Environment*. 408, 3507-3512.
- Matthew Polizzoto., Harvey Charles., Sutton Steve., Fendorf Scott. (2005). "Processes conducive to the release and transport of arsenic into aquifers of Bangladesh" *en, Environmental Sciences*. 102 (52), 1819-18823.
- Mlilo Thabani., Laura Brunson., David Sabatini. (2010). "Arsenic and fluoride removal using simple materials" *en, Journal of Environmental Engineering*. 136 (4) 391-398.
- Mohapatra Mamata., Sharma Anan., Barada Kanta Mishra., Dion Giles., Pritam Singh. (2009). "Review of fluoride removal from drinking water" *en, Journal of Environmental Management*. 91, 67-77.

- Murcott Susan. (2012). "Arsenic contamination in the world". IWA Publishing.
- Nicolli Hugo., Jochen Bundschuh., María Blanco., Ofelia Tujchneider., Hector Panarello., Cristina Dapeña., Jorge Rusansky. (2012). "Arsenic and associated trace-elements in groundwater from the Chaco-Pampean plain, Argentina: Results from 100 years of research" en, *Science of the Total Environment*. 429, 36-56.
- NOM (Norma Oficial Mexicana). (2000). Modificación a la Norma Oficial Mexicana NOM-127-SSA-A1-1994, Salud Ambiental. Agua para Uso y Consumo Humano. Límites permisibles de calidad y tratamientos a que debe someterse el agua para su potabilización: México, Secretaría de Salud, publicado en el Diario Oficial de la Federación, el 22 de noviembre de 2000.
- Ortega Guerrero Adrián. (2009). "Presencia, distribución, hidrogeoquímica y origen de arsénico, fluoruro y otros elementos traza disueltos en agua subterránea, a escala de cuenca hidrológica tributaria de Lerma-Chapala, México" en, *Revista Mexicana de Ciencias Geológicas*. 26 (1) 143-161.
- Padilla Antonio, and Saitua Hugo. (2010). "Performance of simultaneous arsenic, fluoride and alkalinity (bicarbonate) rejection by pilot-scale nanofiltration" en, *Desalination*. 257, 16-21.
- Piñón Miramontes Manuel., Raúl Bautista-Margulis., Antonio Pérez-Hernández. (2003). "Removal of arsenic and fluoride from drinking water cake alum and polymeric anionic flocculent" en, *Fluoride*. 36 (2), 122-128.
- Pontigo Loyola América Patricia., Carlos Eduardo Medina Solis., Aída Borges Yañez., Nuria Patiño Marí., Arturo Islas Márquez., Gerardo Maupome. (2007). "Prevalence and severity of dental caries in adolescents aged 12 and 15 living in communities with various fluoride concentration" en, *Journal of Public Health Density*. 67 (1), 8-13.
- Reyes Gómez Víctor, María Teresa Alarcón Herrera., Mélida Gutiérrez., Daniel Núñez López. (2013). "Fluoride and arsenic in an alluvial aquifer system in Chihuahua, Mexico: Contaminant levels, potential source, and co-occurrence" en, *Water Air Soil Pollut*. 224: 1433.
- Ruiz Payan Alma., Melchor Ortiz., María Duarte-Gardea. (2005). "Determination of fluoride in drinking water and urine of adolescents living in three counties in Northern de Chihuahua Mexico using a fluoride ion selective electrode" en, *Micro chemical Journal*. 81, 19-22.
- Sharma Virender and Shon Mary. (2009). "Aquatic arsenic: Toxicity, speciation, transformations, and remediation" en, *Environment International*. 35, 743-759.
- Smedley Pauline and Kinniburgh, D. H. (2002). "A review of the source, behavior and distribution of arsenic in natural waters" en, *Applied Geochemistry*. 17, 517-568.
- Subba Rao Nyapathi. (2011). "High-fluoride groundwater" en, *Environ Monit Assess*. 176, 637-645.
- Sun Guifan. (2004). "Arsenic contamination and arsenicosis in China" en, *Toxicology and Applied Pharmacology*. 198, 268-271.
- Tang Yuling., Jianmin Wang., Naiyun Gao. (2010). "Characteristics and model studies for fluoride and arsenic adsorption on goethite" en, *Journal of Environmental Sciences*. 22 (11), 1689-1694.
- United States Environmental Protection Agency (EPA). <http://water.epa.gov/lawsregs/rulesregs/sdwa/arsenic/index.cfm>, last updated (2012).

- Wang Ya., Jiu Jimmy Jiao., John Cherry. (2012). "Occurrence and geochemical behavior of arsenic in a coastal aquifer-aquitard system of the Pearl River Delta. China" *en, Science of Total Environment*. 427-428, 286-297.
- WHO (World Health Organization). (2008). Guidelines for Drinking-Water Quality, 3<sup>rd</sup> edn. Incorporating 1<sup>st</sup> and 2<sup>nd</sup> addenda. Vol.1. Recommendations. WHO, Geneva, p.p. 306-308.
- Zhao Xu., Baofeng Zhang., Huijuan Liu., Jihui Qu. (2011). "Simultaneous removal of arsenite and fluoride via an integrated electro-oxidation and electrocoagulation process" *en, Chemosphere*. 83, 726-729.

## 5.2 Comparison of Fe-Al modified natural materials by an electrochemical method and chemical precipitation for the adsorption of F<sup>-</sup> and As(V).



Environmental Technology



ISSN: 0959-3330 (Print) 1479-487X (Online) Journal homepage: <http://www.tandfonline.com/loi/tent20>

### Comparison of Fe–Al-modified natural materials by an electrochemical method and chemical precipitation for the adsorption of F<sup>-</sup> and As(V)

G. Vázquez Mejía, V. Martínez-Miranda, C. Fall, I. Linares-Hernández & M. Solache-Ríos

To cite this article: G. Vázquez Mejía, V. Martínez-Miranda, C. Fall, I. Linares-Hernández & M. Solache-Ríos (2015): Comparison of Fe–Al-modified natural materials by an electrochemical method and chemical precipitation for the adsorption of F<sup>-</sup> and As(V), Environmental Technology, DOI: [10.1080/09593330.2015.1074724](https://doi.org/10.1080/09593330.2015.1074724)

To link to this article: <http://dx.doi.org/10.1080/09593330.2015.1074724>



Published online: 11 Sep 2015.



Submit your article to this journal [↗](#)



Article views: 4



View related articles [↗](#)



View Crossmark data [↗](#)

Full Terms & Conditions of access and use can be found at  
<http://www.tandfonline.com/action/journalInformation?journalCode=tent20>

Download by: [Guadalupe Vazquez-Mejia]

Date: 19 September 2015, At: 10:24

## Comparison of Fe–Al-modified natural materials by an electrochemical method and chemical precipitation for the adsorption of F<sup>-</sup> and As(V)

G. Vázquez Mejía<sup>a,b</sup>, V. Martínez-Miranda<sup>b</sup>, C. Fall<sup>b</sup>, I. Linares-Hernández<sup>b</sup> and M. Solache-Ríos<sup>a</sup>

<sup>a</sup>Depto de Química, Instituto Nacional de Investigaciones Nucleares, Apdo postal 18-1027, México, DF 11801, Mexico; <sup>b</sup>Centro Interamericano de Recursos del Agua, Facultad de Ingeniería, Universidad Autónoma del Estado de México, Km.14.5, carretera Toluca-Atzacmulco, C.P 50200, Toluca, Estado de México, México

### ABSTRACT

The adsorption of fluoride and arsenic ions by modified natural materials may have an impact on the removal of F<sup>-</sup> and As(V) from waters. In this work, a zeolitic material and pozzolan (commonly known as pumicite) were modified with aluminium an iron by an electrochemical method and chemical precipitation, respectively. The adsorbents were characterized by X-ray diffraction, scanning electron microscopy with energy X-ray disperse spectroscopy analysis and the point of zero charge (pH<sub>ZPC</sub>). F<sup>-</sup> and As(V) adsorption properties of both materials were investigated. Adsorption kinetic data were best fitted to pseudo-second-order model and equilibrium data to the Langmuir isotherm model. The highest F<sup>-</sup> and As(V) sorption capacities were obtained for modified zeolitic (0.866 mg/g) and pozzolan (3.35 mg/g) materials, respectively, with initial F<sup>-</sup> or As(V) concentrations of 10 mg/L. It was found that the unmodified materials did not show either adsorption of F<sup>-</sup> ions or As(V), which indicated that Al and Fe in the adsorbents are responsible for the adsorption of these ions. In general, both modified materials show similar capacities for the adsorption of F<sup>-</sup> and As(V).

### ARTICLE HISTORY

Received 27 February 2015  
Accepted 16 July 2015

### KEYWORDS

Fluoride; arsenic; adsorption; pozzolan; zeolitic material

### 1. Introduction

Coexistence of arsenic (As) and fluoride (F<sup>-</sup>) in ground-water is commonly found in arid or semi-arid regions, such as Mexico, Argentina, and Chile.[1,2] The geological characteristics predispose a 'naturally' contaminated environment with elements like F<sup>-</sup> and arsenate (As(V)) ions. These elements are found in a large number of minerals, and consequently during the geochemical processes the F<sup>-</sup> and As(V)-containing salts will solubilize in aquifers.[3,4]

Water of underground origin has shown concentrations of F<sup>-</sup> and As(V) ions higher than permissible limits established by Mexican and World Health Organization drinking water standards (1.5 mg F<sup>-</sup>/L and 0.010 mg As/L). Therefore, they are regarded as two of the main pollutants of this type of water.[5,6] As(V)-containing drinking water has been associated with a variety of skin and internal organ cancers, hyperkeratosis, melanosis, peripheral neuropathy, gastrointestinal disorders diabetes, renal dysfunction, cardiovascular disease, and cancer in internal organs.[7] F<sup>-</sup> ions with concentrations greater than 1.5 mg/L has an effect on teeth and bones. In teeth it causes mottling and embrittlement, a condition known as dental fluorosis and increasing dose and exposure produces skeletal fluorosis.[1] Other

adverse effects in the population exposed to water with high concentrations of the ion F<sup>-</sup> are diseases such as osteoporosis, arthritis, cancer, infertility, brain injury, Alzheimer's disease, thyroid problems, and the risk or susceptibility to kidney disease and cancer. F<sup>-</sup> ions may interfere with the metabolism of carbohydrates, lipids proteins, vitamins, and minerals. The excess of this ion can produce gastrointestinal irritation by hydrofluoric acid formation in stomach.[5,8–14] Estrada-Capetillo et al. explored the effects of exposure of both pollutants on the immune system of children exposed to F<sup>-</sup> and As(V) ions.[15]

It is important to consider the residual concentrations of iron and aluminium in water after treatment; this is due to the effects that may occur in health and environment. Although iron is an essential mineral for human beings, its presence in drinking water and water supplies may cause some problems, such as discolouration, metallic taste, odour, turbidity, and staining of laundry. Thus, the World Health Organization has set a guideline value of 0.3 mg/L for iron in drinking water.[16] Aluminium present in drinking water may cause health effects such as neurotoxicity and reduces skeletal mineralization since it competes with calcium absorption. Aluminium has also been associated with Parkinson dementia,

amyotrophic lateral sclerosis (motor neuron disease), and Alzheimer's disease.[17]

Increasingly, widespread detection of  $F^-$  and As(V) ions in various parts of the world, has given rise to an extensive study of the different technologies for their removal. Among the most used are the precipitation/coagulation,[18–20] removal through membrane systems (such as reverse osmosis, nanofiltration, ultrafiltration, and electro dialysis),[21–26] electro-coagulation [27], and adsorption.[28–31]

The last technique (adsorption) has been widely studied due to its high efficiency for the removal of  $F^-$  ions, low cost and suitability in small communities, even by individual families. It has been the subject of countless studies using a variety of chemical materials such as alumina, alumina modified sorbents based on calcium, iron and other oxides, hydroxides, metal oxyhydroxides, natural materials as clays and zeolites, and biosorbents as chitosan.[32–34] The soluble chemical species of iron and manganese are oxidized to insoluble species, if arsenic is present, it may be removed from the water by adsorption and precipitation.[24,35–37]

To optimize the adsorption capacity of these natural materials, it is necessary to modify their chemical structure at the surface level; this process is an important factor to improve the sorption properties. In the literature there have been reported modifications with salts of iron and aluminium.[38,39] Several studies have been carried out to obtain low cost-effective adsorbents for removal of arsenic and fluoride ions. Laterite has been used to remove arsenic from water: A low-cost by-product material namely sulphuric acid acidified laterite, generated during the production of ferric aluminium sulphate by acid leaching treatment, was employed as an adsorbent for the removal of arsenic from aqueous solutions.[40] Maiti et al. reported the performance of laterite samples with different compositions to remove arsenic from water; they found that the efficiencies increased as the contents of iron and aluminium increased.[41]

Adsorbents based on aluminium have been reported for arsenic adsorption, including activated alumina, gibbsite (mineral  $Al(OH)_3$ ), aluminium hydroxide precipitated from aluminium salts, and layered double hydroxides. Arsenic (V) has long been known to be strongly adsorbed by aluminium hydroxides.[42–44] Iron-based materials such as goethite, haematite, and ferrihydrite have been studied for the removal of As(V) from water. [42,45,46]

Similarly, several materials have been employed to remove fluoride ions from aqueous solutions. Metal oxides (especially iron and aluminium) have been found to be excellent sorbents for anions removal from

aqueous solutions, as generally they have positive surface charges and negatively charged anions are adsorbed on their surfaces by electrostatic attraction. [47–53]

The aim of this work was to evaluate the removal of  $F^-$  and As(V) ions from aqueous solutions with two natural materials, one of volcanic origin (pozzolan) commonly known as pumicite, modified with  $AlCl_3$  and  $FeCl_3$  and the other an electrochemically modified zeolitic material with iron and aluminium electrodes.

## 2. Materials and methods

Pozzolan (NP) obtained from Calimaya, Mexico and a zeolitic material (NZ) from Oaxaca, México were ground and sieved to obtain particles with diameters between 16 and 20 meshes. Solutions of  $F^-$  and As(V) were prepared from salts of NaF and  $Na_2HAsO_4$  (Merck) in de-ionized water, respectively.

### 2.1. Modification of pozzolan with Fe and Al by chemical precipitation

The Fe–Al hydroxide-coated pozzolan was prepared in two steps.[47] In the first step, a mixture of Fe–Al hydroxides was prepared by slow addition of a 2 M KOH solution into a solution containing equal volumes of 0.1 M  $FeCl_3$  and 0.1 M  $AlCl_3$  under constant stirring (300 rpm) until the pH reached 7.5. The mixture was stirred for 30 min and later it was separated from the solution by vacuum filtration and washed with de-ionized water to remove  $K^+$  and  $Cl^-$  ions until no presence of chloride ions was indicated in the washing solution using a  $AgNO_3$  test. In the second step, the above-prepared Fe–Al hydroxides precipitate was left under stirring (100 rpm) for 12 h with pozzolan in de-ionized water. Finally the water was decanted and the coated pozzolan was dried in oven at 50°C for 5 h and the sample was labelled as PPZ.

### 2.2. Electrochemical modification of zeolite material with Fe and Al

The NZ was modified by using an electrochemical method previous reported.[38] The modification was carried out in two steps. In the first one, iron electrodes were used and in the second aluminium electrodes. The electrode dimensions were 0.1 m long and 0.05 m wide. The electrodes had a total surface area of 0.01  $m^2$ . Direct current power supplied was 3 A at 13V, corresponding a current density of 625  $A/m^2$ . The modification of the material was performed placing 20 g of NZ in the cell with iron electrodes, 0.4 L of de-ionized

water acidified at pH 2 with concentrated HCl as supporting electrolyte, and 2.0 g of NaCl, for 1.5 h. Then, the iron electrodes were replaced with aluminium electrodes and the process was performed in the same conditions for 3 h. Finally, the sample was washed with de-ionized water until free of chloride ions and dried in an oven at 50°C for 5 h, and the sample was labelled as ZME. Faraday's law was used to calculate the maximum amount of iron and aluminium produced in the electrochemical process.[38] Also the amount of aluminium and iron on the adsorbent material was determined in the same experimental conditions, different aliquots were taken at different times and the solutions were added in the liquid phases to have a pH value of 2. The concentrations of aluminium and iron were determined by atomic absorption spectrometry.

### 2.3. Characterization

For scanning electron microscopy (SEM) observation, natural and modified materials were mounted directly on the holders and then observed at 10 and 20 kV in a JEOL JSM-5900-LD electron microscope. The microanalysis was done by energy X-ray disperse spectroscopy. X-ray diffraction analysis was performed on the zeolitic material and pozzolan (unmodified and modified) to confirm the crystal structure and to identify the components of the materials. Power diffractograms were obtained with a Siemens D5000 diffractometer, coupled to a copper-anode X-ray tube.

#### 2.3.1. Point of zero charge

The determinations were carried out with the modified adsorbents in de-ionized water; a 0.1 M KNO<sub>3</sub> solution was prepared with pH values adjusted between 1 and 10, (intervals of 1 unit) by adding 0.1 M HCl or NaOH solution. 10 ml of each solution of different pH was left in contact with 100 mg of each modified material. After 48 h of contact at 20°C the samples were centrifuged, decanted, and pH was measured using a Thermo Orion 710 potentiometer in the final liquid phases.

### 2.4. Fluoride ions determination

The concentration of F<sup>-</sup> ions in the solutions was determined with a selective electrode for fluoride ions (Thermo scientific Orion 4 star). The total ionic strength adjustment buffer solution (III) was added to the fluoride standard and samples to control the pH and ionic strength. The calibration curve was obtained by using fluoride standards solutions with concentrations from 1.0 to 10.0 mg/L.

### 2.5. Arsenic, iron and aluminium determination

The concentration of As(V) in the solutions was determined at  $\lambda = 193.7$  nm using an atomic absorption spectrometer Agilent 200 with a hydride system. The calibration curve was obtained by using arsenic standards solutions with concentrations from 5 to 20  $\mu\text{g/L}$ . Fe and Al produced in the electrochemical cell was determined by absorption atomic spectrometry at wavelengths of 237.3 and 392 nm with calibration curves from 1 to 15 mg/L, respectively.

### 2.6. Batch adsorption experiments

The sorption kinetics experiments were performed in batches; 10 mL of a F<sup>-</sup> or As(V) solution (10 mg F<sup>-</sup>/L or 10 mg As/L) and 100 mg of each material were used. The mixtures were shaken for different times (0.08, 0.25, 0.5, 1, 3, 5, 7, 24, 48, and 72 h for F<sup>-</sup> and 0.08, 0.25, 0.5, 0.75, 2, 3, 4, 6, 24 h for As(V) at room temperature (20°C), then the F<sup>-</sup> or As(V) ions were measured in the remaining solutions, as described above. Each experiment was carried out in triplicate.

The sorption isotherms experiments were conducted as follows: 100 mg of PPZ or ZME was put in contact with 10 mL of different concentrations of F<sup>-</sup> ions (2.28, 3.98, 6.24, 8.12, 12.7, 19.56 mg/L) or As(V) ions (0.10, 1.06, 3.17, 6.33, 9.51, 12.67, 15.85, 19.02, 21.32 mg/L). The mixtures were shaken for 48 and 24 h, respectively, at room temperature (20°C). The mixtures were filtrated, and the F<sup>-</sup> ions were measured; for the case of As(V), HCl solution was added in the liquid phases to have a pH value of 2. Each experiment was performed in triplicate.

### 2.7. Effect of pH on the adsorption process

Samples of 100 mg of PPZ or ZME were put in contact with 10 mL of 12.9 mg F<sup>-</sup>/L or 1.0 mg As/L solution whose pH values were previously adjusted between 1 and 10, with intervals of 1 unit, by adding 0.1 M HCl or NaOH solutions. The mixtures were filtrated, and the pH before and after the adsorption processes was measured using a Thermo Orion 710 potentiometer. The F<sup>-</sup> ions and As(V) were analysed in the remaining solutions, as previously mentioned.

### 2.8. Desorption experiments

The modified adsorbents were treated with F<sup>-</sup> or As(V) solutions of 13.8 and 12.28 mg/L, respectively, for 24 h, the solid-liquid ratio was the same as in the sorption experiments (Sections 2.6 and 2.7). 100 mg of each F<sup>-</sup> or As(V) saturated adsorbent was put in contact with

10 mL of a 0.1 M sodium chloride solution of pH 6 and acid phosphoric of pH 3, respectively. The  $F^-$  and As(V) saturated materials were washed two times more as described above and  $F^-$  and As(V) ions were measured in the remaining solutions.

### 3. Results and discussion

The iron and aluminium (determined by absorption spectroscopy) concentrations produced in the electrochemical cell were 10.8 g Fe/L and 12.5 g Al/L, respectively and the concentrations calculated by Faraday's law were 4.04 g Fe/L and 3.90 g Al/L, respectively. As it can be observed, the measured values were higher than those calculated by Faraday's equation. The difference is a particular effect that has been recently noted, the so-called 'superfaradaic efficiencies'. [54] The difference between the iron and aluminium in solution with and without adsorbents could predict the amount of iron and aluminium deposited on the adsorbent material.

#### 3.1. Scanning electron microscopy and elemental analyses

The elemental chemical composition of the unmodified and modified materials is presented in Table 1. Oxygen, sodium, aluminium, silicon, potassium, iron, and calcium were found in the samples. The most abundant elements were oxygen and silicon. In general, sodium, potassium, and calcium decreased after modifications; this suggests that these elements were exchanged by iron or aluminium in the modifications processes. Aluminium and iron increased considerably after treatment in materials, 12% for the aluminium in the zeolitic material and 15% for iron in pozzolan. The content of Si, Al, and Ca in form of oxides are 78.65%, 15.84%, and 2.73%, respectively, for pozzolan. Therefore, this material can be used in the manufacture of cement because it contains more than 70% of Si, Al, and Ca oxides, minerals containing more than 65% of  $SiO_2$  are acid. [55]

The SEM photographs of modified pozzolan and zeolitic materials are shown in Figure 1. The PPZ shows grains of different sizes adhered on its surface and pores characteristic of vesicular structures. [55] The ZME

shows some morphological characteristic of the clinoptilolite, which occurred as euhedral plates and laths. [56] In general, the treated materials conserved their morphological structure with respect to the unmodified materials.

#### 3.2. X-ray diffraction

The diffractograms of natural and modified zeolitic material are shown in Figure 2. The peaks corresponded mainly to JCPDS 00-045-0005-Sodium aluminium silicate hydrate, JCPDS 01-085-1787-Clinoptilolite, JCPDS 01-082-1234-Cristobalite alpha, and JCPDS 00-038-0360-Moganite. The diffractograms are similar (only the intensity of diffraction peaks changed after treatment), and iron hydroxide (JCPDS 00-022-0346) and maghemite (JCPDS 00-039-1346) were also observed.

The crystallinity of pozzolan decreased after modification, as observed in Figure 3. The diffraction peaks intensities were higher for the unmodified pozzolan than modified material; this behaviour is attributed to the crystallinity of the samples. The pozzolan is a volcanic glass of light colours and vesicular structure. The diffractograms showed that the pozzolan samples contains mainly: corderite (JCPDS 01-076-1794), anorthoclase (01-075-1634), anorthite (00-018-1202), sodium aluminium silicate (01-071-1151), and calcium aluminium silicate (01-086-1707).

#### 3.3. Point of zero charge

The point of zero charge ( $pH_{pzc}$ ) of an adsorbent is reached when the equilibrium pH ( $pH_{eq}$ ) is equal to the initial pH value. The  $pH_{pzc}$  values for the iron-aluminium-modified zeolite and pozzolan (ZME and PPZ) were 6.7 for both materials. The ZME and PPZ surfaces are positively charged below these pH values, and negatively charged above these values. Therefore,  $F^-$  and As(V) ions may be attracted at pH values lower than the point of zero charge ( $pH < 6.7$ ) and at higher pH values, the  $F^-$  and As(V) ions may be repelled. Similar results under comparable experimental conditions have been reported. Point of zero charge for hydrous ferric oxide was reported to be 5 and the adsorption for fluoride ions was performed at pH of 4 in the presence of

**Table 1.** Elemental composition of unmodified and modified materials.

Material	Composition (wt %)						
	O	Na	Al	Si	K	Fe	Ca
NZ	51.04 ± 4.14	2.156 ± 0.75	5.20 ± 1.95	26.43 ± 11.47	1.65 ± 0.85	6.16 ± 8.33	0.60 ± 0.28
ZME	48.58 ± 0.52	1.26 ± 0.41	17.38 ± 2.07	19.04 ± 5.58	1.30 ± 0.10	12.19 ± 3.62	0.25 ± 0.12
NP	43.74 ± 1.27	2.69 ± 0.18	8.39 ± 0.27	36.77 ± 0.61	3.02 ± 0.23	2.70 ± 1.41	1.95 ± 0.35
PPZ	41.35 ± 1.67	1.72 ± 0.27	10.90 ± 0.17	24.38 ± 1.44	2.22 ± 0.49	18.05 ± 0.29	1.37 ± 0.47

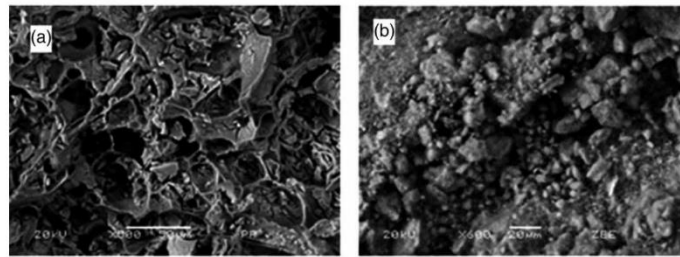


Figure 1. Scanning electron micrographs of (a) PPZ and (b) ZME.

10 mg F/L and 1 g hydrous ferric oxide/L.[57] The PZC values for aluminium-modified haematite, zeolitic tuff and calcite were reported to be 6.2, 5.8 and 8.4, respectively [49] and the PZC values for synthetic zeolites (supplied by Sü-Chemie Catalysts Japan Inc) in their H-form were 6.8 and 3.6.[58]

### 3.4. Sorption kinetic

Figure 4 shows the kinetics sorption behaviour of F<sup>-</sup> ions by PPZ and ZME. The kinetic curves show that the sorption rate is rapid at the beginning of the processes. The equilibrium was approached in less than 10 h of contact time with maximum F<sup>-</sup> adsorption of 0.787 ± 0.097 and 0.371 ± 0.001 mg/g for ZME and PPZ, respectively. PPZ presented lower removal efficiency than ZME in these experimental conditions (the final concentration were 4.26 and 6.56 mg F<sup>-</sup>/L for ZME and PPZ, respectively). The data were fitted to kinetic models (Largergren, Elovich, and pseudo-second-order models) by a nonlinear regression analysis using the software Origin 8.

The equilibrium pH values of the solutions after F<sup>-</sup> sorption were 6.4 and 5.3 for PPZ and ZME, respectively (initial pH of 5.7). It is important to note that the unmodified materials (PPZ and ZME) did not show any adsorption of fluoride ions.

PPZ and ZME adsorbed 0.98 ± 0.012 and 1.01 ± 0.009 mg As(V)/g, respectively, in the first 5 min. The equilibrium was reached in less than one hour of contact time with a maximum As(V) adsorption of 1.0 ± 0.007 and 1.02 ± 0.013 mg/g for PPZ and ZME, respectively. The experimental results (Figure 5) were treated with Lagergren, Elovich, and pseudo-second-order models, applying a nonlinear regression analysis using the software Origin 8. However the kinetic parameters could not be calculated because the equilibriums were reached in a very short time. It is important to note that the unmodified materials (PPZ and ZME) did not show any adsorption of As(V). Loganathan et al. [32] reported that the adsorption capacity of anions on adsorbents can be increased by chemical modification of adsorbent surfaces. In such adsorbents, positively charged multivalent cations such as Al<sup>3+</sup>, La<sup>4+</sup>, Zr<sup>4+</sup>,

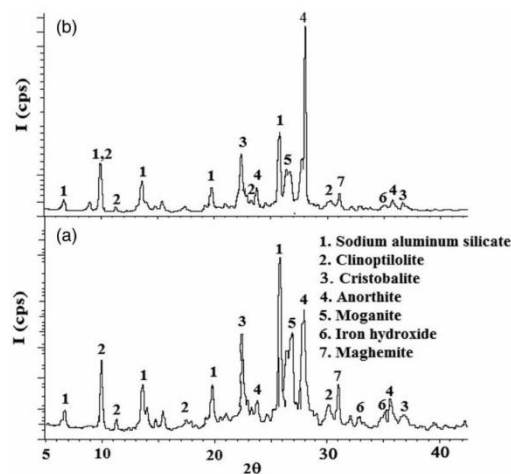


Figure 2. X-ray powder diffraction pattern of (a) ZN and (b) ZME.

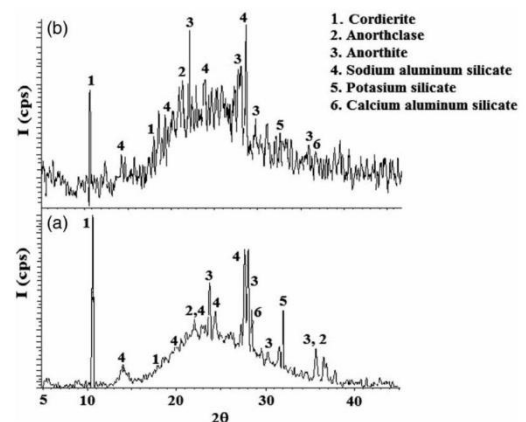
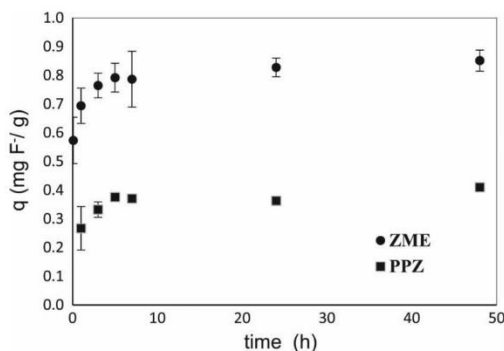
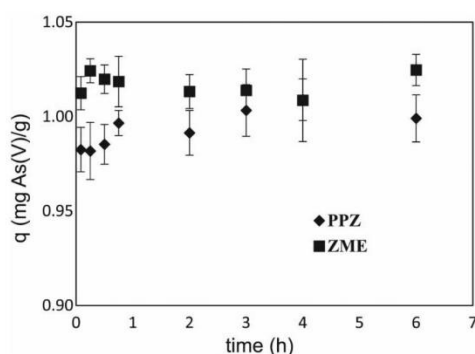


Figure 3. X-ray powder diffraction pattern of the (a) NP (b) PPZ.



**Figure 4.** Fluoride ions adsorption by PPZ and ZME as a function of time (initial F<sup>-</sup> concentration = 10.4 mg/L, solid mass = 100 mg and liquid volume = 10 mL).

Fe<sup>3+</sup>, and Ce<sup>3+</sup> are impregnated onto the adsorbent to create positive charges on the adsorbent surface for attracting anions. These metallic cations act as a bridge in adsorbing anions onto the adsorbent. In the case of H<sub>2</sub>AsO<sub>4</sub><sup>-</sup>, its interaction with the Al centre has higher ionic character since it involves a cation-anion interaction.[59] On the other hand, it has been reported that As(V) forms an inner sphere bidentate binuclear complex on the surface of Al oxyhydroxyl octaetra determined by X-ray absorption fine structure spectroscopy.[60] One of the main mechanism for arsenic removal is the reductive dissolution of ferric oxide, which has a strong affinity for both As (III) and (V). The resulting groundwater chemistry is highly reducing with high levels of dissolved iron and arsenic and low levels of oxidants, such as dissolved oxygen and nitrate ions. Reductive dissolution of iron (III) can mobilize arsenic from aquifer sediments.[61]



**Figure 5.** Arsenic adsorption from aqueous solution by PPZ and ZME as a function of time (initial As(V) concentration = 10.39 mg/L, solid mass = 100 mg and liquid volume = 10 mL).

### 3.4.1. Lagergren first-order model

Lagergren first-order model [41] is represented by the following equation:

$$q_t = q_e(1 - \exp(-K_L t)), \quad (1)$$

where  $q_t$  (mg/g) is the amount of fluoride ions adsorbed at time  $t$ ;  $q_e$  (mg/g) is the amount of F<sup>-</sup> ions adsorbed at equilibrium, and  $K_L$  (h<sup>-1</sup>) is the Lagergren rate constant. Table 2 presents the kinetic parameters and  $R^2$  corresponding to F<sup>-</sup> ions sorption on the materials using a F<sup>-</sup> solution of 10.4 mg F<sup>-</sup>/L. According to  $R^2$ , the experimental data of ZME was better fitted to this model than PPZ and the calculated adsorbed amount of F<sup>-</sup> ions by each material at equilibrium ( $q_e$ ) were similar to  $q_{exp}$  values of both materials. The Lagergren rate constant  $K_L$  was the highest for ZME.

### 3.4.2. Pseudo-second-order model

The nonlinear form of the pseudo-second-order model [62] can be represented by the following equation:

$$q_t = \frac{K q_e^2 t}{1 + K q_e t}, \quad (2)$$

where  $K$  (g/mg h) is the constant of pseudo-second order;  $q_t$  (mg/g) is the amount of F<sup>-</sup> ions adsorbed at time  $t$ , and  $q_e$  (mg/g) is the amount of F<sup>-</sup> ions adsorbed at equilibrium. The values of the corresponding parameters are presented in Table 2. The pseudo-second-order model is based on the assumption that the rate-limiting step may be the process of chemisorption-involving valence forces through sharing or exchange of electrons between sorbent and sorbate. Although the experimental data for ZME and PPZ could be fitted to other equations, the best fit was obtained with this model, which is generally applied to heterogeneous materials involving chemical reactions. The kinetic constants show that the sorption rate is the highest for ZME. It has been reported that this model is the best to describe F<sup>-</sup> ions adsorption from aqueous solutions by a modified zeolitic tuff in similar conditions.[49]

### 3.4.3. Elovich model

The Elovich rate model equation has been used in the kinetics of chemisorption of gases on solids. However, some researchers have applied this model to solid-liquid sorption systems.[63] This model is represented by the following equation:

$$q_t = \frac{1}{b} \ln(1 + abt), \quad (3)$$

where  $q_t$  (mg/g) is the amount of F<sup>-</sup> ions adsorbed at time  $t$ ;  $a$  (mg/g h) is the sorption constant of the F<sup>-</sup> ions and  $b$  (g/mg) is the desorption constant of the F<sup>-</sup>

**Table 2.** Kinetics models applied to experimental data from fluoride solution.

Sample	Kinetics models									
	$q_e$ exp (mg/g)	First-order model			Pseudo-second-order model			Elovich model		
		$q_e$ (mg/g)	$K_L$ (1/min)	$R^2$	$q_e$ (mg/g)	$K$ (g/mg h)	$R^2$	$a$ (g/mg min)	$b$ (mg/g)	$R^2$
ZME	0.83	0.807	1.836	0.987	0.7964	37.33	0.976	353,056.66	22.79	0.996
PPZ	0.36	0.374	1.170	0.79	0.4088	4.337	0.961	128.78	28.195	0.797

**Table 3.** Comparison of the kinetic adsorption capacities found in this work with other from the literature.

Adsorbent	$C_0$ (mg F <sup>-</sup> /L)	$q_0$ (mg/g)	$K$ (min <sup>-1</sup> ) or (g mg <sup>-1</sup> min <sup>-1</sup> )	Kinect model	Reference
Natural zeolite modified with Fe(III)	5.0	2.31	$0.85 \times 10^{-3}$	First order	[51]
Natural zeolite modified with Al(III)	9.0	0.85	$1.3 \times 10^{-1}$	First order	[49]
Corrosion products modified with Al(III)	5.0	0.23	$1.7 \times 10^{-4}$	Pseudo-second order	[47]
mixed Fe/Al hydroxides	10	9.86	$3.44 \times 10^{-3}$	Pseudo-second order	[53]
Natural zeolite modified with Al(III) and Fe(III)	10.4	0.80	1.836	First order	This study
employed aluminium and iron electrodes					
Pozzolan modified with Al(III) and Fe(III)	10.4	0.40	$1.2 \times 10^{-2}$	Pseudo-second order	This study

ins. Table 2 presents the corresponding parameters calculated: the sorption (a), and desorption (b) constants and  $R^2$ , the sorption constant (a) is the highest for the ZME and the lowest for the PPZ. The desorption constant (b) is the highest for PPZ. These behaviours suggest that F<sup>-</sup> ions are strongly bounded to ZME than PPZ. This model was proved suitable for highly heterogeneous systems. The best adjustment was found for the adsorption of F<sup>-</sup> ions by ZME. The data obtained for PPZ could not be fitted to this model.

It is difficult to compare the results with those from the literature for the adsorption of fluoride ions because the experimental conditions are different such as the nature and treatment of the materials and initial concentrations of solutes. Table 3 presents a comparison of the adsorption capacities found for fluoride ions in this work with aluminium- and iron-modified materials from the literature, as it can be observed that the material that shows the highest adsorption capacity is the mixed Fe and Al hydroxides and the adsorption capacity of the Al- and Fe-modified zeolite of this work is similar to the capacity reported for a zeolitic material modified only with aluminium, this behaviour may indicate that aluminium is responsible for the adsorption of fluoride ions. It is important to note that the zeolitic material used in this work showed the highest Lagergren rate constant in comparison with the other two modified zeolites given in Table 3.

### 3.5. Adsorption isotherms

The equilibrium tests were performed at room temperature (20°C), and the data obtained were fitted to the Langmuir and Freundlich models (Figures 6 and 7) by using the software Origin 8. The parameters calculated from the two models are given in Table 4.

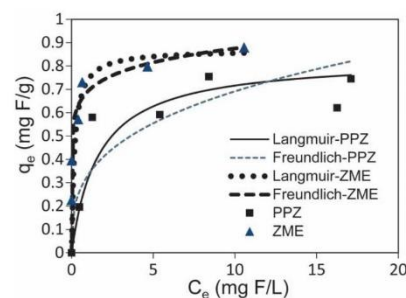
#### 3.5.1. Langmuir model

The Langmuir model is probably the most widely applied sorption isotherm. This model takes an assumption that the adsorption occurs at specific homogeneous sites of the adsorbent. The Langmuir adsorption model is based on monolayer adsorption onto a homogeneous surface and has been successfully applied this model to many sorption processes to evaluate the maximum sorption capacities of different adsorbents. The Langmuir model assumes that adsorption forces are similar to the forces in chemical interactions.[64]

It may be represented as follows:

$$q_e = \frac{qbC_e}{1 + bC_e} \tag{4}$$

where  $q$  (mg/g) is the amount of F<sup>-</sup> or As(V) ions adsorbed per unit weight of adsorbent in forming a complete monolayer on the surface,  $q_e$  (mg/g) is the total amount of F<sup>-</sup> or As(V) ions adsorbed per unit weight of adsorbent at equilibrium,  $C_e$  (mg/L) is the concentration of the F<sup>-</sup> or As(V) ions in the solution at equilibrium, and  $b$  is a constant related to the energy or net enthalpy of sorption. The experimental data for ZME and PPZ could



**Figure 6.** Sorption isotherm of F<sup>-</sup> by PPZ and ZME.

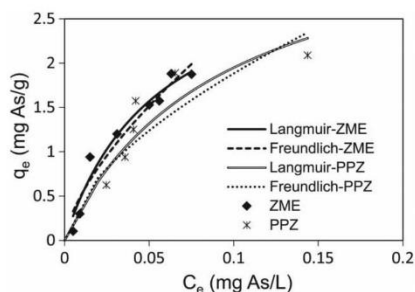


Figure 7. Sorption isotherm of As(V) by PPZ and ZME.

be fitted to this isotherm model and the parameters for the adsorption of  $F^-$  and As(V) ions by these materials are given in Table 3. The sorption capacities for  $F^-$  ions were similar (0.834 and 0.866 mg/g) for PPZ and ZME, respectively; the best adjustment was found for the adsorption of  $F^-$  ions by PPZ. The sorption capacities for As(V) were similar (3.35 and 3.31 mg/g) for PPZ and ZME, respectively. The adsorption properties of several materials have been investigated for water treatments to remove  $F^-$  and As(V) ions from aqueous systems. The Langmuir constants for adsorption of As(V) by a polymeric Al/Fe modified montmorillonite was reported as  $q_e = 21.2$  mg/g,  $b = 1.80$  L/mg and  $R^2 = 0.908$ . [65]

### 3.5.2. Freundlich model

This empirical model can be applied to non-ideal sorption on heterogeneous surfaces as well as multilayer sorption and is expressed by the following equation,

$$q_e = K_f C_e^{1/n}, \quad (5)$$

where  $q_e$  (mg/g) is the total amount of  $F^-$  and As(V) ions adsorbed per unit weight of adsorbent at equilibrium,  $C_e$  (mg/L) is the concentration of the  $F^-$  and/or As(V) ions in the solution at equilibrium,  $K_f$  (L/g) is the equilibrium constant indicative of sorption capacity, and  $1/n$  is an empirical constant, relating multilayer adsorption capacity and adsorption intensity. The Freundlich model has been derived by assuming an exponentially decaying sorption site energy distribution [62] the

corresponding parameters are given in Table 3.  $K_f$  was the highest for the ZME which indicates that the sorption capacity is the highest,  $1/n$  values are related to the sorption intensity and the highest value was found for PPZ for  $F^-$  ions. In the case of arsenic  $K_f$  was the highest for the ZME which indicates that the sorption capacity is the highest.

In general, the experimental data could be adjusted to Langmuir and Freundlich models, although one expected that data would be best adjusted to the Freundlich model because the adsorbents are natural and it is most probably that they are heterogeneous materials.

Although it is difficult to compare the results with those from the literature, the adsorption capacities of the materials used in this work for As(V) are higher than those reported for raw and modified laterite samples. [41,43,51] The adsorption capacities found in this work for fluoride ions are lower than those reported for a zeolitic material modified with aluminium. [49]

### 3.6. Effect of pH on adsorption processes of $F^-$ and As(V)

Figure 8 shows the influence of the initial pH on fluoride removal by PPZ and ZME. In general, the results show that the fluoride adsorption capacities decreased as the pH of solutions increased for both adsorbents. The high adsorption capacities found at value pH from 1.7 to 3.3 are presumably due to electrostatic attraction of  $F^-$  ions by the positive charge of the surfaces. The decrease in this positive charge density and the presence of hydroxyl group at high pH values may be responsible for the decrease in the adsorption capacities. [32]

The sorption capacities of arsenic by both materials were not affected by the pH of the solutions; the adsorption capacities were very similar from pH 2 to 10, for ZME ( $0.097 \pm 0.001$  mg/g) and from pH 3 to 10 for PPZ ( $0.098 \pm 0.0008$  mg/g) (Figure 8). This behaviour indicates that the adsorption processes do not take place by electrostatic interactions because the  $pH_{pzc}$  values were 6.7, for both ZME and PPZ and one would have expected that the adsorption decreased above these pH values.

Table 4. Sorption models applied to experimental data.

	$F^-$		As(V)	
	PPZ	ZME	PPZ	ZME
Langmuir				
$q_0$ (mg/g)	0.834	0.866	3.35	3.31
$b$ (L/mg)	0.606	5.69	11.73	18.0
$R^2$	0.98	0.84	0.94	0.95
Freundlich				
$K_f$ (mg/g)(L/mg)	0.333	0.64	6.24	11.15
$1/n$	0.318	0.13	0.55	0.66
$R^2$	0.94	0.99	0.90	0.93

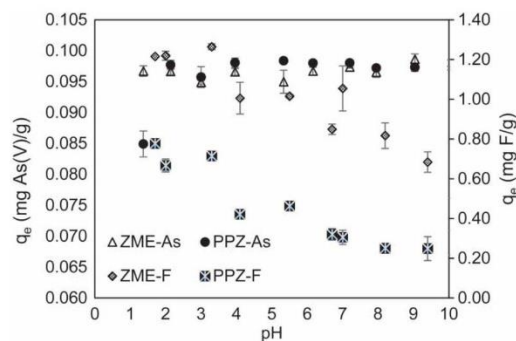


Figure 8. Effect of the pH on the  $F^-$  ions and As(V) sorption.

### 3.7. Desorption processes

Figure 9 shows the adsorption efficiencies of  $F^-$  and As(V) by ZME and PPZ, respectively. The adsorption of  $F^-$  ions decreases in each washing process for both materials and the capacities for As(V) were similar for PPZ and decreased for ZME in each cycle. These results show that PPZ is a better material than ZME for the removal of As(V) and the last one for  $F^-$  ions.

## 4. Conclusions

The  $F^-$  adsorption depends on pH, the sorption capacities decrease as the pH increases for both materials. On the other hand, the sorption capacities for As(V) by both materials are similar in the pH range from 2 to 10.

The  $F^-$  adsorption data by ZME were best fitted to the first-order kinetic and Elovich models, which indicates physical adsorption of  $F^-$  on a heterogeneous material. For PPZ, the data were best fitted to the pseudo-second-order kinetic and Langmuir models, which indicates chemical adsorption of  $F^-$  on a homogeneous material.

The adsorption rate of As(V) was high for both materials and therefore the adsorption kinetic

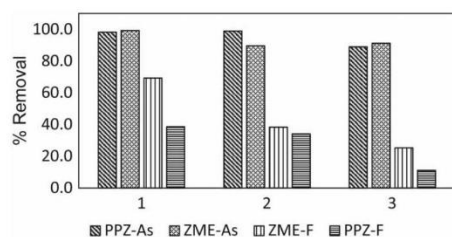


Figure 9. Adsorption the  $F^-$  ions and As(V) in three washing processes by the PPZ and ZME.

parameters could not be calculated. The isotherms could be adjusted to both Langmuir and Freundlich models.

Natural zeolitic and puzzolan materials did not show either adsorption of  $F^-$  ions or As(V), which indicates that the Al and Fe chemical species are responsible for the adsorption of these ions. In general, the adsorption behaviours of both materials were similar, then both materials are potential adsorbents to remove  $F^-$  and As(V) from aqueous solutions.

### Disclosure statement

No potential conflict of interest was reported by the authors.

### Funding

We acknowledge a scholarship grant from COMECYT [number 13BCD0030-II for GVM].

### References

- [1] Mohapatra M, Anand S, Mishra BK, Giles DE, Singh P. Review of fluoride removal from drinking water. *J Environ Manage.* 2009;91:67–77.
- [2] Alarcón-Herrera MT, Bundschuh J, Nath B, et al. Co-occurrence of arsenic and fluoride in groundwater of semi-arid regions in Latin America: genesis, mobility and remediation. *J Hazard Mater.* 2012;262:960–969.
- [3] Armienta MA, Segovia N. Arsenic and fluoride in the groundwater of Mexico. *Environ Geochem Health.* 2008;30:345–353.
- [4] Kim S-H, Kim K, Ko K-S, Kim Y, Lee K-KS. Co-contamination of arsenic and fluoride in the groundwater of unconsolidated aquifers under reducing environments. *Chemosphere.* 2012;87:851–856.
- [5] WHO (World Health Organization). Guidelines for drinking-water quality. 3rd ed. incorporating 1st and 2nd addenda. Vol. 1. Geneva: Recommendations; 2008. p. 306–308.
- [6] Chouhan S, Flora SJS. Arsenic and fluoride: two major ground water pollutants. *Indian J Exp Biol.* 2010;48:666–678.
- [7] Khan MA, Ho YS. Arsenic in drinking water: a review on toxicological effects, mechanism of accumulation and remediation. *Asian J Chem.* 2011;23(5):1889–1901.
- [8] Harrison PTC. Fluoride in water: a UK perspective. *J Fluorine Chem.* 2005;126:1448–1456.
- [9] Fan X, Parker DJ, Smith MD. Adsorption kinetics of fluoride on low cost materials. *Water Res.* 2003;37:4929–4937.
- [10] Bhatnagar A, Kumar E, Sillanpää M. Fluoride removal from water by adsorption-A review. *Chem Eng J.* 2011;171:811–840.
- [11] Hernández-Montoya V, Bueno-López JI, Sánchez-Ruelas AM, et al. Fluorosis y caries dental en niños de 9 a 11 años del estado de Aguascalientes, México. *Revista Internacional de Contaminación Ambiental.* 2003;19(4):197–204.

- [12] Ruiz-Payan A, Ortiz M, Duarte-Gardea M. Determination of fluoride in drinking water and urine of adolescents living in three counties in Northern de Chihuahua Mexico using a fluoride ion selective electrode. *Microchem J.* 2005;81:19–22.
- [13] Mandinic Z, Curcic M, Antonijevic B, et al. Fluoride in drinking water and dental fluorosis. *Sci Total Environ.* 2010;408:3507–3512.
- [14] Potingo-Loyola AP, Medina-Solis CE, Borges-Yañez SA, Patiño-Marin N, Islas-Márquez A, Maupome G. *J Public Health Density.* 2007;67(1):8–13.
- [15] Estrada-Capetillo BL, Ortiz-Pérez MD, Salgado-Bustamante M, et al. Arsenic and fluoride co-exposure affects the expression of apoptotic and inflammatory genes and proteins in mononuclear cells from children. *Mutation Research/Genetic Toxicology and Environmental Mutagenesis.* 2014;761:27–34.
- [16] Hong-Tao F, Ting S. Selective removal of iron from aqueous solution using ion imprinted thiocyanato-functionalized silica gel sorbents. *Korean J Chem Eng.* 2012;29(6):798–803.
- [17] Tassit A, Lounici H, Abdi N, Mameri N. Equilibrium, kinetic and thermodynamic studies on aluminum biosorption by a mycelial biomass (*Streptomyces rimosus*). *J Hazard Mater.* 2010;183:35–43.
- [18] Liu R, Zhu L, Gong W, Lan H, Liu H, Qu J. Effects of fluoride on coagulation performance of aluminum chloride towards kaolin suspension. *Colloids Surf, A.* 2013;421:84–90.
- [19] Hu C, Liu H, Chen G, Qu J. Effect of aluminum speciation on arsenic removal during coagulation process. *Sep Purif Technol.* 2012;86:35–40.
- [20] Piñón-Miramonte M, Bautista-Margulis RG, Pérez-Hernández A. Removal of arsenic and fluoride from drinking water cake alum and polymeric anionic flocculent fluoride. *J Public Health Density.* 2003;36(2):122–128.
- [21] Tahaik M, Ait Haddou A, El Habbani R, et al. Comparison of the performances of three commercial membranes in fluoride removal by nanofiltration. continuous operations. *Desalination.* 2008;225:209–219.
- [22] Hou D, Wang J, Zhao Ch, Wang B, Luan Z, Sun X. Fluoride removal from brackish groundwater by direct contact membrane distillation. *J Environ Sci.* 2010;22:1860–1867.
- [23] Rangappa SK, Kallappa MH, Harisha RSR, Sanna KN, Tejjraj MA. Application of the electro-dialytic pilot plant for fluoride removal. *J Water Chem Techno.* 2011;33:293–300.
- [24] Jain CK, Sing RD. Technological options for removal of arsenic with special reference to South East. *Asia J Environ Manage.* 2012;107:1–18.
- [25] Mondal P, Bhowmick S, Chatterjee D, Figoli A. Remediation of inorganic arsenic in groundwater for safe water supply: a critical assessment of technological solutions. *Chemosphere.* 2013;92:157–170.
- [26] Padilla AP, Saitua H. Performance of simultaneous arsenic, fluoride and alkalinity (bicarbonate) rejection by pilot-scale nanofiltration. *Desalination.* 2010;257:16–21.
- [27] Zhao X, Zhang B, Liu H, Qu J. Simultaneous removal of arsenite and fluoride via an integrated electro-oxidation and electrocoagulation process. *Chemosphere.* 2011;83:726–729.
- [28] Tang Y, Jianmin W, Naiyun G. Characteristics and model studies for fluoride and arsenic adsorption on goethite. *J Environ Sci.* 2010;22(11):1689–1694.
- [29] Milo TB, Brunson RL, Sabatini DA. Arsenic and fluoride removal using simple materials. *J Environ Eng.* 2010;136(4):391–398.
- [30] Deng H and Yu X. Adsorption of fluoride, arsenate and phosphate in aqueous solution by cerium impregnated fibrous protein. *Chem Eng J.* 2012;184:205–212.
- [31] Chuanyong J, Cu J, Huang Y, Li A. Fabrication, characterization, and application of a composite adsorbent for simultaneous removal of arsenic and fluoride. *ACS Appl Mater Inter.* 2012;4:714–720.
- [32] Loganathan P, Vigneswaran S, Kandasamy J, Naidu R. Defluoridation of drinking water using adsorption processes. *J Hazard Mater.* 2013;248–249:1–19.
- [33] Litter M, Morgada ME, Bundschuh J. Possible treatments for arsenic removal in Latin American waters for human consumption. *Environ Pollut.* 2010;158:1105–1118.
- [34] Mohan D, Pittman CU Jr. Arsenic removal from water/wastewater using adsorbents—A critical review. *J Hazard Mater.* 2007;142:1–53.
- [35] Hug SJ, Canonica L, Wegelin M, Gechter D, Gunten UV. Solar oxidation and removal of arsenic at circumneutral pH in iron containing waters. *Environ Sci Technol.* 2001;35:2114–2121.
- [36] Stollenwerk KG, Breit GN, Welch AH, et al. Arsenic attenuation by oxidized aquifer sediments in Bangladesh. *Sci Total Environ.* 2007;379:133–150.
- [37] Leiva ED, Rámila CdP, Vargas IT, et al. Natural attenuation process via microbial oxidation of arsenic in a high Andean watershed. *Sci Total Environ.* 2014;466–467:490–502.
- [38] Teutli-Sequeira A, Martínez-Miranda V, Solache-Ríos M, Linares-Hernández I. Aluminum and lanthanum effects in natural materials on the adsorption of fluoride ions. *J Fluorine Chem.* 2013;148:6–13.
- [39] Yi-Fong P, Cary TC, Tsair-Fuh L. Adsorption of arsenic(V) by iron-oxide-coated diatomite (IOCD). *Environ Sci Pollut Res.* 2010;17:1401–1410.
- [40] Glocheux Y, Méndez Pasarín M, Albadarín AB, Allen SJ, Walker GM. Removal of arsenic from groundwater by adsorption onto an acidified laterite by-product. *Chem Eng J.* 2013;228:565–574.
- [41] Maiti A, Thakur BK, Basu JK, De S. Comparison of treated laterite as arsenic adsorbent from different locations and performance of best filter under field conditions. *J Hazard Mater.* 2013;262:1176–1186.
- [42] Giles DE, Mohapatra M, Issa TB, Shashi Anand, Singh P. Iron and aluminium based adsorption strategies for removing arsenic from water. *J Environ Manage.* 2011;92:3011–3022.
- [43] Glocheux Y, Albadarín AB, Mangwandi C, Stewart E, Walker GM. Production of porous aluminium and iron sulphated oxyhydroxides using industrial grade coagulants for optimised arsenic removal from groundwater. *J Ind Eng Chem.* 2015;25:56–66.
- [44] Patra AK, Dutta A, Bhaumik A. Self-assembled mesoporous  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> spherical nanoparticles and their efficiency for the removal of arsenic from water. *J Hazard Mater.* 2012;201–202:170–177.
- [45] Lunge S, Singh S, Sinha A. Magnetic iron oxide (Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>) nanoparticles from tea waste for arsenic removal. *J Magn Magn Mater.* 2014;356:21–31.
- [46] Yannick M-P, Hurel C, Marmier N, Roméo M. Arsenic (V) adsorption from aqueous solution onto goethite, hematite,

- magnetite and zero-valent iron: effects of pH, concentration and reversibility. *Desalination*. 2011;281:93–99.
- [47] García-Sánchez JJ, Martínez-Miranda V, Solache-Ríos M. Aluminum and calcium effects on the adsorption of fluoride ions by corrosion products. *J Fluorine Chem*. 2013;145:136–140.
- [48] Wen-Xin G, Jiu-Hui Q, Rui-Ping L, Hua-Chun L. Adsorption of fluoride onto different types of aluminas. *Chem Eng J*. 2012;189–190:126–133.
- [49] Teutli-Sequeira A, Solache-Ríos M, Martínez-Miranda V, Linares-Hernández I. Comparison of aluminum modified natural materials in the removal of fluoride ions. *J Colloid Interface Sci*. 2014;418:254–260.
- [50] Subbaiah MP, Sankaran M. A dendrimer-like hyper branched chitosan beads toward fluoride adsorption from water. *Int J Biol Macromol*. 2015;78:280–286.
- [51] Sun Y, Fang Q, Dong J, Cheng X, Xu J. Removal of fluoride from drinking water by natural stilbite zeolite modified with Fe(III). *Desalination*. 2011;277:121–127.
- [52] Chidambaram S, Manikandan S, Ramanathan AL. A study on the defluoridation in water by using natural soil. *Appl Water Sci*. 2013;3:741–751.
- [53] Sujana MG, Anand S. Iron and aluminium based mixed hydroxides: a novel sorbent for fluoride removal from aqueous solutions. *Appl Surf Sci*. 2010;256:6956–6962.
- [54] Linares-Hernández I, Barrera-Díaz C, Roa-Morales G, Bilyeu B, Ureña-Núñez F. Influence of the anodic material on electrocoagulation performance. *Chem Eng J*. 2009;148:97–105.
- [55] Malhotra VM, Mehta PK. Pozzolanic and cementitious materials: advances in concrete technology. Ed. Overseas Publishers Association; 1996. p. 191.
- [56] Mumpton FA, Ormsby WC. Morphology of zeolites in sedimentary rocks by scanning electron microscopy. *Clay Clay Miner*. 1976;24:1–23.
- [57] Nur T, Loganathan P, Nguyen TC, Vigneswaran S, Singh G, Kandasamy J. Batch and column adsorption and desorption of fluoride using hydrous ferric oxide: solution chemistry and modeling. *Chem Eng J*. 2014;247:93–102.
- [58] Chutia P, Kato S, Kojima T, Satokawa S. Arsenic adsorption from aqueous solution on synthetic zeolites. *J Hazard Mater*. 2009;162:440–447.
- [59] Oliveira AF, Ladeira ACQ, Ciminelli VST, Heine T, Duarte HA. Structural model of arsenic(III) adsorbed on gibbsite based on DFT calculations. *J Mol Struct THEOCHEM*. 2006;762:17–23.
- [60] Ladeira ACQ, Ciminelli VST, Duarte HA, Alves MCM, Ramos Y. Mechanism of anion retention from EXAFS and density functional calculations: arsenic (V) adsorbed on gibbsite. *Geochim Cosmochim Acta*. 2001;65(8):1211–1217.
- [61] Johnston R. Chemical interactions between iron and arsenic in water [Thesis of Doctor Philosophy]. Chapel Hill: University of North Carolina; 2008.
- [62] Camacho LM, Torres A, Saha D, Deng S. Adsorption equilibrium and kinetics of fluoride on sol-gel-derived activated alumina adsorbents. *J Colloid Interface Sci*. 2010;349:307–313.
- [63] Feng-Chin W, Ru-Ling T, Ruey-Shin J. Characteristics of Elovich equation used for the analysis of adsorption kinetics in dye-chitosan systems. *Chem Eng J*. 2009;150:366–373.
- [64] Zhang G, He Z, Xu W. A low-cost and high efficient zirconium-modified-Na-attapulgite adsorbent for fluoride removal from aqueous solutions. *Chem Eng J*. 2012;183(3):15–324.
- [65] Ramesh A, Hasegawa H, Maki T, Ueda K. Adsorption of inorganic and organic arsenic from aqueous solutions by polymeric Al/Fe modified montmorillonite. *Sep Purif Technol*. 2007;56:90–100.

4/7/2016

<https://webmail.inin.gob.mx/WorldClient.dll?Session=WL07ABIXE1JWA&View=Message&Print=Yes&Number=9607&FolderID=0>

**De:** JCIS <jcis@elsevier.com>  
**Para:** marcos.solache@inin.gob.mx  
**Cc:** gvazquezm@uaemex.mx, mmirandav@uaemex.mx, cfall@uaemex.mx  
**Fecha:** 04/07/2016 02:17 PM  
**Asunto:** Journal of Colloid and Interface Science: Submission Confirmation

---

Title: Thermodynamic parameters on the behavior of fluoride and arsenate ions in the presence of modified natural materials in batch and column system.  
Corresponding Author: Dr. Marcos José Solache-Rios  
Authors: G. Vázquez Mejía; V. Martínez-Miranda; C. Fall  
Full length article

Dear Dr. Solache-Rios,

This is to confirm that the above-mentioned manuscript has been received for consideration in the Journal of Colloid and Interface Science.

You will be able to check on the progress of your manuscript by logging on to the Elsevier Editorial System for the Journal of Colloid and Interface Science as an author:

<http://ees.elsevier.com/jcis/>

If you need to retrieve password details, please go to:

[http://ees.elsevier.com/JCIS/automail\\_query.asp](http://ees.elsevier.com/JCIS/automail_query.asp)

Your paper will be given a manuscript number shortly and you will soon receive an e-mail with this number for your reference.

Thank you for submitting your manuscript to the Journal of Colloid and Interface Science. Should you have any questions, please feel free to contact our office.

For further assistance, please visit our customer support site at <http://help.elsevier.com/app/answers/list/p/7923>. Here you can search for solutions on a range of topics. You will also find our 24/5 support contact details should you need any further assistance from one of our customer support representatives.

Kind regards,

Journal of Colloid and Interface Science  
Editorial Office  
Elsevier  
525 B Street, Suite 1900  
San Diego, CA 92101-4495  
USA

<https://webmail.inin.gob.mx/WorldClient.dll?Session=WL07ABIXE1JWA&View=Message&Print=Yes&Number=9607&FolderID=0>

1/2

### 5.3 Thermodynamic parameters on the behavior of fluoride and arsenate ions in the presence of modified natural materials in batch and column system

G. Vázquez Mejía<sup>a,b</sup>, M. Solache-Ríos<sup>a\*</sup>, V. Martínez-Miranda<sup>b</sup>, C. Fall<sup>b</sup>

<sup>a</sup>Instituto Nacional de Investigaciones Nucleares, Depto de Química, Apdo postal 18-1027, 11801 México, DF, Mexico.

<sup>b</sup>Centro Interamericano de Recursos del Agua, Facultad de Ingeniería, Universidad Autónoma del Estado de México, Km.14.5, carretera Toluca-Atlacomulco, C.P 50200, Toluca, Estado de México, México

#### Abstract.

In the present study, the effects of temperature on removal of fluoride and arsenic from aqueous solution by aluminum and iron modified zeolitic and pozzolan were investigated, the results showed that the zeolitic material was more efficient than pozzolan, then the modified zeolitic material was probed in a continuous flow for removal of fluoride and arsenic ions from aqueous solutions and hot spring water. Column experiments were carried out using different bed depths, the breakthrough curves obtained for fluoride ions adsorption from aqueous solutions and drinking water were fitted to Thomas and Bohart–Adams models. The Thomas model was found suitable for the description of breakthrough curve in all experimental conditions, while Adams–Bohart model was only useful for an initial part of dynamic behavior of the removal of fluoride and arsenic from water by modified zeolitic material.

The highest uptake capacities (1.96 mg/g for the modified zeolitic) were obtained with a 3 cm bed depth column and a flow rate of 1 mL/min using a 5 mg/L fluoride solution; the adsorption capacities decreased using hot spring water.

Thermodynamic parameters ( $\Delta S$ ,  $\Delta G$ , and  $\Delta H$ ) were calculated for the adsorption of fluoride and arsenic ions by modified pozzolan and zeolitic material from the sorption data obtained at temperatures between 293 and 343 K, indicating spontaneous and thermodynamically favorable adsorption for fluoride and arsenic ions by modified zeolite and they suggest that the sorption processes of fluoride ions by both adsorbents are endothermic processes and the mechanism is physical sorption. The adsorption process of fluoride by modified pozzolan is nonspontaneous and the sorption of arsenic is endothermic.

**Key words:** Arsenic, Fluoride, adsorption, zeolite, pozzolan, system continuous

## 1. Introduction

Arsenic and fluoride are elements found naturally in different types of water. In the past few decades, the areas with arid and semi-arid climates have been studied because of correlation between fluoride and arsenic ions, mainly regions with geological characteristics that favor their mobilization into the environment. Fluoride-rich rocks are the sources of fluoride in groundwater like, fluorspar ( $\text{CaF}_2$ ) from lime stones, sand stone, sedimentary rocks; cryolite ( $\text{Na}_3\text{AlF}_6$ ) from igneous rocks, granite; fluorapatite ( $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{F}$ ) from igneous rocks, metamorphic rocks, and sellaite ( $\text{MgF}_2$ ) from bituminous dolomite anhydrite rock (Jadhav et al., 2015). Arsenic is a metalloid and is found as oxyanion ( $\text{AsO}_4^{3-}$  or  $\text{AsO}_3^{3-}$ ), it is sensitive for mobilization between pH values 6.5-8.5 in groundwater under oxidizing and reducing conditions. It is found in minerals such as arsenopyrite ( $\text{FeAsS}$ ), realgar ( $\text{As}_2\text{S}_2$ ), orpiment ( $\text{As}_2\text{S}_3$ ) and arsenic trioxide ( $\text{As}_2\text{O}_3$ ) (Smedley y Kinniburgh, 2002). In aquatic systems, arsenic is found mainly in two oxidation states, As (III) and As (V), depending on the reducing and oxidizing conditions of the aquifer. The toxicity of arsenic depends mainly on its chemical speciation. As (III) is about 60 times more toxic than As (V) (Sharma and Shon, 2009, Bundschuh et al. 2008).

The World Health Organization (WHO) recommends a maximum limits for drinking water consumption of 0.01 mgAs/L and 1.5 mg  $\text{F}^-$ /L (WHO, 2008 and 2011), in the United States the Environmental Protection Agency U.S. EPA agrees with these values (EPA, 2012). In some countries like India, China, Mexico, Argentina and Pakistan, both elements have been found to coexist in some places (Rajnarayan et al., 2007; Wen et al., 2013; Armienta et al., 2008; Gómez et al., 2009; Mahmood et al., 2007). The main cause of human exposure to these elements is the consumption of contaminated water and food, causing health effects. Fluoride in water causes effects on teeth and bones, teeth mottling and cause embrittlement, a condition known as dental and skeletal fluorosis (Mohapatra et al. 2009). Arsenic causes chronic endemic regional hydroarsenicism (HACRE) (Sun 2004, Duker et al. 2005). Exposure of both pollutants causes disorders in the immune system in children exposed to fluoride and arsenic ions (Estrada-Capetillo et al., 2014).

The coexistence of the fluoride and arsenic ions in groundwater with concentrations above permissible limits has led to the development and/or implementation of various technologies for the removal of these ions. However adsorption technique is more often used than other techniques such as coagulation, precipitation, membranes and ion exchange (Loganathan et al. 2013). Some of the adsorption materials used for defluoridation and removal of arsenic simultaneously are; acid-base treated laterite (Kumar et al. 2016), freshly-prepared aluminum hydroxide (AlOxHy) (Liu et al. 2015), commercially available hydrated cement, marble powder (waste) and brick powder (waste) (Bibi et al. 2014), indigenous biosorbent (*Stem of Tecomella undulata*) (Brahman et al. 2016), bone char, goethite coated sand (G-IOCS) and hematite coated sand (H-IOCS) (Mlilo et al. 2010). However, there are a few studies in columns for simultaneous of fluoride and arsenic ions. Ruixia et al (2002) evaluated column performance to assess the applicability of a modified fiber by ion exchange for the removal of fluoride, phosphate, and arsenate ions from synthetic wastewaters with satisfactory removal efficiency. In this context the main objective of this work was to evaluate the sorption properties of two modified natural materials with iron and aluminum by batch and continuous systems, furthermore the thermodynamic parameters and their performance with hot spring water containing naturally excess of fluoride and arsenic ions were evaluated.

## 2 Material and Methods

### 2.1 Adsorbents and solutions

Pozzolan (PZ) obtained from Calimaya, Mexico and a zeolitic material (ZM) from Oaxaca, México were ground and sieved to obtain particles between 16 and 20 meshes. Solutions of fluoride (2-25 mg/L), prepared from salts of NaF (JTBC) in deionized water, and hot spring water containing 3.3 mg F<sup>-</sup>/L of pH 6.75 were used for the experiments. Arsenic solutions (0.1-20 mg/L) were prepared from Na<sub>2</sub>HAsO<sub>4</sub> (Merck) in deionized water and natural water containing 4.65 mg As/L were used.

The materials were modified as reported elsewhere (Vazquez-Mejía et al. 2015). The Fe–Al hydroxide-coated pozzolan was prepared in two steps. In the first one, a mixture of Fe–Al

hydroxides was prepared by slow addition of a 2 M KOH solution into a solution containing equal volumes of 0.1 M FeCl<sub>3</sub> and 0.1 M AlCl<sub>3</sub> solutions under constant stirring (300 rpm) until the pH reached 7.5. The mixture was stirred for 30 min more and later the solid was separated from the solution by vacuum filtration and washed with de-ionized water to remove K<sup>+</sup> and Cl<sup>-</sup> ions until free of chloride ions was indicated in the washing solution using a AgNO<sub>3</sub> test. In the second step, the above-prepared Fe–Al hydroxides precipitate was left with pozzolan in de-ionized water under stirring (100 rpm) for 12 h. Finally, the water was decanted and the coated pozzolan was dried in an oven at 323 K for 5 h and the sample was labelled as PPZ.

The zeolitic material (ZM) was modified by using an electrochemical process. The modification was carried out in two steps. In the first one, iron electrodes were used and in the second aluminum electrodes. The electrode dimensions were 0.1 m long and 0.05 m wide. The electrodes had a total surface area of 0.01 m<sup>2</sup>. Direct current power supplied was 3 A at 13 V, corresponding a current density of 625 A/m<sup>2</sup>. The modification of the material was performed placing 20 g of ZM in the cell with iron electrodes, 0.4 L of de-ionized water acidified at pH 2 with concentrated HCl as supporting electrolyte, and 2.0 g of NaCl, for 1.5 h. Then, the iron electrodes were replaced with aluminum electrodes and the process was performed in the same conditions for 3 h. Finally, the sample was washed with de-ionized water until free of chloride ions and dried in an oven at 323 K for 5 h, and the sample was labelled as ZME. Faraday's law was used to calculate the maximum amount of iron and aluminum produced in the electrochemical process.

## 2.2 Specific surface areas

Brunauer–Emmett–Teller surface area was obtained by the low temperature N<sub>2</sub> adsorption method (BELSORP max, Bel, Japan). The samples were heated at 473 K for 2 h before determinations.

### 2.3 Fluoride ion determination

The concentration of  $F^-$  ions in the solutions was determined with a selective electrode for fluoride ions (Thermo Scientific Orion 4 Star). The total ionic strength adjustment buffer solution (TISAB III) was added to the fluoride standard and samples to control the pH and ionic strength. The calibration curve was obtained by using fluoride standards solutions with concentrations from 1.0 to 10.0 mg/L.

### 2.4 Arsenic determination

The concentration of As(V) in the solutions was determined at  $\lambda = 193.7$  nm using an Atomic Absorption Spectrometer Agilent 200 with a hydride system. The calibration curve was obtained by using arsenic standards solutions with concentrations from 5 to 20  $\mu\text{g/L}$ .

### 2.5 Thermodynamic parameter

Batch-type experiments were performed to determine the thermodynamic parameter such as Gibbs free energy ( $\Delta G$ ), enthalpy ( $\Delta H$ ), and entropy ( $\Delta S$ ). Centrifuge tubes with a mixture of 100 mg of sorbent material and 10 mL of fluoride or arsenic solutions (2-25 mg  $F^-$ /L and 0.1-20 mg As/L) or hot spring water (3.3 mg  $F^-$ /L, 4.65 mg As/L) were shaken at 120 rpm for 2 h at 293, 303, 313, 323 and 343 K. Subsequently, the samples were centrifuged, the liquid phases were decanted and the fluoride or arsenic concentrations were determined by using a selective electrode or atomic absorption spectrometer, respectively.

### 2.6 Adsorption in binaries solution

Batch sorption with a solution containing both elements, MZE and the best conditions at equilibrium were used. One experiment was performed using a 7 mg/L  $F^-$  solution and the concentration of As(V) was from 0.1 to 1.0 mg/L. In the second test the concentration of  $F^-$  ions varied from 1 to 10 mg / L and a 1.0 mg/L solution of As(V) was used.

## 2.7 Sampling and characterization of natural water

The sampling was performed according with the Mexican Official Standard (NOM-230-SSA1-2002) which sets sanitary procedures for sampling water supply systems for human use and consumption. In Mexico there are many locations where fluoride ions are present in excess of acceptable limits ( $>1.5$  mg F/L and  $> 0.01$  mg As/L) in natural water (Alarcón-Herrera et al. 2012). A hot spring water sample was collected. Electrical conductivity, pH, acidity, alkalinity, total hardness, chlorides, sulfates, nitrates, fluorides, potassium, sodium, iron, and arsenic were determined by using the standard methods (APHA, AWWA, WEF, 1995).

## 2.8 Continues system

The accumulation of fluoride and arsenic in a fixed-bed column is dependent on the quantity of adsorbent inside the column. The adsorption process was performed in columns of 15 mm internal diameter, the columns were loaded with 1, 2, and 3 g of MZE, and the heights of beds were 1, 1.5 and 2.2 cm. Solution was eluted at a constant volumetric flow rate of 1 mL/min, and fluoride concentrations were 5.0 and 3.3 mg F<sup>-</sup>/L for solution and hot spring water, respectively. For arsenic the columns were loaded with 0.5 and 1.0 g of MZE, and the heights of beds were 0.5 and 1.0 cm. Solution was eluted at a constant volumetric flow rate of 1 mL/min, and arsenic concentrations were 2.0 and 4.65 mg As(V)/L for solution and hot spring water, respectively. The breakthrough curves were obtained by plotting the ratio of the  $C_e/C_0$  ( $C_e$  and  $C_0$  are the fluoride or arsenic concentrations of effluents and influents, respectively) against time.

## 3. Results and discussion

### 3.1 Characterization of the materials

The adsorbents were characterized by X-ray Diffraction (XRD), Scanning Electron Microscopy (SEM) with Energy X-ray Disperse Spectroscopy EDS analysis and the point of zero charge ( $\text{pH}_{\text{zpc}}$ ), these results were reported elsewhere (Vázquez-Mejía et al. 2015).

Oxygen, sodium, aluminum, silicon, potassium, iron and calcium were found in the samples. Aluminum and iron increased considerably after treatment of materials, 12% for the aluminum in the zeolitic material and 15 % for iron in pozzolan. The diffractograms of natural and modified zeolitic material corresponded mainly to sodium aluminum silicate hydrate, clinoptilolite, cristobalite alpha, and moganite. The diffractograms showed that the pozzolan samples contains mainly: corderite, anorthoclase, anorthite, sodium aluminum silicate and calcium aluminum silicate. The  $\text{pH}_{\text{pzc}}$  values for the iron-aluminum modified zeolite and pozzolan (ZME and PPZ) were 6.7 for both materials (Vázquez-Mejía et al. 2015).

The specific surface areas of both materials were determined in this work. The surface area of electrochemically modified zeolite ( $72.84 \text{ m}^2/\text{g}$ ), was higher than natural material ( $14.36 \text{ m}^2/\text{g}$ ). These values are similar to those reported by Macedo (2007) of  $10.77$  and  $11.10 \text{ m}^2/\text{g}$ , for two zeolites clinoptilolite. Teutli-Sequeira et al (2014) modified natural zeolite of the same type using aluminum electrodes obtaining a smaller surface area of  $39.56 \text{ m}^2/\text{g}$ . It was observed that combining the iron and aluminum electrode increases the surface area of the zeolite at about 50%. On the other hand the specific surface area of the modified pozzolan ( $6.36 \text{ m}^2/\text{g}$ ) was higher than natural material ( $1.60 \text{ m}^2/\text{g}$ ).

### 3.2 Aqueous solutions of fluoride and arsenic ions

#### 3.2.1 Isotherms at different temperatures

The data performed at different temperatures were treated with the adsorption models of Langmuir and Freundlich and they were best fitted to the last one by using the software Origin 8. The constants  $K_F$  and  $n$  of the Freundlich model were calculated from the intercept and slope of the linear plot of  $\log q_e$  versus  $\log C_e$  respectively.  $K_F$  is defined as the Freundlich adsorption coefficient which is proportional to the adsorption capacities for fluoride or arsenic ions. The Freundlich constant,  $1/n$ , provides information about adsorption intensity or surface heterogeneity, (Zhu et al. 2015). The calculated values of  $1/n$  and  $K_F$  are

summarized in Table 1, they suggest a greater adsorption of fluoride and As(V) by MZE than PPZ.

### 3.2.1.1 Fluoride

The adsorption parameters calculated from experimental data and Freundlich model are summarized in Table 1. The main trends observed in these experiments is that fluoride ions adsorption by MZE and PPZ increased with increasing temperature (Figures 1 and 2), which is in agreement with the results reported previously (Salameh. et al. 2010, Yazdani et al, 2016).  $K_F$  is proportional to adsorption capacity as shown in Table 1 for MZE, this value increases for the adsorption of fluoride and arsenic ions and in general, the material is heterogeneous. This effect was not observed for PPZ because the values did not show a clear tendency.  $R^2$  was in most cases higher than 0.94 although in some cases it was lower.

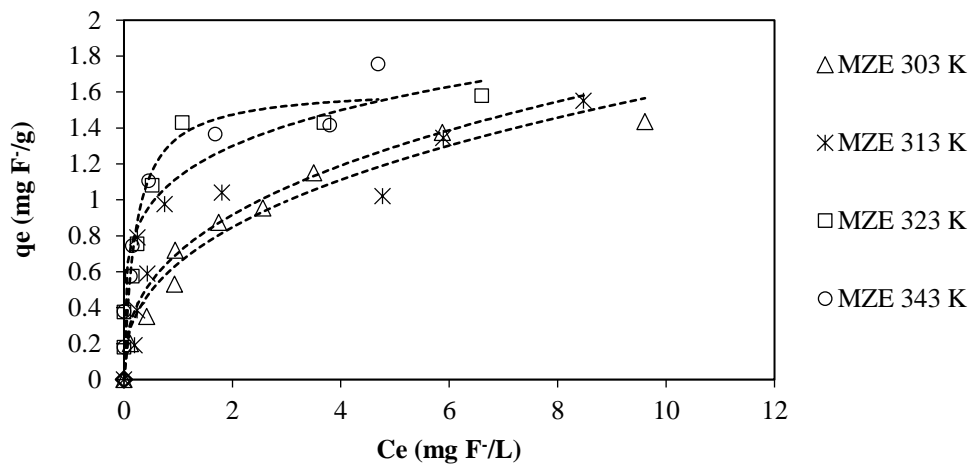


Figure 1 Adsorption isotherms of  $F^-$  by MZE at 303, 313, 323 and 343 K fitted to Freundlich model

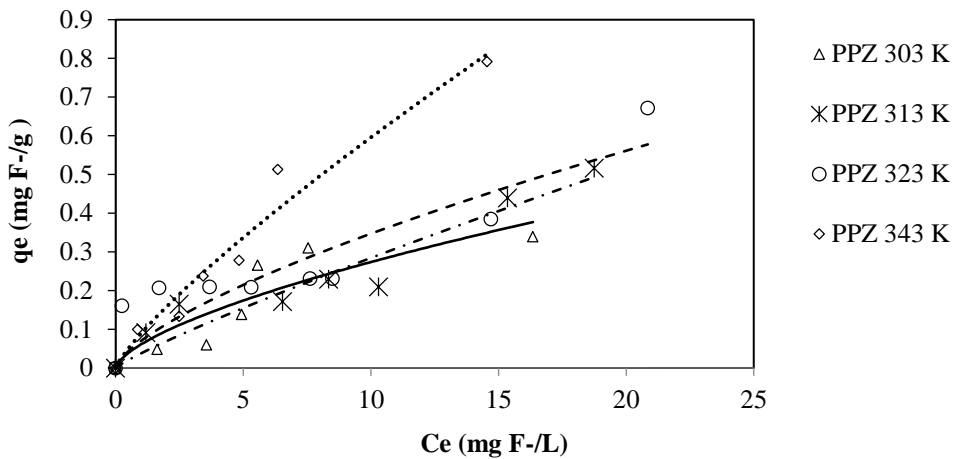


Figure 2 Adsorption isotherms of  $F^-$  by PPZ at 303, 313, 323 and 343 K fitted to Freundlich model

### 3.2.1.2 Arsenic

Figure 3 shows that As(V) adsorption increased with increasing temperature. Experimental data of As(V) adsorption by MZE fitted reasonably well Freundlich model, therefore,  $K_F$  and  $1/n$  are higher for the adsorption of arsenic at 313 K, 7.54 mg/g and 1.63, respectively. There values of the  $1/n$  at 303 K and 323 K indicated this material is homogeneous and the adsorption reaction is not limited to a monolayer coverage, and As(V) ions are adsorbed onto the heterogeneous surface of the MZE. Figure 4 shows adsorption isotherms of As(V) by PPZ, it indicates that the adsorption capacity decreases with increasing temperature, similar results have observed for diatomite coated with iron oxide (Yi-Fong Pan et al. 2010).

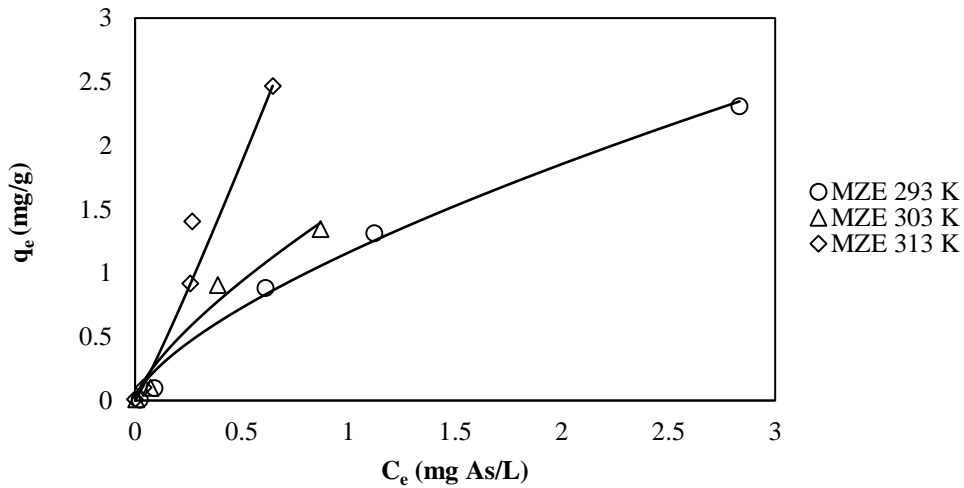


Figure 3 Adsorption isotherms of As(V) by MZE at 293, 303 and 313 K fitted to Freundlich model

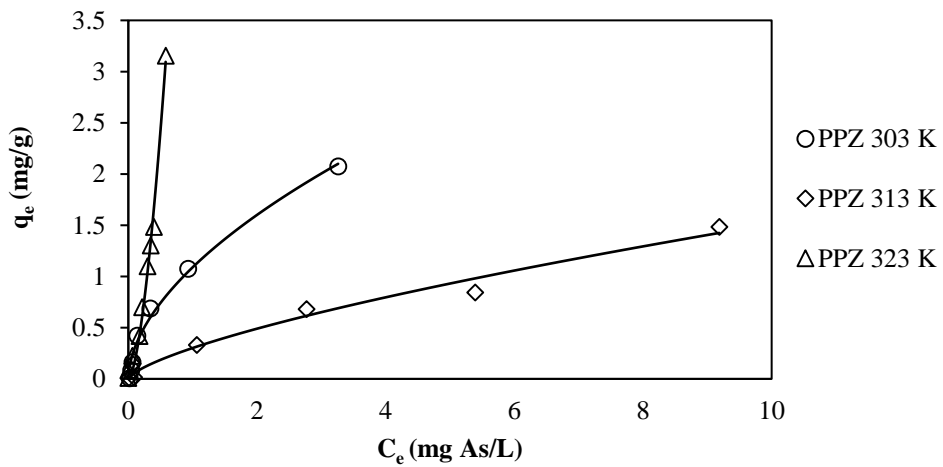


Figure 4 Adsorption isotherms of As(V) by PPZ at 303, 313 and 323 K fitted to Freundlich model

Table 1. Isotherms parameters of fluoride and arsenic ions by MZE and PPZ

Freundlich model															
$q_e = K_f * C_e^{1/n}$															
	293 K			303 K			313 K			323			343		
	$K_F$ (mg/g) (L/mg)	1/n	R <sup>2</sup>	$K_F$ (mg/g) (L/mg)	1/n	R <sup>2</sup>	$K_F$ (mg/g) (L/mg)	1/n	R <sup>2</sup>	$K_F$ (mg/g) (L/mg)	1/n	R <sup>2</sup>	$K_F$ (mg/g) (L/mg)	1/n	R <sup>2</sup>
MZE-F	0.64	0.31	0.99	0.64	0.39	0.96	0.70	0.37	0.96	1.12	0.20	0.81	1.15	0.86	0.95
PPZ-F	0.33	0.31	0.94	0.06	0.65	0.75	0.03	0.87	0.96	0.07	0.69	0.77	0.089	0.82	0.95
MZE-As	1.16	0.67	0.98	1.54	0.72	0.95	3.98	1.09	0.99	-	-	-	-	-	-
PPZ-As	6.24	0.66	0.93	1.08	0.55	0.98	0.30	0.7	0.73	7.54	1.63	0.98	-	-	-

### 3.2.2 Thermodynamic parameters

The thermodynamic parameters including free energy change ( $\Delta G$ ), enthalpy change ( $\Delta H$ ), and entropy change ( $\Delta S$ ) for the adsorption processes were determined from the slopes ( $K_d$ ) of the adsorption isotherms (Figures. 1-4) at different temperatures.  $\Delta H$  and  $\Delta S$  were calculated from the plot of  $\ln(K_d)$  vs  $1/T$ , this was performed for fluoride and arsenic ions.  $\Delta H$  and  $\Delta S$  were calculated by Van't Hoff equation (1) (Yazdani et al. 2016).

$$\ln K_d = -\frac{\Delta H}{R} \left(\frac{1}{T}\right) + \frac{\Delta S}{R} \quad (1)$$

Where  $R$  is the universal constant of ideal gases (8.314 J/mol K) and  $T$  is the temperature in Kelvin.

The free energy of activation  $\Delta G$  at different temperatures were calculated by the equation 2 (Chang and Goldsby 2013).

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S \quad (2)$$

#### 3.2.2.1 Fluoride

The equations obtained with aqueous solutions of fluoride ions from the plot of  $\ln K_d$  vs.  $1/T$  were  $\ln K_d = -5206 (1/K) + 16.844$  and  $\ln K_d = -2100.9(1/K) + 3.154$  for MZE and PPZ, respectively. Positive  $\Delta H$  (kJ mol<sup>-1</sup>) values indicate endothermic processes of fluoride adsorption by MZE and PPZ. The positive entropy changes ( $\Delta S$ , J mol<sup>-1</sup>) obtained for the systems of fluoride solutions on MZE and PPZ indicate the increase of entropy for the adsorption reaction, due to a high degree of randomness in the solid/liquid interface. On the other hand positive values of  $\Delta S$  (Table 2) suggest that the freedom of fluoride ions is not restricted by the adsorbents, confirming physical adsorption (Loganathan et al 2013).

Positive values of  $\Delta G$  (J mol<sup>-1</sup>) (Table 2) indicate nonspontaneous nature of fluoride adsorption reaction with MZE at 303 K and with PPZ at all temperatures studied, which shows that the sorption mechanisms may be chemisorption. Moreover, the free energy of the

process was found to decrease with increasing temperature. The negative values of  $\Delta G$  at 313-343 K suggest that the adsorption of fluoride by MZE is spontaneous and specify that MZE has a high affinity for fluoride ions from solution under experimental conditions.

Table 2 Thermodynamic parameters for the adsorption of fluoride and As(V) ions by MZE and PPZ

Parameter	Fluoride solution		Arsenic solution		
	MZE-F	PPZ-F	MZE-As	PPZ-As	
$\Delta H(\text{kJ/mol})$	43.28	17.46	65.49	-151.46	
$\Delta S (\text{J/mol})$	140.04	26.22	205.37	-491.87	
	T (K)	$\Delta G$	$\Delta G$	$\Delta G$	$\Delta G$
	293	-	-	-	-7.346
$\Delta G(\text{kJ/mol})$	303	0.850	9.521	-	-2.427
	313	-5.501	9.259	1.206	2.490
	323	-1.950	8.997	-8.475	-
	343	-4.751	8.473	-4.955	-

### 3.2.2.2 Arsenic

The equations obtained for arsenic ions from the from the plot of  $\ln K_d$  vs.  $1/T$  were  $\ln K_d = -7876.8(1/K) + 24.702$  and  $\ln K_d = 18218(1/K) - 59.162$  for MZE and PPZ respectively. The positive value of  $\Delta H$  show an endothermic adsorption reaction of As(V) by MZE. The absolute magnitude of the heat of physisorption usually changes from 2 to 30  $\text{kJ mol}^{-1}$ . It is also known that the heat of physisorption is typically around 10  $\text{kJ mol}^{-1}$ . While, the enthalpy change due to chemisorption generally falls in the range of 40–200  $\text{kJ/mol}$ , which is larger than that of physisorption. Considering the calculated values for  $\Delta H$  in this work, the adsorption of As(V) onto MZE is attributed to a chemisorption phenomenon. Further, the positive value of  $\Delta S$  denotes an increased randomness at the solid–liquid interface during adsorption process (Salameh et al 2010). The negative values of  $\Delta G$  in Table 2 suggest that

As(V) adsorption by MZE is spontaneous and is favorable at higher temperatures. However, positive  $\Delta G$  value was observed indicating that spontaneity is not favored at 313 K.

The negative value of the standard entropy,  $\Delta S$ , suggests decreasing randomness at the solid/solution interface during the sorption arsenic ions onto PPZ. The negative value of  $\Delta H$  again indicates the exothermic nature of the adsorption process. The change in free energy is used to determine the spontaneity of the adsorption reaction, and a higher negative value of  $\Delta G$  indicates a thermodynamically favorable adsorption. The negative values of  $\Delta G$  in Table 2 suggest that As(V) adsorption by PPZ is spontaneous and is favorable at higher temperatures.

Table 3 presents studies of thermodynamic parameters of the process of adsorption of fluoride and arsenic ions with different adsorbents materials. Most of the studies of adsorption of fluoride ions are negative values of  $\Delta G$ , including the zeolite used in this study. The negative values indicate good affinity of  $F^-$  ion for the adsorbents and the adsorption processes were spontaneous. The pozzolan studied in this work presents positive values of  $\Delta G$ , coinciding with Biswas et al 2009, who employed an iron(III)-tin(IV) mixed oxide. The positive  $\Delta G$  values (Table 3) indicate the nonspontaneous nature of fluoride adsorption reaction and, that has governed with the gain of energy from surroundings. All studies, except the one on  $F^-$  adsorption at the temperature of 293-323 on alcoxí origin alumina had negative positive  $\Delta H$  values, indicating the endothermic nature of adsorption. The  $\Delta S$  values were mostly positive, again indicating a strong affinity of  $F^-$  towards the adsorbents.

Negative and positive values of  $\Delta G$  of adsorption of arsenic indicate spontaneous and nonspontaneous processes, which depends on the temperature. Most of the studies of adsorption of arsenic have positive values of  $\Delta H$ , suggesting the endothermic nature of adsorption, except the arsenic adsorption by pozzolan (present study) and dolomite (Salameh et al 2010), which have negative values suggesting an exothermic process. The  $\Delta S$  values were mostly positive in this study, again indicating a strong affinity of arsenic towards the adsorbents.

Table 3 Thermodynamic parameter for fluoride and arsenic ions by different adsorbents

Adsorbent	$\Delta G(\text{Kj mol}^{-1})$ Temperature (K)				$\Delta H$	$\Delta S$	Reference
					(Kj mol <sup>-1</sup> )	(J mol <sup>-1</sup> K <sup>-1</sup> )	
<b>Fluoride</b>							
Al-Fe modified zeolite	0.850 (303)	-5.501 (313)	-1.950 (323)	-4.751 (343)	43.24	140.04	Present study
Al-Fe modified pozzolan	9.521 (303)	9.259 (313)	8.997 (323)	8.473 (343)	17.46	26.22	Present study
Alkoxide origin alumina	-4.26 (293)	-2.98 (313)	-2.52 (323)	-	-0.059	-59.1	Kamble et al. 2010
Surfactant-modified pumice	-2.5 (293)	-2.63 (298)	2.92 (303)	-	4.422	23.2	Asgari et al. 2012
Iron(III)-tin(IV) mixed oxide	2.32 (283)	2.19 (298)	2.06 (313)	1.93 (328)	4.79	8.72	Biswas et al 2009)
Aluminum-modified zeolite	-3.05 (303)	-3.51 (313)	-3.97 (323)	-	10.91	46.02	Teutli-Sequeira et al. 2105
<b>Arsenic</b>							
Al-Fe modified zeolite	1.20 (313)	-8.47 (323)	-4.95 (343)	-	65.49	205.37	Present study
Al-Fe modified pozzolan	-7.34 (293)	-2.42(303)	2.49 (313)	-	-151.4	-491.87	Present study
Feldspars	A: 1.07 (288)	-0.66 (298)	-2.32 (308)	-	50	170	Yazdani et al. 2016)
	B: 0.38 (288)	-0.20 (298)	-0.94 (308)	-	19.3	65.7	
Granular ferric hydroxide	-2.71 (293)	-3.19 (303)	-3.65 (313)	-	10.98	-	Banerjee et al. 2008
Dolomite	80.57 (293)	87.75 (318)	93.50 (338)	-	-3.67	-287.35	Salameh et al. 2010

### 3.2.3 Adsorption of fluoride and arsenic from binary solutions

Figure 5 shows the removal percentage of As (V) vs the concentration of F<sup>-</sup> ions. The removal of As(V) ranged between 96 and 98%, while the removal of F<sup>-</sup> varied between 84 and 87%. Generally it is observed that the efficiency of the MZE to remove As(V) is alike by the presence of F<sup>-</sup> ions and vice versa. Figure 6 shows the isotherm of adsorption of F<sup>-</sup> ions in the presence of 1 mg As/L.

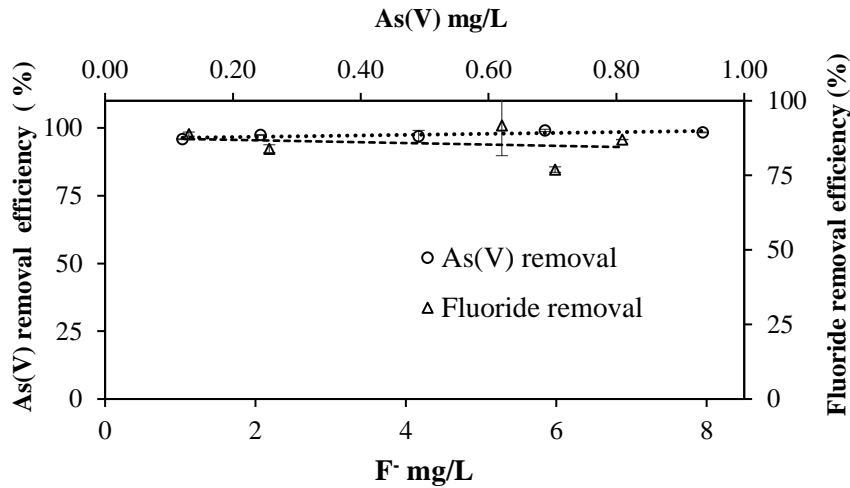


Figure 6 Arsenic and fluoride removal by MZE in the presence of fluoride ion in aqueous solutions at concentrations of 1.0 to 8.0 mg/L and the presence of As(V) in aqueous solutions at concentrations of 0.1 to 0.8 mg/L.

The Freundlich adsorption isotherm of fluoride ions with the presence of 1 mg As/L onto MZE is shown in Figure 6. The parameters calculated from the model are  $K_F=0.972$ ,  $n=4.34$  and  $R^2=0.811$ . There is an experimental adsorption capacity of 0.76 mg F<sup>-</sup>/g MZE.

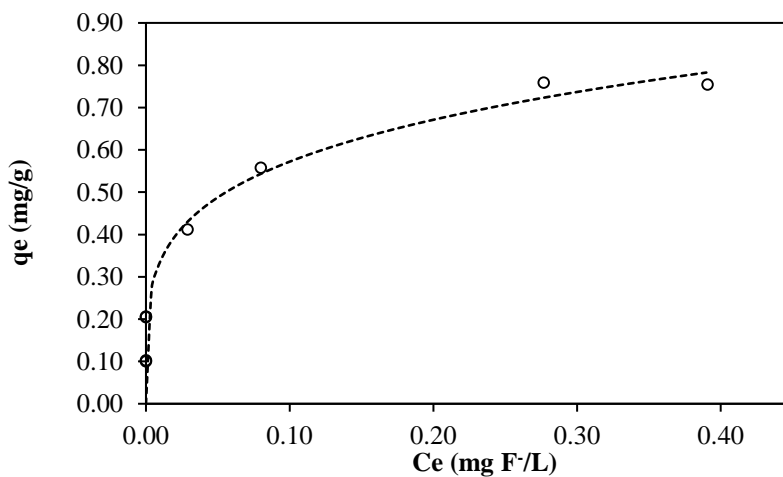


Figure 6 Adsorption isotherm F<sup>-</sup> ions by MZE with initial concentration of As(V) solution = 1 mg As/L; pH = 6.06-6.45, contact time = 24 h

The Freundlich adsorption isotherm of As(V) with the presence of 7 mg F<sup>-</sup>/L onto MZE is shown in Figure 7. The parameters calculated from the model are  $K_f = 0.462$ ,  $n = 2.36$  and  $R^2 = 0.842$ . The maximum experimental adsorption capacity is 0.07 mg As(V)/g MZE. The results suggest that MZE can be used as adsorbent of fluoride and arsenic ions.

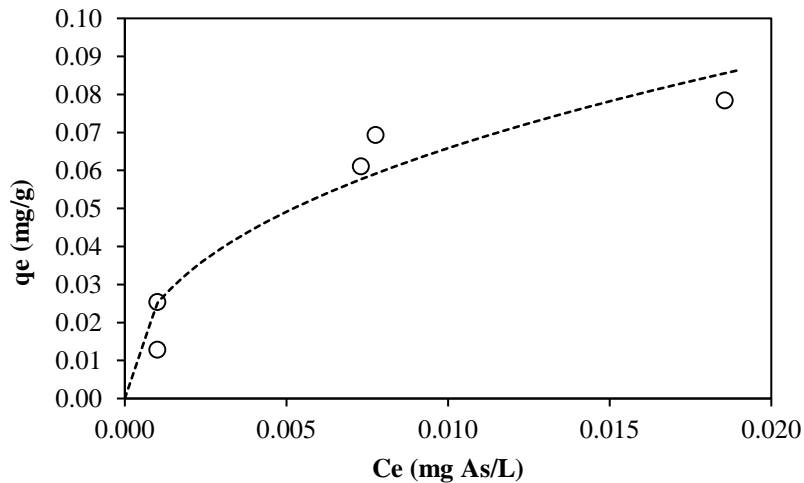


Figure 7 Adsorption isotherm As by MZE with the presence of fluoride ions (7 mg/L); pH = 6, contact time = 24 h

### 3.2.4 Column system

Column experiments were conducted to understand the adsorption behavior in fixed-bed columns.

#### 3.2.4.1 Fluoride

The breakthrough point was considered when the fluoride concentration in the treated water reached 1.5 mg/L. The quantity of adsorbed pollutant at breakpoint ( $q_b$  in mg/g) can be obtained from the equation 3 (Taty-Costodes et al., 2005)

$$q_b = \frac{Q_v t_b C_0}{m_c}$$

Where  $t_b$  is the service time at breakpoint (minutes) obtained when the outlet concentration is 1.5 mg/L according to World Health Organization (WHO 2011),  $C_0$  is the inlet ion concentration (mg/L),  $Q_v$  is the effluent volumetric flow rate (L/min), and  $m_c$  is the amount of adsorbent (g). The maximum adsorption bed capacities of the column up to the breakpoint were 0.41, 0.76 and 1.96 mg/g for 1, 2 y 3 g respectively. The breakthrough times were 74, 270 and 1280 min for bed depth from 1, 1.5 and 2.2 cm respectively by MZE. Figure 8 show the breakthrough curve increased using 1, 2, and 3 g of MZE with a solution of 5 mg F<sup>-</sup>/L.

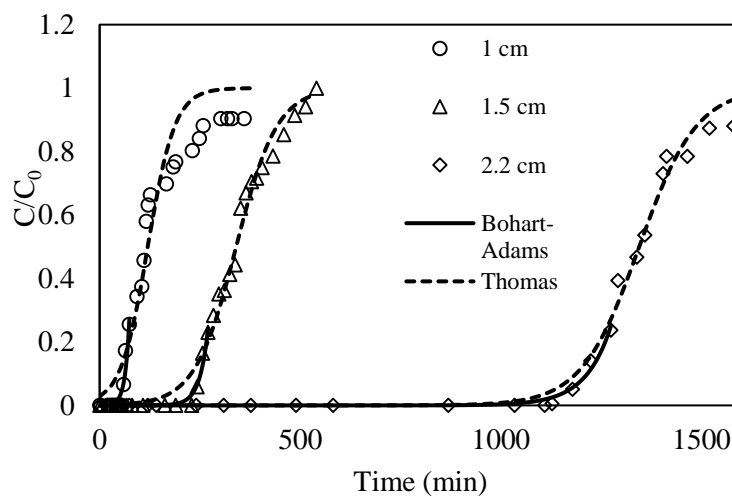


Figure 8 Breakthrough curves of fluoride ions by MZE using fluoride solutions in columns of different bed depth adjusted to Thomas and Adams-Bohart models

#### 3.2.4.2 Arsenic

The maximum adsorption bed capacities of the column up to the breakpoint of As(V) by MZE were 0.02 and 0.01 mg/g for 0.5 and 1.0 g of adsorbent respectively. The service time at breakpoint obtained when the outlet concentration was 0.01 mg/L according to World

Health Organization (WHO, 2011) were approximately in 5 min. Figure 9 shows the breakthrough curve using 0.5 and 1.0 g of MZE with a solution of 2 mg As(V)/L.

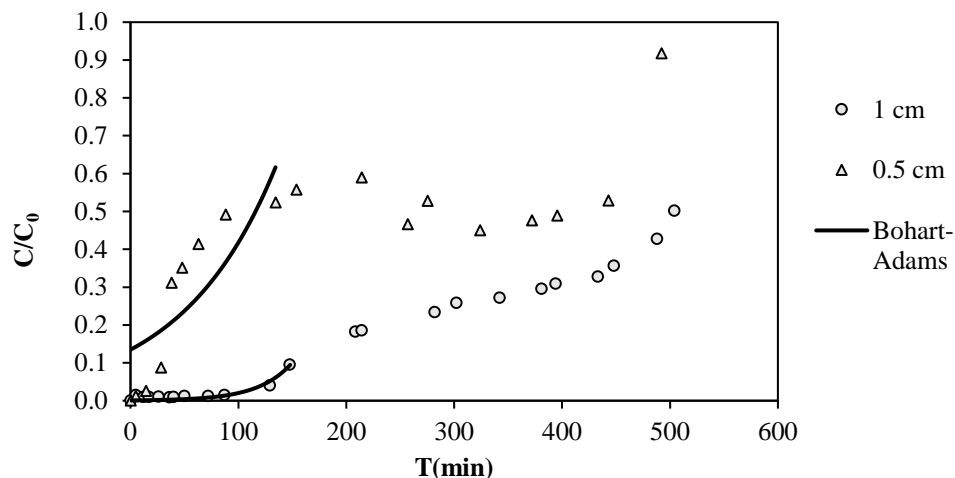


Figure 9 Breakthrough curves of As(V) by MZE using arsenic solutions in columns of different bed depth adjusted to Bohart-Adams model

### 3.3 Adsorption of fluoride and arsenic ions from a hot spring water sample

#### 3.3.1 Characterization of water

Table 4 shows the characterization of the hot spring water used in the experiments, the concentrations of fluoride and arsenic ions are higher than the limits allowed by the World Health Organization (2011) guidelines. The pH of the hot spring water was 6.75 which is acceptable, the recommended pH values are between 6.5 and 8.5 for hot spring water (NOM-127-SSA-1994 and WHO 2011). Chloride and sodium occur naturally in hot spring water; the concentration of chloride and sodium were 998.2 mg/L and 873.05 mg/L respectively. However they did not affected significantly the process of adsorption of fluoride and arsenic ions by MZE.

Table 4 Characterization of hot spring water

Parameter	Value	WHO (2011) and NOM-127-SSA1- 1994
Temperature	70 °C (in situ)	
pH	6.75	6.5-8.5
Electrical conductivity	3.375 mS/cm	
Acidity	85.49 mg/L CaCO <sub>3</sub>	
Alkalinity	136.62 mg/L CaCO <sub>3</sub>	
Chlorides	998.20 mg/L Cl <sup>-</sup>	250 mg/L Cl <sup>-</sup>
Total hardness	92.36 mg/L CaCO <sub>3</sub>	500 mg/L CaCO <sub>3</sub>
Hardness of Ca	36.62 mg/L CaCO <sub>3</sub>	
Sulfates	186.84 mg/L SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	400 mg/L SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>
Potassium	45.52 mg/L K	
Sodium	873.05 mg/L Na	200 mg/ Na
Iron	< 0.1 mg/L Fe	0.30 mg/L Fe
Nitrates	< 0.01 mg/L NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	
Fluorides	3.3 mg/L F <sup>-</sup>	1.5 mg/L F <sup>-</sup>
Arsenic	4.65 mg/L As	0.01 mg/L As

### 3.3.2 Isotherms

Figure 10 shows the results of the removal of fluoride ions in hot spring water. The adsorption capacity decreases by increasing the dose of adsorbent material (MZE). Dose 100 mg /10 mL is sufficient to reduce the concentration to permissible levels by WHO. It is important to highlight that even though the concentration of Cl<sup>-</sup> ions is high; its interference is insignificant in F<sup>-</sup> removal.

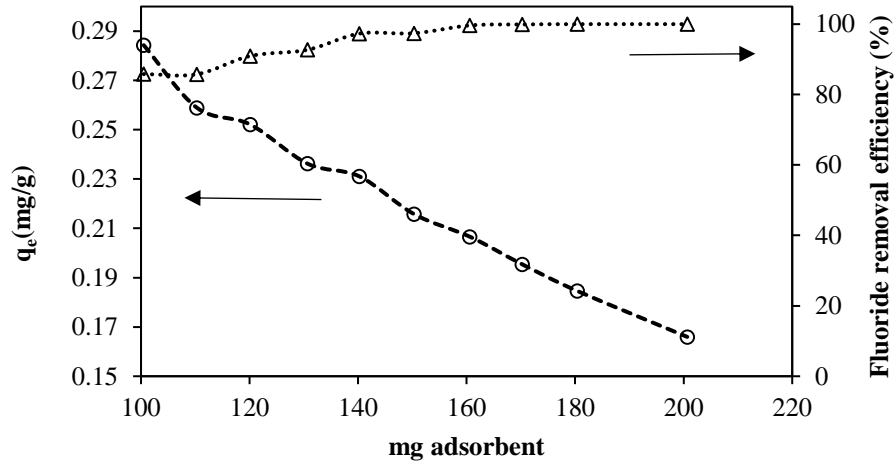


Figure 10 Effect to adsorbent dose on adsorption of fluoride onto MZE with hot spring water (concentration 3.3 mg F<sup>-</sup>/L, pH 6.75, contact time = 24 h)

The adsorption isotherm of fluoride ions from hot spring water by MZE could be adjusted to Freundlich model ( $K_f = 0.264$  (mg/g) (L/mg),  $1/n = 0.056$ ,  $R^2 = 0.827$ ) (Figure 11). On the other hand, in aqueous solution the  $K_f$  value was 0.64 (mg/g) (L/mg),  $1/n = 0.13$  with  $R^2 = 0.99$ . The Freundlich,  $K_f$ , equilibrium is proportional to the adsorption capacity and the reciprocal of  $n$  the intensity; the lower values of these two constants in hot spring water is mainly due to the presence of other ions. A similar effect was observed by Teutli-Sequeira et al (2014) with an aluminum modified zeolite and natural water containing 8.29 mg F<sup>-</sup>/L.

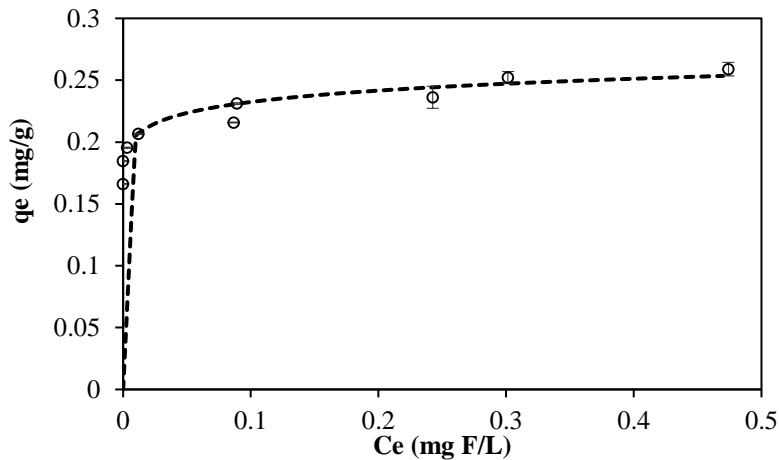


Figure 11 Adsorption Freundlich isotherm of fluoride ions by MZE with hot spring water (concentration 3.3 mg F/L, pH 6.75, contact time = 24 h)

Figure 12 shows the results of the removal of arsenic from hot spring water. The MZE arsenic adsorption capacity decreases by increasing the mass of the adsorbent, the same behavior was observed for fluoride ions. Additionally, 92% removal was obtained using 150 mg of material and the removal capacity of arsenic by the MZE was not affected by the nature of water.

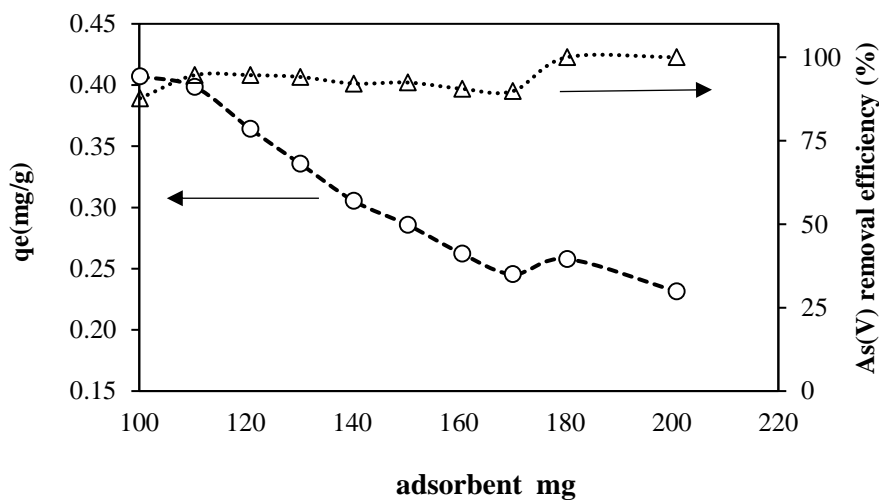


Figure 12 Effect to adsorbent dose on adsorption of As(V) onto MZE with hot spring water (concentration 3.3 mg F/L, pH 6.75, contact time = 24 h)

### 3.3.3 Column system

Various simple mathematical models have been developed to describe and possibly predict the dynamic behavior of the solute in column performance (Trgo et al. 2011). The adsorption data from column studies were fitted to Thomas and Bohart-Adams models. The Bohart-Adams model was applied to the adsorption kinetics data up to breakpoint was reached, the Thomas model was also applied to the adsorption kinetics data until saturation was reached. The data obtained were fitted to the Thomas and Adams–Bohart models by the help of software Origin 8.0.

#### 3.3.3.1 Fluoride

##### *The Bohart-Adams model*

The model assumes that the adsorption rate is proportional to both the residual capacity of the adsorbent material and the concentration of the solute species, mainly determined by adsorbent surface sites, and it is used for description of the initial part of the breakthrough curve. According to the Bohart-Adams model, the equation 4 is used to predict the performance of continuous adsorption columns (Bohart-Adams 1920).

$$\frac{C}{C_0} \exp \left( k_{AB} C_0 t - k_{AB} N_0 \frac{Z}{v} \right) \quad 4$$

Where  $K_{AB}$  is the kinetic constant (L/mg min),  $v$  is the linear flow rate (cm/min),  $Z$  is the bed depth of column (cm), and  $N_0$  is the saturation concentration (mg/L). The linear flow rate was calculated from the equation  $v=Q/A$  where  $Q$  is the volumetric flow (mL/min) and  $A$  is the transversal area of the column (cm<sup>2</sup>). The Adams–Bohart model constants  $K_{AB}$  and  $N_0$  were determined from a plot of  $C/C_0$  vs.  $t$ . This approach was focused on breakthrough, for all breakthrough curves using nonlinear regression analysis (Figures. 8 and 13), relative values of  $K_{AB}$  and  $N_0$  were calculated and presented in Table 5, the values of  $R^2$  were between 0.88 and 0.97 for solution. Data from hot spring water with 0.5 g of MZE could not be adjusted to the model. In general, the values of  $K_{AB}$  decreased as the bed depth increased,

while  $N_0$  increase with increasing the bed height for the aqueous solution and in the hot spring was decreased.

The maximum adsorption bed capacities of the column up to the breakpoint were 0.11, 0.19 mg/g for 0.5 and 1 g respectively. The breakthrough times were 15 and 55 min for bed depths of 0.5 and 1.0 cm respectively by MZE. Figure 13 shows the breakthrough curve increased with hot spring water (3.3 mg F<sup>-</sup>/L). The decrease in the adsorption capacity may be due to the presence of other ions in the water.

Table 5 Bohart-Adams model parameters for adsorption of F<sup>-</sup> ions on MZE (initial concentration 10 and 3.3 mg F<sup>-</sup>/L for solution and hot spring water respectively).

Bed depth (cm)	M (g)	Aqueous solution			Bed Depth (cm)	M (g)	hot spring water		
		K <sub>BA</sub> (L/mg min)	N <sub>0</sub> (mg/L)	R <sup>2</sup>			K <sub>BA</sub> (L/mg min)	N <sub>0</sub> (mg/L)	R <sup>2</sup>
MZE-F					MZE-F				
1	1	0.01667	275.632	0.88	0.5	0.5	0.00182	604.944	0.66
1.5	2	0.00864	624.744	0.95	1.0	1.0	0.00708	213.711	0.93
2.2	3	0.0034	1593.41	0.97	-	-	-	-	-

*The Thomas model*

Thomas model is used to design the maximum adsorption capacity of an adsorbent. The Thomas or reaction model assumes Langmuir kinetics of adsorption-desorption and no axial dispersion is assumed with the adsorption. The rate driving force obeys second-order reversible reaction kinetics (Thomas. 1944). One of the main advantages of this model is its simplicity and reasonable accuracy in predicting breakthrough curves under different operating conditions. On the bases of these assumptions, the Thomas model can be written as:

$$\frac{C_e}{C_0} = \frac{1}{1 + \exp\left[\frac{K_{TH}}{Q(q_0 M - C_0 V)}\right]}$$
5

Where  $C_e$  is the effluent fluoride concentration (mg/L),  $C_0$  is influent fluoride concentration (mg/L),  $K_{TH}$  is the rate constant (L/mg h),  $Q$  is the volumetric flow rate through column (L/h),  $q_0$  is the total sorption capacity (mg/g),  $V$  is the throughput volume (L), and  $M$  is the mass of adsorbent (g). The experimental results were adjusted to this model using fluoride solutions and hot spring water (Figures 8 and 13), and the parameters determined for the breakthrough curves are given in Table 6. It shows that the values of the kinetic constant,  $K_{TH}$  decreases and the adsorption capacity  $q_0$  increased by increasing bed height which indicates that the mass transport resistance increases for MZE. It is also observed that the  $q_0$  values calculated from the Thomas model is similar to the experimental values (0.41, 0.76 and 1.96 mg/g for 1, 2 y 3 g respectively).

Table 6 Thomas model parameters for adsorption of  $F^-$  ions on MZE (initial concentration 10 and 3.3 mg  $F^-$ /L for solution and hot spring water respectively)

Bed depth (cm)	M (g)	Aqueous solution			Bed Depth (cm)	M (g)	Hot spring water		
		$K_{TH}$ (L/mg min)	$q_0$ (mg/g)	$R^2$			$K_{TH}$ (L/mg min)	$q_0$ (mg/g)	$R^2$
MZE-F					MZE-F				
1	1	0.00531	0.672	0.910	0.5	0.5	0.0102	0.0818	0.8379
1.5	2	0.00349	0.952	0.986	1.0	1.0	0.0090	0.2036	0.878
2.2	3	0.00304	2.062	0.988	-	-	-	-	-

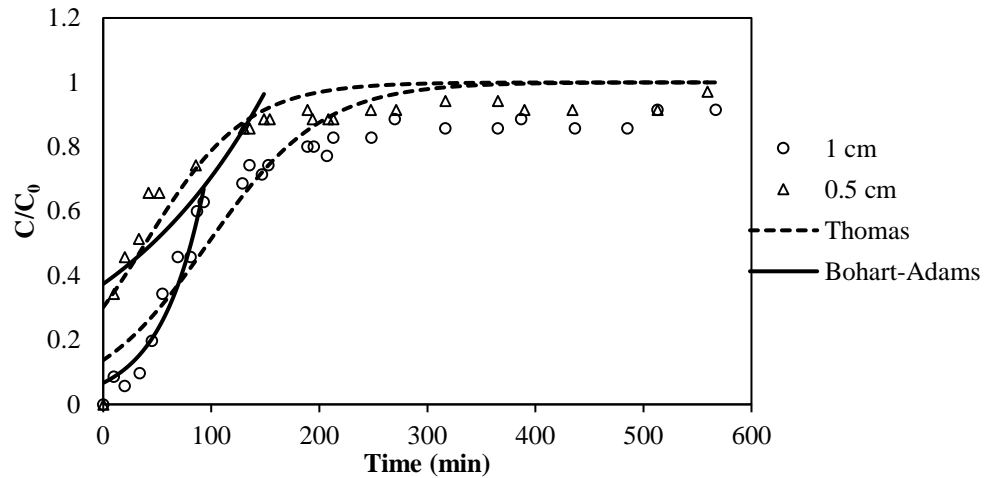


Figure 13 Breakthrough curves of fluoride ions by MZE using hot spring water in columns of different bed depth adjusted to Thomas and Adams-Bohart models

### 3.3.3.2 Arsenic

All breakthrough curves were treated using nonlinear regression analysis (Figures. 9 and 14), relative values of  $K_{AB}$  and  $N_0$  were calculated and presented in Table 7, and the values of  $R^2$  were between 0.87 and 0.92 for hot spring water. Data from aqueous solution with 0.5 g of MZE could be not adjusted to the model. In general, the values of  $K_{AB}$  and  $N_0$  decreased as the bed depth increased.

Table 7 Bohart-Adams model parameters for adsorption of As(V) on MZE (initial concentration 2 and 4.65 mg As(V)/L for solution and hot spring water respectively)

Bed depth (cm)	Aqueous solution				Bed Depth (cm)	Hot spring water			
	M (g)	$K_{BA}$ (L/mg min)	$N_0$ (mg/L)	$R^2$		M (g)	$K_{BA}$ (L/mg min)	$N_0$ (mg/L)	$R^2$
MZEAs					MZEAs				
1	0.5	0.0056	400.85	0.595	0.5	0.5	0.0066	494.83	0.9217
1	1	0.0153	259.89	0.9167	1.0	1.0	0.0043	412.48	0.8759

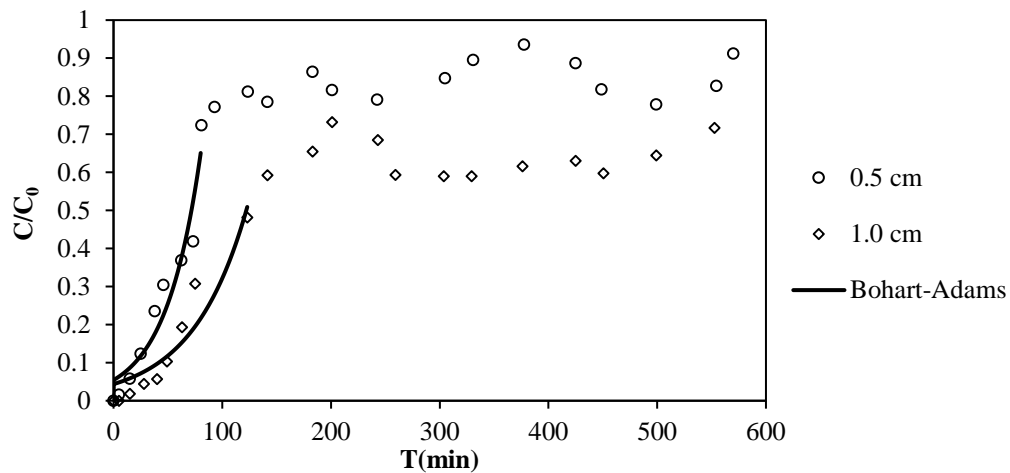


Figure 14 Breakthrough curves of As(V) by MZE using arsenic hot spring water in columns of different bed depth adjusted to Bohart-Adams model

#### 4 Conclusions

Thermodynamic parameters  $\Delta H$  and  $\Delta S$ , suggest that the adsorption processes are endothermic and with a high degree of randomness for  $F^-$  by both materials and the adsorption process is exothermic for As(V) ions by PPZ. Free energy,  $\Delta G$ , values indicate a spontaneous process for the adsorption of  $F^-$  ions by MZE and As(V) by both materials.  $\Delta G$ , values indicate a nonspontaneous process for the adsorption of  $F^-$  ions by PPZ.

The removal of  $F^-$  and As(V) ions present in hot spring water was carried out efficiently by the MZE. The dose of the adsorbent positively affects the adsorption of these ions. The presence of  $Cl^-$  ions did not affect the removal of  $F^-$  presents in hot spring water.

The sorption behavior of fluoride and arsenic ions by MZE from aqueous solutions and hot spring water was determined in a continuous flow and the breakthrough curves were obtained. The breakthrough time corresponding to the three bed depths were calculated. It was found that the fluoride ion uptake and breakthrough time increase as the bed height increases.

Thomas model was also used to predict the breakthrough curves under varying bed depths; this model was fitted to the process of adsorption of fluoride ions in aqueous solution and hot spring water. This model gave good agreement between experimental and calculated breakthrough curves. Thomas rate constant ( $K_T$ ) and the maximum adsorption capacity ( $q_0$ ) increase with increasing the bed height.

Modified MZE zeolite is a potential adsorbent for the removal of ions  $F^-$  and As(V) from hot spring water.

## 5 References

1. Alarcón-Herrera M.T., Bundschuh J., Nath B, Nicolli, H.B., Gutiérrez, M., Reyes-Gómez, V.M., Núñez, D., Martín-Domínguez, I.R. (2012) Co-occurrence of arsenic and fluoride in groundwater of semi-arid regions in Latin America: Genesis, mobility and remediation. *J Hazard Mater.* 262, 960-969.
2. APHA, AWWA, WEF, *Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater*, Washington, DC, 1995.
3. Armienta M A, Segovia N. Arsenic and fluoride in the groundwater of Mexico. *Environmental Geochemistry and Health*, 2008, 30: 345–35.
4. Asgari, G., Roshani, B., Ghanizadeh, G. (2012). The investigation of kinetic and isotherm of fluoride adsorption onto functionalize pumice stone. *Journal of Hazardous Materials.* 217, 123-132.
5. Bibi S, Farooqi A, Hussain K, Haider N, Evaluation of industrial based adsorbents for simultaneous removal of arsenic and fluoride from drinking water, *Journal of Cleaner Production* (2014), doi: 10.1016/j.jclepro.2014.09.030.
6. Biswas K., Gupta K., Ghosh U.C. (2009). Adsorption of fluoride by hydrous iron(III)-tin(IV) bimetal mixed oxide from the aqueous. *Chemical Engineering Journal.* 149, 196-206.
7. Bohart, G. S., & Adams, E. Q. (1920). Some aspects of the behavior of charcoal with respect to chlorine. *J Am Chem Soc*, 42, 523–544.
8. Bundschuh J., Litter M.I., Parvez F., Román-Ross G., Nicolli H.B., Jean J.S., Liu C-W., López D., Armienta M.A., Guilherme L.R.G., Gómez Cuevas A., Cornejo L., Cumbal L., Toujaguez R. (2012). One century of arsenic exposure in Latin America: A review of history and occurrence from 14 countries. *Science of the Total Environment.* 429, 2-35.
9. Chang R, Goldsby K (2013) *Química*. China: McGraw Hill Interamericana S.A. de C.V. 11th ed., 1100
10. Duker A.A., Carranza E.J.M., Hale M. (2005). Arsenic geochemistry and health. *Environment International*, 31, 631-641.

11. Estrada-Capetillo B.L, Ortíz-Pérez M.D, Salgado-Bustamante M, Calderón-Aranda E, Rodríguez-Pinal C.J, Reynaga-Hernández E, Corral-Fernández N.E, González-
12. Gómez M L, Blarasin M T, Martínez D E. Arsenic and fluoride in a loess aquifer in the central area of Argentina. *Environmental Geology*, 2009, 57(1): 143-155.
13. Kamble, S.P., Deshpande G., Barve P.P, Rayalu S., Labhsetwar N.K., Malyshev A., Kulkarni B.D. (2010). Adsorption of fluoride from aqueous solution by alumina of alkoxide nature: Batch and continuous operation. *Desalination*. 264, 15-23.
14. Kumar Rathore V., Kumar Dohare D., Mondal P. (2016). Competitive adsorption between arsenic and fluoride from binary mixture on chemically treated laterite. *Journal of Environmental Chemical Engineering* <http://dx.doi.org/10.1016/j.jece.2016.04.017>.
15. Liu R, Zhu L, He Z, Lan H, Liu H, Qu J. (2105). Simultaneous removal of arsenic and fluoride by freshly-prepared aluminum hydroxide. *Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects* 466, 147–153.
16. Loganathan P., Vigneswaran S., Kandasamy J., Naidu R. (2013). Defluoridation of drinking water using adsorption processes. *Journal of Hazardous Materials* 248– 249, 1– 19.
17. Macedo-Miranda G. (2007). “Evaluación del proceso de sorción de la clinoptilolita natural mexicana para el tratamiento de aguas contaminadas con arsénico”. Tesis Doctoral. Instituto Tecnológico de Toluca.
18. Mahmood S J, Taj N, Parveen F. Arsenic, fluoride and nitrate in drinking water: The problem and its possible solution. *Research journal of environmental science*, 2007, 1(4): 179-184.
19. Mohapatra M., Anand S., Mishra B.K., Giles D.E., Singh P. (2009). Review of fluoride removal from drinking Water. *Journal of Environmental Management*. 91, 67-77.
20. NOM-230-SSA1-2002, Norma Oficial Mexicana. Salud ambiental. Agua para uso y consumo humano, requisitos sanitarios que se deben cumplir en los sistemas de abastecimiento públicos y privados durante el manejo del agua. Procedimientos sanitarios para el muestreo.

21. Rajnarayan I, Krishnan S, Shah T. Impacts of groundwater contamination with fluoride and arsenic affliction severity, medical cost and wage loss in some villages of India. *International Journal of Rural Management*, 2007, 3(1): 69-93.
22. Ruixia Liu, Jinlong G, and Hongxiao T. (2002). Adsorption of Fluoride, Phosphate, and Arsenate Ions on a New Type of Ion Exchange Fiber. *Journal of Colloid and Interface Science* **248**, 268–274.
23. Sachin V. Jadhav, Eugenio Bringas, Ganapati D. Yadav, Virendra K. Rathod, Inmaculada Ortiz, Kumudini V. Marathe. (2015). Arsenic and fluoride contaminated groundwaters: A review of current technologies for contaminants removal. *Journal of Environmental Management*. 162, 306-325.
24. Salameh N., Al-Lagtah M.N.M., Ahmad S.J., Allen G.M. Walter. (2010). Kinetic and thermodynamic investigations on arsenic adsorption onto dolomitic sorbents. *Chemical Engineering Journal*. 160 440-446.
25. Sharma V.K., Shon M. (2009). Aquatic arsenic: Toxicity, speciation, transformations, and remediation. *Environment International*. 35, 743-759.
26. Smedley P.L and Kinniburgh D.H. (2002). A review of the source, behavior and distribution of arsenic in natural waters. *Applied Geochemistry*. 17, 517-568
27. Sun Guifan. (2004). Arsenic contamination and arsenicosis in China. *Toxicology and Applied Pharmacology*. 198, 268-271.
28. Taty-Costodes, V.C., Fauduet, H., Porte, C., Ho, Y-S. (2005). Removal of lead (II) ions from synthetic and real effluents using immobilized *Pinus sylvestris* sawdust: Adsorption on a fixed-bed column. *Journal of Hazardous Materials*. B123, 135-144.
29. Teutli-Sequeira A., Solache-Ríos M., Martínez-Miranda V., Linares-Hernández I. (2014). Comparison of aluminum modified natural material in the removal of fluoride ions. *Journal of Colloid and Interface Science*. 418, 254-260.
30. Teutli-Sequeira A., Solache-Ríos M., Martínez-Miranda V., Linares-Hernández I. (2015). Behavior of Fluoride Removal by Aluminum Modified Zeolitic Tuff and Hematite in Column Systems and the Thermodynamic Parameters of the Process. *Water Air Soil Pollution*. 226-239.
31. Thomas, H. C. (1944). Heterogeneous ion exchange in a flowing system. *J Am Chem Soc*, 66, 1664–1666.

32. Trgo, M., Vukojević, N., Perić J. (2011). Application of mathematical empirical models to dynamic removal of lead on natural zeolite clinoptilolite in a fixed bed column. *Indian Journal of Chemical Technology*. 18, 123-131.
33. Vazquez-Mejia, Martínez-Miranda, Fall C, Linares-Hernández I, Solache-Ríos M. Comparison of Fe–Al-modified natural materials by an electrochemical method and chemical precipitation for the adsorption of F<sup>-</sup> and As(V). *Environmental Technology*, DOI: 10.1080/09593330.2015.1074724.
34. Wen D, Zhang F, Zhang E, Wang C, Han S, Zheng Y. Arsenic, fluoride and iodine in groundwater of China. *Journal of Geochemical Exploration*, 2013, 135: 1–21.
35. Yazdani M (R), Tuutijärvi T, Bhatnagar A, Vahala R. (2106). Adsorptive removal of arsenic(V) from aqueous phase by feldspars: Kinetics, mechanism, and thermodynamic aspects of adsorption. *Journal of Molecular Liquids*. 214, 149-156.
36. Yi-Fong P., Cary T. C., Tsair-Fuh L. (2010). Adsorption of arsenic(V) by iron-oxide-coated diatomite (IOCD). *Environ Sci Pollut Res*. 17:1401-1410.
37. Zhu, B.-S., Jia, Y., Jin, Z., Sun, B., Luo, T., Yu, X.-Y., Kong, L.-T., Huang, X.-J., Liu, J.-H. (2015). Controlled synthesis of natroalunite microtubes and spheres with excellent fluoride removal performance. *Chemical Engineering Journal*. 271, 240–25.

# DISCUSIÓN GENERAL

## DISCUSIÓN GENERAL

En este trabajo, se realizó un estudio para la remoción de iones  $F^-$  y  $As(V)$  de soluciones acuosas y agua natural con presencia de estos iones. Por lo cual se seleccionaron dos materiales de origen natural, de bajo costo y fácil adquisición (zeolita y puzolana).

El material zeolítico se modificó con hierro y aluminio mediante un método electroquímico y la puzolana por precipitación química con los hidróxidos de hierro y aluminio. La composición química de los materiales naturales y modificados se determinó mediante análisis elemental semicuantitativo, los elementos más abundantes fueron oxígeno, sodio, aluminio, silicio, potasio, hierro, y calcio; siendo los más abundantes el oxígeno y silicio tanto para los materiales naturales como modificados.

La microscopia electrónica de barrido de la zeolita mostró características morfológicas de la clinoptilolita, mientras que la puzolana presentó granos de diferentes tamaños con estructura vesicular. De acuerdo al estudio por difracción de rayos X, la estructura cristalina de la zeolita se conservó después de la modificación. La puzolana modificada disminuyó su cristalinidad con respecto al material natural. Las cantidades de hierro y aluminio se incrementaron con la modificación, lo que favoreció la sorción de iones  $F^-$  y  $As(V)$ . Adicionalmente el área específica aumentó después de la modificación con hierro y aluminio tanto para la zeolita como la puzolana. El área superficial de la zeolita modificada incrementó de 14.36 a 72.84  $m^2/g$ , este comportamiento fue similar al reportado por Macedo en 2007 y Teutli-Sequeira et al., (2014). Por otro lado, el área superficial de la puzolana natural aumento al ser modificada de 1.60 a 6.36  $m^2/m$ .

Se determinó el punto de carga cero ( $pH_{pzc}$ ) a los materiales modificados, el valor de  $pH_{pzc}$  para ambos materiales fue de 6.7. En otros estudios de adsorción de iones  $F^-$  se reportaron valores de  $pH_{pzc}$  de 5.8 para un material zeolítico modificado con aluminio (Teutli-Sequeira et al., 2014) y de 5 para un óxido férrico (Nur et al., 2104).

Los resultados de la cinética de sorción de iones  $F^-$  por la puzolana modificada por precipitación (PPZ) y la zeolita modificada electroquímicamente (MZE), indicaron que el equilibrio se alcanzó antes de 10 h de contacto con una adsorción máxima de  $0.787 \pm 0.097$  y  $0.371 \pm 0.001$  mg/g, respectivamente. El valor de pH al equilibrio fue de 5.3 y 6.4 para ZME y PPZ correspondientemente. El incremento en las propiedades adsorbentes de los materiales naturales al ser modificados con cationes multivalentes como  $Al^{3+}$ ,  $La^{3+}$ ,  $Zr^{4+}$ ,  $Fe^{3+}$  y  $Ce^{3+}$ , se debe a la atracción de los aniones, lo cuales, actúan como un puente en la adsorción sobre el adsorbente (Loganathan et al. 2013). Los datos se trataron mediante regresión no-lineal con los modelos de Lagergren, Elovich y pseudo-segundo orden. La MZE presentó mejor ajuste al modelo de Lagergren y la PPZ al modelo de pseudo-segundo-orden. Estos resultados son comparables con reportados con otras investigaciones, mostrando mayor capacidad de adsorción los materiales modificados con hidróxidos de Fe/Al (García-Sánchez et al. 2013). La MZE presentó un comportamiento similar reportado para un material zeolítico modificado con aluminio (Teutli-Sequeira et al. 2014).

Los resultados de la cinética de sorción de As(V) por la PPZ y MZE presentaron una máxima adsorción de  $0.98 \pm 0.012$  y  $1.01 \pm 0.009$  mg As(V)/g respectivamente, en los primeros cinco minutos. Los resultados experimentales fueron tratados mediante regresión no-lineal a los modelos de Lagergren, Elovich y pseudo-segundo orden; sin embargo los parámetros cinéticos no fueron calculados debido al corto tiempo en que se alcanzó el equilibrio.

Los resultados de las isotermas de adsorción se trataron con los modelos de Langmuir y Freundlich. Las capacidades de adsorción de iones  $F^-$  por la PPZ y ZME del modelo de Langmuir fueron 0.834 y 0.866 mg/g PPZ y ZME respectivamente; la PPZ presentó mejor ajuste a este modelo. La capacidades de adsorción para el As(V) fueron 3.35 y 3.31 mg/g para la PPZ y la ZME respectivamente. La constante al equilibrio,  $K_F$  calculadas por el modelo de Freundlich fueron de 0.64 y 0.33 (mg  $F^-$ /g)(L/mg) para la PPZ y MZE respectivamente y de 6.24 y 11.15 (mg As(V)/g)(L/mg) respectivamente. De acuerdo a los valores de  $R^2$ , el modelo de Langmuir sugiere que el proceso de sorción de As(V) por la PPZ y MZE y de  $F^-$  por la PPZ se lleva a cabo mediante quimisorción en una superficie homogénea. Mientras que el modelo de Freundlich, sugiere un proceso de fisorción en

material heterogéneo para el proceso de sorción de iones  $F^-$  por la MZE. Sin embargo, aun cuando los datos se ajustaron a ambos modelos, se sugiere que el mejor ajuste es al modelo de Freundlich de acuerdo a la naturaleza heterogénea de los materiales.

Resulta importante comparar las capacidades de adsorción de los iones  $F^-$  y  $As(V)$  obtenidas en esta investigación con respecto a las reportadas en la literatura aun que las condiciones experimentales sean diferentes, para la adsorción de  $As(V)$ , debido a que son más altas que las reportadas para materiales como la laterita natural y modificada (Mait et al., 2013, Giles et al., 2011, Sun et al., 2011). Las capacidades de adsorción de iones fluoruro por la MZE y PPZ son más bajas que los reportados para un material zeolítico modificado con aluminio (Teutli-Sequeira et al., 2014).

El efecto del pH en el proceso de adsorción se realizó para ambos materiales modificados, los resultados mostraron que la capacidad de adsorción decrece a medida que se incrementa el valor de pH en la solución de iones  $F^-$ . La capacidad de adsorción más alta de iones  $F^-$  se observó en el rango de pH de 1.7 a 3.3, probablemente, a causa de la atracción electrostática de los iones  $F^-$  por la carga positiva de la superficie de los materiales. A valores de pH más altos, la presencia del grupo hidroxilo puede ser el responsable de la disminución de la capacidad de adsorción (Loganathan et al., 2013). Por otro lado la capacidad de adsorción de  $As(V)$  por ambos materiales fue similar cuando se realizó la variación de los valores de pH de las soluciones, este comportamiento sugiere que el proceso de adsorción no se lleva a cabo por atracción electrostática.

Los estudios realizados de sorción-desorción en batch de iones  $F^-$  y  $As(V)$  mostraron una disminución en el porcentaje de remoción de iones  $F^-$  (95,5 a 1.9 % en el tercer ciclo) Para la desorción del  $As(V)$  se utilizó  $H_3PO_4$  a pH 3, la capacidad de remoción fue variando con cada ciclo, alcanzando un porcentaje de 42% en el quinto ciclo. De manera general se observa que el material es menos eficiente conforme avanzan los ciclos, sobre todo en la remoción de iones  $F^-$ .

Se realizaron isotermas de sorción a diferentes temperaturas, los datos experimentales fueron tratados con los modelos de Langmuir y Freundlich, presentando mejor ajuste con el modelo de Freundlich. Los parámetros del modelo,  $1/n$  y  $K_F$ , sugieren una mayor capacidad de adsorción de iones  $F^-$  y  $As(V)$  por la MZE que por la PPZ.

La adsorción de iones  $F^-$  por la MZE y PPZ y de  $As(V)$  por la MZE en el rango de temperatura de 293 a 343 K, presenta un comportamiento positivo al aumentar la temperatura; esto coincide con estudios similares (Salameh. et al., 2010, Yazdani et al., 2016). La capacidad de adsorción de  $As(V)$  por la PPZ disminuye con el incremento de temperatura; una diatomita modificada con óxido de hierro presenta la misma tendencia (Yi-Fong et al., 2010).

Los parámetros termodinámicos ( $\Delta G$ ,  $\Delta H$  y  $\Delta S$ ) de los procesos de adsorción, se calcularon a partir de la ecuación Van't Hoff (Yazdani et al., 2016), usando las pendientes de las isotermas realizadas a diferentes temperaturas. Los valores negativos de  $\Delta G$  y positivos de  $\Delta S$ , sugirieron procesos de adsorción endotérmicos y con un grado de aleatoriedad alto para iones  $F^-$  por la MZE y PPZ y para  $As(V)$  por la MZE, indicando procesos de fisorción (Loganathan et al., 2013); mientras que el proceso de sorción de  $As(V)$  por la PPZ se lleva a cabo de manera exotérmica. En lo que respecta a la espontaneidad de los procesos de adsorción de iones  $F^-$  y  $As(V)$  por la PPZ y MZE los valores de energía libre indican un proceso no espontáneo y espontáneo, respectivamente. El comportamiento no espontáneo del proceso de adsorción de iones  $F^-$  por la PPZ coincide con los calculados para mezcla de óxidos de  $Fe^{3+}$  y  $Sn^{4+}$  (Biswas et al., 2009). El carácter exotérmico del proceso de adsorción de  $As(V)$  por la PPZ concuerda con lo reportado por Salameh et al., (2010).

Posteriormente, después de analizar los resultados anteriores, se decidió emplear el material modificado más eficiente (MZE) para estudiar la competencia entre iones en solución acuosa, así como la evaluación con agua natural en batch y en continuo. De las pruebas de sorción realizadas con soluciones de ambos iones, se observa que, la eficiencia de la MZE para remover  $As(V)$  se mantiene con presencia de iones  $F^-$ . Por lo tanto la MZE puede ser empleada como adsorbente en agua con iones  $F^-$  y  $As(V)$ . Con el material modificado (MZE) se realizó una isoterma de sorción empleando agua natural con presencia de iones  $F^-$  y  $As(V)$

con concentraciones por arriba de los límites permisibles. La remoción de iones  $F^-$  se incrementó a mayor dosis del adsorbente. La isoterma de adsorción para iones  $F^-$  en el agua natural con MZE presentó un ajuste al modelo de Freundlich.

Se realizaron pruebas de sorción en columna con soluciones acuosas de iones  $F^-$  o  $As(V)$ , los resultados experimentales indican que la altura del lecho tiene una influencia positiva en la capacidad de adsorción de iones  $F^-$  por la MZE, sin embargo al utilizar agua natural con presencia de iones  $F^-$  la capacidad de adsorción disminuyó 54 % ; este comportamiento se ha presentado con óxidos de hierro y material zeolítico, ambos modificados con aluminio (García-Sánchez et al., 2013, Teutli-Sequeira et al., 2015). Los datos experimentales presentaron buen ajuste a los modelos de adsorción de Bohart-Adams y Thomas. Las pruebas de sorción en columna con soluciones acuosas de  $As(V)$  y agua natural se ajustaron únicamente al modelo de Bohart-Adams; cabe resaltar que aun cuando el porcentaje de remoción fue de 98% la concentración de arsénico establecida por la WHO no se alcanzó.

# CONCLUSIONES Y SUGERENCIAS

## CONCLUSIONES

Los materiales naturales modificados con hierro y aluminio por métodos electroquímicos y precipitación química, incrementaron su capacidad de remoción de iones  $F^-$  y  $As(V)$  en solución acuosa y agua natural. La zeolita modificada electroquímicamente fue el material más eficiente. Los materiales sin modificar presentan una nula remoción de estos iones.

La capacidad de sorción de iones  $F^-$  por ambos materiales modificados decrece al aumentar el valor de pH de la solución. La capacidad de sorción de  $As(V)$  se mantiene con los dos materiales al variar el pH de la solución.

De acuerdo a los resultados experimentales de cinética (Lagergren) e isothermas de adsorción (Freundlich) el proceso de adsorción de iones fluoruro y arsénico por zeolita modificada con hierro y aluminio sugieren que se lleva a cabo por fisisorción en una superficie heterogénea.

Los datos de adsorción de iones  $F^-$  por la puzolana modificada se ajustaron al modelo cinético de pseudo-segundo-orden e isoterma de Langmuir, sugiriendo una adsorción química de iones  $F^-$  en un material homogéneo.

La velocidad de adsorción de  $As(V)$  por los dos materiales modificados fue alta y por consecuencia las constantes cinéticas no se lograron calcular. Las isothermas de sorción se ajustaron a los modelos de Freundlich.

Los parámetros termodinámicos, sugieren procesos de fisisorción endotérmicos y con grado de aleatoriedad alto para iones  $F^-$  por la MZE y PPZ y para  $As(V)$  por la MZE; mientras que el proceso de sorción de  $As(V)$  por la PPZ se lleva a cabo de manera exotérmica. En lo que respecta a la espontaneidad del proceso de adsorción de iones  $F^-$  y  $As(V)$  por la PPZ y MZE los valores de energía libre indican un proceso no espontáneo y espontáneo, respectivamente.

La remoción de iones  $F^-$  y  $As(V)$  presentes en agua natural se llevó a cabo de manera eficiente por la MZE. La dosis del adsorbente afecta positivamente la adsorción de estos iones. La presencia de iones  $Cl^-$  no influyó en la remoción de iones  $F^-$  presentes en el agua natural.

Se determinó el comportamiento de adsorción de iones  $F^-$  y  $As(V)$  por la MZE en soluciones acuosas y agua natural con un flujo continuo. El tiempo de ruptura se calculó para las diferentes alturas de lecho, el cual aumento al incrementar la altura.

Los datos experimentales en columna de iones  $F^-$  presentaron buen ajuste a los modelos de Thomas y de Bohart-Adams. Los resultados de  $As(V)$ , únicamente se ajustaron a Bohart-Adams.

La zeolita modificada MZE electroquímicamente es un adsorbente potencial para la remoción de iones  $F^-$  y  $As(V)$  en solución y agua natural.

## **SUGERENCIAS**

Realizar la regeneración de la puzolana modificada saturada con iones fluoruro con solución de  $KNO_3$ , regenerar la zeolita modificada saturada con  $As$  con la celda electroquímica.

Proponer y/o realizar un diseño a nivel piloto de un sistema de flujo continuo para la remoción de iones  $F^-$  y  $As(V)$  presentes en agua natural utilizando la zeolita modificada electroquímicamente.

# REFERENCIAS

- Alarcón-Herrera M.T., Bundschuh J., Nath B., Nicolli H.B., Gutiérrez M., Reyes-Gómez V.M., Núñez D., Martín-Domínguez, I.R. (2012) Co-occurrence of arsenic and fluoride in groundwater of semi-arid regions in Latin America: Genesis, mobility and remediation. *J Hazard Mater.* 262, 960-969.
- Armienta M.A and Segovia N. (2008). Arsenic and fluoride in the groundwater of Mexico. *Environ Geochem Health.* 30, 345-353.
- Ayoob S and Gupta A.K. (2006). Fluoride in drinking water: A review on the status and stress effects. *Critical Reviews in Environmental Science and Technology.* 36, 433-487.
- Banerjee K., Amy G.L., Prevost M., Nour S., Jekel M., Gallagher P.M., Blumenschein C.D. (2008). Kinetic and Thermodynamic aspects of adsorption of arsenic onto granular ferric hydroxide (GFH). *Water Research.* 42, 3371-3378.
- Bhatnagar A., Kumar E. Sillanpää. (2011). Fluoride removal from water by adsorption-A review. *Chemical engineering Journal.* 171, 811-840.
- Biswas K., Gupta K., Ghosh U.C. (2009). Adsorption of fluoride by hydrous iron(III)-tin(IV) bimetal mixed oxide from the aqueous. *Chemical Engineering Journal.* 149, 196-206.
- Bocanegra O.C., Bocanegra E.M., Álvarezhe A.A. (2002). Arsénico en aguas subterráneas: su impacto en la salud. *Groundwater and human development.* ISBN 987-544-063-9, 21-27.
- Bohart, G. S., & Adams, E. Q. (1920). Some aspects of the behavior of charcoal with respect to chlorine. *J Am Chem Soc.* 42, 523-544.
- Bundschuh J., Litter M.I., Parvez F., Román-Ross G., Nicolli H.B., Jean J.S., Liu C-W., López D., Armienta M.A., Guilherme L.R.G., Gómez Cuevas A., Cornejo L., Cumbal L., Toujaguez R. (2012). One century of arsenic exposure in Latin America: A review of history and occurrence from 14 countries. *Science of the Total Environment.* 429, 2-35.
- Bundschuh J., Pérez Carrera A., Litter M. I. 2008. Introducción: Distribución del arsénico en las regiones Ibérica e Iberoamericana. Capítulo de libro. Editorial CYTED. 1-5.

- Camacho L.M., Torres A., Saha D., Deng S. (2010). Adsorption equilibrium and kinetic of fluoride on sol-gel derived activated alumina adsorbents. *Journal of Colloid Interface Science*. 349, 307-3013.
- Chang R, Goldsby K (2013) *Química*. China: McGraw Hill Interamericana S.A. de C.V. 11th ed., 205.
- Choong T.S.Y., Chuah T.G., Robiah Y., Koa, F.L.G., Azni, I. (2007). Arsenic toxicity, health hazard and removal techniques from water: an overview. *Desalination*. 217, 139-166.
- Chouhan S., Flora, S. J. S. (2010). Arsenic and fluoride: Two major ground water pollutants. *Indian Journal of Experimental Biology*. 48, 666-678.
- Cortez-Martínez R. (2007). Efecto de la modificación de una zeolita natural mexicana en la sorción de cadmio y 4-clorofenol. Tesis doctoral. UAEM
- Czarnowski W., Wrzesniowska K., Krechniak J. (1996). Fluoride in drinking water and human urine in Northern and Central Poland. *The Science of the Total Environment*. 191, 177-184.
- Deng H and Yu X. (2012). Adsorption of fluoride, arsenate and phosphate in aqueous solution by cerium impregnated fibrous protein. *Chemical Engineering Journal*. 184, 205-212.
- Díaz-Barriga F., Navarro-Quezada A., Grijalva M., Grimaldo M., Loyola-Rodríguez Ortiz, M.D. (1997). Endemic Fluorosis in Mexico. *Fluoride* 30, 233-239.
- Duker A.A., Carranza E.J.M., Hale M. (2005). Arsenic geochemistry and health. *Environment International*, 31, 631-641.
- Estrada-Capetillo B.L, Ortíz-Pérez M.D, Salgado-Bustamante M, Calderón-Aranda E, Rodríguez-Pinal C.J, Reynaga-Hernández E, Corral-Fernández N.E, González-Amaro R., Portalez-Pérez D. P. (2014). Arsenic and fluoride co-exposure affects the expression of apoptotic and inflammatory genes and proteins in mononuclear cells from children. *Mutation Research/Genetic Toxicology and Environmental Mutagenesis*. 761, 27-34.
- Fan X., Parker D.J., Smith M.D. (2003). Adsorption kinetics of fluoride on low cost materials. *Water Research*. 37, 4929-4937.
- Gaciri S.J and Davies T.C. (1993). The occurrence and geochemistry of fluoride in some natural waters of Kenya. *Journal of Hydrology*. 143, 395-412.

- Galicia-Chacón L., Molina-Frechero N., Oropeza-Oropeza A., Juárez-López L. (2001). Analyses of drinking water fluoride concentration in Tláhuac, México City. *Revista Internacional de Contaminación Ambiental*. 27, 283-289.
- García-Sánchez J.J., Martínez-Miranda V., Solache-Ríos M. (2013). Aluminum and calcium effects on the adsorption of fluoride ions by corrosion products. *Journal of Fluorine Chemistry*. 145, 136-140.
- Garelick H., Dybowaka A., Valsami-Jones E., Priest N.D. (2005). Remediation technologies for arsenic contaminated drinking waters. *Journal of Soils and Sediments*. 5 (3), 182-190.
- Giles DE, Mohapatra M, Issa TB, Shashi Anand, Singh P. (2011) Iron and aluminium based adsorption strategies for removing arsenic from water. *Journal Environmental Management* 92, 3011–3022.
- Guo Q and Tian J. (2013). Removal of fluoride and arsenate from aqueous by hydrocalumite via precipitation and anion exchange. *Chemical Engineering Journal*. 231, 121-131.
- Harrison P.T.C. (2005). Fluoride in water: a UK perspective, *Journal of Fluorine Chemistry*. 126, 1448-1456
- Hernández-Montoya V., Bueno-López J.I., Sánchez-Ruelas A.M., García-Servín J., Trejo-Vázquez R., Bonilla-Petriciolet A., Márquez-Algara C. (2003). Fluorosis y caries dental en niños de 9 a 11 años del estado de Aguascalientes, México. *Revista Internacional de Contaminación Ambiental*. 19 (4), 197-204.
- Hurtado-Jiménez R and Gardea-Torresdey J. (2004). Environmental evaluation of fluoride in drinking water at “Los Altos de Jalisco”, in the central Mexico region. *Journal of Toxicology and Environmental Health*. 67, 1741-1753.
- Jain C.K and Sing R.D. (2012). Technological options for removal of arsenic with special reference to South East Asia. *Journal of Environmental Management*. 107, 1-18.
- Jing C., Jingli C., Yuying H., Aiguo Li. (2012). Fabrication, characterization, and application of a composite adsorbent for simultaneous removal of arsenic and fluoride. *ACS Applied Materials & Interfaces*. 4, 714-720.
- Kim S.-H., Kim K., Ko, K.-S., Kim Y., Lee K.-KS. (2012). Co-contamination of arsenic and fluoride in the groundwater of unconsolidated aquifers under reducing environments. *Chemosphere*. 87, 851-856.

- Kofa G. P., Ndikoungou, S., Kayem, G. J., Kamga, R. (2105). Adsorption of arsenic by natural pozzolan in a fixed bed: Determination of operating conditions and modeling. *Journal of Water Process Engineering*. 6, 166–173
- Litter M., Morgada M.E., Bundschuh J. (2010). Possible treatments for arsenic removal in Latin America waters for human consumption. *Environmental Pollution*. 158, 1105-1118.
- Loganathan P., Vigneswaran S., Kandasamy J., Naidu R. (2013). Defluoridation of drinking water using adsorption processes. *Journal of Hazardous Materials* 248– 249, 1– 19
- Macedo-Miranda G. (2007). “Evaluación del proceso de sorción de la clinoptilolita natural mexicana para el tratamiento de aguas contaminadas con arsénico”. Tesis Doctoral. Instituto Tecnológico de Toluca.
- Mahlknecht J., Steinich B., Navarro de León I. (2004). Groundwater chemistry and mass transfers in the Independence aquifer, central Mexico, by using multivariate statistics and mass-balance models. *Environmental Geology*. 45, 781-795.
- Maiti A, Thakur BK, Basu JK, De S. (2013). Comparison of treated laterite as arsenic adsorbent from different locations and performance of best filter under field conditions. *Journal of Hazardous Materials*. 262, 1176–1186.
- Mandinic Z., Curcic, M., Antonijevic B., Carevic, M., Mandic J., Djukic-Cosic D., Lekic C. P. (2010). Fluoride in drinking water and dental fluorosis. *Science of the Total Environment*. 408, 3507-3512.
- Martínez-Miranda V., García-Sánchez J. J., Solache-Ríos M. (2011). Fluoride Ions Behavior in the Presence of Corrosion Products of Iron: Effects of Other Anions. *Separation Science and Technology*. 46(9):1443-1449
- Meenakshi S and Viswanathan N. (2007). Identification of selective ion-exchange resin for fluoride sorption. *Journal of Colloid and Interface Science*. 308, 438–450.
- Mella Stappung. (2004) Estudio, caracterización y evaluación de puzolanas locales en la masa cerámica del ladrillo. Tesis para optar al grado de licenciado en ciencias de la construcción. Escuela de Ingeniería en Construcción. Universidad el Bío-Bío. Concepción, Chile.
- Mlilo T., Brunson L., Sabatini D., (2010). Arsenic and fluoride removal using simple materials. *Journal of Environmental Engineering*. 136 (4) 391-398.

- Mohammed N., Grishkewich N., Waeijen H.A., Berry R.M., Tam K.C. (2016). Continuous flow adsorption of methylene blue by cellulose nanocrystal-alginate hydrogel beads in fixed bed column. *Carbohydrate Polymers*. 136, 20 1194–1202.
- Mohan D., Pittman Jr C. U. (2007). Arsenic removal from water/wastewater using adsorbents—A critical review. *Journal of Hazardous Materials*. 142, 1–53.
- Mohapatra M., Anand S., Mishra B.K., Giles D.E., Singh P. (2009). Review of fluoride removal from drinking Water. *Journal of Environmental Management*. 91, 67-77.
- Mondal P., Bhowmick S., Chatterjee D., Figoli A. (2013). Remediation of inorganic arsenic in groundwater for safe water supply: A critical assessment of technological solutions. *Chemosphere*. 92, 157-170.
- Murcott S. (2012). Arsenic contamination in the world. IWA Publishing.
- NOM (Norma Oficial Mexicana) (2000). Modificación a la Norma Oficial Mexicana NOM-127-SSA-A1-1994, Salud Ambiental. Agua para Uso y Consumo Humano. Límites permisibles de calidad y tratamientos a que debe someterse el agua para su potabilización: México, Secretaría de Salud, publicado en el Diario Oficial de la Federación, el 22 de noviembre de 2000.
- Nur T., Loganathan P., Nguyen T. C., Vigneswaran S., Singh G., Kandasamy J. (2014). Batch and column adsorption and desorption of fluoride using hydrous ferric oxide: Solution chemistry and modeling. *Chemical Engineering Journal*. 247, 93–102.
- Onyango M.S and Matsuda Hitoki. (2006). Fluoride removal from water using adsorption technique. *Fluorine and the Environment*. 2, 1-45.
- Ortega-Guerrero M.A. (2009). Presencia, distribución, hidrogeoquímica y origen de arsénico, fluoruro y otros elementos traza disueltos en agua subterránea, a escala de cuenca hidrológica tributaria de Lerma-Chapala, México. *Revista Mexicana de Ciencias Geológicas*. 26 (1) 143-161.
- Padilla A.P, and Saitua H. (2010). Performance of simultaneous arsenic, fluoride and alkalinity (bicarbonate) rejection by pilot-scale nanofiltration. *Desalination*. 257, 16-21.
- Piñón-Miramontes M., Bautista-Margulis R.G., Pérez-Hernández A, (2003). Removal of arsenic and fluoride from drinking water cake alum and polymeric anionic flocculent. *Fluoride*. 36 (2), 122-128. *Journal of Public Health Dentistry*. 67, (1) 8-13.

- Potingo-Loyola A.P., Medina-Solis C.E., Borges-Yañez S.A., Patiño-Marín N., Islas-Márquez A., Maupome G. (2007). Prevalence and severity of dental caries in adolescents aged 12 and 15 living in communities with various fluoride concentrations. *Journal of Public Health Density*. 67 (1), 8-13.
- Ramesh A., Hasegawa H., Maki T., Ueda K. (2007). Adsorption of inorganic and organic arsenic from aqueous solutions by polymeric Al/Fe modified montmorillonite. *Separation and Purification Technology*. 56 90–100.
- Reyes-Gómez V.M., Alarcón-Herrera M.T., Gutiérrez M., Núñez López D. (2013). Fluoride and arsenic in an alluvial aquifer system in Chihuahua, Mexico: Contaminant levels, potential source, and co-occurrence. *Water Air & Soil Pollution*. 224: 1433.
- Ruiz-Payan., Melchor Ortiz., M. Duarte-Gardea. (2005). Determination of fluoride in drinking water and urine of adolescents living in three counties in Northern de Chihuahua Mexico using a fluoride ion selective electrode. *Micro Chemical Journal*. 81, 19-22.
- Salameh N., Al-Lagtah M.N.M., Ahmad S.J., Allen G.M. Walter. (2010). Kinetic and thermodynamic investigations on arsenic adsorption onto dolomitic sorbents. *Chemical Engineering Journal*. 160 440-446.
- Serrano-Gómez, J., López-González, H., Olguín, M. T., Bulbulian, S. (2010). As (V) adsorption by unmodified and iron modified pozzolane. *The Journal of Inclusion Phenomena and Macrocyclic Chemistry*. 67: 153-158.
- Sharma V.K., Shon M. (2009). Aquatic arsenic: Toxicity, speciation, transformations, and remediation. *Environment International*. 35, 743-759.
- Smedley P.L and Kinniburgh D.H. (2002). A review of the source, behavior and distribution of arsenic in natural waters. *Applied Geochemistry*. 17, 517-568.
- Subba Rao N. (2011). High-fluoride groundwater. *Environ Monit Assess*. 176, 637-645.
- Sun Guifan. (2004). Arsenic contamination and arsenicosis in China. *Toxicology and Applied Pharmacology*. 198, 268-271.
- Tang Y., Guan X., Wang, J., Gao N. (2010). Characteristics and model studies for fluoride and arsenic adsorption on goethite. *Journal of Environmental Sciences*. 22 (11), 1689-1694.

- Taty-Costodes V.C., Fauduet H., Porte C., Ho Y-S. (2005). Removal of lead (II) ions from synthetic and real effluents using immobilized *Pinus sylvestris* sawdust: Adsorption on a fixed-bed column. *Journal of Hazardous Materials*. B123135–144.
- Teutli-Sequeira A., Martínez-Miranda V., Solache-Ríos M., Linares-Hernández I. (2013). Aluminum and lanthanum effects in natural material on the adsorption of fluoride ions. *Journal of Fluorine Chemistry*. 148, 6-13.
- Teutli-Sequeira A., Solache-Ríos M., Martínez-Miranda V., Linares-Hernández I. (2014). Comparison of aluminum modified natural material in the removal of fluoride ions. *Journal of Colloid and Interface Science*. 418, 254-260.
- United States Environmental Protection Agency (EPA). <http://water.epa.gov/lawsregs/rulesregs/sdwa/arsenic/index.cfm>, last updated (2012).
- Wang S., Peng Y. (2010). Natural zeolites as effective adsorbents in water and wastewater treatment. *Chemical Engineering Journal*. 156, 11–24
- Whitten K.W., Davis R. E., Peck L., Stanley G. G. (2014). *Chemistry*. USA: Brooks/Cole Cengage Learning 10 ed. 597.
- WHO (World Health Organization). (2008). *Guidelines for Drinking-Water Quality*, 3<sup>rd</sup> edn. Incorporating 1<sup>st</sup> and 2<sup>nd</sup> addenda. Vol.1. Recommendations. WHO, Geneva, p.p. 306-308.
- WHO (World Health Organization). (2011). *Guidelines for Drinking Water Quality*, 4<sup>rd</sup> edn. WHO, Geneva, p.p. 315-318.
- Yazdani M (R), Tuutijärvi T, Bhatnagar A, Vahala R. (2016). Adsorptive removal of arsenic(V) from aqueous phase by feldspars: Kinetics, mechanism, and thermodynamic aspects of adsorption. *Journal of Molecular Liquids*. 214, 149-156.
- Yi-Fong P., Cary T. C., Tsair-Fuh L. (2010). Adsorption of arsenic(V) by iron-oxide-coated diatomite (IOCD). *Environmental Science and Pollution Research*. 17:1401-1410.
- Zhao X., Zhang B., Liu H., Qu J. (2011). Simultaneous removal of arsenite and fluoride via an integrated electro-oxidation and electrocoagulation process. *Chemosphere*. 83, 726-729.