# UNIVERSIDAD PERUANA UNIÓN

FACULTAD DE INGENIERÍA Y ARQUITECTURA

Escuela Profesional de Ingeniería Ambiental

*Una Institución Adventista*

**Filtración de arsénico de aguas subterráneas con zeolitas naturales de la región Puno - Perú**

Tesis para obtener el Título Profesional de Ingeniero Ambiental

Por:

Rosmery Elena Turpo Turpo

Jose Walther Ccama Vilca

Ismael Kingliu Quispe Diaz

Asesor:

Mtro. Juan Eduardo Vigo Rivera

Juliaca, febrero de 2022

# DECLARACIÓN JURADA DE AUTORÍA DEL INFORME DE TESIS

Juan Eduardo Vigo Rivera, de la Facultad de Ingeniería y Arquitectura, Escuela Profesional de Ingeniería Ambiental, de la Universidad Peruana Unión.

**DECLARO:**

Que el presente informe de investigación titulado: "**FILTRACIÓN DE ARSÉNICO DE AGUAS SUBTERRÁNEAS CON ZEOLITAS NATURALES DE LA REGIÓN PUNO - PERÚ** constituye la memoria que presenta los Bachilleres **Rosmery Elena Turpo Turpo Jose Walther Ccama Vilca** y **Ismael Kingliu Quispe Diaz;** para obtener el título de Profesional de Ingeniero Ambiental, cuya tesis ha sido realizada en la Universidad Peruana Unión bajo mi dirección.

Las opiniones y declaraciones en este informe son de entera responsabilidad del autor, sin comprometer a la institución.

Y estando de acuerdo, firmo la presente declaración en Juliaca, a los 05 días del mes de mayo del año 2022

Mtro. Juan Eduardo Vigo Rivera
Asesor

## ACTA DE SUSTENTACIÓN DE TESIS EN FORMATO ARTÍCULO

En Lima, Ñaña, Villa Unión, a 10 día(s) del mes de febrero del año 2022 siendo las 8:00 horas, se reunieron los miembros del jurado en la Universidad Peruana Unión Campus Lima, bajo la dirección del (de la) presidente(a):

Ing. Alex Danny Chambi Rodriguez, el (la) secretario(a): MSc. Rose Adeline Callata Chura y los demás miembros: Ing. Miguel Angel Salcedo Enriquez y el (la) asesor(a) Mtro. Juan Eduardo Vigo Rivera, con el propósito de administrar el acto académico de sustentación de la tesis en formato artículo titulado: "Filtración de arsénico de aguas subterráneas con zeolitas naturales de la región Puno - Perú", ..... ..... .....

# FILTRACIÓN DE ARSÉNICO DE AGUAS SUBTERRÁNEAS CON ZEOLITAS NATURALES DE LA REGIÓN PUNO – PERÚ

# ARSENIC FILTRATION OF GROUNDWATER WITH NATURAL ZEOLITES FROM THE PUNO REGION - PERU

**Autores:**

**Nombre: Ismael Kingliu Quispe Diaz (Filiación de autoría: Quispe-Diaz, I.K.)**

Categoría profesional: Investigador independiente egresado de Facultad de Ingeniería y Arquitectura – Escuela Profesional de Ingeniería Ambiental.

Institución: Universidad Peruana Unión.

Dirección postal: Jr. Cahuide N° 331 Ayaviri, Melgar, Puno, Perú.

Email: ismael.qd@upeu.edu.pe

Teléfono: 931437802

**Nombre: Jose Walther Ccama-Vilca (Filiación Autor: Ccama-Vilca, J.W.)**

Categoría Profesional: Investigador Independiente Egresado de la Facultad de Ingeniería y Arquitectura – Escuela Profesional de Ingeniería Ambiental

Institución: Universidad Peruana Unión.

Dirección postal: Jr. Manuel Pardo N°585, Juliaca, San Román, Puno, Perú.

Email: jose.cv@upeu.edu.pe

Teléfono: 916525546

**Nombre: Rosmery Elena Turpo-Turpo (Filiación de autoría: Turpo-Turpo, R.E.)**

Categoría profesional: Investigador Independiente Egresado de la Facultad de Ingeniería y Arquitectura Escuela Profesional de Ingeniería Ambiental

Institución: Universidad Peruana Unión

Dirección postal: Prolg. Manuel Pardo Mz. 28 Lte. 08 Juliaca, San Román, Puno, Perú.

Email: rosmery.tt@upeu.edu.pe

Teléfono: 929132887

**Nombre: Juan Eduardo Vigo-Rivera (Filiación Autor: Vigo-Rivera, J.E.)**

Categoría Profesional: Mtro. en Ingeniería Ambiental – Escuela Profesional de Ingeniería Ambiental.

Institución: Universidad Peruana Unión

Dirección Postal: Carretera Arequipa Km 6 -Villa Chullunquiani. Juliaca, San Román, Puno, Perú.

Email: eduardo.vigo@upeu.edu.pe

Teléfono: 951769889

**Nombre: Noe Benjamin Pampa-Quispe (Filiación Autor: Pampa-Quispe, N.B.)**

Categoría Profesional: PhD en Ingeniería Química – Docente Investigador

Institución: Universidad Nacional de Barranca

Dirección Postal: Av. Toribio de Luzuriaga N°376, Mz J, Barranca, Lima, Perú

Email: npampa@unab.edu.pe

Teléfono: 999260227

Ismael K. Quipe-Diaz[1]*, Jose W. Ccama-Vilca[2], Rosmery E. Turpo-Turpo[3], Juan E. Vigo-Rivera[4], Noe B. Pampa-Quispe[5]

[1,2,3] Investigador Independiente Egresado de la Facultad de Ingeniería Arquitectura – Universidad Peruana Unión

[4] Mtro. en Ingeniería Ambiental – Universidad Peruana Unión

[5]PhD en Ingeniería Química, Docente Investigador – Facultad de Ingeniería – Universidad Nacional de Barranca.

ismael.qd@upeu.edu.pe, jose.cv@upeu.edu.pe, rosmery.tt@upeu.edu.pe,

eduardo.vigo@upeu.edu.pe, npampa@unab.edu.pe

## RESUMEN

La presencia de arsénico en aguas subterráneas presenta una gran amenaza para la población de todo el mundo. El presente trabajo de investigación tiene como objetivo de evaluar la remoción de arsénico del agua subterránea a través de filtros empacados con zeolitas naturales de la región Puno (Atuncolla, Ocuviri) y zeolita Comercial. El material filtrante se ha sujeto a limpieza de impurezas, secado natural, trituración, tamizado y caracterización por difracción de rayos X. Se diseñó tres filtros cilíndricos de volumen de 0,55 $m^3$, altura de 0.70 m de material PVC, y las aguas subterráneas en estudio con presencia de arsénico se oxidaron con peróxido de hidrógeno y radiación solar. El análisis estadístico empleado fue el diseño en bloques completos al azar, por triplicado. Se realizaron pruebas cinéticas en la zeolita con mayor porcentaje de remoción de arsénico, para evaluar la relación soluto/adsorbente. Los resultados muestran porcentajes de remoción para el arsénico del 47,56; 23,38 y 5,47 %; de acuerdo a su composición química de la zeolita proveniente de Atuncolla (83,22 % carbonato de calcio), Ocuviri (54,88 % de aluminosilicatos de calcio y sodio), y Comercial (62,87 % silicato de sodio, magnesio y alúmina hidratada), respectivamente. El modelo de Isoterma Langmuir de la Zeolita de Atuncolla tuvo un ajuste de adsorción de arsénico con un $R^2$ 0,92. Los resultados muestran que es factible la remoción de arsénico de aguas subterráneas, con zeolitas naturales como medio filtrante que son asequibles y tienen bajo costo.

**Palabras clave:** Filtros empacados, zeolita natural, adsorción, isoterma

**ASBTRACT**

The presence of arsenic in groundwater represents a major threat to people around the world. The objective of this research was to evaluate the removal of arsenic from groundwater through filters packed with natural zeolites from the Puno region (Atuncolla and Ocuviri) and commercial zeolite. The filter material was previously cleaned of impurities, dried naturally, crushed, sieved and characterized by X-ray diffraction, then three cylindrical filters were designed with a volume of 0.55 m3, height of 0.70 m of PVC material, and the groundwater under study with the presence of arsenic was oxidized with hydrogen peroxide and solar radiation. The statistical analysis used was a completely randomized block design, in triplicate. Kinetic tests were performed on the zeolite with the highest percentage of arsenic removal to evaluate the solute/adsorbent ratio. The results obtained show arsenic removal of 47.56, 23.38 and 5.47 % for zeolite from Atuncolla (83.22 % calcium carbonate), from Ocuviri (54.88 % calcium and sodium aluminosilicate), and for commercial zeolite (62.87 % sodium silicate, magnesium and hydrated alumina), respectively. The Langmuir Isotherm model of the Atuncolla zeolite had an arsenic adsorption fit with an R2 0.92. The results conclude that natural zeolites as filter material remove arsenic from groundwater and are affordable and low cost.

**Keywords**: Packed filters, natural zeolite, adsorption, isotherm

## INTRODUCCIÓN

Actualmente, la contaminación de las aguas subterráneas por arsénico acontece de forma natural o de origen antropogénico, representa una gran amenaza para la población mundial (Yadav et al., 2021). Más de 2500 millones de personas están expuestas a altas concentraciones de arsénico a través de la ingesta de agua subterránea (Shaji et al., 2021). Pertenecen principalmente a las regiones del sur de América y Asia; al menos cuatro millones de personas dependen del agua contaminada con arsénico (>50 µg As/L, umbral de Bangladesh) en países latino americanos como Argentina, Chile, México y Perú (Bundschuh et al., 2008; Selinus et al., 2013)**.**

En Perú, se recogieron 151 muestras de agua para determinar la concentración de arsénico (Aguas superficiales y subterráneas) en 12 distritos. Se encontró que el 86 % (96/111) del agua subterránea exceden el límite (As) recomendado por la organización mundial de la salud (OMS) de 10 ug/L para consumo humano. Las muestras de agua subterránea de los distritos de Juliaca y Caracoto 96 % (27/28), exceden el límite recomendado de As para consumo humano (George et al., 2014). Asimismo, de un total de 20 pozos entubados en el distrito de Juliaca, se encontraron concentraciones de arsénico con un promedio de 73,5 ug/L, superando el límite establecido por la OMS (Mamani,

2019). La ciudad de Juliaca presenta el problema del servicio de agua potable por el crecimiento demográfico desmedido, por eso se ven en la obligación de consumir agua subterránea sin ningún tipo de tratamiento, poniendo en riesgo su salud a futuro.

El arsénico es un elemento soluble en agua, se presenta de forma orgánica e inorgánica en los estados trivalente y pentavalente (Velazquez Peña et al., 2019; Xu et al., 2002). Pueden causar daños a la salud, enfermedades crónicas de la piel, neurológicos, y varios tipos de cáncer y recientemente se ha establecido que también están relacionados con enfermedades no transmisibles como la diabetes, mellitus y enfermedades cardiovasculares(Rahaman et al., 2021). Existen distintas tecnologías para la remoción de arsénico III y V incluyen la precipitación-coagulación (Bilici Baskan & Pala, 2011; Bora et al., 2016), el intercambio iónico (Chen et al., 2020), la adsorción (Lingamdinne et al., 2020; Rusmana et al., 2019) y la fitorremediación (de Souza et al., 2019).

Las zeolitas naturales han sido estudiadas por diferentes investigadores y científicos que han evidenciado las características y propiedades del material como; la capacidad de hidratación intercambio catiónico, adsorción y síntesis (Huanca et al., 2018). Asimismo, su aplicación es diversa, como en agricultura, construcción, farmacia, eliminación (metales pesados por intercambio iónico, compuestos orgánicos de residuos industriales), ablandamiento mediante la remoción de $Ca^{+2}$ y $Mg^{+2}$ y tratamiento de efluentes y aguas (Huanca et al., 2018; Szerement et al., 2021). Sin embargo, no se ha informado del uso de zeolitas como medio filtrante para eliminación de arsénico (Li et al., 2011)**.**

Las zeolitas son aluminosilicatos que están compuestos por una red tridimensional de silicio o aluminio enlazado por un oxígeno uniforme en sus dimensiones "$M_{2/n}O_n.Al_2O_3.xSiO_2.yH_2O$" las cuales presentan canales, cavidades y porosidad; presentando una actividad superficial y propiedades que son empleados para la mitigación de los impactos al medio ambiente (Costafreda, 2015; López & Feijoo, 2019) .

Para la mejor eficiencia de eliminación del arsénico se necesita un pre tratamiento con sustancias oxidantes, dióxido de manganeso, óxido de hierro y peróxido de hidrógeno (Dinh Viet et al., 2022). Diversos estudios de adsorción señalan que el As III es más complicado de eliminar que el As V (Xu et al., 2002; Zaw M.T., 2002)**.** Entre los procesos de oxidación avanzada (POAs), la oxidación catalítica de peróxido de hidrógeno (CWPO) se ha aplicado a la oxidación de arsénico con excelentes resultados (Garcia et al., 2021). El objetivo del presente estudio es evaluar la remoción de arsénico de aguas subterráneas a través de filtros empacados con zeolitas naturales provenientes de la cantera Perhua Perhuayani – Atuncolla y del yacimiento de Ocuviri.

## MATERIALES Y METODOS

### Área de estudio

El estudio se realizó en la urbanización Santa Adriana, de la ciudad de Juliaca, Provincia de San Román. Se identificaron los puntos críticos de aguas subterráneas con concentración media de 0,202 mg/L de arsénico, según estudio realizado por (Apaza Quispe, 2020).

Para el estudio se seleccionaron tres puntos de agua subterránea con antecedentes de mayor concentración cuyas coordenadas UTM (WGS 84, zona 19 sur) E: 375460 N: 8288423, E: 375493 N: 8288592 y E: 375426 N: 8288453.

### Obtención y caracterización de los adsorbentes zeolíticos

Las zeolitas naturales fueron extraídas, centro poblado de Llungo del distrito de Atuncolla, provincia de Puno y del yacimiento de Ocuviri, distrito Ocuviri provincia de Lampa, ambos ubicados en la región Puno. La zeolita comercial se adquirió de la empresa ACQUATECNOLOGIA S.A.C. para efectos de comparación con los resultados de las zeolitas de la región Puno.

La materia prima fue separada de las impurezas y el secado a temperatura ambiente hasta alcanzar un peso constante. Las muestras fueron trituradas y tamizadas en una fracción de tamaño de partícula de 8-14 mallas (1,4 y 2,4 mm) de acuerdo con (Li et al., 2011). Los análisis de difracción de rayos X (DRX) se realizaron en el laboratorio LABICER (Laboratorio N° 12) Facultad de Ciencias de la Universidad Nacional de Ingeniería.

La densidad real, aparente y el porcentaje de porosidad, fueron determinados empleando metodología propuesta por Huanca et al. (2018) del manual de laboratorio de concentración de minerales de la Pontificia Universidad Católica del Perú.

La densidad real se determinó de acuerdo con la Ecuación 1.

$$\rho_r = \left[\frac{W_3 - W_1}{(W_2 - W_1) - (W_4 - W_3)}\right] * \rho_{agua} \qquad \text{Ecuación (1)}$$

Donde $\rho_r$ densidad del real, $\rho_{Agua}$ densidad del agua, $W_1$ peso de un matraz limpio y seco, $W_3$. Colocar la muestra de partículas dentro del matraz y pesar, $W_4$ llenado del matraz cargado con partícula, con agua destilada y sacudir el matraz suavemente para eliminar las burbujas de aire y luego el pesado, $W_2$ vaciado el matraz, higienizado, lavado y secado, volver a llenarlo con agua destilada hasta el nivel marcado para luego ser pesado.

La determinación de la densidad aparente fue realizada midiendo volumen de la muestra, en un recipiente con volumen conocido, probeta graduada de 100 cc. Previamente se procedió a pesar la cantidad de muestra, el cual se trasladó a la probeta graduada.

Se utilizó el método de desplazamiento de aire que consistente en dar pequeños golpes hasta que la muestra quede compactada. Finalmente, el volumen final es registrado para la determinación de la densidad aparente mediante la Ecuación 2.

$$\rho_{ap} = \frac{m}{V} \qquad \text{Ecuación (2)}$$

Donde, m es la masa de la muestra, V volumen resultante de la muestra después del desplazamiento de aire.

El porcentaje de porosidad se calcula mediante la ecuación 3 con los valores obtenidos de la densidad aparente $\rho_{ap}$ y densidad real $\rho_r$.

$$\%P = \left[1 - \left({}^{\rho_{ap}}/_{\rho_r}\right)\right] * 100 \qquad \text{Ecuación (3)}$$

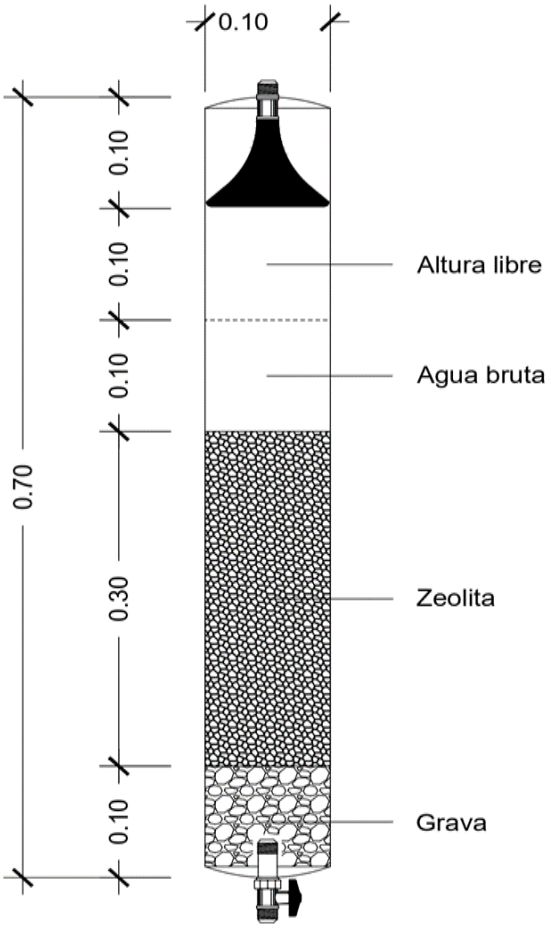
Donde P porcentaje de porosidad, $\rho_{ap}$ densidad aparente, $\rho_r$ densidad real.

**Construcción de filtros**

Se construyeron tres filtros de acuerdo con (Yogafanny et al., 2018) con dimensiones modificadas en los estratos de columna del filtro como se presenta en la Figura 1.

**Figura 1**

*Configuración de la columna filtrante*




**Oxidación de As III – As V**

La oxidación del arsénico As (III) – As (V) se realizó mediante la inyección de 5,5 mL de peróxido de hidrógeno ($H_2O_2$) en 22,0 L de agua subterránea y exposición continua a la luz solar durante 8 horas. La oxidación asistida por radiación solar UV indicó el potencial en el proceso de oxidación – eliminación de arsénico al tratar fuentes de agua subterránea contaminada (O'Farrell et al., 2016).

**Descripción general del experimento**

Se empaquetaron 1000,0 g de zeolita de Atuncolla, Ocuviri y Comercial en cada filtro; bajo un tamaño de malla de 8 – 14, una altura de 30 cm se trató 20 L de agua por filtro, con un caudal de 33 mL/min, a una temperatura y pH de 14°C y 6,5 respectivamente; la toma de muestra se realizó una vez filtrado el total de agua. Los experimentos se realizaron por triplicado, los análisis de las concentraciones de

arsénico se realizaron mediante el método de generación/espectrofotometría de absorción atómica en BHIOS Laboratorio.

**Procesamiento de datos**

La capacidad de remoción de las zeolitas se determinó de acuerdo (Leyva Ramos et al., 2001).

$$R(\%) = \frac{(C_0 - C_f)}{C_0} * 100 \qquad \text{Ecuación (4)}$$

Donde R es el porcentaje de remoción (%), Co es la concentración inicial (mg As/L) y $C_f$ es la concentración final (mg As/L).

Se utilizó el diseño en bloques completos al azar (DBCA), de tres tratamientos con zeolitas distintas, con tres corridas y tres réplicas. Se trabajó con los datos transformados raíz cuadrada, por aquellas frecuencias que no cumplieron los supuestos de la normalidad y homogeneidad de varianza para el análisis varianza y prueba de significancia de Tukey y Duncan, utilizando el paquete estadístico SSPS

**Isoterma de adsorción**

De acuerdo con los resultados obtenidos se evaluó la zeolita con mayor rendimiento de adsorción a diferentes cantidades 100, 200, 300, 400 y 500 g de zeolita malla 8-14, con 10L de agua por prueba.

Los resultados fueron ajustados a los modelos Langmuir y Freundlich. La elección del modelo se realizó en base a los criterios de coeficiente de correlación, linealización y ajuste con los datos experimentales. La isoterma Langmuir sigmoidal, presenta la convección cerca al origen y punto de inflexión, generando la curva en forma sigmoidea. Esta condición favorece la adsorción de las moléculas en la superficie debido al fuerte enlace con las moléculas.

Se utilizó el modelo Langmuir dado por la Ecuación (5) y (6) para describir la isoterma obtenida y linealizada (Englert & Rubio, 2005)

$$q = \frac{q_{max}\, KC}{1+KC} \qquad \text{Ecuación (5)}$$

$$\frac{C}{q} = \frac{1}{K.q_{max}} + \frac{1}{q_{max}} * C \qquad \text{Ecuación (6)}$$

Donde $q$ es capacidad de adsorción en equilibrio (cantidad de absorbato/adsorbente), $q_{max}$ capacidad de adsorción en monocapa (cantidad de adsorbato/adsorbente), $C$ concentración del adsorbato en equilibrio y $K$ constante de equilibrio de adsorción.

## RESULTADOS

### Caracterización de las zeolitas

La zeolita de Atuncolla, Ocuviri y Comercial presenta la densidad aparente de 0,94; 1,71 y 1,24 g/cc; densidad real de 2,60; 3,62 y 1,83 g/cc; y la porosidad de 0,64; 0,53 y 0,32 % respectivamente.

La composición mineralógica Tabla 1 mostró que el adsorbente proveniente de Atuncolla – Puno presenta un pico intenso de carbonato de calcio ($CaCO_3$) o calcita (83,22 %). En el adsorbente de Ocuviri y Comercial se observa picos característicos de aluminosilicatos (54,88 y 62,87) % respectivamente. Asimismo, el segundo componente con mayor predominancia son los silicatos e hidróxidos de silicatos con un contenido de (21,07 y 18,77 %, respectivamente). En los tres adsorbentes el óxido de silicio ocupa una cantidad de 9,01;10,71 y 15,54 %.

**TABLA 1**

*Análisis de composición química de las fases cristalinas*

| Composición Química | Fórmula | Zeolita de Atuncolla | Zeolita de Ocuviri | Zeolita Comercial | Método de análisis |
|---|---|---|---|---|---|
| | | % | % | % | |
| Carbonato de calcio | $CaCO_3$ | 83,22 | -- | -- | Difracción de rayos X |
| Óxido de silicio | $SiO_2$ | 9,01 | 10,71 | 15,54 | |
| Hidruro de magnesio | $MgH_2$ | 1,58 | -- | -- | |
| Sulfato de ácido potasio | $K_3H(SO_4)_2$ | 2,18 | -- | -- | |
| Aluminosilicatos de potasio y sodio | $K_{0.86}Na_{0.14}AlSi_3O_3$ | 4,01 | -- | -- | |
| Aluminosilicatos de calcio y sodio | $(Ca_{2.133}Na_{1.867})(Si_{10.003}Al_{5.987})O_{32}$ | -- | 54,88 | -- | |
| Hidróxido de silicato de aluminio | $Al_2(Si_2O_5)(OH)_4$ | -- | 21,07 | -- | |
| Aluminosilicatos de potasio | $K(Si_3Al)O_8$ | -- | 13,34 | -- | |
| Silicato de sodio, magnesio y alúmina hidratada | $Na_{2.6}Mg_{0.36}Al_{3.32}Si_{14.68}O_{36}(H_{20}O)_{10.32}$ | -- | -- | 62,87 | |
| Silicato de potasio y aluminio | $KAlSi_3O_8$ | -- | -- | 18,77 | |
| Silicato de sodio hidratado | $Na_{18.85}Si_{72}O_{144}(H_2O)_{50.6}$ | -- | -- | 2,81 | |

(1) Balance de los resultados del análisis de composición química considerando las fases cristalinas por difracción de rayos X

Los resultados de la Tabla 2 mostraron que las zeolitas naturales obtuvieron un porcentaje más alto en remoción de arsénico para cada punto de agua en comparación con la zeolita comercial. Las concentraciones medias de arsénico removido fue 0,038; 0,070 y 0,007 mg/L por las zeolitas Ocuviri, Atuncolla y Comercial respectivamente. La concentración media de arsénico total en el agua fue de 0,1533 mg/L y la tasa de eliminación de arsénico fue de 5; 23 y 48 %. El porcentaje de remoción más alto corresponde al adsorbente proveniente de Atuncolla lo que indica que la adsorción de arsénico en la superficie de la calcita es el proceso dominante que tiene lugar en los experimentos realizados.

**TABLA 2**

*Porcentaje de remoción y rendimiento de los absorbentes Zeolíticos*

| Tratamientos (Tipos de Zeolita) | Muestras $H_2O$ | As (inicial) | As (final) R1 | As (final) R2 | As (final) R3 | Media As | Remoción de As | | Remoción As Total |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | | mg/L | mg/L | mg/L | mg/L | mg/L | mg/L | (%) | (%) |
| Atuncolla – Puno | P1 | 0,126 | 0,060 | 0,071 | 0,065 | 0,065 | 0,061 | 48,15 | 47,56 |
| | P2 | 0,198 | 0,123 | 0,120 | 0,122 | 0,122 | 0,077 | 38,64 | |
| | P3 | 0,136 | 0,062 | 0,058 | 0,060 | 0,060 | 0,076 | 55,88 | |
| Ocuviri | P1 | 0,126 | 0,119 | 0,092 | 0,111 | 0,107 | 0,019 | 14,82 | 23,38 |
| | P2 | 0,198 | 0,170 | 0,138 | 0,105 | 0,138 | 0,061 | 30,56 | |
| | P3 | 0,136 | 0,094 | 0,130 | 0,083 | 0,102 | 0,034 | 24,75 | |
| Comercial | P1 | 0,126 | 0,117 | 0,114 | 0,118 | 0,116 | 0,010 | 7,67 | 5,47 |
| | P2 | 0,198 | 0,196 | 0,195 | 0,197 | 0,196 | 0,002 | 1,01 | |
| | P3 | 0,136 | 0,129 | 0,122 | 0,126 | 0,126 | 0,011 | 7,72 | |

## Análisis estadístico

La Tabla 3 indica el análisis estadístico de las pruebas de los efectos intersujetos. Muestra que existe efectos de significancia en los bloques y tratamientos en la remoción del Arsénico empleando zeolitas naturales de la región de Puno y comercial.

**TABLA 3**

*Resultados de las pruebas de efectos intersujetos*

| Fuente | Suma de cuadrados tipo III | Gl | Media cuadrática | Razón-F | Valor-p |
|---|---|---|---|---|---|
| Bloque | 0.050 | 2 | 0.025 | 15.194 | **0.000** |
| Tratamiento | 0.026 | 2 | 0.013 | 7.858 | **0.003** |
| Error | 0.036 | 22 | 0.002 | | |

**TABLA 4**

*Resultados de DHS Tukey y Duncan para la remoción del arsénico*

| | Tratamiento (Zeolitas) | N | Subconjunto 1 | Subconjunto 2 |
|---|---|---|---|---|
| DHS de Tukey(a,b) | Perhua perhuayani - Atuncolla | 9 | 0.309 b | |
| | Ocuviri | 9 | 0.348 b | 0.348 a |
| | Comercial | 9 | | 0.385 a |
| | Significación | | 0.132 | 0.149 |
| Duncan(a,b) | Perhua perhuayani - Atuncolla | 9 | 0.309 b | |
| | Ocuviri | 9 | 0.348 b | 0.348 a |
| | Comercial | 9 | | 0.385 a |
| | Significación | | 0.056 | 0.064 |

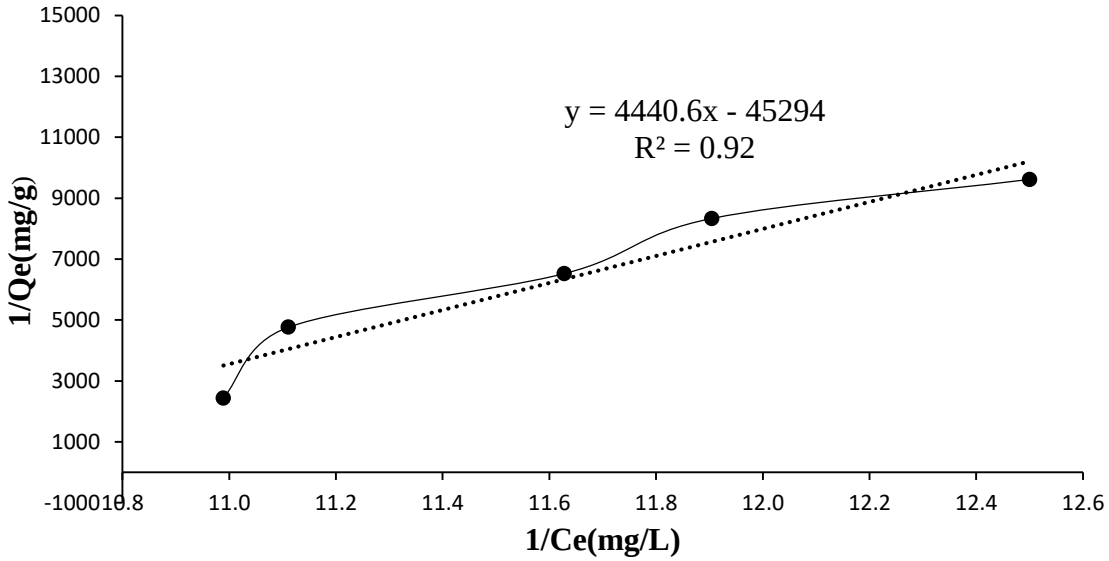
La Tabla 4 muestra la prueba de Tukey ($P < 0,05$) para el efecto sobre la remoción del arsénico. Los resultados muestran que existe diferencia significativa entre los tratamientos, zeolitas (Comercial, Ocuviri, Atuncolla-Puno) con promedios de 0,385; 0,348 y 0,309 respectivamente.

**Isotermas de adsorción**

La isoterma de adsorción relacionada con el equilibrio del proceso de remoción del As sobre superficie de la zeolita fue ajustado a los modelos Langmuir y Freundlich encontrando una buena correlación con la isoterma Langmuir $R^2$=0.92. La Figura 2 muestra la capacidad de adsorción en la monocapa 0,022 mg/g As por zeolita y la constante de equilibrio 10.20 mg/L. Asimismo, se atribuye al modelo Langmuir sigmoidal por la inflexión de los resultados en la gráfica.

**FIGURA 1**

***ISOTERMA DE ADSORCIÓN DE LA ZEOLITA DE ATUNCOLLA***

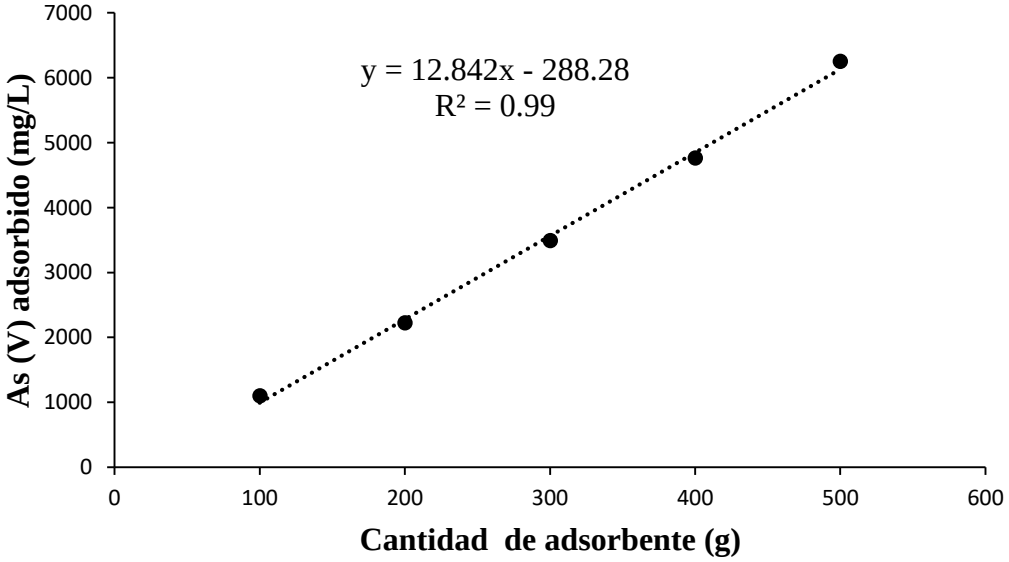



## Cinética

La figura 3 muestra el coeficiente de correlación 0.99 lo cual indica que la cinética de adsorción del arsénico se ajusta al modelo de pseudo segundo orden, con un valor de la constante cinética de 12,842.

**FIGURA 2**

*CINÉTICA DE ADSORCIÓN DE LA ZEOLITA DE ATUNCOLLA*



## DISCUSIONES

Las zeolitas son empleadas para el tratamiento de impurezas de medios acuosos, en su condición natural o modificada con otros elementos químicos para mejorar la propiedad de adsorción de iones (Gutiérrez et al., 2006; Montiel et al., 2013; Rubio et al., 2021). Además, Yuna (2016) indica que el rendimiento de adsorción depende de la estructura, relación Si/Al y tamaño de partículas de la zeolita.

De acuerdo a los resultados obtenidos, el alto contenido de calcita indica ser un factor determinante en la movilidad del arsénico. Sø et al. (2008), evidenciaron que el arsenito no se adsorbe de manera significativa en la calcita ($CaCO_3$) y la movilidad del arsénico en un acuífero subterráneo no se ve afectado. Sin embargo, en condiciones de oxidación, el arsénico presente como arseniato, se adsorbe en la calcita. Por otro lado Winkel et al. (2013), analizando dos tipos diferentes de travertinos (rocas sedimentarias formadas por depósitos de carbonato de calcio), indicaron que el arsénico en el estado de oxidación pentavalente está asociado a la matriz de la calcita; lo que sugiere que este componente actúa como un inmovilizador sustancial del arsénico presente en aguas subterráneas.

Respecto a los componentes de los adsorbentes zeolíticos de Ocuviri y comercial, muestran un alto contenido de aluminosilicatos, dentro de los cuales se encontraron cationes como sodio, potasio y calcio; que, en conjunto con la sílice ($SiO_2$), son ampliamente utilizados para el tratamiento de aguas contaminadas con arsénico. Sin embargo, la principal desventaja bajo una aplicación del adsorbente crudo o sin modificación, es la baja capacidad de eliminación de arsénico (Camacho et al., 2011); evidenciándose con los resultados obtenidos.

Asimismo. Abdolahneja et al. (2017) evaluaron tres filtros con distintos medios filtrantes entre ellos un tratamiento con zeolita modificada donde la capacidad de remoción de As varía de acuerdo a la concentración inicial 0.073 mg/L y 0.33 mg/L y la tasa de remoción fue de 93.1 % y 15 %. En otro estudio realizado con filtros empacados con zeolita natural, evaluaron cuatro tratamientos basado en diferentes tamaños 1:70mm, 2:30 mm, 3:500 µm y 4 combinado (colocando las partículas de mayor tamaño en la parte inferior), los tratamientos 3 y 4 reportaron la remoción del 48% y 42% de una concentración inicial 0.189 de As (Rubio et al., 2021**).** Ambas investigaciones evidencian que la concentración inicial y el tamaño de partícula son determinantes en la remoción del arsénico.

Se ha observado previamente una cinética rápida para adsorción de arsénico, Alexandratos et al. (2007) muestra que, (70 a 80)% de adsorción del As tiene lugar en la primera hora de interacción, seguida de una tasa de captación decreciente y la captación lenta continua posiblemente a lo largo del total de horas del experimento. Asimismo, Sø et al. (2008) informaron también una adsorción muy rápida del arsénico en la calcita, pues el sistema alcanzó el equilibrio a los 20 min, tiempo en el que

se alcanzó a adsorber el 76 % de As. sin embargo, en contraste con, Alexandratos et al. (2007) indican que el equilibrio se mantuvo durante todo el tiempo del experimento (>25h). lo más probable es que este sea también el caso de adsorción de arsénico sobre material adsorbente utilizado, pues la mayor parte del proceso de adsorción en la filtración se completa en menos de 24h y el equilibrio se alcanza en la primera hora. Para asegurar que el equilibrio de adsorción se alcanzó incluso con pequeñas variaciones en la tasa de adsorción, donde, se utilizó un tiempo de adsorción de 08 horas para todos los experimentos.

La Figura 3 muestra el pico más alto correspondiente a una cantidad de 500 g, con una cantidad de As adsorbido de 0,052 mg/L, que representa el 39 % del As inicial. Prabhu et al., (2003) evidenciaron que la zeolita clinoptilolita solo pudo alcanzar una eliminación del 40-60 %. Por otro lado, Onyango et al., (2003) indicaron que la zeolita clinoptilolita removió más del 75 % del As a una concentración inicial de 0.2mg/L y una relación líquido-sólido de 5. Además Sø et al, (2008), investigaron el comportamiento del arseniato en función de la relación sólido – solución añadiendo distintas cantidades de calcita a una concentración inicial fija de As. La concentración de As disminuyó a medida que aumentaba el área superficial de la calcita, lo que indica que la adsorción de As está relacionada con un proceso superficial. De acuerdo con los resultados obtenidos y a la gráfica tendencia el porcentaje de adsorción aumentará de forma progresiva conforme se vaya añadiendo una mayor cantidad de adsorbente. Sin embargo, debido a la limitación de experimentos no se logró estimar el punto de más alto de adsorción para la concentración inicial de arsénico en el medio acuoso.

La isoterma obtenida del estudio se observa en la figura 2, donde el modelo Langmuir muestra un buen coeficiente de correlación de los datos experimentales $R^2 = 0.92$. Asimismo, Ordoño y Mendoza (2020), indica que la isoterma Langmuir se ajusta; para la adsorción de arsénico (V) con un $R^2= 0,96$ que demuestra 96 % que es probable la adsorción del As (V) es explicado por el modelo Langmuir con zeolita modificada y tratamiento Bach. Esta investigación se realizó con el mismo tipo de zeolita y el modelo equilibrio es un resultado similar con la diferencia del tratamiento con zeolita natural y sistema continuo (filtro).

Por lo tanto la superficie de las zeolitas presenta poros cavidades y canales, conocidos como centros activos tienen campos de fuerza que atraen a los átomos o moléculas que se encuentran en el soluto mediante electrones entre el adsorbato y la superficie del adsorbente en el cual se forma la monocapa (Günay et al., 2007).

## CONCLUSIÓN

La remoción de arsénico del agua subterránea es factible, utilizando zeolitas naturales como medio filtrante. Los adsorbentes de Atuncolla, Ocuviri y comercial removieron 47,56; 23,38 y 5,47 % de concentración de arsénico respectivamente.

Al evaluar el adsorbente con mayor tasa de remoción, el experimento en función a la cantidad de adsorbente mostró un porcentaje de remoción del 39 % hasta el número límite de pruebas, evidenciando curva ascendente de remoción de arsénico en función a la cantidad de adsorbente añadido.

La cinética de la Zeolita de Atuncolla mostró que a mayor cantidad de masa de absorbente mayor es la absorción de arsénico y el modelo de Langmuir presentó un coeficiente de correlación $R^2$= 0,92. Ambos resultados evidenciaron que las concentraciones iniciales de arsénico y la relación sólido/líquido son determinantes en la remoción de arsénico.

El análisis de difracción de rayos X mostró los componentes de las zeolitas un alto contenido de aluminosilicatos y carbonato de calcio este último dando un mayor porcentaje de remoción de arsénico en todos los tratamientos Zeolita de Atuncolla.

## BIBLIOGRAFÍA


Abdolahneja, A., Jafari, N., Ebrahimi, A., Mohammadi, A., & Farrokhzadeh, H. (2017). Removal of Arsenic and Coliform Bacteria by Modified Sand Filter With Slag and Zeolite from Drinking Water. *Health Scope, In Press*(In Press). https://doi.org/10.5812/jhealthscope.15170

Alexandratos, V. G., Elzinga, E. J., & Reeder, R. J. (2007). Arsenate uptake by calcite: Macroscopic and spectroscopic characterization of adsorption and incorporation mechanisms. *Geochimica et Cosmochimica Acta, 71*(17), 4172–4187. https://doi.org/10.1016/j.gca.2007.06.055

Apaza Quispe, T. L. (2020). *Evaluación de arsénico, dureza, coliformes termotolerantes y E. coli en aguas subterráneas, de las urbanizaciones de Santa Adriana y Niño San Salvador, del distrito de Juliaca, Puno 2019* [Universidad Peruana Unión]. https://doi.org/repositorio.upeu.edu.pe/handle/20.500.12840/3526

Bilici Baskan, M., & Pala, A. (2011). Removal of arsenic from drinking water using modified natural zeolite. *Desalination, 281*(1), 396–403. https://doi.org/10.1016/j.desal.2011.08.015

Bora, A. J., Gogoi, S., Baruah, G., & Dutta, R. K. (2016). Utilization of co-existing iron in arsenic

removal from groundwater by oxidation-coagulation at optimized pH. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, *4*(3), 2683–2691. https://doi.org/10.1016/j.jece.2016.05.012

Bundschuh, J., Armienta, M., Birkle, P., Bhattacharya, P., & Mukherjee, A. (2008). *Natural Arsenic in Groundwater of Latin America - Occurrence, health impact and remediation*. https://doi.org/www.researchgate.net/publication/294215948_Arsenic_removal_Ridding_drinking_water_of_contamination

Chen, A. S. C., Wang, L., Sorg, T. J., & Lytle, D. A. (2020). Removing arsenic and co-occurring contaminants from drinking water by full-scale ion exchange and point-of-use/point-of-entry reverse osmosis systems. *Water Research*, *172*, 115455. https://doi.org/10.1016/j.watres.2019.115455

Costafreda, J. L. (2015). Adsorción de níquel y cobalto sobre carbón activado de cascarón de coco. *Tecnología Química*, *XXXV*(1). https://doi.org/scielo.sld.cu/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S2224-61852015000100010&lng=es&tlng=es.

de Souza, T. D., Borges, A. C., Braga, A. F., Veloso, R. W., & Teixeira de Matos, A. (2019). Phytoremediation of arsenic-contaminated water by Lemna Valdiviana: An optimization study. *Chemosphere*, *234*, 402–408. https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2019.06.004

Dinh Viet, C., Po Chang, W., Liou Ya Hsuan, S., & Hung hou, C. (2022). An integrated active biochar filter and capacitive deionization system for high-performance removal of arsenic from groundwater. *Journal of Hazardous Materials*, *423*, 127084. https://doi.org/10.1016/J.JHAZMAT.2021.127084

Englert, A. H., & Rubio, J. (2005). Characterization and environmental application of a Chilean natural zeolite. *International Journal of Mineral Processing*, *75*(1–2), 21–29. https://doi.org/10.1016/j.minpro.2004.01.003

Garcia, A. L., Sarabia, A., Zazo, J. A., & Casas, J. A. (2021). UV-assisted Catalytic Wet Peroxide Oxidation and adsorption as efficient process for arsenic removal in groundwater. *Catalysis Today*, *361*(September 2019), 176–182. https://doi.org/10.1016/j.cattod.2020.03.054

George, C. M., Sima, L., Jahuira Arias, M. H., Mihalic, J., Cabrera, L. Z., Danz, D., Checkley, W., & Gilman, R. H. (2014). Exposition à l'arsenic dans l'eau potable: Une menace méconnue

pour la santé au Pérou. *Bulletin of the World Health Organization*, *92*(8), 565–572. https://doi.org/10.2471/BLT.13.128496

Günay, A., Arslankaya, E., & Tosun, I. (2007). Lead removal from aqueous solution by natural and pretreated clinoptilolite: Adsorption equilibrium and kinetics. *Journal of Hazardous Materials*, *146*(1–2), 362–371. https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2006.12.034

Gutiérrez, O., Scull, I., & Oramas, A. (2006). Zeolita natural para la reducción de la dureza del agua. Nota técnica. *Revista Cubana de Ciencia Agrícola*, *40*(2), 191–192. https://doi.org/www.redalyc.org/articulo.oa?id=193017714008

Huanca, P. K., Paredes, B., Rodríguez, M., & Gonzales, D. P. (2018). *Caracterización y aplicación de una zeolita natural de Ocuviri (Perú) para la remoción de Pb (II) en solución a nivel laboratorio.* *9*(3), 1–12. https://doi.org/https://dialnet.unirioja.es/servlet/articulo?codigo=6597220

Leyva Ramos, R., Sánchez Castillo, M. A., Hernández Sánchez, M. V., & Guerrero Coronado, R. M. (2001). Remoción de metales pesados de solución acuosa por medio de clinoptilolitas naturales. In *Revista Internacional de Contaminacion Ambiental* (Vol 17, Number 3, bll 129–136). https://doi.org/www.revistascca.unam.mx/rica/index.php/rica/article/view/25522

Li, Z., Jiang, W. T., Jean, J. S., Hong, H., Liao, L., & Lv, G. (2011a). Combination of hydrous iron oxide precipitation with zeolite filtration to remove arsenic from contaminated water. *Desalination*, *280*(1–3), 203–207. https://doi.org/10.1016/j.desal.2011.07.009

Li, Z., Jiang, W. T., Jean, J. S., Hong, H., Liao, L., & Lv, G. (2011b). Combination of hydrous iron oxide precipitation with zeolite filtration to remove arsenic from contaminated water. *Desalination*, *280*(1–3), 203–207. https://doi.org/10.1016/J.DESAL.2011.07.009

Lingamdinne, L. P., Choi, J. S., Choi, Y. L., Chang, Y. Y., Yang, J. K., Karri, R. R., & Koduru, J. R. (2020). Process modeling and optimization of an iron oxide immobilized graphene oxide gadolinium nanocomposite for arsenic adsorption. *Journal of Molecular Liquids*, *299*, 112261. https://doi.org/10.1016/j.molliq.2019.112261

López, F., & Feijoo, C. (2019). *Caracterización físico-química y mineralógica de zeolitas naturales comerciales del Ecuador Physical-chemical and mineralogical characterization of commercial natural zeolite of Ecuador GEO Latitud de Estudio 2 . 3 . Prueba Térmica más Difracción de Rayos*. 22–28.

https://doi.org/geolatitud.geoinvestigacion.gob.ec/ojs/ojs/index.php/GeoLatitud/article/view/30/73

Mamani, W. (2019). Contaminación de las Aguas Subterráneas por Arsénico (As) el Distrito de Juliaca - Perú. *Ñawparisun*, *1*, 36. https://doi.org/Repositorio.unaj.edu.pe:8080/handle/UNAJ/59

Montiel, A., Balcázar, M., Fernández, M. V., Morales, J. C., & Varela, J. (2013). Eliminación de flúor en agua potable utilizando zeolita natural (clinoptilolita). *BIOtecnia*, *15*(2), 10. https://doi.org/10.18633/bt.v15i2.143

O'Farrell, C., Mahon, J. Mac, & Gill, L. W. (2016). Development of a continuous flow solar oxidation process for the removal of arsenic for sustainable rural water supply. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, *4*(1), 1181–1190. https://doi.org/10.1016/j.jece.2016.01.027

Onyango, M. S., Matsuda, H., & Ogada, T. (2003). Sorption kinetics of arsenic onto iron-conditioned zeolite. *Journal of Chemical Engineering of Japan*, *36*(4), 477–485. https://doi.org/10.1252/jcej.36.477

Ordoño, J., & Mendoza, A. (2020). *Remoción de cobre Cu (II) y arsénico As (V) de aguas residuales de mina, por adsorción con zeolita natural en proceso batch*. https://doi.org/repositorio.unap.edu.pe/handle/UNAP/14311

Prabhu, V., Udupa, P., & Chakraborty, M. (2003). Arsenic removal: Ridding drinking water of contamination. *Chemical Engineering World*, *38*(4), 53–57.

Rahaman, M. S., Rahman, M. M., Mise, N., Sikder, M. T., Ichihara, G., Uddin, M. K., Kurasaki, M., & Ichihara, S. (2021). Environmental arsenic exposure and its contribution to human diseases, toxicity mechanism and management. In *Environmental Pollution* (Vol 289, bl 117940). Elsevier. https://doi.org/10.1016/j.envpol.2021.117940

Rubio, H., Ochoa, J., De Lourdes, M., Barrientos, E., De La Mora, C., & Rocha, B. (2021). Eliminating heavy metals from water with filters packed with natural zeolite of varying sizes. *Tecnologia y Ciencias del Agua*, *12*(6), 282–327. https://doi.org/10.24850/j-tyca-2021-06-07

Rusmana, Y. F., Notodarmojo, S., & Helmy, Q. (2019). Arsenic removal in groundwater by integrated ozonation and adsorption by activated carbon and zeolite. *IOP Conference Series: Materials Science and Engineering*, *536*(1). https://doi.org/10.1088/1757-899X/536/1/012073

Selinus, O., Alloway, B., Centeno, J. A., Finkelman, R. B., Fuge, R., Lindh, U., & Smedley, P. (2013). Essentials of medical geology: Revised edition. In *Essentials of Medical Geology: Revised Edition*. https://doi.org/10.1007/978-94-007-4375-5

Shaji, E., Santosh, M., Sarath, K. V., Prakash, P., Deepchand, V., & Divya, B. V. (2021). Arsenic contamination of groundwater: A global synopsis with focus on the Indian Peninsula. *Geoscience Frontiers*, *12*(3). https://doi.org/10.1016/j.gsf.2020.08.015

Sø, H. U., Postma, D., Jakobsen, R., & Larsen, F. (2008). Sorption and desorption of arsenate and arsenite on calcite. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, *72*(24), 5871–5884. https://doi.org/10.1016/j.gca.2008.09.023

Szerement, J., Szatanik-Kloc, A., Jarosz, R., Bajda, T., & Mierzwa-Hersztek, M. (2021). Contemporary applications of natural and synthetic zeolites from fly ash in agriculture and environmental protection. *Journal of Cleaner Production*, *311*, 127461. https://doi.org/10.1016/J.JCLEPRO.2021.127461

Velazquez-Peña, G. C., Solache-Ríos, M., Olguin, M. T., & Fall, C. (2019). As(V) sorption by different natural zeolite frameworks modified with Fe, Zr and FeZr. *Microporous and Mesoporous Materials*, *273*(July 2018), 133–141. https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2018.07.003

Winkel, L. H. E., Casentini, B., Bardelli, F., Voegelin, A., Nikolaidis, N. P., & Charlet, L. (2013). Speciation of arsenic in Greek travertines: Co-precipitation of arsenate with calcite. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, *106*, 99–110. https://doi.org/10.1016/j.gca.2012.11.049

Xu, W., Wang, Z., Jia, Z., Huang, Y., Yuan, L., & Wang, J. (2002). Use of several plant materials and chemicals to inhibit soil urease activity and increase nitrogen recovery rate of urea by plant. *Pedosphere*, *12*(3), 275–282. https://doi.org/10.1016/S0304-3894(02)00020-1

Yadav, M. K., Saidulu, D., Gupta, A. K., Ghosal, P. S., & Mukherjee, A. (2021). Status and management of arsenic pollution in groundwater: A comprehensive appraisal of recent global scenario, human health impacts, sustainable field-scale treatment technologies. In *Journal of Environmental Chemical Engineering* (Vol 9, Number 3, bl 105203). Elsevier. https://doi.org/10.1016/j.jece.2021.105203

Yogafanny, E., Yohan, K. O., & Sungkowo, A. (2018). Treatment of brackish groundwater by zeolite filtration in Sumur Tua Wonocolo, Kedewan, Bojonegoro, East Java. *IOP Conference*

*Series: Earth and Environmental Science*, *212*(1). https://doi.org/10.1088/1755-1315/212/1/012014

Yuna, Z. (2016). Review of the natural, modified, and synthetic zeolites for heavy metals removal from wastewater. *Environmental Engineering Science*, *33*(7), 443–454. https://doi.org/10.1089/ees.2015.0166

Zaw M.T., M. A.-E. (2002). *Arsenic removal from water using advanced oxidation processes RN - Toxicology Letters, vol. 133, pp. 113-118. 133*, 113–118. https://doi.org/geolatitud.geoinvestigacion.gob.ec/ojs/ojs/index.php/GeoLatitud/article/view/30/73