

PROYECTO DE INVESTIGACIÓN

BAJO FINANCIAMIENTO UNLZ - PROGRAMA LOMAS CyT IV Convocatoria 2018 - Fi 04 - Ejecución 2019-2021



DOSSIER

Reporte de Avances 2019-2021 del Laboratorio LMFA:

Zeolitas Naturales funcionalizadas con hierro mediante irradiación de ondas ultrasónicas de alta frecuencia:
Obtención del material, caracterización y estudio de su rendimiento para el abatimiento de Arsénico en aguas subterráneas.

*Director de Proyecto: Dr. Ing. Fernando MASSARO**

*Participantes: Ing. Osvaldo Butrej**

Julieta Iannuzzi (Becaria)*

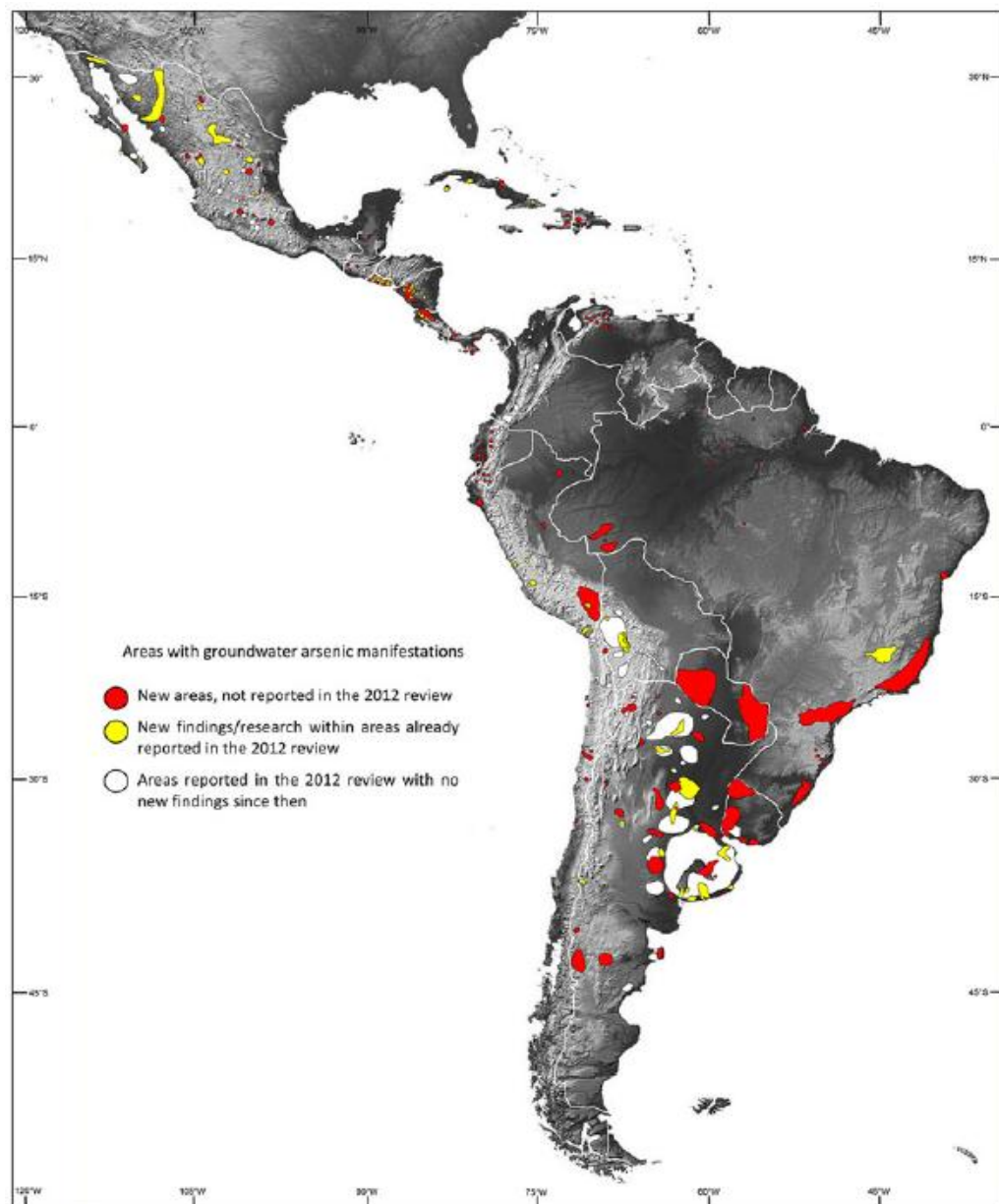
*(*Laboratorio LMFA Facultad de Ingeniería - UNLZ- Argentina)*

massarofernando@yahoo.co.uk

Introducción

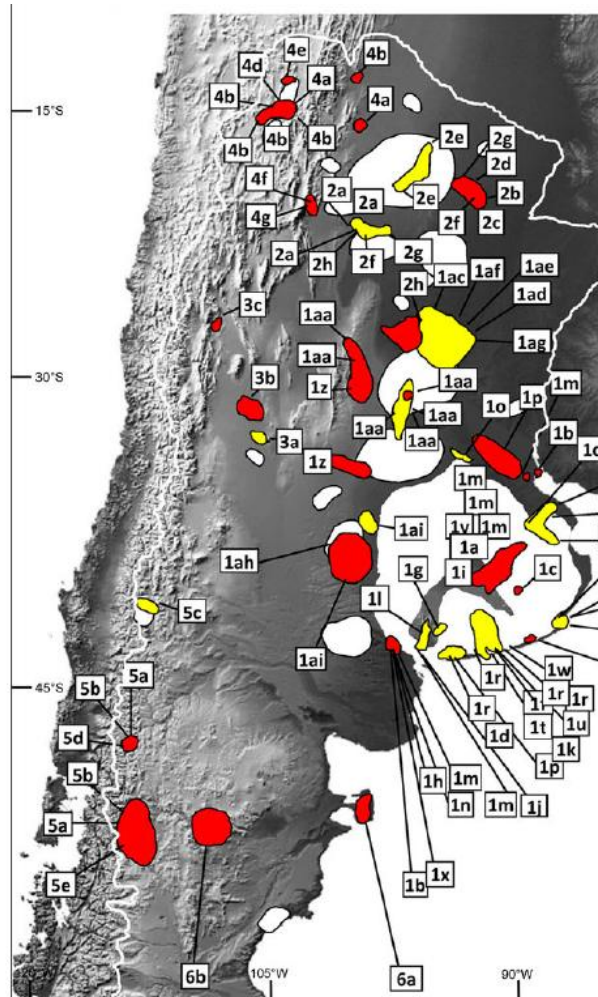
El presente trabajo informa los resultados del proyecto de investigación “Zeolitas Naturales funcionalizadas con hierro mediante irradiación de ondas ultrasónicas de alta frecuencia: Obtención del material, caracterización y estudio de su rendimiento para el abatimiento de Arsénico en aguas subterráneas”, el cual ha tenido la particularidad de haber sido desarrollado durante el año 2020 y 2021 en el contexto de la pandemia de SARS-Cov-2 (Covid19), restringiendo la circulación y el acceso de los integrantes del proyecto al Campus de la UNLZ y el Laboratorio LMFA y, por ello, condicionando fuertemente el plan de trabajo originalmente propuesto, el cual hubo que readaptar a este contexto.

La literatura especializada en la problemática del Arsénico en aguas para consumo humano muestra una renovada relevancia de esta temática a nivel mundial así como para Latinoamérica y la Argentina en particular (Bundschuh J, et al (2021). A nuestro entender, estas nuevas evidencias aportadas desde la perspectiva social y de salud poblacional muestra la necesidad de avanzar con nuevas tecnologías de abatimiento del Arsénico en aguas que sean efectivas y de bajo costo como solución factible y aplicable en forma masiva para toda la población afectada.



Mapa que muestra la problemática del Arsénico actualizada al año 2020 en Latinoamérica. Fuente: Bundschuh J, et al (2021)

Los nuevos hallazgos muestran que en la región la problemática es mucho más extensa de lo conocido hasta el año 2012 y que grandes áreas que hasta ahora se desconocía que estaban afectadas están en riesgo. En la Argentina se han identificado nuevas zonas que afectan y amplían la problemática en las regiones Centro y NEA del país, así como zonas cordilleranas y de La Patagonia, las cuales resultan una novedad e incremento en cuanto a la dimensión del problema y el riesgo poblacional asociado.

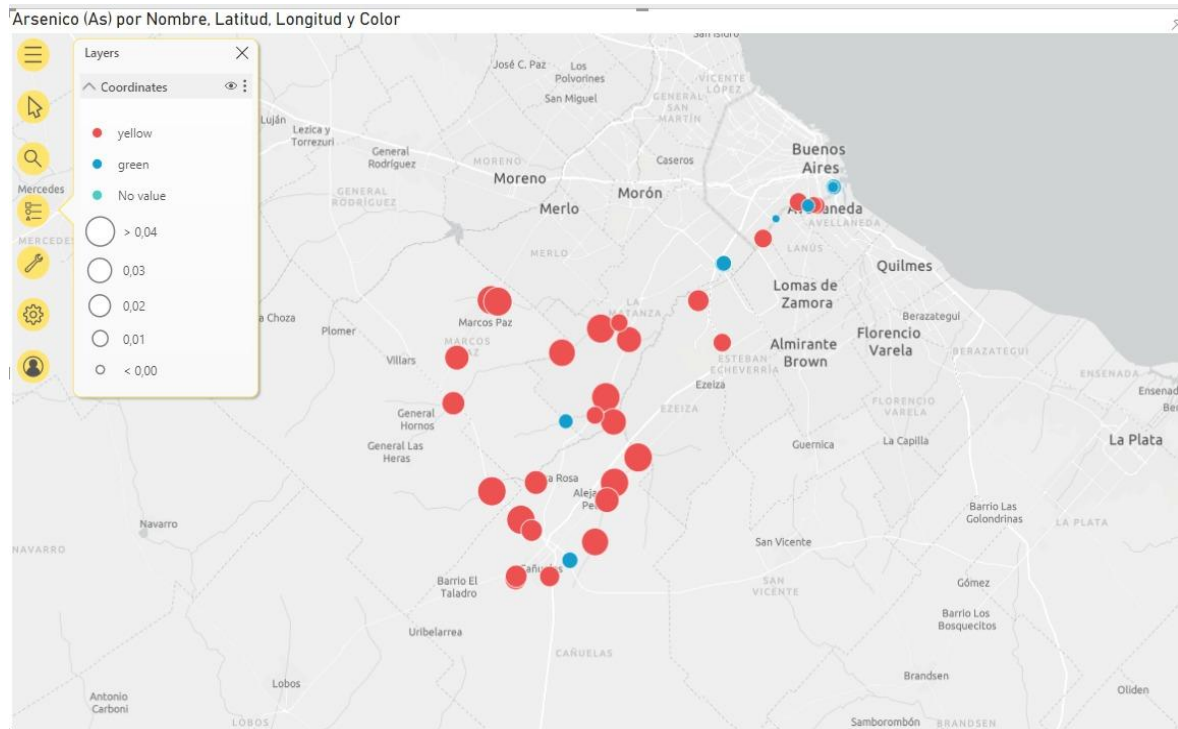


Mapa ampliado que muestra la problemática del Arsénico actualizada al año 2020 en Argentina.

Fuente: Bundschuh J, et al (2021)

Investigaciones en curso realizadas por nuestro Laboratorio LMFA, a partir de datos on-line obtenidos de AYSA y el ACUMAR de Argentina, muestran inclusive que la problemática también está presente en áreas de la región metropolitana de Buenos Aires (AMBA), que aunque no alcanzan altos niveles de Arsénico en aguas subterráneas y superficiales, sí superan los nuevos límites de 0,01 mg/l establecido por la WHO y el ANMAT de Argentina.

La complejidad del área en particular está dada por la alta densidad poblacional de esta zona así como la superposición de problemas asociadas a la vulnerabilidad socio-económica de una elevada cantidad de habitantes que hay en la misma, sumando un factor adicional de vulnerabilidad en términos de salud pública.



Mapa GIS ampliado en proceso de elaboración que muestra la problemática en el AMBA del Arsénico en aguas, actualizado al año 2021 (Región Metropolitana de Buenos Aires- Argentina).

Fuente: Investigación en curso Laboratorio LMFA (E.Alves, E.Cornejo, F.Massaro, 2021)

Frente a este contexto, de renovada relevancia de la problemática y las restricciones impuestas por la pandemia del SARS-CoV-2, los aportes que nuestro Laboratorio LMFA ha podido hacer en este período de tiempo han sido los siguientes (los cuales se han ampliado en las siguientes secciones del presente Dossier):

- Diseño de procedimientos estandarizados para el proceso de funcionalización ultrasónica de materiales filtrantes en general, así como para las Zeolitas Naturales en particular, bajo lineamientos de las normas NSF53, NSF58, IRAM 27300 y la nueva disposición ANMAT 8435/19 (Argentina).
- Diseño del instrumental de laboratorio necesario para la ejecución de las investigaciones y ensayos estandarizados en el marco de los mencionados procedimientos.
- Construcción y calibración del instrumental mencionado así como de los procedimientos, mediante la utilización de un material testigo de calibración (carbón activado granular funcionalizado con sales de plata) y la utilización de la llamada "muestra cero" de Zeolitas Naturales.
- La unificación de las etapas de investigación en baja escala de laboratorio con las etapas de ensayos bajo condiciones reales de uso bajo normas NSF53, NSF58, IRAM 27300 y ANMAT 8435/19, mediante el desarrollo de la técnica y el instrumental necesario para realizar filtrados convencionales en columnas de reacción equivalentes 1:1, que permiten simplificar y acelerar los procesos necesarios de I+D+I en una etapa única que combina la precisión y repetibilidad propia de las investigaciones en baja escala de laboratorio y las condiciones reales de uso por extrapolación lineal directa, con margen de error menor al 2%.

Reporte de Avances

Reactor ultrasónico y columnas de filtrado convencional: Diseño y estandarización de procedimientos e instrumental

En esta sección se describen los procedimientos estandarizados a la fecha, los cuales se han elaborado a partir de la experiencia recogida en la presente investigación Lomas CyT IV así como en las anteriores investigaciones en el marco de los proyectos Lomas CyT II y Lomas CyT III.

El primer paso consiste en la identificación y caracterización del material de base a utilizar en el proceso de funcionalización y posterior filtrado de Arsénico. Para ello, y dependiendo del material y de la información de base obtenida del fabricante / proveedor del mismo, se caracteriza el mismo principalmente mediante las técnicas de DRX, SEM, sonda EDS y en forma complementaria mediante la determinación de la capacidad CIC y el potencial electro-cinético (potZ).

De esta forma, se obtiene la información inicial sobre la superficie del material, principalmente la composición química, tamaño y distribución de poros e intersticios, capacidad de intercambio catiónico y distribución del potencial eléctrico en superficie (al tratarse del mismo tipo de Zeolita Natural utilizado en investigaciones anteriores, esta información ya estaba disponible al comienzo de la investigación).

El siguiente paso consiste en la caracterización física “macro” del material, que tendrá influencia en el rendimiento y vida útil durante el filtrado del Arsénico así como en el propio proceso de funcionalización a realizar sobre el material base.

En este caso, los parámetros de interés se centran en la granulometría (distribución porcentual en peso según el mesh o tamaño de tamiz del material base), la densidad aparente y la capacidad de absorción de agua sin variación de volumen, datos y variables de importancia a la hora de evaluar la capacidad y vida útil del cartucho filtrante.

Luego de la caracterización fisico-química “micro” y físico “macroscópica” comienza el proceso de funcionalización que consta de varias etapas. La primera de ellas es la limpieza inicial del material de base.

En este caso, las Zeolitas Naturales presentan residuos pulverulentos por lo cual se procede al lavado inicial por inmersión en agua destilada durante 24 hs. Para este proceso se ha estandarizado el procedimiento y el instrumental necesario, optimizando resultados frente a investigaciones anteriores.

En particular se ha colocado el material de base directamente en una cámara de reacción que luego se utiliza en el resto de pasos de funcionalización, con las consiguientes ventajas de evitar la manipulación del material a medida que avanza el proceso. La cámara de reacción se ha construido utilizando partes de embudos tipo Buchner modificados específicamente para permitir el ingreso/salida de fluidos tanto a corriente como a contra-corriente, según sea necesario en cada parte del proceso de funcionalización.

En las siguientes imágenes se puede observar la cámara de reacción durante el pesaje inicial, con un filtro mesh (medio de fibra de vidrio) en su base, sólo para retener las Zeolitas Naturales dentro de la cámara, y su posterior colocación en un cono del tipo Imhoff utilizado para la decantación inicial, con

lecturas volumétricas de sedimentos a 1, 3, 6 y 24 hs. A la hora 24 la cámara es retirada del cono y pueden hacerse las lecturas sobre sedimentos y aguas residuales de los parámetros físico-químicos de interés (según el material de base y proceso a aplicar).



Cámara de reacción vacía durante el pesaje inicial. Laboratorio LMFA



Cámara de reacción con material base colocada dentro del cono tipo Imhoff para la limpieza inicial. Laboratorio LMFA

Una vez lograda la limpieza inicial por decantación el paso siguiente consiste en la limpieza inicial y activación ultrasónica. En este caso, por el tipo de Zeolita Natural utilizada, esta etapa del proceso consta de dos partes: la limpieza inicial con NaCl y la activación ácida para incrementar el espacio intersticial con HCl, y ambos procesos se realizan en la cámara de reacción que se ubica respectivamente junto con las soluciones de limpieza y de activación ácida en el interior del reactor ultrasónico.

Las soluciones de limpieza y de activación ácida se preparan siguiendo los lineamientos NSF53 en cuanto a procedimientos y en proporciones según el material base, y en el reactor se pueden variar parámetros tales como la temperatura del medio (10 a 60°C), el tiempo de irradiación (1 seg a 5 min por cada ciclo) y la frecuencia de irradiación mediante atenuadores (25 a 35 MHz).

Para las Zeolitas Naturales utilizadas en esta investigación, al tratarse del mismo material base de investigaciones anteriores, se ha utilizado NaCl y HCl en las proporciones establecidas en investigaciones previas (Lomas CyT III), así como la temperatura, tiempo y frecuencia de irradiación dentro del reactor ultrasónico.

En la imagen siguiente se puede observar la cámara de reacción colocada dentro del reactor ultrasónico, en este caso con un cristal intermedio de baja atenuación (28 MHz) durante la etapa de limpieza inicial con NaCl.



Cámara de reacción con el material a funcionalizar en el interior del reactor ultrasónico, con cristal intermedio de atenuación (28MHz). Laboratorio LMFA

Las siguientes etapas de funcionalización, en cuanto a procedimientos e instrumental utilizado, son similares a la anterior, aunque esta etapa el proceso tiene la posibilidad de ser realizada con múltiples alternativas, ya que puede variarse el tipo de solución de funcionalización, sus concentraciones, así como la temperatura, tiempos y frecuencia de irradiación, formando entonces esta etapa el “core” del proceso en términos de funcionalización del material.

Para este caso, la funcionalización con óxidos de hierro puede lograrse mediante distintos tipos de sales de hierro (sulfato de hierro, cloruro de hierro, nitrato de hierro) lo cual llevará al material funcionalizado (Zeolitas Naturales funcionalizadas) a obtener distintos resultados finales en cuanto a la capacidad de abatimiento del Arsénico durante el filtrado en las columnas de reacción y/o cartuchos filtrantes.

Una vez logrado el proceso de funcionalización, según el material base empleado y las sales utilizadas para dicha funcionalización así como la selección de las variables del proceso, el material funcionalizado se utiliza para el relleno de las columnas de filtración tal de proceder a la etapa de filtrado

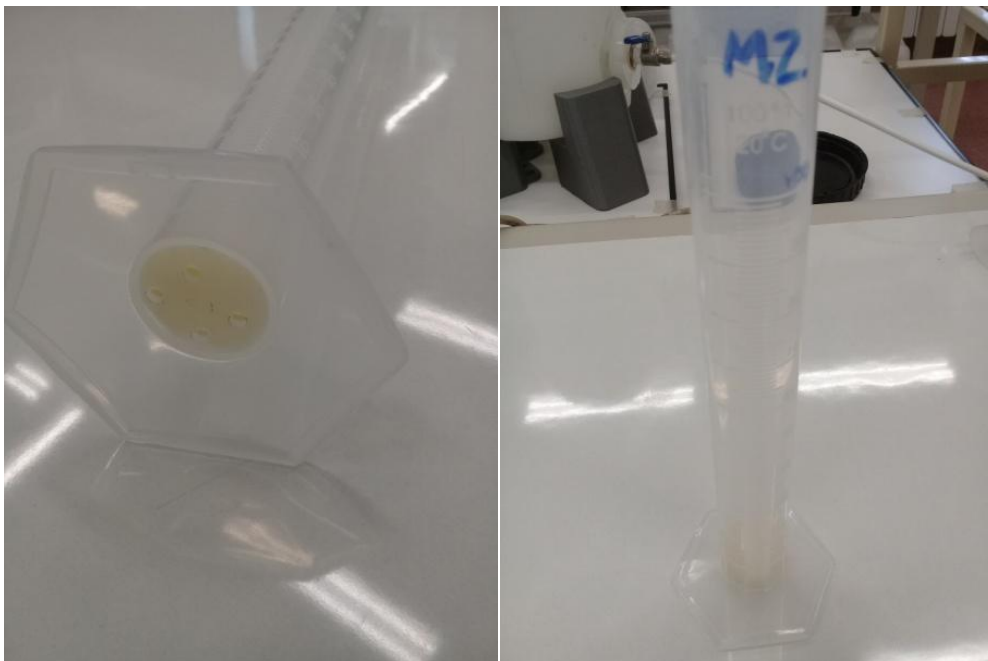
convencional, y bajo condiciones normalizadas, del agua de desafío conteniendo la dosis seleccionada del contaminante a retener (en este caso el Arsénico).

En esta etapa de filtrado convencional, y gracias al diseño de las columnas de reacción equivalentes 1:1, se pueden realizar en escala de laboratorio ensayos que reproducen en escala 1:1 las condiciones reales de uso para un cartucho filtrante de hasta 1 kilo de capacidad. En particular, la extrapolación lineal directa se logrará siempre y cuando coincidan las velocidades del frente de avance y el tiempo de residencia de las columnas de reacción y los cartuchos filtrantes, y siempre y cuando el límite de escala en peso y/o volumen se mantenga por debajo de la relación 1:10 entre la columna de reacción y el cartucho.

En este caso, utilizando una columna estandarizada de 100 ml de capacidad con orificios calibrados en su base, las geometrías de ambos sistemas permiten establecer la equivalencia 1:1 frente a un cartucho de 500 gramos convencional, con velocidades de frente de avance de 8.7 mm/seg (equivalentes 1:1 a un caudal de 1,5 litros/minuto a 1 kg/cm² en un cartucho convencional) y con un tiempo de residencia promedio de 25 segundos de contacto entre el sorbente y el sorbato, tal como sucede en las condiciones reales de flujo bajo normas NSF53, IRAM 27300 y ANMAT 8435/19.

Mediante los orificios calibrados en la base de las columnas de reacción se pueden ajustar valores intermedios de caudal con presión hidrostática, desde 25 ml/min hasta 250 mm/min, equivalentes 1:1 a 0.25 a 2.5 lts/min en cartuchos convencionales, es decir con igual velocidad de frente de avance y tiempo de residencia en su interior, teniendo en cuenta que dicha calibración depende del valor Mesh obtenido en la etapa inicial.

En la siguiente imagen se puede observar una columna de reacción equivalente 1:1 de 100 ml de capacidad con orificios calibrados para caudales de 25 a 30 ml/min.



Columna de reacción equivalente con orificios calibrados para caudales de 25 a 30 ml/min en NaZe funcionalizadas Mesh#30/50 (tamaños de partículas de 0,3 a 0,6 mm). Laboratorio LMFA

En las siguientes imágenes se pueden observar los sistemas porta-columnas completos, con los tanques y bombas de dosificación, así como la secuencia utilizada para la calibración de parámetros en el agua

de desafío en el agua post-filtrado mediante la cual se calibró la equivalencia 1:1 en términos de eficiencia en el abatimiento de contaminantes. Para esto último, la eficiencia se calibró mediante columnas de reacción con un material conocido (carbón activado granular impregnado con sales de plata) sobre el cual se realizaron ensayos de Cloro libre residual, Cobre y Arsénico en condiciones del tipo Short Test NSF53 y sus resultados se compararon con un cartucho comercial, relleno con similar material, ensayado a lo largo del 100% de su vida útil de más de 10.000 litros bajo norma NSF53, IRAM 27300 y ANMAT 8435/19 (1,5 lt/min y 1,7 kg/cm² de presión en el ingreso), logrando resultados con menos del 2% de desvío entre las lecturas directas en las columnas de reacción equivalentes y los valores reales obtenidos en banco de ensayos IRAM para cartuchos convencionales de 680 gramos.



Sistemas porta-columnas completos y detalle de columnas de reacción equivalentes 1:1 diseñados y construidos durante la presente investigación. Laboratorio LMFA



Procedimiento de calibración de las columnas de reacción equivalentes 1:1 mediante carbón activado granular impregnado con sales de plata. Laboratorio LMFA

En el siguiente cuadro puede observarse un resumen de los procedimientos estandarizados a la fecha, con las variables y parámetros de interés para esta investigación, así como el instrumental necesario para su ejecución.

FASE DEL PROCESO	A CONTROL FÍSICO INICIAL	B LIMPIEZA INICIAL	C ACTIVACIÓN INICIAL ULTRASONICA	D REACCIÓN DE FUNCIONALIZACIÓN ULTRASONICA	E FILTRADO CONVENCIONAL EN COLUMNAS DE REACCIÓN EQUIVALENTES 1:1
PROCEDIMIENTOS	<p>SECADO AL AIRE 24 hs</p> <p>AJUSTE/CALIBRACIÓN DE GRANULOMETRÍA (CONTROL MESH#)</p> <p>PESAJE TOTAL Y PESAJE PARCIAL (SEGUN MESH#)</p> <p>DETERMINACIÓN DE DENSIDAD APARENTE</p> <p>DETERMINACIÓN DE ABSORCIÓN DE HUMEDAD (% EN PESO)</p>	<p>LLENADO CON MUESTRA DE MATERIAL Y PESAJE DE CÁMARA DE REACCIÓN</p> <p>LIMPIEZA INICIAL MEDIANTE DECANTACIÓN 24 hs (CON AGUA DESTILADA) DE LA CÁMARA DE REACCIÓN CON LA MUESTRA DE MATERIAL</p> <p>EXTRACCIÓN DE LA CÁMARA DE REACCIÓN CON LA MUESTRA DE MATERIAL Y SECADO AL AIRE 48 hs (o en estufa a 60°C - 6 hs)</p> <p>DETERMINACIÓN DEL PESO Y VOLUMEN DE SEDIMENTOS Y DE ANALITOS DE INTERÉS EN EL SEDIMENTO</p>	<p>PREPARACIÓN DE SOLUCIÓN DE 300 ml DE ACTIVACIÓN (con agitación a temperatura ambiente, proporción NaCl 3:1 NaZe)</p> <p>PREPARACIÓN DE SOLUCIÓN DE 300 ml DE ACIDIFICACIÓN (con agitación a temperatura ambiente, proporción HCl al 19% n:1 NaZe)</p> <p>ACTIVACIÓN INICIAL ULTRASONICA: ENJUAGUE INICIAL CON MIN 300 ml DE AGUA DESTILADA, COLOCACION DE LA CÁMARA DE REACCIÓN CON LA MUESTRA DEL MATERIAL EN EL REACTOR ULTRASONICO Y LLENADO DE LA CÁMARA CON LA SOLUCIÓN DE ACTIVACIÓN. APLICACIÓN DE ONDAS ULTRASONICAS DURANTE 1/3/5/10/15 MINUTOS.</p> <p>EXTRACCIÓN DE MUESTRAS DE LA SOLUCIÓN EN EL REMANENTE DE LA CÁMARA Y DETERMINACIÓN DE PARÁMETROS DE INTERÉS EN EL MINUTO 1/3/5/10/15</p> <p>ACTIVACIÓN INICIAL ULTRASONICA: ENJUAGUE INICIAL CON MIN 300 ml DE AGUA DESTILADA, COLOCACION DE LA CÁMARA DE REACCIÓN CON LA MUESTRA DEL MATERIAL EN EL REACTOR ULTRASONICO Y LLENADO DE LA CÁMARA CON LA SOLUCIÓN DE ACIDIFICACIÓN. APLICACIÓN DE ONDAS ULTRASONICAS DURANTE 1/3/5/10/15 MINUTOS.</p> <p>EXTRACCIÓN DE MUESTRAS DE LA SOLUCIÓN EN EL REMANENTE DE LA CÁMARA Y DETERMINACIÓN DE PARÁMETROS DE INTERÉS EN EL MINUTO 1/3/5/10/15</p>	<p>PREPARACIÓN DE SOLUCIÓN DE 300 ml DE FUNCIONALIZACIÓN (con agitación a temperatura ambiente, proporción Fe según ensayo n:1 NaZe)</p> <p>FUNCIONALIZACIÓN ULTRASONICA: ENJUAGUE INICIAL CON MIN 300 ml DE AGUA DESTILADA, COLOCACION DE LA CÁMARA DE REACCIÓN CON LA MUESTRA DEL MATERIAL ACTIVADO Y ACIDIFICADO EN EL REACTOR ULTRASONICO Y LLENADO DE LA CÁMARA CON LA SOLUCIÓN DE FUNCIONALIZACIÓN. APLICACIÓN DE ONDAS ULTRASONICAS DURANTE 1/3/5/10/15 MINUTOS.</p> <p>EXTRACCIÓN DE MUESTRAS DE LA SOLUCIÓN EN EL REMANENTE DE LA CÁMARA Y DETERMINACIÓN DE PARÁMETROS DE INTERÉS EN EL MINUTO 1/3/5/10/15</p>	<p>LLENADO Y PESADO DE COLUMNAS CON MUESTRA DE MATERIAL FUNCIONALIZADO (según ensayo)</p> <p>PREPARACIÓN DE SOLUCIÓN DE 1 /5/ 10/ 50 /100 lts DE AGUA DE DESAFÍO (con agitación a temperatura ambiente, proporción As según ensayo / límites ANMAT 8435/19)</p> <p>ENJUAGUE INICIAL CON AGUA DESTILADA, CIRCULACIÓN A TRAVÉS DE LAS COLUMNAS DE REACCIÓN MIN 1 lt CON CAUDAL MÁXIMO DE 20 ml/min (caudales variables según ensayo)</p> <p>CIRCULACIÓN DE AGUA DE DESAFÍO A TRAVÉS DE LAS COLUMNAS DE REACCIÓN 1/5/10/50/100 lts CON CAUDAL MÍNIMO DE 20 ml/min (caudales variables según ensayo)</p> <p>EXTRACCIÓN DE MUESTRAS PRE Y POST FILTRO Y DETERMINACIÓN DE PARÁMETROS DE INTERÉS EN 1/5/ 10/50 100 lts</p>
VARIABLES CLAVE DEL PROCESO	<p>DISTRIBUCIÓN PORCENTUAL EN PESO SEGUN MESH#</p> <p>DENSIDAD APARENTE</p> <p>ABSORCIÓN DE AGUA (% EN PESO)</p>	<p>PESO DEL MATERIAL A FUNCIONALIZAR UBICADO EN LA CÁMARA DE REACCIÓN</p> <p>VOLUMEN DE SEDIMENTOS 6/12/24 hs</p> <p>PESO DE SEDIMENTOS 24 hs</p> <p>ANALITOS DE INTERÉS EN EL SEDIMENTO (como % y en peso)</p>	<p>TEMPERATURA Y RPM DE AGITACIÓN (PARA SOLUCIÓN DE ACTIVACIÓN Y DE ACIDIFICACIÓN)</p> <p>VOLUMEN Y CONCENTRACIÓN DE LA SOLUCIÓN DE ACTIVACIÓN Y DE ACIDIFICACIÓN (NaCl y HCl), INCLUYE CONCENTRACIÓN DE CLORUROS, DE DUREZA, pH, ALCALINIDAD, TDS, ORP, TEMPERATURA</p> <p>TIEMPO, FRECUENCIA (MHz) Y POTENCIA ENTREGADA POR EL REACTOR ULTRASONICO DURANTE LA ACTIVACIÓN INICIAL Y LA ACIDIFICACIÓN</p> <p>REMANENTE DE SOLUCIÓN DE ACTIVACIÓN: CONCENTRACIÓN DE CLORUROS, DUREZA TOTAL, pH, ALCALINIDAD, TDS, ORP, TEMPERATURA EN EL MINUTO 1/3/5/10/15.</p> <p>REMANENTE DE SOLUCIÓN DE ACIDIFICACIÓN: CONCENTRACIÓN DE CLORUROS, DE DUREZA, pH, ALCALINIDAD, TDS, ORP, TEMPERATURA EN EL MINUTO 1/3/5/10/15</p>	<p>TEMPERATURA Y RPM DE AGITACIÓN (PARA SOLUCIÓN DE FUNCIONALIZACIÓN)</p> <p>VOLUMEN Y CONCENTRACIÓN DE LA SOLUCIÓN DE FUNCIONALIZACIÓN (según ensayo), CONCENTRACIÓN DE Fe (según ensayo), DUREZA, pH, ALCALINIDAD, TDS, ORP, TEMPERATURA</p> <p>TIEMPO, FRECUENCIA (MHz) Y POTENCIA ENTREGADA POR EL REACTOR ULTRASONICO DURANTE LA FUNCIONALIZACIÓN</p> <p>REMANENTE DE SOLUCIÓN DE FUNCIONALIZACIÓN: CONCENTRACIÓN DE Fe (según ensayo), DUREZA TOTAL, pH, ALCALINIDAD, TDS, ORP, TEMPERATURA EN EL MINUTO 1/3/5/10/15.</p>	<p>TEMPERATURA Y RPM DE AGITACIÓN (PARA EL AGUA DE DESAFÍO)</p> <p>VOLUMEN Y CONCENTRACIÓN DEL AGUA DE DESAFÍO (según ensayo), CONCENTRACIÓN DE As (según ensayo), DUREZA, pH, ALCALINIDAD, TDS, ORP, TEMPERATURA</p> <p>AGUA POST FILTRO (según ensayo), CONCENTRACIÓN DE As (según ensayo), DUREZA, pH, ALCALINIDAD, TDS, ORP, TEMPERATURA PARA 1 /5/10/ 50 /100lts</p>
INSTRUMENTAL PRINCIPAL DEL PROCESO	<p>MOLINILLO DE TRITURACIÓN HASTA MESH#300</p> <p>MALLAS DE CALIBRACIÓN MESH# TIPO ASTM (ASTM MESH# 12/20/30/ 50/80/100/120/200)</p> <p>BALANZA DE PRECISION (0,01 g)</p> <p>PROBETAS GRADUADAS</p>	<p>CÁMARA DE REACCIÓN ULTRASONICA</p> <p>CONOS DE SEDIMENTACIÓN TIPO IMHOFF</p> <p>BALANZA DE PRECISIÓN (0,01 g)</p> <p>FOTOMETRO LÁSER MULTIPARAMÉTRICO</p>	<p>BALANZA DE PRECISIÓN (0,01 g)</p> <p>AGITADOR MAGNETICO CON CONTROL DE VELOCIDAD Y SONDA DE TEMPERATURA</p> <p>CÁMARA DE REACCIÓN ULTRASONICA</p> <p>REACTOR ULTRASONICO 25 / 40 MHz</p> <p>FOTOMETRO LÁSER MULTIPARAMÉTRICO</p> <p>SONDA DE MEDICIÓN DE pH, ORP, TDS, TEMPERATURA</p>	<p>BALANZA DE PRECISIÓN (0,01 g)</p> <p>AGITADOR MAGNETICO CON CONTROL DE VELOCIDAD Y SONDA DE TEMPERATURA</p> <p>CÁMARA DE REACCIÓN ULTRASONICA</p> <p>REACTOR ULTRASONICO 25 / 40 MHz</p> <p>FOTOMETRO LÁSER MULTIPARAMÉTRICO</p> <p>SONDA DE MEDICIÓN DE pH, ORP, TDS, TEMPERATURA</p>	<p>BALANZA DE PRECISIÓN (0,01 g)</p> <p>AGITADOR MAGNETICO CON CONTROL DE VELOCIDAD Y SONDA DE TEMPERATURA</p> <p>TANQUES CALIBRADOS 5/ 10/ 50/ 100 lts CON BOMBAS DE IMPULSIÓN / BOMBAS DOSIFICADORAS 12Vcc</p> <p>COLUMNAS DE REACCIÓN EQUIVALENTES 1:1</p> <p>FOTOMETRO LÁSER MULTIPARAMÉTRICO / ESPECTROFOTOMETRO UV-Vis</p> <p>SONDA DE MEDICIÓN DE pH, ORP, TDS, TEMPERATURA</p>

Reporte de Avances

Puesta en funcionamiento del equipamiento: Resultados preliminares sobre una "Muestra cero"

La caracterización inicial del material de base, como ya se mencionó, ya fue realizada en investigaciones anteriores por tratarse del mismo material de base utilizado previamente (en el marco del anterior proyecto Lomas CyT III).

Caracterización mineralógica de la Zeolita Natural utilizada: Con el objeto de funcionalizar muestras para la fabricación de los prototipos experimentales a ensayar, se han considerado los datos químicos y la estabilidad de la especie zeolítica natural (muestra 3978) utilizados en la anterior investigación (Lomas CyT III).

Las medidas de superficie BET indican para la misma una superficie específica de 8,5 m²/g, resultando predominantemente mesoporosa, siendo una Zeolita del tipo CLI sódica.

El análisis químico realizado previamente a través de la técnica de Espectroscopia de Emisión por Plasma Inductivamente Acoplado (ICP-AES) para elementos mayoritarios (aportado por la UNLP) indican que la fórmula mínima promedio que resultó es Fe_{0,26}Ca_{0,71}Mg_{0,42}Na_{4,75}K_{0,74}Si_{29,62}Al_{6,18}O₇₂, (plano [001]), perpendiculares a un canal C de 8 miembros (plano [100]) con tamaños de 4,4 x 7,2 Å, 4,1 x 4,7 Å y 4,0 x 5,5 Å, respectivamente (Arcoya, 1996).

La información que ofrece el Atlas sobre esta zeolita es: FD: 17.0 T/ 1000 Å³, Canales: [100] 8 2.6 x 4.7* <--> {[001] 10 3.0 x 7.6* + 8 3.3 x 4.6*} variables debido a la considerable flexibilidad de la estructura. Los diagramas de difracción DRX mostraron las reflexiones típicas de la especie clinoptilolita (CLI), de acuerdo al patrón PDF 79-1461, correspondiente a la fórmula (Ca_{1,8}Mg_{0,16}Na_{4,24}K_{0,28})(Al_{8,16}Si_{27,84}O₇₂)(H₂O)_{24,88}. Los parámetros cristalográficos del patrón PDF 79-1461 son:

$$a: 17.62 \text{ \AA}, b: 17.90 \text{ \AA}, c: 7.403 \text{ \AA}, \beta: 116.52^\circ$$

Grupo espacial: C2/m,

Sistema: Monoclínico

La CLI es estable hasta los 750-800° C, pero las formas ricas en calcio se descomponen aproximadamente a los 550- 600° C (Filizova, 1975). Así mismo, los contenidos de hierro resultan bajos, observándose un marcado predominio de elementos alcalinos respecto a alcalino-térreos, algo que podría ser de utilidad para el método propuesto de modificación y funcionalización de las Zeolitas Naturales con hierro para la retención de arsénico.

Especies mayoritarias	PROMEDIO (% en masa de óxidos)
SiO ₂	61,7
Al ₂ O ₃	12,3

Fe ₂ O ₃	0,7
CaO	1,34
MgO	0,57
Na ₂ O	5,98
K ₂ O	1,2
TiO ₂	0,13
MnO	0,01
P ₂ O ₅	0,02

La relación Si/Al influye en la estabilidad de las muestras de dos formas diferentes: en primer lugar se ve afectada por el número y tipo del catión intercambiable (catión monovalente: Na⁺ o divalente como Ca²⁺) y en segundo lugar la prevalencia de enlaces Al-O-Si respecto a enlaces Si-O-Si produce inestabilidad estructural (Sternik, 2011). La muestra 3978, con mayor relación Si/Al y menor contenido de Ca, es la que presenta mayor estabilidad térmica. La capacidad de intercambio catiónica sin embargo no superó los 120 meq/100g, siendo un valor relativamente bajo dado que según la especie utilizada podría llegar hasta los 600 meq/100 gr.

Procedimientos aplicados

A - CONTROL FÍSICO INICIAL

Para la llamada "muestra cero", cuya finalidad es la de obtener un material funcionalizado con la mínima capacidad de adsorción de Arsénico, tal de utilizar luego este material y sus resultados como patrón de comparación con otras especies de Zeolitas naturales así como distintos procesos de funcionalización al modificar las variables de interés (sales utilizadas, concentraciones, temperatura, tiempo y frecuencia de irradiación).

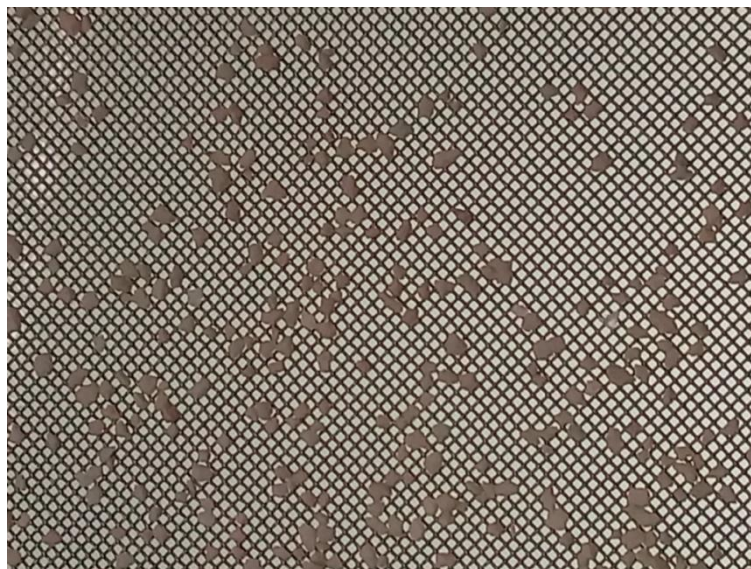
Sobre la muestra cero, entonces, se realizaron los procedimientos antes mencionados para el control físico macroscópico. Los resultados obtenidos se encuentran resumidos en la siguiente tabla:

Granulometría	Partículas > 0,6 mm (>Mesh#30)	Partículas < 0,6 mm (<Mesh#30) y > 0,3 mm (>Mesh#50)	Partículas < 0,3 mm (<Mesh#50) y > 0,18 mm (>Mesh#80)	Partículas < 0,18 mm (<Mesh#80) y > 0,15 mm (>Mesh#100)
Distribución % en peso	4,10%	95,10%	0,50%	0,30%
Acumulado % en peso	4,10%	99,20%	99,70%	100,00%
Densidad aparente	794,07 gr/lit			
Absorción de agua (% en peso)	70% (sin modificación de volumen)			

En las siguiente imagen se puede observar el material base utilizado y una fotografía obtenida durante el control de granulometría para un Mesh #50 (tamiz de 0.3 mm), el tamaño de grano como puede observarse es homogéneo por lo tanto es adecuado a los fines de la investigación y el ensayo.



Control físico macroscópico de la Zeolita Natural utilizada en la investigación. Laboratorio LMFA.



Fotografía obtenida durante el control Mesh#50 (el espacio en el mallado es de 0.3 mm). Laboratorio LMFA

B - LIMPIEZA INICIAL

Para esta etapa se rellenaron 3 cámaras de reacción (M1, M2 y M3) con el material base y se aplicó el procedimiento de limpieza inicial mediante inmersión en agua destilada durante 24 en conos del tipo Imhoff, con lecturas de volumen de sedimentos a 1, 3, 6 y 24 hs y lecturas de parámetros de interés en los sedimentos y las aguas residuales obtenidas luego de las 24 hs.



Cámara de reacción M1 durante el pesado inicial y cámara de reacción 3 colocada en el cono de sedimentación tipo Imhoff para la hora 1. Laboratorio LMFA

Los resultados obtenidos para esta etapa se han resumido en la siguiente tabla:

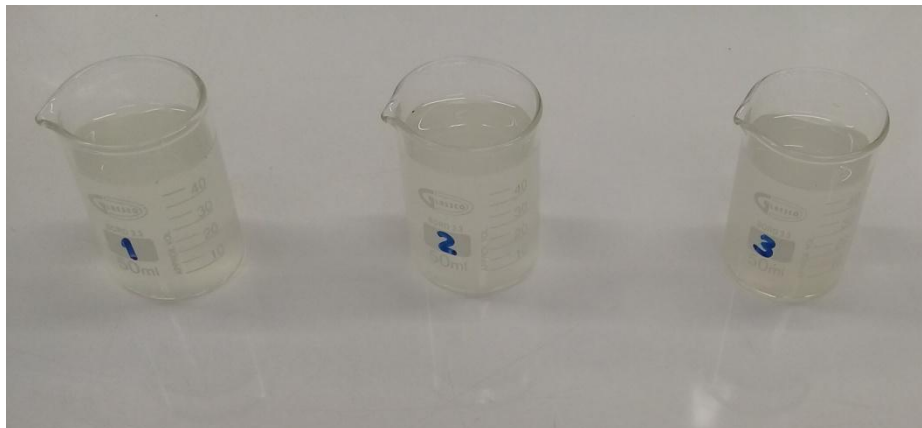
CÁMARAS REACTORAS		MUESTRA 1	MUESTRA 2	MUESTRA 3
PESO NETO (MATERIAL SECO)		94,59 gr	100,39 gr	100,8 gr
LAVADO INICIAL	Volumen de sedimentos 1 h	11,5 ml (sobre 500ml de agua total)	14 ml (sobre 500ml de agua total)	12,5 ml (sobre 500ml de agua total)
	Volumen de sedimentos 3 hs	11 ml (sobre 500ml de agua total)	12,5 ml (sobre 500ml de agua total)	12 ml (sobre 500ml de agua total)
	Volumen de sedimentos 6 hs	10,5 ml (sobre 500ml de agua total)	11 ml (sobre 500ml de agua total)	11,5 ml (sobre 500ml de agua total)
	Volumen de sedimentos 24 hs	10,5 ml (sobre 500ml de agua total)	11 ml (sobre 500ml de agua total)	11,5 ml (sobre 500ml de agua total)
	Final (luego del retiro de las cámaras de los conos de sedimentación)	12,5 ml (sobre 650ml de agua total)	13,5 ml (sobre 650ml de agua total)	14 ml (sobre 650ml de agua total)
PESO DE SEDIMENTOS		35 gr	37,8 gr	39,2 gr



Cámaras de reacción con las Muestras M1, M2 y M3. La Muestra M2 con lavado inicial, Muestras M1 y M3 sin lavado inicial. Laboratorio LMFA

Los resultados obtenidos para los parámetros de interés en las aguas residuales se resumen en la siguiente tabla:

PARAMETROS	RESIDUO LÍQUIDO
pH	7,4
TDS	448 ppm
Dureza Total	80 ppm
Alcalinidad	90 ppm
Temperatura	21°C

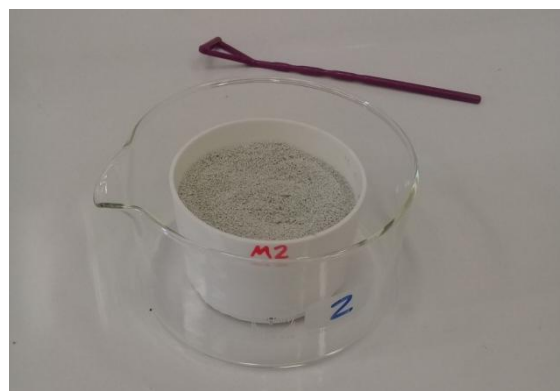


Muestras de aguas residuales obtenidas luego del lavado inicial de las Muestras M1, M2 y M3 respectivamente. Laboratorio LMFA

C - ACTIVACIÓN INICIAL ULTRASÓNICA

Por tratarse de la "muestra cero" o patrón de referencia solamente se aplicó el procedimiento de acondicionamiento y activación inicial mediante una solución de cloruro de sodio de 300 ml con una proporción (peso / peso) de 3 a 1 (NaZe – NaCl), preparada a 60°C / 1000 RPM durante 2 minutos, y se sumergió la cámara de reacción M2 en dicha solución una vez que ésta alcanzó la temperatura ambiente, luego se colocó la cámara de reacción inmersa en la solución dentro del reactor ultrasónico y se aplicó una irradiación de 28 MHz durante 5 minutos.

En las siguientes imágenes se puede observar la secuencia del proceso:



Cámara de reacción con la Muestra M2, en este caso la solución de activación se colocó sobre un recipiente de cristal para contener los 300 ml de solución y además ejercer la función de atenuador de frecuencias. Laboratorio LMFA.



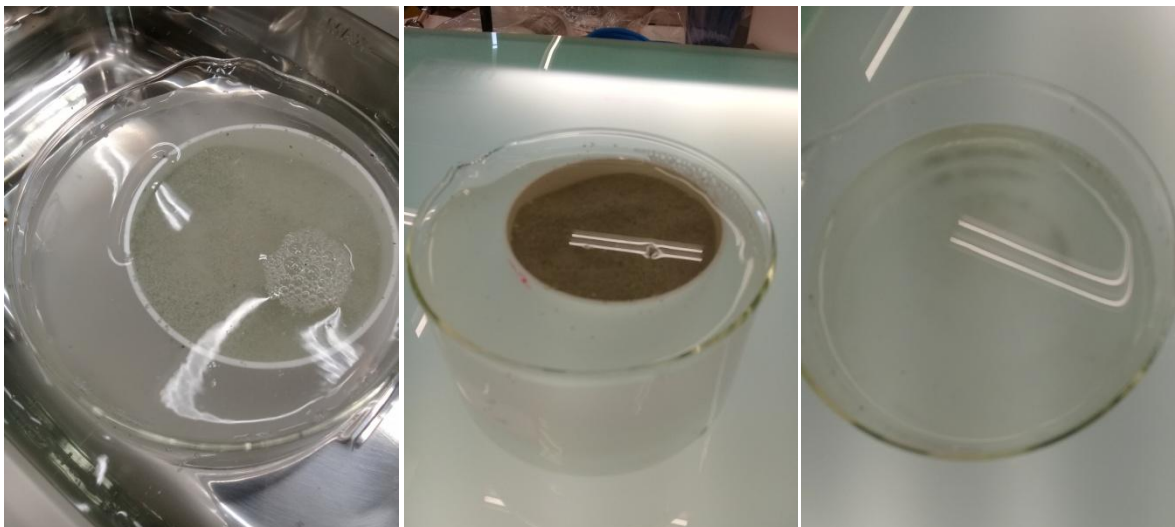
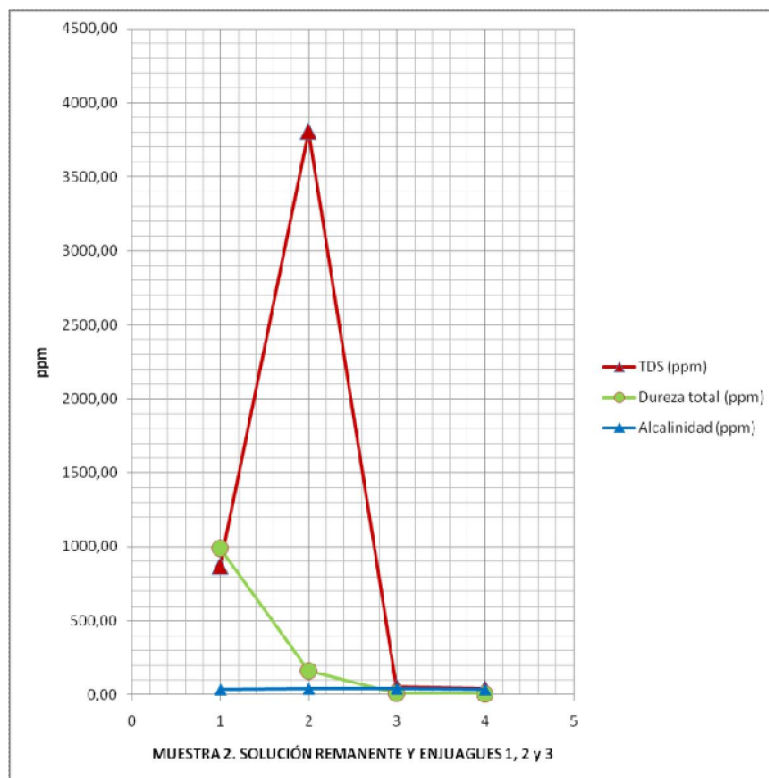
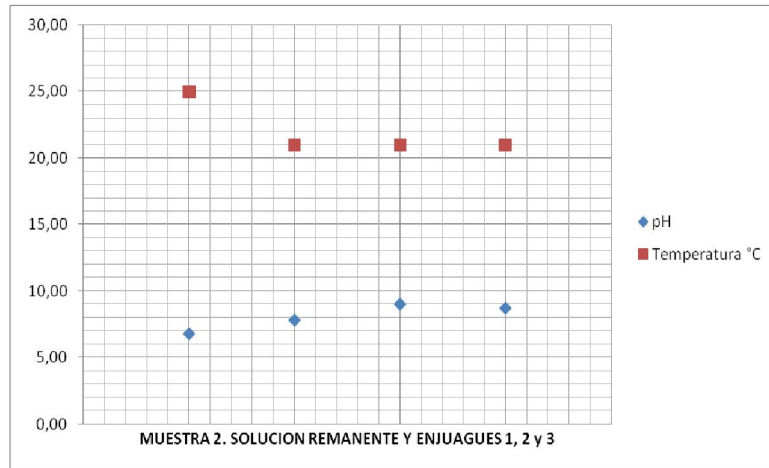
Secuencias del procedimiento aplicado: pesaje, preparación y dosificación de la solución de activación. Laboratorio LMFA



Secuencias del procedimiento aplicado: colocación de la cámara de reacción inmersa en la solución de activación dentro del reactor ultrasónico e irradiación con 28 MHz a 21°C durante 5 minutos. Laboratorio LMFA

Una vez completado el proceso se procedió a la extracción de muestras del agua residual y la determinación de parámetros de interés, incluyendo 3 enjuagues de la cámara de reacción con agua destilada, detallando en la siguiente tabla y gráficos los resultados obtenidos:

	PARAMETROS	SOLUCIÓN REMANENTE (5 min a 20°C y 35MHz)	Primer enjuague con 300 ml de agua destilada	Segundo enjuague con 300 ml de agua destilada	Tercer enjuague con 300 ml de agua destilada
SOLUCIÓN DE ACTIVACIÓN EN LA CÁMARA DE REACCIÓN (300 ml, concentración 100 gr NaCl/l; 60°C / 1000 RPM)	pH	6,80	7,80	9,00	8,70
	TDS (ppm)	871,00	3810,00	52,00	42,00
	Dureza total (ppm)	990,00	160,00	12,00	4,00
	Alcalinidad (ppm)	35,00	40,00	40,00	35,00
	Temperatura °C	25,00	21,00	21,00	21,00



Muestra M2 luego de finalizar la irradiación ultrasónica. Laboratorio LMFA

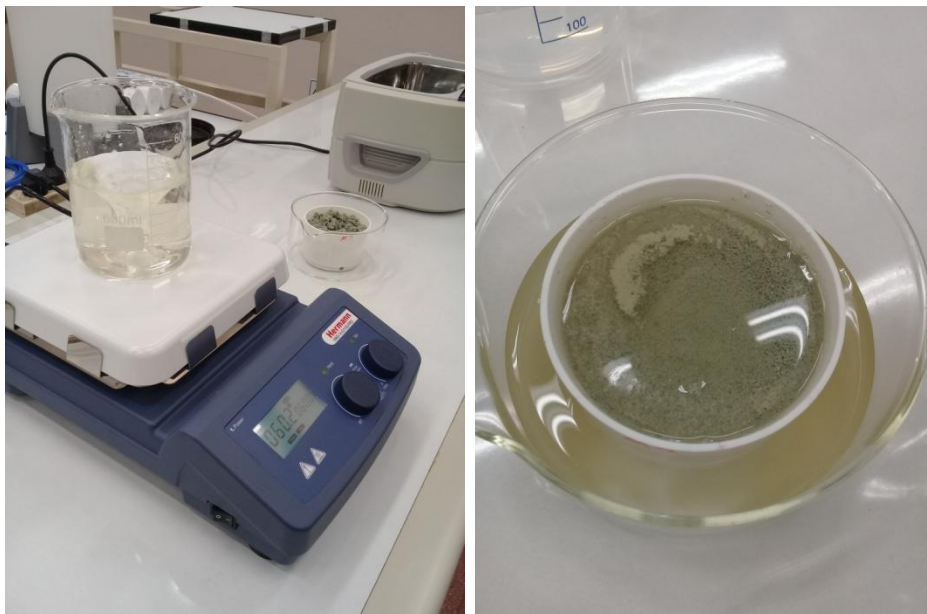


Muestras de aguas residuales obtenidas luego de la irradiación ultrasónica y los 3 enjuagues con agua destilada sobre la Muestra M2, y Muestra M2 en la cámara de reacción luego de finalizado el proceso de enjuague. Laboratorio LMFA

D – REACCIÓN DE FUNCIONALIZACIÓN ULTRASÓNICA

Por tratarse de la “muestra cero” o patrón de referencia se aplicó el procedimiento de funcionalización con óxidos de hierro mediante una solución de sulfato de hierro (Fe+2) en 300 ml de agua destilada, con una concentración de 600 mg/l, preparada a 60°C / 1000 RPM durante 2 minutos, y se sumergió la cámara de reacción M2 en dicha solución una vez que ésta alcanzó la temperatura ambiente, luego se colocó la cámara de reacción inmersa en la solución dentro del reactor ultrasónico y se aplicó una irradiación de 28 MHz durante 5, 10 y 15 minutos.

En las siguientes imágenes se puede observar la secuencia del proceso:



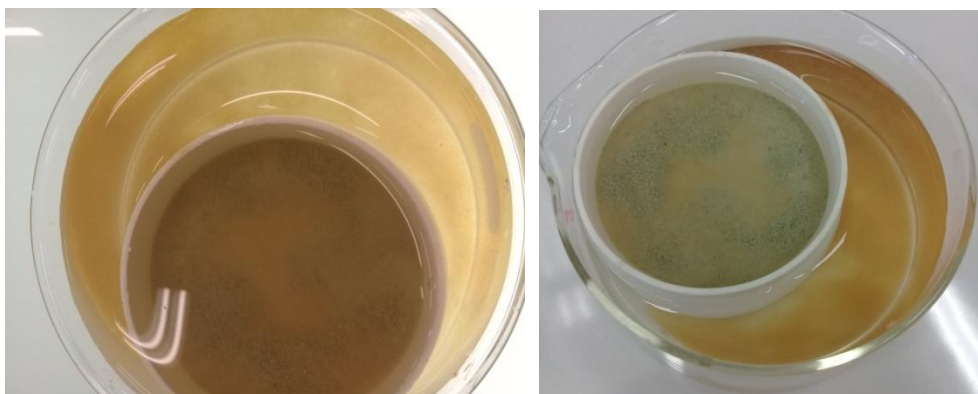
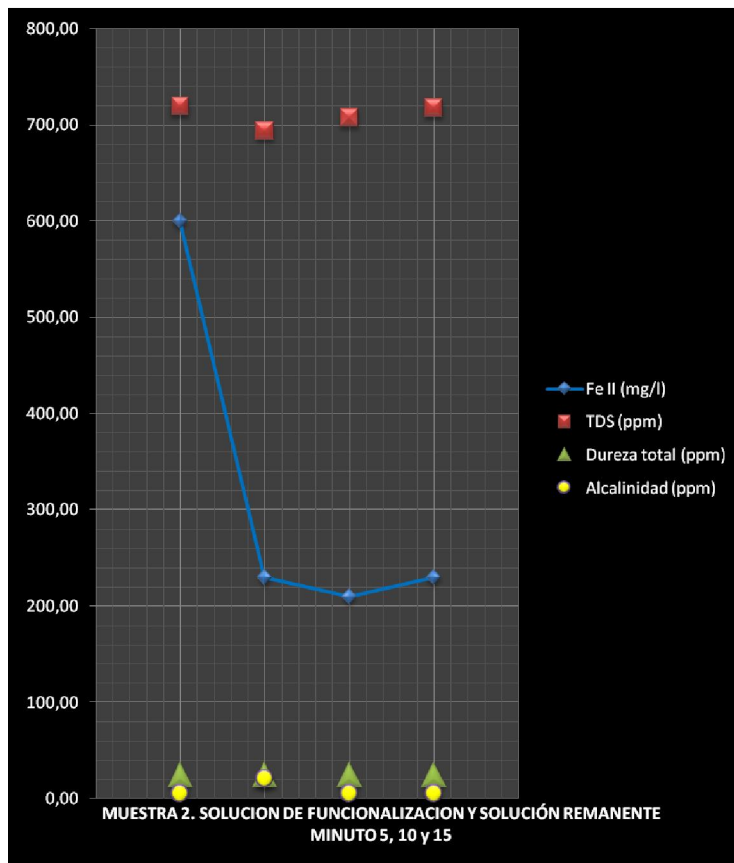
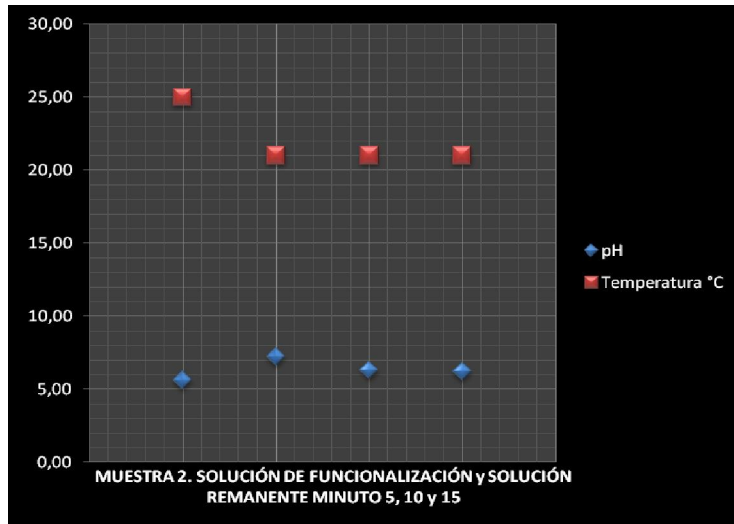
Secuencias del procedimiento aplicado: pesaje, preparación y dosificación de la solución de funcionalización con una concentración de 600 mg/l de Fe+2. Laboratorio LMFA



Secuencias del procedimiento aplicado: colocación de la cámara de reacción inmersa en la solución de funcionalización con 600 mg/l de Fe+2 dentro del reactor ultrasónico e irradiación con 28 MHz a 21°C durante 5, 10 y 15 minutos. Laboratorio LMFA

Una vez completado el proceso se procedió a la extracción de muestras del agua residual y la determinación de parámetros de interés, incluyendo las 3 lecturas de parámetros en la cámara de reacción luego de 5, 10 y 15 minutos de irradiación, detallando en la siguiente tabla y gráficos los resultados obtenidos:

SOLUCIÓN DE FUNCIONALIZACIÓN EN LA CÁMARA DE REACCIÓN (300 ml de agua destilada, 1 gr Sulfato de Hierro; 60°C / 1000 RPM / 2 min)	PARAMETROS	SOLUCIÓN EN REACTOR	SOLUCIÓN EN REACTOR minuto 5	SOLUCIÓN EN REACTOR minuto 10	SOLUCIÓN EN REACTOR minuto 15
	Fe II (mg/l)	600,00	230,00	210,00	230,00
	pH	5,60	7,20	6,30	6,20
	TDS (ppm)	719,00	694,00	707,00	717,00
	Dureza total (ppm)	25,00	25,00	25,00	25,00
	Alcalinidad (ppm)	5,00	20,00	5,00	5,00
	Temperatura °C	25,00	21,00	21,00	21,00



Muestra M2 luego de finalizar la irradiación ultrasónica. Laboratorio LMFA



Fotometría láser multiparamétrica para la determinación de Fe+2 en las muestras de aguas residuales obtenidas luego de la irradiación ultrasónica a los 5, 10 y 15 minutos. Laboratorio LMFA

E – FILTRADO CONVENCIONAL EN COLUMNAS DE REACCIÓN EQUIVALENTES 1:1

Para la última etapa se aplicó el procedimiento de filtrado convencional en columnas de reacción equivalentes 1:1 calibradas, mediante una solución de Sodio Arseniato 7-H₂O en 1200 ml de agua destilada, con una concentración de 0,25 mg/l de Arsénico (III,V), preparada a 60°C / 1000 RPM durante 2 minutos y dejada enfriar con agitación permanente hasta los 20°C hasta ajustarse a lo indicado en la norma NSF53.

El material funcionalizado en las etapas anteriores se colocó en la columna de reacción M2 hasta completar el volumen de 100 ml y se instaló en el sistema porta-columnas específicamente diseñado para este ensayo, tal de ajustarse a la norma NSF53 y las condiciones equivalentes establecidas en IRAM27300 y ANMAT 8435/19.

Por el sistema se circuló el total de la solución o “agua de desafío” a una velocidad promedio de 25 ml/min (equivalente a 250 ml/min en condiciones reales de uso, manteniendo una velocidad de frente de avance de 1,5 mm/seg y un tiempo de residencia de 145 segundos, acordes al objetivo de la “muestra cero” y valores de dosis alta de Arsénico en el agua de desafío, extrayendo muestras intermedias a los 180 ml, 450 ml, 700 ml, 950 ml y 1.200 ml de circulación hasta el agotamiento.

En las siguientes imágenes se puede observar la secuencia del proceso:



Secuencias del procedimiento aplicado: preparación del agua de desafío con una concentración de 0,25 mg/l de Arsénico y armado de la columna de reacción con el material funcionalizado en etapas anteriores (Muestra M2) Laboratorio LMFA



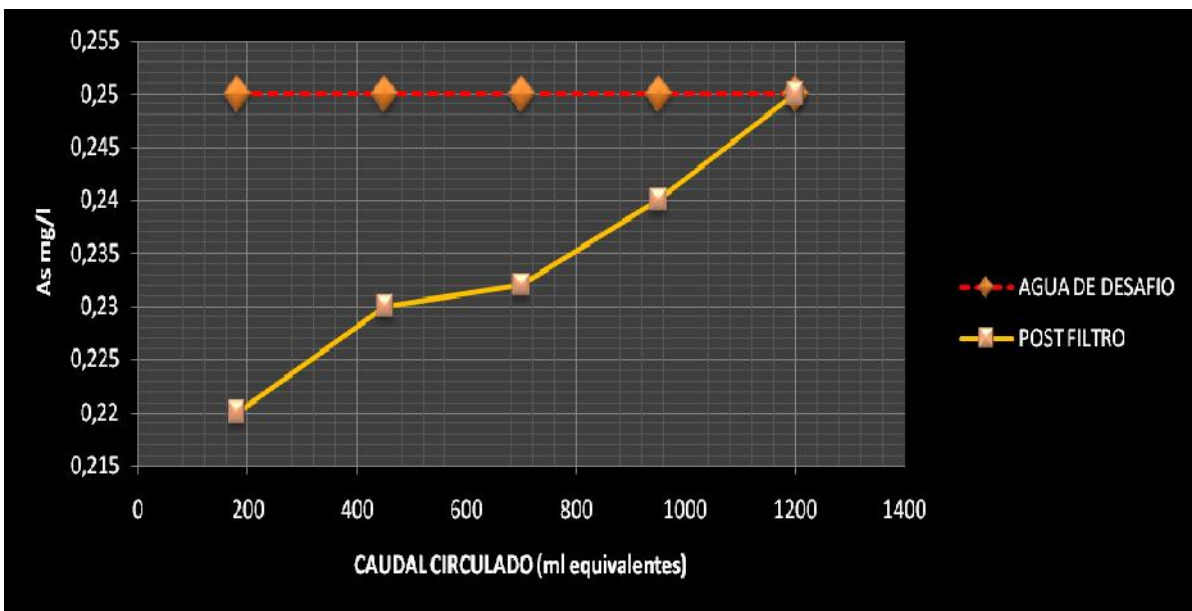
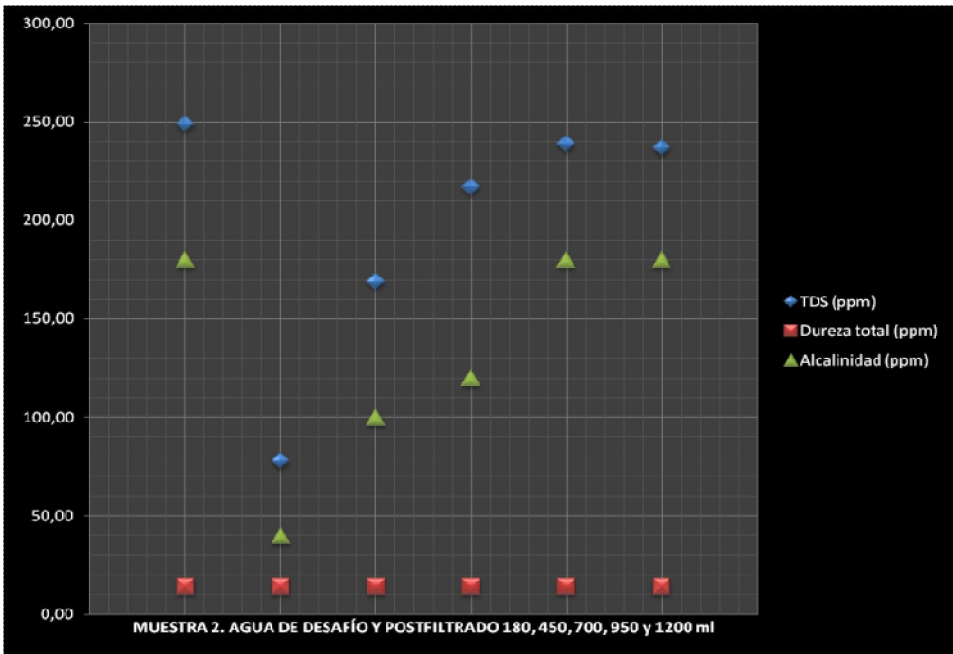
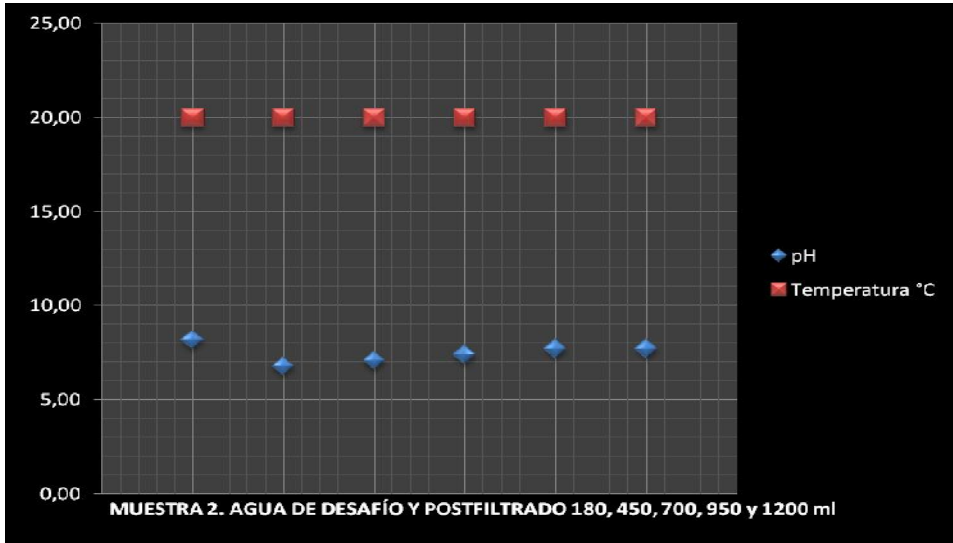
Secuencias del procedimiento aplicado: montaje de la columna de reacción con el material funcionalizado en etapas anteriores (Muestra M2) en el sistema porta-columnas y circulación del agua de desafío bajo norma. Laboratorio LMFA

Durante el proceso se procedió a la extracción de muestras del agua post-filtro y la determinación de parámetros de interés, incluyendo las lecturas de parámetros para 180 ml, 450 ml, 700 ml, 950 ml y 1.200 ml de agua circulada, detallando en la siguiente tabla y gráficos los resultados obtenidos:

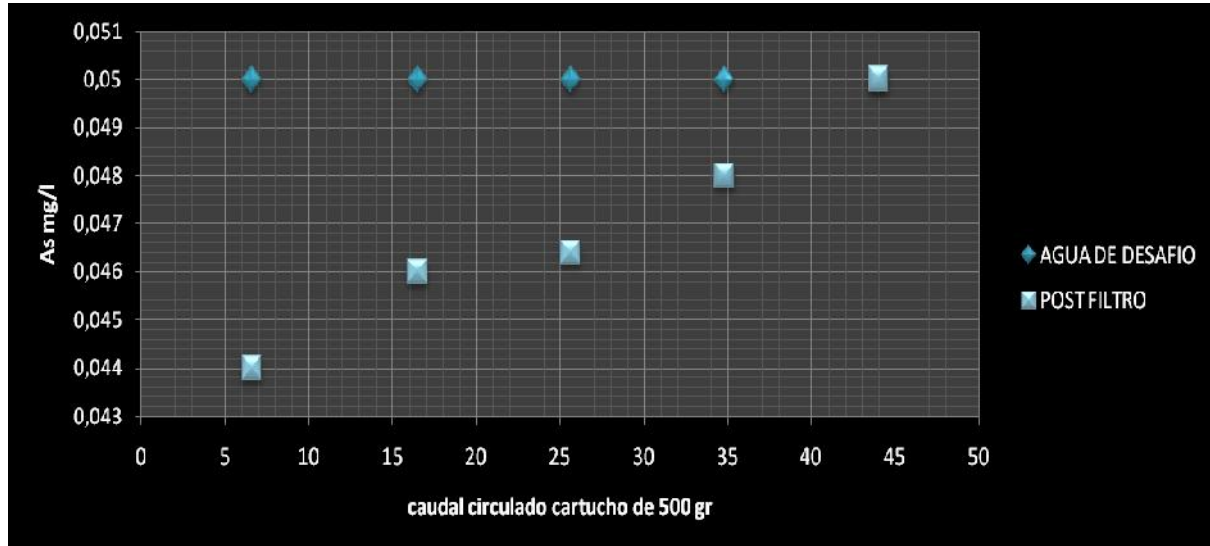
AGUA DE DESAFÍO PARA FILTRADO CONVENCIONAL SOBRE COLUMNAS DE REACCIÓN EQUIVALENTES 1:1 (1000 ml de agua destilada, 0,8 gr Arseniato de sodio nohidratado; 60°C / 1000 RPM / 2 min)	PARAMETROS	AGUA DE DESAFÍO	POST FILTRADO 1,8 VLF (180ml)	POST FILTRADO 4,5 VLF (450 ml)	POST FILTRADO 7 VLF (700ml)	POST FILTRADO 9,5 VLF (950 ml)	POST FILTRADO 12 VLF (1200ml)
	As (mg/l)	0,25	0,22	0,23	0,23	0,24	0,25
	pH	8,20	6,80	7,10	7,40	7,70	7,70
	TDS (ppm)	249,00	78,00	169,00	217,00	239,00	237,00
	Dureza total (ppm)	14,00	14,00	14,00	14,00	14,00	14,00
	Alcalinidad (ppm)	180,00	40,00	100,00	120,00	180,00	180,00
	Temperatura °C	20,00	20,00	20,00	20,00	20,00	20,00



Muestras de agua post-filtrado obtenidas con la M2, adoptada como "muestra cero" o parámetro de comparación para futuras investigaciones. Laboratorio LMFA



A continuación puede observarse la vida útil y rendimiento calculado a partir de la equivalencia 1:1 para un cartucho de 500 gramos convencional, conteniendo el material funcionalizado en las etapas anteriores. Los valores obtenidos para la "muestra cero" podrán utilizarse como base de comparación para futuras investigaciones en el Laboratorio LMFA.



Reporte de avances

Conclusiones preliminares y

Líneas futuras de investigación (2022-2023).

Las siguientes son las primeras conclusiones, y que a modo preliminar hemos podido arribar a partir del análisis de los resultados hasta aquí obtenidos:

- El diseño de procedimientos y el instrumental necesario han mostrado ser efectivos en cuanto a la estandarización de los procesos y la repetibilidad de los resultados, incluyendo la adecuación a normativas internacionales como la NSF53 y NSF58 así como normas y disposiciones nacionales IRAM 27300 y ANMAT 8435/19 (Argentina).
- La estandarización permitiría multiplicar las líneas futuras de investigación evaluando y comparando contra la "muestra cero" otros tipos de Zeolitas Naturales con mayor CIC y/u otros nuevos materiales (carbogeles, etc), materiales similares con otras granulometrías, con otras sales de funcionalización y/o sales similares con otras concentraciones, temperaturas y/o frecuencias de irradiación, y el rendimiento frente a otros contaminantes, como es el caso del plomo en agua, cuya problemática está siendo abordada como tema de investigación en nuestro Laboratorio LMFA mediante una colaboración recíproca de I+D+I con un grupo de investigación de la Universidad de Tübingen (Alemania).
- La irradiación con ondas ultrasónicas en frecuencias de 28 MHz estaría mostrando una muy alta efectividad a la hora de acelerar e intensificar el intercambio catiónico en las Zeolitas Naturales, en particular para el intercambio de Ca⁺⁺, Na⁺ y Fe⁺⁺.

- En el caso de la funcionalización con Fe^{2+} la irradiación ha permitido reducir el contenido de hierro en la solución de funcionalización desde 600 mg/l a 230 mg/l en 5 minutos (logrando en principio una eficiencia en el proceso de transferencia de masa del 61,7%).
- Durante el proceso de irradiación con frecuencias de 28 MHz y temperatura ambiente los cambios significativos parecerían ocurrir en 5 o menos minutos.
- Se observaron efectos secundarios de coagulación y/o floculación en la solución de NaCl y en la solución de FeSO_4 luego de los 5 minutos de irradiación, intensificándose a medida que el tiempo llegaba a los 15 minutos.
- El cambio en el pH del medio acuoso así como el precipitado observado parecerían indicar una alteración en el balance de energía del coloide, modificando la barrera de energía de la suspensión, requiriendo en consecuencia un análisis y medición más detallada de los cambios sucedidos en el potencial electro-cinético de la solución.
- Este fenómeno también permitiría ampliar las líneas futuras de investigación hacia los procesos de coagulación y floculación ultrasónica, en particular en filtros para tratamientos primarios de aguas de consumo humano y aguas residuales industriales.
- Se observaron cambios en la densidad aparente de la Zeolita Natural durante las distintas etapas del proceso, habiendo obtenido un valor a final del proceso de aproximadamente 718 gr/lit, frente a los 794,07 gr/lit iniciales (9,58% de pérdida de peso), requiriendo este fenómeno un análisis más detallado.
- Se observaron fenómenos de cambios superficiales a nivel macroscópico, como el cambio en la rugosidad y el color de las Zeolitas Naturales durante las distintas etapas del proceso.
- A partir del análisis de los datos obtenidos podríamos inferir que el residuo pulverulento que presenta el material base en su estado inicial estaría adherido a la superficie, probablemente debido a la carga eléctrica superficial, sugiriendo la importancia de medir a lo largo del proceso los valores (y cambios) en el potencial electro -cinético de la superficie y el peso relativo de los fenómenos de absorción.
- Ello también sugeriría que los cambios superficiales también están influenciados por el potencial Z además de la capacidad de intercambio catiónico que ofrecería la estructura cristalina y la porosidad superficial de la Zeolita Natural como material mesoporoso (existirían fenómenos de adsorción y absorción simultáneos, desconociendo aún su peso relativo en el fenómeno y su interdependencia).
- En consecuencia, las mediciones de parámetros deberían complementarse con las técnicas DRX, SEM/EDS, potZ y CIC para cuantificar con precisión los cambios ocurridos sobre la superficie del material en cada etapa del proceso (equipamiento no disponible durante la pandemia del SARS-CoV-2, previsto como futura línea de investigación).

Bibliografía

1. Agosto, M.F (2012). Tesis doctoral. Estudios de Zeolitas procedentes de depósitos argentinos. Aspectos tecnológicos que posibiliten su aplicación en agroindustria y contralor ambiental. Universidad Nacional de La Plata (2012).
2. ANMAT (2019) Disposición 8435/19. Dispositivos de acondicionamiento de agua de red domiciliarios. Argentina. Administración Nacional de Medicamentos, Alimentos y Tecnología Médica.
1. Bundschuh J, Pérez Carrera A, Litter MI (eds.) (2008). Distribución del arsénico en las Regiones Ibérica e Iberoamericana. Buenos Aires: CYTED. 2008:5-32.
2. Bundschuh J, et al (2021) Arsenic in Latin America: New findings on source, mobilization and mobility in human environments in 20 countries based on decadal research 2010-2020. *Critical Reviews in Environment Science and Technology*. Vol 51. Issue 16 <https://doi.org/10.1080/10643389.2020.1770527>
3. Fuoco, Domenico (2012). A new method for characterization of natural zeolites and organic nanostructures using atomic force microscopy. *Nanomaterials* 2012, 2, 79-91 doi: 10.3390/nano2010079. ISSN 2079-4991
4. Gandy N, Maas R. (2004) Extractable arsenic from activated carbon drinking water filters; *WC&P International (Water Conditioning & Purification Magazine)* November 2004, pag 44 to 48.
5. Garcia F et al (2021) Assessment of the arsenic removal from water using Lanthanum Ferrite. *Chemistry Open* 2021 10. 790-797 doi.org/10.1002/open202100065
6. Gordina N.E. et al (2019) Synthesis of granular low-modulus Zeolites from metakaolin using mechanichemical activation and ultrasonic treatment. Russia. DOI 10.6060/ivkkt2019fp.5725
7. Gordina N.E. et al (2021) Use of combinations of ultrasonic processing and microwave crystallization to intensify the synthesis of LTA Zeolite membranes. *Russian Petroleum Chemistry* DOI: 10.1134/S096554412103021X
8. IZA – SC (2019) Database of Zeolite Structures. Structure Commission of the International Zeolite Association (Open acces)
9. Kaya Erten et al (2012). Effects of ultrasound on the kinetics of the cation exchange in NaX Zeolite. Elsevier Epub PMID: 22079806
10. Kim Wantae et al (2010). Sonochemical Synthesis of Zeolite. *The Japan Institute of metals*. Vol 51 n°9 pp 1694-1698
11. Nuclear Regulatory Commission USA (1990). Progress in experimental studies on the thermodynamic and ion exchange properties of NaZe clinoptilolite.
12. Pavón, T et al (1998) Evaluación del efecto de la temperatura en la remoción de cadmio, cobre, hierro, níquel, plomo y zinc del agua utilizando zeolita natural tipo clinoptilolita. Working Paper Universidad Autónoma de México.
13. Raza Bukhari Syed (2016). PhD Thesis. Microwave and ultrasound assisted zeolitization of coal fly ash. The University of Western Ontario, Canada.
14. Rivera Huerta et al (2001). Tratamiento de agua para remoción de arsénico mediante adsorción sobre Zeolita Natural acondicionada. Instituto Mexicano de Tecnología del Agua.

15. Saldaña Robles A. et al (2018). Adsorption of arsenic on granular ferric hydroxide (GEH). Impact of initial concentration of arsenic (V) on kinetics and equilibrium state. *Environment Protection Engineering Vol 44 N°3*. DOI:10.5277/epe180304
16. Svarc A et al (2013). Influence of ultrasonic and microwave irradiation on cation exchange properties of clay material. *Chem Biochem Engineering Quarterly (1)* 29 35
17. Tapia P et al (2011) Utilización de una zeolita natural en la sorción de iones cobre. Working Paper Universidad de Atacama, Chile
18. Weerasundara L et al (2021). Selective removal of arsenic in water: a critical review. *Environmental pollution* 268 (2021) <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2020.115668>
19. World Health Organization. (2004) *Guidelines for drinking-water quality (3ª edición)*, Vol. 1. Recommendations. Geneva: WHO. 2004.
20. Yokoi Toshiyuki (2016). Characterization of Zeolites by advanced SEM / STEM techniques. *Technical magazine of Electron Microscope and Analytical Instruments*, 2016 Vol 7 September.

Páginas web consultadas

- WaterWorld - Water and Wastewater Technology
- International Bottled Water Association Website
- WCP Online
- Elsevier Online