



UNCUYO
UNIVERSIDAD
NACIONAL DE CUYO



FACULTAD DE
INGENIERÍA

DOCTORADO EN INGENIERÍA

TESIS DOCTORAL

**ALUMINOSILICATOS NANOESTRUCTURADOS
APLICADOS AL DESARROLLO DE MÉTODOS DE
EXTRACCIÓN EN FASE SÓLIDA DE ARSÉNICO**

Ing. JUAN CRUZ VILLAFRANCA

Directora: Dra. ESTEFANÍA M. MARTINIS

Mendoza - Argentina

2026

Índice General

Reconocimientos	3
Dedicatoria	4
Resumen	5
Abstract	6
Objetivos	7
Índice de Contenido	11
Índice de Figuras	14
Índice de Tablas	18
Lista de Abreviaturas	20
Contenido	24
Referencias	174

Reconocimientos

Deseo expresar mi agradecimiento al Consejo Nacional de Investigaciones Científicas y Técnicas (CONICET) por brindarme la posibilidad de realizar esta tesis en el marco de una beca interna doctoral, cuyo apoyo económico fue fundamental para el desarrollo y la concreción de este trabajo de tesis.

A la Universidad Nacional de Cuyo y a la Facultad de Ingeniería, por brindarme la posibilidad de realizar el Doctorado en Ingeniería, así como por el marco académico y científico que hizo posible esta formación doctoral.

A la Facultad de Ciencias Agrarias, donde realicé mi formación de grado y mis primeros pasos en la investigación científica y, más tarde, donde tuve la posibilidad de explorar el apasionante mundo de la docencia universitaria.

Al Instituto de Medio Ambiente de la Dirección de Estudios Técnicos e Investigaciones (DETI), por proporcionar el espacio de trabajo, los insumos, el equipamiento y las condiciones necesarias para llevar adelante las tareas experimentales desarrolladas en esta tesis.

Finalmente, agradezco a todas las personas que, de manera directa o indirecta, contribuyeron al desarrollo de este trabajo y me acompañaron durante este proceso de formación académica y personal.

Dedicatoria

Dedico esta tesis, en primer lugar, a mi familia, por creer siempre en mí, por motivarme a seguir adelante aun en los momentos más difíciles y por acompañarme de manera incondicional a lo largo de todo este camino.

A mi pareja, por estar siempre presente, por escucharme, alentarme y sostenerme, y por ser mi apoyo y mi motor durante todos los años en los que llevé adelante este doctorado. Gracias por la paciencia, la comprensión y el acompañamiento cotidiano que hicieron posible este logro.

A mis amigos, por su compañía constante y su aliento de todos los días, por compartir los momentos buenos y los desafiantes, y por estar siempre. A todos ellos, gracias por su amor, su compañía y el aguante permanente.

A mis compañeros de trabajo, por su interés, su apoyo y sus aportes a lo largo de estos años, que enriquecieron no sólo este trabajo, sino también mi formación profesional.

A mis compañeros de la cátedra de Química General e Inorgánica, por haber confiado en mí desde mis inicios en la universidad como estudiante hasta el día de hoy como compañero y par. Gracias por transmitirme su vocación por la ciencia, la investigación y la docencia, y por el espacio de crecimiento académico y humano compartido.

De manera muy especial, quiero dedicar este trabajo a mi directora de tesis, la Dra. Estefanía Martinis, por estos años de trabajo conjunto. Gracias por haberme guiado, acompañado, alentado y formado a lo largo de seis años de trabajo. Agradezco profundamente su paciencia, comprensión, motivación y confianza, fundamentales para mi desarrollo académico y personal.

Resumen

La presencia de arsénico en aguas naturales representa una problemática ambiental y sanitaria de particular relevancia en regiones como Cuyo, donde su ocurrencia natural en aguas subterráneas compromete la calidad del recurso hídrico. En este contexto, el desarrollo de metodologías analíticas sensibles y selectivas, aplicables a matrices reales, resulta esencial para su monitoreo, remediación y gestión.

Esta tesis aborda el estudio de materiales aluminosilicatos obtenidos como subproductos del proceso de extracción de litio, explorando su potencial como adsorbentes para la remoción de arsénico inorgánico y como fases extractivas en técnicas de microextracción. Su abundancia, bajo costo y posibilidad de modificación superficial mediante tratamientos simples los posicionan como alternativas sostenibles y funcionales para aplicaciones ambientales y analíticas.

El trabajo integra la caracterización fisicoquímica de los materiales, la evaluación de su desempeño frente a diferentes especies de arsénico, y el diseño de metodologías para su separación, preconcentración y especiación, contribuyendo al desarrollo de herramientas accesibles, eficientes y orientadas a la valorización de residuos industriales.

Abstract

The presence of arsenic in natural waters poses a significant environmental and public health concern, especially in regions like Cuyo, where its natural occurrence in groundwater affects water quality. In this context, the development of sensitive and selective analytical methodologies applicable to real matrices is essential for effective monitoring, remediation, and management.

This thesis explores aluminosilicate materials obtained as by-products from lithium extraction processes, assessing their potential as adsorbents for inorganic arsenic removal and as extractive phases in microextraction techniques. Their abundance, low cost, and surface modifiability through simple treatments make them sustainable and functional alternatives for both environmental and analytical applications.

The work combines the physicochemical characterization of these materials, their interaction with various arsenic species, and the development of methods for their separation, preconcentration, and speciation, contributing to the creation of accessible and efficient tools based on the valorization of industrial residues.

Objetivos

Objetivo general

Estudiar materiales basados en aluminosilicatos nanoestructurados obtenidos como subproductos de la extracción de litio, con el propósito de caracterizar sus propiedades fisicoquímicas y evaluar su potencial tanto como adsorbentes de arsénico en solución acuosa como en el desarrollo de metodologías analíticas orientadas a su separación, preconcentración y especiación a nivel de trazas en muestras de agua.

Objetivos específicos

- Caracterizar las propiedades fisicoquímicas, estructurales y superficiales de materiales basados en aluminosilicatos nanoestructurados provenientes de subproductos de la extracción de litio, analizando el efecto de la activación mecánica sobre su comportamiento y desempeño.
- Evaluar el desempeño de estos materiales como adsorbentes de arsénico en solución acuosa, estudiando la influencia de variables fisicoquímicas relevantes y discutiendo los posibles mecanismos de interacción entre el sólido y las distintas especies inorgánicas de arsénico.
- Analizar el comportamiento diferencial de As(III) y As(V) frente a los materiales estudiados, con el fin de establecer su potencial aplicación en procesos de separación y especiación de arsénico.
- Desarrollar metodologías analíticas para la determinación de arsénico basadas en el empleo de estos materiales nanoestructurados en procedimientos de microextracción orientados a la separación y preconcentración del analito.
- Aplicar las metodologías analíticas desarrolladas a la determinación y especiación de arsénico a nivel de trazas en muestras de agua, evaluando su desempeño frente a matrices acuosas reales de interés ambiental.

Publicaciones en revistas indexadas derivadas de esta tesis doctoral

- **Villafranca, J. C.**, Berton, P., Ferguson, M., Clausen, R., Arancibia-Miranda, N., & Martinis, E. M. (2024). Aluminosilicates-based nanosorbents for heavy metal removal—A review. *Journal of Hazardous Materials*, 474, 134552.
- **Villafranca, J. C.**, Rosales, D., Esquivel, M., Rodriguez, M. H., Altieri, T. A., Arancibia, N., & Martinis, E. M. (2025). Valorization of lithium extraction by-products: efficient arsenic adsorption using synthetic aluminosilicates. *RSC Advances*, 15(47), 39461-39476.

Publicaciones en congresos, jornadas y reuniones científicas

- **Juan C. Villafranca**, Gustavo D. Rosales, María R. Clausen, Estefanía M. Martinis. Remoción de arsénico utilizando adsorbentes basados en compósitos de poliacrilamida soportada en leucita. XXIV Congreso Argentino De Fisicoquímica Y Química Inorgánica, Bahía Blanca, Argentina. Año: 2025
- **Juan Cruz Villafranca**; Estefanía M. Martinis; Daniel Rosales; María Ruth Clausen. Especiación de As mediante técnicas de extracción en fase sólida (SPE) basadas en aluminosilicatos. XXVIII Jornadas de Investigación de la Universidad Nacional de Cuyo. Año: 2024.
- **Juan Cruz Villafranca**; María Ruth Clausen; Estefanía M. Martinis. Optimización de variables experimentales en la preconcentración de As (V) mediante extracción en fase sólida utilizando subproductos derivados de la extracción de litio. Jornada de Jóvenes Investigadores Asociación de Universidades del Grupo Montevideo. Año: 2024.
- **Juan Cruz Villafranca**; Daniel Rosales; Mario Rodriguez; Marcelo Esquivel; Ignacio Rey-Tudela; María Ruth Clausen; Estefanía M. Martinis. Adsorbentes basados en aluminosilicatos provenientes de la extracción de litio y su aplicación en la remoción de arsénico en matrices acuosas. V Congreso Nacional de Ciencia y Tecnología Ambiental, Argentina y Ambiente 2023 (AA2023) y 4º Simposio Iberoamericano de Adsorción (IBA-4). Año: 2023.

- **Juan Cruz Villafranca;** Daniel Rosales; María Ruth Clausen; Estefanía M. Martinis. Materiales nanoestructurados aplicados a la especiación de As mediante técnicas de extracción en fase sólida. XII CONGRESO ARGENTINO DE QUÍMICA ANALÍTICA. Lugar: San Juan; Año: 2023.
- **Juan Cruz Villafranca;** Ignacio Rey-Tudela; Barbeito, María Esther; María Ruth Clausen; Belén Lana; Estefanía M. Martinis. Identificación de niveles base de arsénico en recursos hídricos de la Región de Cuyo. Transición energética, economía circular y ciudades sostenibles: diálogos para la implementación de la Agenda 2030 en Iberoamérica. Año: 2023
- **Villafranca, Juan Cruz;** Ignacio Rey-Tudela; Barbeito, María Esther; María Ruth Clausen; Belén Lana; Estefanía M. Martinis. Monitoreo de niveles base de arsénico en recursos hídricos de la Provincia De Mendoza. X Congreso Iberoamericano de Ingeniería de Proyectos. Lugar: San José; Año: 2022.
- **Villafranca, Juan Cruz;** Ignacio Rey-Tudela; Barbeito, María Esther; Clausen, Ruth; Belén Lana; Estefanía M. Martinis. Caracterización físico-química de aguas superficiales y subterráneas de la cuenca del río Malargüe: evaluación de su asociación con la concentración de elementos tóxicos. 1º Congreso Interuniversitario I + D + i Mendoza. Año: 2021.
- **Juan Cruz Villafranca;** Ignacio Rey-Tudela; María Esther Barbeito; María Ruth Clausen; Belén Lana; Martinis, Estefanía M. Evaluación de niveles de arsénico, su distribución espacio-temporal y asociación con distintos parámetros físico-químicos en aguas superficiales y subterráneas de la cuenca del Río Malargüe-Llancanelo, Mendoza. Encuentro Argentino y Latinoamericano de Ingeniería CADI / CLADI / CAEDI. Lugar: Buenos Aires; Año: 2021
- **Villafranca, Juan Cruz;** Barbeito, María Esther; Clausen, Ruth; Estefanía M. Martinis. Aplicaciones y tendencias en el tratamiento de aguas contaminadas con arsénico: extracción a partir de aluminosilicatos modificados. 8º Congreso Internacional sobre Gestión y Tratamiento Integral del Agua. Año: 2020.
- **Villafranca, Juan Cruz;** R. Gonzalez-Valdes; D. Castro; E. Bringa; E. Martinis. Simulaciones de imogolita en agua: efectos de la temperatura y radio de poro en la dinámica del agua. XXVI Jornadas de Investigación UNCuyo. Lugar: Mendoza; Año: 2020.

Otras publicaciones en congresos, jornadas y reuniones científicas

- Jonathan Gervilla; **Juan Cruz Villafranca**; María Ruth Clausen; Barbeito, María Esther; Johanna Perez; Fabian Morandini; Estefanía M. Martinis. Estudio de la degradación química de poliacrilamida para operaciones de superficie en la recuperación mejorada de petróleo. Jornadas de Estudiantes y Egresados de Ciencias Exactas y Naturales. Año: 2024.
- **Juan Cruz Villafranca**; Daniel Rosales; María Ruth Clausen; Estefanía M. Martinis. Caracterización de cenizas provenientes de la utilización de orujo como biomasa y potenciales alternativas de valorización. IV Simposio de Residuos Agropecuarios y Agroindustriales. Año: 2023.
- Deidamia Paredes; Melisa Lepez; Mabel Vega; **Juan Cruz Villafranca**; Martinis, Estefanía M. Cinética y equilibrio de adsorción de un sorbente carbonoso bifuncionalizado para la remoción de fármacos. X Congreso Iberoamericano de Ingeniería de Proyectos. Lugar: San José; Año: 2022.
- Castro, Fernando; **Juan Cruz Villafranca**; Clausen, Ruth; Estefanía M. Martinis. Monitoreo de material particulado con dispositivos abiertos de bajo costo en Mendoza. V Congreso Nacional de Ciencia y Tecnología Ambiental, Argentina y Ambiente 2023 (AA2023) y 4° Simposio Iberoamericano de Adsorción (IBA-4). Año: 2023.

Contenido

Objetivos.....	7
Objetivo general.....	7
Objetivos específicos	7
Capítulo 1. Introducción al arsénico	24
Resumen	24
Introducción a la problemática del arsénico	25
Propiedades fisicoquímicas del arsénico	25
Especies químicas inorgánicas y orgánicas del arsénico	30
Rutas de transformación del arsénico.....	31
Relevancia en el tratamiento y monitoreo del arsénico.	33
Métodos analíticos de determinación de arsénico.	33
Fuentes de arsénico.....	39
Fuentes naturales.....	39
Fuentes antrópicas.....	40
Toxicología del arsénico	42
Toxicidad del arsénico.	42
Vías de exposición y absorción de arsénico.....	43
Metabolismo y mecanismos de toxicidad	44
Efectos en la salud humana: agudos y crónicos	45
Efectos en plantas	47
Daños a ecosistemas	47
Presencia y distribución de arsénico	48
Origen y concentraciones registradas en Argentina.....	50
Legislación ambiental.	53
Hidroarcenismo crónico regional endémico (HACRE).....	54
Remoción de Arsénico	57
Técnicas de remoción de arsénico	57
Capítulo 2. Aluminosilicatos como materiales funcionales: adsorbentes y fases extractivas en análisis de arsénico	62
Resumen	62
Adsorción de arsénico como estrategia de remediación	63
Factores que afectan el proceso de adsorción	63
Ensayos comunes en estudios de adsorción	64
Materiales adsorbentes de arsénico.....	66
Aluminosilicatos como materiales adsorbentes	68

Tipos de aluminosilicatos	69
Propiedades físico químicas de los aluminosilicatos	72
Mecanismos de sorción de metales pesados en aluminosilicatos modificados	73
Funcionalización de aluminosilicatos	76
Aprovechamiento de aluminosilicatos como fases extractivas en técnicas analíticas	80
Extracción en fase sólida como técnica analítica	82
Capítulo 3. Caracterización de materiales activados mecánicamente a partir de subproductos de la extracción de litio.....	88
Resumen	88
Introducción	89
Materiales y métodos.....	90
Origen del material	90
Activación del material	94
Caracterización del material.....	95
Resultados y discusión	96
DRX	96
SEM y EDS.....	97
FTIR.....	98
Punto de carga cero.....	99
Análisis textural	101
Conclusiones.....	104
Capítulo 4. Aplicación de adsorbentes basados en aluminosilicatos activados mecánicamente para la remoción de arsénico en matriz acuosa	105
Resumen	105
Introducción	106
Materiales y métodos.....	107
Preparación de las soluciones	107
Procedimiento	108
Determinación analítica de arsénico	108
Cálculo de remoción	110
Optimización de variables de adsorción	110
Cinética de adsorción.....	111
Isotermas de adsorción.....	113
Resultados y discusión	115
Experimentos de sorción.....	115
Cinética de adsorción.....	120
Isotermas de adsorción.....	123

Mecanismos de adsorción	125
Aplicación en el tratamiento de agua	128
Conclusiones.....	129
Capítulo 5. Aplicación de un método sostenible de especiación de arsénico mediante extracción en fase sólida utilizando aluminosilicatos	131
Resumen	131
Introducción	132
Materiales y Métodos	134
Selección del material adsorbente	134
Preparación de soluciones y determinación de arsénico	134
Procedimiento general	134
Optimización de variables en los experimentos de extracción en fase sólida (SPE).....	136
Resultados y discusión	136
Optimización de las variables de extracción	136
Figuras analíticas de mérito	139
Ensayos de elución.....	140
Influencia de iones coexistentes.....	141
Aplicación a muestras reales.....	141
Comparación con otros métodos reportados	142
Conclusiones.....	150
Capítulo 6. Optimización de variables experimentales en la preconcentración de As (V) mediante extracción en fase sólida utilizando aluminosilicatos	152
Resumen	152
Introducción	153
Materiales y Métodos	153
Adsorbente y soluciones de trabajo	153
Diseño factorial de dos niveles	154
Resultados y discusión	156
Efecto de los parámetros experimentales sobre la recuperación de As(V)	156
Determinación de las condiciones óptimas para la preconcentración de As(V) utilizando SPE.	160
Conclusiones.....	166
Capítulo 7. Conclusiones y futuras investigaciones	167
Referencias.....	174

Índice de Figuras

Capítulo 1. Introducción al arsénico

Figura 1. 1. Diagrama de Pourbaix (Eh–pH) para especies inorgánicas de As(III) y As(V) en solución acuosa.	27
Figura 1. 2. Representación estructural de las especies inorgánicas de arsénico: arseniato [As(V)] y arsenito [As(III)].	30
Figura 1. 3. Principales fuentes y procesos de transformación y movilización de arsénico en el ambiente. Fuente: Wang S, Mulligan C. (2006) [44].	41
Figura 1. 4. Esquema representativo de la toxicidad, abundancia y naturaleza química de las principales especies de arsénico.	43
Figura 1. 5. Vías de exposición y metabolismo de arsénico en humanos.	44
Figura 1. 6. Mapa mundial de países con presencia documentada de As en aguas.	49
Figura 1. 7. Zonas de Argentina con presencia documentada de arsénico en agua y suelos.	51
Figura 1. 8. Síntomas de hidroarsenicismo crónico regional endémico (HACRE).	56

Capítulo 2. Aluminosilicatos como materiales funcionales: adsorbentes y fases extractivas en análisis de arsénico

Figura 2. 1. Estructura esquemática del tetraedro $[\text{SiO}_4]^{4-}$, octaedro $[\text{AlO}_3(\text{OH})_3]^{6-}$, lámina tetraédrica y lámina octaédrica.	69
Figura 2. 2. Estructura esquemática de vermiculita, sepiolita, montmorillonita y caolinita.	70
Figura 2. 3. Estructura esquemática de feldespato y feldespatoideos.	71
Figura 2. 4. Estructura esquemática característica de las zeolitas, con tetraedros tridimensionales formando una estructura tipo jaula.	72
Figura 2. 5. Principales mecanismos de adsorción de metales pesados en solución acuosa sobre aluminosilicatos.	76
Figura 2. 6. Síntesis de organoarcillas.	79
Figura 2. 7. Proceso de pilarización de montmorillonita.	80
Figura 2. 8. Representación esquemática del proceso de extracción en fase sólida.	85

Capítulo 3. Caracterización de materiales activados mecánicamente a partir de subproductos de la extracción de litio

Figura 3. 1. Difractograma de los productos obtenidos en las distintas etapas de obtención de LiF.	91
Figura 3. 2. Micrografía SEM del calcinado obtenido (a) 1000× y (b) 2500×.	92
Figura 3. 3. Diagrama ternario de clasificación composicional de los feldespatos (sistema Or–Ab–An). 93	
Figura 3. 4. Molino planetario utilizado para la activación mecánica del material estudiado.	94
Figura 3. 5. Subproductos obtenidos del proceso de obtención de litio a partir de espodumeno sin activar (NA) y a distintos tiempos de activación (A1-A5).	95
Figura 3. 6. Patrones de difracción de rayos X (DRX) de la muestra no activada y de la muestra A5.	97
Figura 3. 7. Micrografías SEM y barridos lineales EDS de la muestra no activada (a, b) y de la muestra A5 (c, d).	98
Figura 3. 8. Espectros FTIR de la muestra NA (negro) y de la muestra A5 (azul).	99
Figura 3. 9. Determinación del pHPZC. Condiciones experimentales: dosis de adsorbente: 0.1 g, tiempo de contacto: 24 h.	100
Figura 3. 10. Potencial zeta de las muestras NA y A5 en función del pH.	101
Figura 3. 11. Micrografía SEM de la muestra A5.	102
Figura 3. 12. Isotermas de adsorción/desorción de nitrógeno de las muestras NA y A5 obtenidas a –196 °C (77 K).	103

Capítulo 4. Aplicación de adsorbentes basados en aluminosilicatos activados mecánicamente para la remoción de arsénico en matriz acuosa

Figura 4. 1. Soluciones madre de As(III) y As(V) 1000 ppm.	107
Figura 4. 2. Instrumentos utilizados para procedimiento de extracción.	108
Figura 4. 3. Representación esquemática del proceso de extracción.	110
Figura 4. 4. Eficiencia de remoción de los aniones As(III) y As(V) por adsorbentes con diferentes tiempos de activación. Condiciones experimentales: pH 7, concentración de As(III) y As(V): 1 mg L ⁻¹ , masa de adsorbente: 0.1 g, tiempo de contacto: 60 min y 25 °C.	115

Figura 4. 5. Efecto de la dosis de adsorbente sobre el porcentaje de remoción de As(III) y As(V). Condiciones experimentales: concentración inicial de As(III)–As(V): 1 mg L ⁻¹ , pH: 9, tiempo de contacto: 60 min.....	117
Figura 4. 6. Efecto del pH sobre la adsorción de As(III) y As(V) en las muestras de feldespato. Condiciones experimentales: concentración inicial de As(III) y As(V): 1 mg L ⁻¹ , dosis de adsorbente: 10 g L ⁻¹ , tiempo de contacto: 60 min.	118
Figura 4. 7. Efecto de la fuerza iónica en la remoción de As(III) y As(V) en las muestras de feldespato. Condiciones experimentales: concentración inicial de As(III) y As(V): 1 mg L ⁻¹ , dosis de adsorbente: 10 g L ⁻¹ , tiempo de contacto: 60 min, pH 9.....	120
Figura 4. 8. Cinética de adsorción de As(III) y As(V) sobre A5: qt en función del tiempo y ajuste al modelo pseudo-segundo orden (PSO).	122
Figura 4. 9. Espectros IR: (a) muestra A5 (gris oscuro) y muestra A5 luego de la adsorción de As (gris claro); (b) diferencia entre espectro IR entre la muestra A5 y la muestra A5 luego de la adsorción de As.	123
Figura 4. 10. Isotermas de adsorción de As(III) y As(V) sobre la muestra A5. Condiciones experimentales: tiempo de contacto: 60 min, pH: 9, dosis de adsorbente: 10 g L ⁻¹	124
Figura 4. 11. (a) Micrografía SEM y (b) barrido lineal EDS de la muestra A5 luego de la adsorción de As(V).	127

Capítulo 5. Aplicación de un método sostenible de especiación de arsénico mediante extracción en fase sólida utilizando aluminosilicatos

Figura 5. 1. Representación esquemática del proceso de especiación.	135
Figura 5. 2. Influencia del pH en la relación entre la concentración inicial de As(III) y el As total residual luego del proceso de extracción.	137
Figura 5. 3. Influencia de la masa de adsorbente en la relación entre la concentración inicial de As(III) y el As total residual luego del proceso de extracción.....	139

Capítulo 6. Optimización de variables experimentales en la preconcentración de As (V) mediante extracción en fase sólida utilizando aluminosilicatos

Figura 6. 1. Esquema representativo de procedimiento para la preconcentración de As(V).	156
---	-----

Figura 6. 2. Efectos de factores e interacciones sobre la respuesta.	158
Figura 6. 3. Diagrama de Pareto de contribuciones de efectos e interacciones sobre la respuesta.	159
Figura 6. 4. Superficies de respuesta para la recuperación de As(V) en función de los factores operacionales.	164

Índice de Tablas

Capítulo 1. Introducción al arsénico

Tabla 1. 1. Factores que afectan la movilidad de especies inorgánicas del As en solución acuosa.	29
Tabla 1. 2. Características generales de las principales analíticas de detección de arsénico.	36
Tabla 1. 3. Valores guía y estándares internacionales para arsénico en aguas.	54
Tabla 1. 4. Tecnologías aplicadas para el tratamiento de aguas con presencia de arsénico en distintas localidades de Argentina.	60

Capítulo 3. Caracterización de materiales activados mecánicamente a partir de subproductos de la extracción de litio

Tabla 3. 1. Composición química de partículas obtenidas.	93
Tabla 3. 2. Área superficial específica, volumen de poro y tamaño de poro de las muestras NA y A5. .	103

Capítulo 4. Aplicación de adsorbentes basados en aluminosilicatos activados mecánicamente para la remoción de arsénico en matriz acuosa

Tabla 4. 1. Parámetros instrumentales para la determinación de As mediante HG-AAS.	109
Tabla 4. 2. Parámetros de los modelos de isothermas para la adsorción de As(III) y As(V) sobre A5.	124
Tabla 4. 3. Comparación de la eficiencia de adsorción de As utilizando distintos adsorbentes.	126

Capítulo 5. Aplicación de un método sostenible de especiación de arsénico mediante extracción en fase sólida utilizando aluminosilicatos

Tabla 5. 1. Recuperación de As(III) a diferentes tiempos de extracción.	138
Tabla 5. 2. Recuperación de As(V) con diferentes eluyentes.	141
Tabla 5. 3. Límites de tolerancia de iones coexistentes.	142
Tabla 5. 4. Recuperación de As(III) y As(V) en muestras de agua fortificadas utilizando el método SPE–HG-AAS propuesto.	143
Tabla 5. 5. Comparación de métodos de especiación mediante técnicas de extracción en fase sólida. ...	146

Capítulo 6. Optimización de variables experimentales en la preconcentración de As (V) mediante extracción en fase sólida utilizando aluminosilicatos

Tabla 6. 1. Factores experimentales y niveles codificados utilizados en el diseño factorial.	154
Tabla 6. 2. Matriz del diseño factorial 2^4 con niveles codificados.....	155
Tabla 6. 3. Análisis de varianza (ADEVA) del modelo cuadrático ajustado para el CCD.	162

Listado de abreviaturas

AAS: Espectrometría de absorción atómica

AAS–VGA: Espectrometría de absorción atómica con generación de vapor (Vapor Generation AAS)

AAPTS: 3-(2-aminoetilamino)propiltrimetoxisilano

ADEVA / ANOVA: Análisis de varianza

AFS: Espectrometría de fluorescencia atómica

AMD: Drenaje ácido de mina (*Acid Mine Drainage*)

APDC: Pirrolidinaditiocarbamato de amonio

As: Arsénico

As(III): Arsenito

As(V): Arseniato

AsAz: Arsenoazúcares

AsB: Arsenobetaina

AsC: Arsenocolina

AsO: Arsénico orgánico (según contexto)

BET: Modelo de Brunauer–Emmett–Teller

BJH: Método de Barrett–Joyner–Halenda

BTEX: Benceno, tolueno, etilbenceno y xilenos

CAA: Código Alimentario Argentino

CAR/PDMS: Carburo/polidimetilsiloxano (fibra SPME)

CCD: Diseño Compuesto Central (*Central Composite Design*)

CCF: Diseño Compuesto Central centrado en las caras (*Central Composite Face-centered*)

CEC: Intercambio catiónico (*Cation Exchange Capacity*)

CE: Conductividad eléctrica

CIC: Capacidad de intercambio catiónico

CL: Quimioluminiscencia

CNTs: Nanotubos de carbono

CNFs: Nanofibras de carbono

DMA: Ácido dimetilarsínico

DMSPE: Microextracción en fase sólida dispersiva

DRX : Difracción de rayos X

DSLMPPE / DSLMPME: Microextracción magnética asistida por doble disolvente

EDTA: Ácido etilendiaminotetraacético

EDXRF: Fluorescencia de rayos X por energía dispersiva

EDS: Espectroscopía de dispersión de energía (detector SEM-EDS)

EF: Factor de enriquecimiento (*Enrichment Factor*)

Eh: Potencial redox (mV)

EPA / US EPA: Agencia de Protección Ambiental de Estados Unidos (*Environmental Protection*)

Agency)

ETAAS / ET-AAS: Espectrometría de absorción atómica con atomización electrotérmica

ETV-ICP-MS: Vaporización electrotérmica acoplada a ICP-MS (*Electrothermal Vaporization ICP-MS*)

FC: Factor de concentración

FC-ICP-MS: Cromatografía de flujo acoplada a espectrometría de masas con plasma acoplado inductivamente

FI-HG-AAS: Generación de hidruros con inyección en flujo acoplada a AAS

FTIR: Espectroscopía infrarroja por transformada de Fourier

GFAAS: Espectrometría de absorción atómica en horno de grafito

GSH: Glutación

GO: Óxido de grafeno

HACRE: Hidroarsenicismo Crónico Regional Endémico

HF-LPME: Microextracción en fase líquida con fibra hueca

HF-SPME: Microextracción en fase sólida con fibra hueca (*Hollow Fiber SPME*)

HG-AAS: AAS con generación de hidruros (*Hydride Generation AAS*)

HG-AFS: AFS con generación de hidruros (*Hydride Generation AFS*)

HG-DC-AFS: AFS con generación de hidruros y detección de doble canal (*Double Channel*)

HILIC: Cromatografía de interacción hidrofílica (*Hydrophilic Interaction Liquid Chromatography*)

HPLC: Cromatografía líquida de alta resolución

HPLC-ICP-MS: Cromatografía líquida de alta resolución acoplada a espectrometría de masas con plasma acoplado inductivamente

IARC: Agencia Internacional para la Investigación del Cáncer (*International Agency for Research on Cancer*)

ICP-AES: Espectroscopía de emisión atómica con plasma acoplado inductivamente

ICP-OES: Espectroscopía de emisión óptica con plasma acoplado inductivamente

ICP-MS: Espectrometría de masas con plasma acoplado inductivamente

ICP-SF-MS: ICP-MS de campo sectorial (*Sector Field ICP-MS*)

IEP: Punto isoeléctrico

INTI: Instituto Nacional de Tecnología Industrial

IIP: Polímero impreso de iones

IUPAC: Unión Internacional de Química Pura y Aplicada

KBr: Bromuro de potasio

LD: Límite de detección (según norma utilizada)

LDH: Hidróxidos dobles laminares

LIBS: Espectroscopía de ruptura por láser (*Laser-Induced Breakdown Spectroscopy*)

LOD/LD: Límite de detección (*Limit of Detection*)

LOQ/LC: Límite de cuantificación (*Limit of Quantification*)

LPME: Microextracción en fase líquida (*Liquid Phase Microextraction*)

MAE: Extracción asistida por microondas (*Microwave-Assisted Extraction*)

MEC / MGO: Nanocompuesto de óxido de grafeno magnético

MESM: Membrana de cáscara de huevo metilesterificada

MF: Microfiltración (*Microfiltration*)

MMA: Ácido monometilarsónico

MNPs: Nanopartículas magnéticas (*Magnetic Nanoparticles*)

MOF / MOFs: Estructuras metal-orgánicas (*Metal–Organic Frameworks*)

MSPD: Dispersión en fase sólida de matriz (*Matrix Solid Phase Dispersion*)

MSPE: Extracción en fase sólida magnética

MSPME: Microextracción en fase sólida magnética

MWCNTs: Nanotubos de carbono de paredes múltiples

NF: Nanofiltración (*Nanofiltration*)

NPs: Nanopartículas (*Nanoparticles*)

nZVI: Nanopartículas de hierro cero valente (*nanoscale Zero-Valent Iron*)

OMS / WHO: Organización Mundial de la Salud (*World Health Organization*)

PFE: Extracción con fluidos presurizados (*Pressurized Fluid Extraction*)

PFO: Modelo cinético de pseudo primer orden (*Pseudo-First Order*)

pH_{pzc} / PZC / pH_{pzc}: Punto de carga cero (*Point of Zero Charge*)

pK_a: Constante de disociación ácida

ppm: Partes por millón

ppb: Partes por mil millones o partes por billón

PSO: Modelo cinético de pseudo segundo orden (*Pseudo-Second Order*)

PTFE: Politetrafluoroetileno

Q_e: Capacidad de adsorción en equilibrio

Q_{max}: Capacidad máxima de adsorción

q_t / Q_T: Capacidad de adsorción a tiempo t

QuEChERS: *Quick, Easy, Cheap, Effective, Rugged and Safe*

R²: Coeficiente de determinación

RO: Ósmosis inversa (*Reverse Osmosis*)

ROS: Especies reactivas de oxígeno (*Reactive Oxygen Species*)

RSD: Desviación estándar relativa

Raman: Espectroscopía Raman

SBME: Microextracción con barra de solvente (*Stir Bar Microextraction*)

SBSE: Extracción sortiva con barra agitadora (*Stir Bar Sorptive Extraction*)

SEC-ICP-MS: Cromatografía de exclusión por tamaño acoplada a ICP-MS (*Size Exclusion Chromatography ICP-MS*)

SEM: Microscopía electrónica de barrido

SEM-EDS: SEM acoplado a espectroscopía de dispersión de energía

SERS: Espectroscopía Raman de superficie mejorada (*Surface-Enhanced Raman Spectroscopy*)

SFE: Extracción con fluidos supercríticos (*Supercritical Fluid Extraction*)

SFODME / SFO-DLLME: DLLME basada en solidificación de gota orgánica flotante

SPE: Extracción en fase sólida (*Solid Phase Extraction*)

SPME: Microextracción en fase sólida (*Solid Phase Microextraction*)

SWCNTs: Nanotubos de carbono de pared simple

SAM: S-adenosilmetionina

TMA⁺: Ion tetrametilarsonio

TOA: Arsénico orgánico total

UAE: Extracción asistida por ultrasonido (*Ultrasound-Assisted Extraction*)

UF: Ultrafiltración (*Ultrafiltration*)

USA-DLLME: DLLME asistida por ultrasonido (*Ultrasound-Assisted DLLME*)

USA-DSLMPME: Microextracción magnética dual asistida por ultrasonido

WDXRF: Fluorescencia de rayos X por dispersión de longitudes de onda

XRF: Fluorescencia de rayos X

Capítulo 1. Introducción al arsénico

Resumen

En este capítulo se presenta un marco teórico integral sobre el arsénico, abordando sus propiedades fisicoquímicas, las distintas especies químicas inorgánicas y orgánicas, y las principales rutas de transformación que gobiernan su comportamiento en el ambiente. Asimismo, se analizan las fuentes naturales y antropogénicas, su distribución en distintas matrices ambientales y la relevancia de su monitoreo debido a su elevada toxicidad y amplia presencia geográfica. Se revisan críticamente las principales técnicas de remoción de arsénico, con especial énfasis en los procesos de adsorción, así como los métodos analíticos utilizados para su determinación y especiación.

Introducción a la problemática del arsénico

Uno de los problemas ambientales más graves a nivel mundial es la contaminación del agua por metales y metaloides. La peligrosidad de estos contaminantes radica en que no son susceptibles de degradación biológica, lo que favorece su bioacumulación y/o biomagnificación a lo largo de las cadenas tróficas, generando efectos adversos en la salud humana y en los ecosistemas [1]. Entre los metaloides de mayor relevancia como contaminantes hídricos se encuentra el arsénico. Este elemento es de origen natural y se encuentra ampliamente distribuido en el ambiente; su presencia en aguas responde tanto a fuentes antrópicas como, en mayor medida, a fuentes geogénicas [2, 3].

Más de 25 países han reportado la presencia de arsénico en sus aguas subterráneas, entre ellos Vietnam, Argentina, Chile, China, México, Taiwán y Tailandia [4]. La contaminación por arsénico en el agua subterránea puede provocar una amplia variedad de efectos adversos sobre la salud humana, incluyendo trastornos circulatorios y digestivos, diabetes y enfermedades cutáneas, entre otros. Asimismo, numerosos estudios han establecido una asociación entre el consumo de agua potable contaminada con arsénico y un mayor riesgo de desarrollar distintos tipos de cáncer [5, 6].

En 2001, la Agencia de Protección Ambiental de los Estados Unidos (EPA) estableció un nivel máximo de contaminante para arsénico en agua potable de $10 \mu\text{g L}^{-1}$, el cual entró en vigencia en 2006. Si bien el arsénico resulta tóxico incluso a concentraciones traza, su peligrosidad se ve además incrementada por la diversidad de especies químicas y estados de oxidación en los que puede presentarse, los cuales condicionan su movilidad, biodisponibilidad y toxicidad [7].

Propiedades fisicoquímicas del arsénico

El arsénico es un metaloide que se encuentra de forma natural en el ambiente, tanto en especies químicas orgánicas como inorgánicas, y es ampliamente reconocido por su toxicidad para los seres humanos y los ecosistemas [8]. Su presencia en diversas matrices ambientales, combinada con su movilidad y persistencia, lo convierte en un contaminante prioritario a nivel global [9].

Este elemento pertenece al grupo 15 de la tabla periódica, posee número atómico 33 y su configuración electrónica es $[\text{Ar}] 3d^{10} 4s^2 4p^3$, lo que lo ubica en el bloque p. Es clasificado como metaloide (o semimetal) debido a sus propiedades intermedias entre metales y no metales: presenta cierto brillo metálico, pero posee

resistividades eléctricas superiores a las de los metales conductores, además de ser mecánicamente blando [10].

El arsénico puede encontrarse en tres formas alotrópicas: gris, amarilla y negra. No obstante, en la naturaleza es más común hallarlo en forma combinada, en distintos estados de oxidación, siendo extremadamente raro encontrarlo en su forma elemental [11]. El arsénico existe en cuatro estados de oxidación principales: -3 , 0 , $+3$ y $+5$ [12]. La forma exacta en la que aparece en el ambiente, así como su solubilidad y toxicidad, depende de condiciones como el pH, la fuerza iónica del medio y la presencia de elementos vecinos como el fósforo. Aunque existen muchas especies orgánicas e inorgánicas con distintos niveles de toxicidad, en condiciones naturales el arsénico se halla predominantemente en los estados $+3$ y $+5$. En estos estados, se asocia frecuentemente con azufre, oxígeno o hierro, formando compuestos cuya estabilidad y disponibilidad varían según la química circundante [13].

En medios acuosos naturales, el arsénico se presenta principalmente en dos formas inorgánicas, correspondientes a los estados de oxidación trivalente y pentavalente, comúnmente denominadas arsenito As(III) y arseniato As(V) , respectivamente. La distribución de las especies de arsénico en solución acuosa está gobernada por las constantes de disociación ácida (pK_a) de los sistemas ácido arsénico y ácido arsenioso, las cuales dependen del potencial redox (E_h) y el pH del medio acuoso (**Fig. 1.1**). En ambientes oxigenados, como la mayoría de las aguas superficiales, predominan las especies pentavalentes de arsénico As(V) , que se encuentran principalmente en forma de oxoaniones H_2AsO_4^- y HAsO_4^{2-} , mientras que la especie totalmente desprotonada AsO_4^{3-} solo adquiere relevancia a valores de pH elevados. Por el contrario, en aguas subterráneas bajo condiciones moderadamente reductoras, el arsénico trivalente As(III) suele ser la forma dominante, presentándose mayoritariamente como ácido arsenioso no disociado (H_3AsO_3^0), con contribuciones de especies ionizadas únicamente a pH alcalino [14].

Bajo condiciones reductoras y a valores de pH inferiores a aproximadamente 9,2, el arsénico trivalente se presenta predominantemente como ácido arsenioso no disociado (H_3AsO_3^0), el cual, al carecer de carga neta, muestra una interacción limitada con superficies cargadas. A valores de pH más elevados, el H_3AsO_3^0 puede ceder un protón y dar lugar a la formación del anión H_2AsO_3^- , incrementando ligeramente su solubilidad y reactividad superficial [15].

En aguas subterráneas típicas, donde el pH suele situarse entre 6,5 y 8,5 y las condiciones redox son frecuentemente moderadamente reductoras, las especies más comunes de arsénico corresponden a H_3AsO_3^0 [As(III)] y $\text{H}_2\text{AsO}_4^-/\text{HAsO}_4^{2-}$ [As(V)], dependiendo fundamentalmente de la disponibilidad de oxígeno disuelto. Dado que el As(III) es más tóxico y permanece mayoritariamente en su forma neutra dentro del rango habitual de pH, su remoción resulta más compleja, ya que la ausencia de carga limita su interacción con adsorbentes cargados negativamente. En contraste, las especies de As(V), al presentar carga negativa, se adsorben con mayor facilidad sobre óxidos metálicos y otros materiales con superficies cargadas positivamente [16].

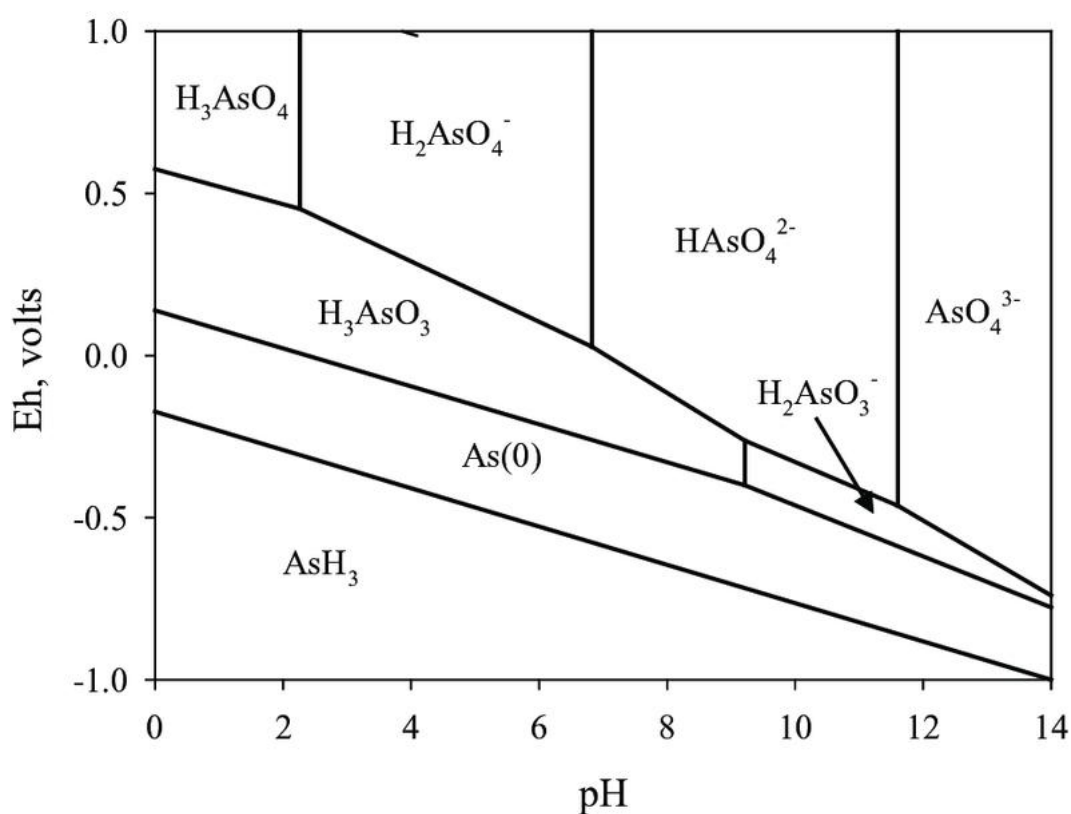


Figura 1. 1. Diagrama de Pourbaix (Eh–pH) para especies inorgánicas de As(III) y As(V) en solución acuosa.

Las especies presentes en solución acuosa pueden ser retenidas eficazmente por óxidos metálicos hidratados, especialmente de hierro, manganeso y aluminio. Minerales como goethita o jarosita pueden adsorber al arsénico en sus estructuras o superficies. Sin embargo, las aguas ácidas pueden favorecer la liberación de arsénico a partir de sales solubles (como cloruros o sulfatos hidratados), así como desde

carbonatos, sulfuros y óxidos e hidróxidos de bajo nivel de cristalización. La movilidad del arsénico dependerá entonces del equilibrio entre el pH y las condiciones redox: bajo ambientes reductores, estos óxidos pueden disolverse fácilmente y liberar el arsénico retenido, mientras que, en medios oxidantes, su estabilidad favorece su inmovilización. Este comportamiento resalta el papel clave de los óxidos metálicos en controlar la movilidad del arsénico en medios naturales [17]. Además, el arsénico puede formar complejos con ligandos inorgánicos y orgánicos, lo que también afecta su comportamiento en solución. As(III), como ácido fuerte, forma preferentemente complejos con oxígeno y nitrógeno, mientras que As(V), de carácter débil se asocia con azufre y grupos orgánicos. Estas interacciones modifican su biodisponibilidad, toxicidad y facilidad de remoción, siendo clave en procesos de adsorción y estrategias de tratamiento [15].

La movilidad del arsénico en el agua depende de factores como el clima, la geología, el pH, el potencial redox, la fuerza iónica, el contenido de materia orgánica y la actividad microbiana [18] (**Tabla 1.1**). La materia orgánica influye en la movilidad del arsénico mediante reacciones redox, la competencia por sitios de adsorción y la formación de complejos. A su vez, cationes como Fe y Al lo inmovilizan al formar compuestos insolubles, mientras que aniones como fosfato, sulfato y bicarbonato favorecen su desorción y disponibilidad. El pH modula la carga superficial de los minerales y, al disminuir el Eh, aumenta la reducción de As(V) a As(III), alterando la partición entre fases sólida y acuosa [19]. En sedimentos lacustres oxigenados, por ejemplo, los hidróxidos de Fe y Mn retienen arsénico por adsorción y coprecipitación, pero durante la descomposición microbiana de la materia orgánica en condiciones anóxicas estos óxidos se disuelven y liberan el As asociado. Así, la combinación de los factores mencionados controla la movilidad del arsénico en los ecosistemas y su riesgo de entrada en la cadena trófica [20].

Tabla 1. 1. Factores que afectan la movilidad de especies inorgánicas del As en solución acuosa.

Factor	Efecto en la movilidad del arsénico
pH	A pH ácido a neutro favorece la presencia de As(III), más móvil y tóxico. En pH neutro a alcalino predomina As(V), que se adsorbe más fácilmente y tiene menor movilidad.
Condiciones redox (Eh)	En ambientes reductores, la disolución de óxidos de Fe y Mn libera As. En cambio, en condiciones oxidantes, el As tiende a inmovilizarse por adsorción en óxidos metálicos.
Materia orgánica	Actúa como fuente de carbono para microorganismos y facilita la disolución reductiva de óxidos, liberando As. También puede formar complejos que inmovilizan As según su composición.
Actividad microbiana	Las bacterias pueden reducir As(V) a As(III), aumentando su movilidad, o bien oxidarlo y favorecer su inmovilización. También lo inmovilizan mediante biofilms o adsorción celular.
Iones coexistentes	Aniones como fosfato, sulfato, bicarbonato o cloruro compiten con el As por sitios de adsorción, promoviendo su desorción y aumentando su movilidad.
Tendencias estacionales y espaciales	La recarga del acuífero con agua oxigenada durante lluvias puede reducir el As por oxidación y sorción. En estación seca, la oxidación también puede inmovilizar As en el subsuelo.

Fuente: Schuh, C. E, et al. (2019) [20] y Shaji et al. (2021) [21].

Especies químicas inorgánicas y orgánicas del arsénico

Las propiedades físico-químicas del arsénico determinan su transporte, persistencia y la estrategia óptima de remoción en agua. Por ejemplo, As(III) es más móvil, reactivo y tóxico que As(V), pues permanece neutro hasta $\text{pH} \approx 9$ y forma complejos con grupos sulfhidrilo de proteínas, aumentando su absorción biológica; en cambio, As(V) interactúa principalmente con grupos amínicos y puede metabolizarse en formas metiladas menos tóxicas [22] (**Fig. 1.2**). Debido a esta diferencia, los procesos de tratamiento de agua suelen incluir un paso de oxidación de As(III) a As(V) antes de aplicar técnicas físicas, químicas o biológicas (como membranas, intercambio iónico, coagulación, adsorción en superficies o calcinación), ya que los compuestos pentavalentes se adsorben más fácilmente en sorbentes y son más sencillos de eliminar. Así, la comprensión de la especiación, la carga eléctrica y las interacciones moleculares del arsénico fundamenta su comportamiento en el ambiente y guía el diseño de tecnologías eficaces de purificación [23].

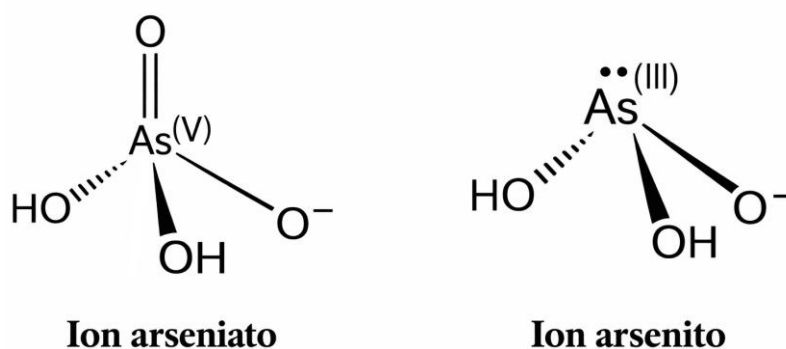


Figura 1. 2. Representación estructural de las especies inorgánicas de arsénico: arseniato [As(V)] y arsenito [As(III)].

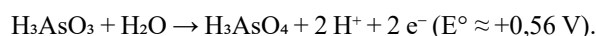
Los compuestos orgánicos arsenicales se caracterizan por la presencia de un enlace covalente entre el arsénico y átomos de carbono, con el elemento presente tanto en su estado trivalente como pentavalente. En los organismos vivos, las especies inorgánicas de arsénico, como el arsenito y el arseniato, pueden transformarse mediante sucesivas reacciones de metilación, reducción y oxidación en especies orgánicas más complejas como el ácido monometilarsónico (MMA), el ácido dimetilarsínico (DMA), la arsenobetaina (AB) y otros derivados [24]. Estas transformaciones no solo alteran la movilidad y biodisponibilidad del arsénico, sino que también influyen notablemente en su toxicidad. En general, las especies trivalentes

resultan más tóxicas que sus equivalentes pentavalentes, y las formas inorgánicas son más peligrosas que muchas de sus contrapartes metiladas [25].

Rutas de transformación del arsénico

A lo largo de su ciclo ambiental, el arsénico experimenta varias rutas de transformación que modulan su distribución, movilidad y toxicidad. Estas rutas comprenden procesos abióticos (oxidación y reducción), interconversión biológica (metilación) y transferencia trófica (bioacumulación), cada uno gobernado por condiciones fisicoquímicas y la actividad de microorganismos y organismos superiores.

Oxidación. En entornos bien oxigenados el As(III) puede oxidarse a As(V) mediante la reacción



Aunque el potencial estándar es positivo, la cinética puede ser lenta si el Eh es bajo o la concentración de oxígeno disuelto es limitada. El resultado es la estabilización de As(V), que posee mayor afinidad por las superficies minerales y, por tanto, menor movilidad que As(III) [26].

Reducción. En medios anóxicos o subóxicos, el As(V), sufre la reacción inversa y se reduce secuencialmente a As(III), proceso facilitado por ácidos húmicos, sulfuros disueltos o bacterias reductoras de hierro y sulfato. La reducción libera arsénico previamente adsorbido sobre óxidos de Fe y Mn y puede acelerarse con materia orgánica que actúa como donadora de electrones [21].

Metilación. La metilación del arsénico es un proceso biotransformador clave mediante el cual las especies inorgánicas, como el arsenito y el arseniato, son convertidas en formas orgánicas menos tóxicas mediante la adición de grupos metilo (-CH₃) [27]. Este mecanismo, considerado una vía principal de desintoxicación en organismos superiores, da lugar a metabolitos como el MMA y DMA, tanto en sus formas trivalentes como pentavalentes [22]. En humanos, el perfil de excreción urinaria de estas especies metiladas se emplea como indicador del metabolismo individual del arsénico y de la eficiencia en su eliminación. Sin embargo, factores como la saturación enzimática o la exposición prolongada a altas concentraciones de arsénico pueden alterar este proceso, reduciendo la conversión de MMA a DMA y aumentando la retención celular del arsénico inorgánico. Pese a que la metilación reduce la toxicidad general del arsénico, la presencia de

intermediarios como MMA(III) puede representar un riesgo elevado, lo que evidencia la complejidad del equilibrio entre transformación química y efectos tóxicos [9].

La actividad microbiana constituye un eslabón esencial en el ciclo del arsénico porque integra, procesos de reducción y metilación. Diversos microorganismos del suelo y de ambientes acuáticos absorben As(V), lo reducen enzimáticamente a As(III) y, mediante la arsenito-metiltransferasa, añaden secuencialmente grupos $-CH_3$ generando monometilarsénico (MMA), dimetilarsénico (DMA) y finalmente trimetilarsénico (TMA), una especie volátil. Esta ruta microbiana disminuye progresivamente la toxicidad ($As(III) > As(V) > MMA > DMA > TMA$) y puede incrementar la proporción de formas orgánicas de arsénico en aguas donde normalmente predominan las especies inorgánicas. Sin embargo, las especies metiladas producidas in situ también se degradan bajo condiciones anóxicas por bacterias facultativas u obligadas, regenerando arsénico inorgánico y cerrando así un ciclo dinámico que regula simultáneamente la detoxificación y la posible removilización del elemento [16, 28].

Bioacumulación. En diferentes ecosistemas, como los acuáticos, el arsénico se incorpora al fitoplancton, macroalgas y niveles tróficos superiores a través de la absorción disuelta y la ingesta alimentaria. Durante esta transferencia se metaboliza a compuestos de baja toxicidad, como la arsenobetaina, que se acumulan en peces y moluscos. Factores como especie, tamaño, edad, pH, salinidad, fósforo disuelto y materia orgánica condicionan su asimilación y eliminación, mientras que procesos de excreción, muda o reproducción regulan su depuración. Bajo condiciones anóxicas de sedimento, estos arseno-metabolitos pueden degradarse de nuevo a especies inorgánicas, cerrando el ciclo biogeoquímico del elemento [29].

Precipitación. La precipitación constituye otro mecanismo relevante en el ciclo ambiental del arsénico, mediante el cual este elemento pasa a formar fases sólidas poco solubles que tienden a acumularse en sedimentos y suelos. Bajo determinadas condiciones fisicoquímicas, particularmente en presencia de hierro y azufre, el arsénico puede reaccionar para generar minerales estables como arsenopirita ($FeAsS$), oropimente (As_2S_3) y rejalgar ($\alpha-As_4S_4$), todos ellos caracterizados por su baja movilidad en el medio acuoso. A diferencia de los procesos de oxidación, reducción o metilación, que pueden estar mediados tanto por vías biológicas como abióticas, la formación de estas fases sulfurosas ocurre principalmente a través de reacciones abióticas controladas por el potencial redox, la disponibilidad de sulfuro y la composición mineral de la matriz geológica. Este tipo de precipitación representa un mecanismo natural de

inmovilización del arsénico, aunque cambios en las condiciones geoquímicas pueden favorecer su posterior remobilización [9].

Relevancia en el tratamiento y monitoreo del arsénico.

La contaminación por arsénico constituye un problema ambiental y de salud pública que afecta a millones de personas en todo el mundo. La presencia de múltiples especies arsenicales con diferentes niveles de toxicidad, movilidad y biodisponibilidad hace indispensable implementar programas de monitoreo ambiental que permitan no solo cuantificar su concentración total, sino también identificar las especies presentes en cada matriz [26]. Esta información es clave para seleccionar estrategias de remediación adecuadas, ya que la eficacia de los tratamientos varía considerablemente según el estado de oxidación del arsénico: por ejemplo, muchas tecnologías requieren una etapa de preoxidación para transformar As(III) en As(V), que es más fácil de remover [13, 23]. En este sentido, el monitoreo y análisis de las especies arsenicales no solo permite evaluar los riesgos ambientales y sanitarios, sino también orientar la toma de decisiones en el diseño de tratamientos eficaces para su mitigación.

El monitoreo ambiental surge como una herramienta que permite evaluar las características de un ambiente y pronosticar escenarios futuros para la toma de decisiones. Se trata de un sistema integral de seguimiento continuo de observaciones y mediciones de las diferentes características de un ambiente para su posterior evaluación y el pronóstico de los cambios experimentados bajo la influencia de factores antrópicos o naturales [30]. Para llevar a cabo el monitoreo ambiental de un área es necesaria la recopilación y análisis de datos con el fin de identificar la presencia de contaminantes y sus concentraciones como así también los factores ambientales que podrían afectar su destino, transporte o persistencia en el ambiente [31]. Para el caso del As, se deben realizar investigaciones orientadas a la cuantificación y especiación de As, a la determinación de condiciones hidrogeoquímicas de distintos cuerpos de agua, la relación con otros elementos traza y parámetros fisicoquímicos y biológicos, la interacción de As con materiales adsorbentes, análisis de composición mineralógica de acuíferos y análisis hidrológicos [32].

Métodos analíticos de determinación de arsénico.

Gran variedad de técnicas analíticas se han desarrollado para la determinación de arsénico en distintas matrices. La técnica elegida dependerá de la disponibilidad del instrumento, la sensibilidad deseada, matriz

a analizar y el costo de funcionamiento [33] (**Tabla 1.2**). A los fines de este texto, dichas técnicas se clasificarán en cuatro grandes grupos descriptos a continuación:

Técnicas espectroscópicas. Este grupo de técnicas están basadas en la medición directa de la absorbancia, emisión o relación masa/carga de los átomos de arsénico. Permiten análisis de alto rendimiento con límites de detección del orden de 1 parte por billón (ppb). Dentro de este grupo se incluyen la espectroscopía de absorción atómica (AAS), la espectrometría de masas con plasma acoplado inductivamente (ICP-MS), la espectroscopía de fluorescencia atómica (AFS) y, para matrices sólidas o medición in situ, la fluorescencia de rayos X (XRF) y la espectroscopía de ruptura por láser (LIBS). Por su parte, la quimioluminiscencia (CL) se utiliza para detectar arsénico en forma gaseosa [34].

Técnicas cromatográficas y acopladas. Combinan la capacidad de separación de la cromatografía (iónica, de pares iónicos, reversa, cromatografía de interacción hidrofílica (HILIC) o exclusión por tamaño) con detectores espectroscópicos (ICP-MS, AFS, HG-AAS, etc.), lo que otorga alta sensibilidad y selectividad por especie incluso con bajos límites de detección. Ejemplos destacados son la cromatografía líquida de alta resolución acoplada a espectrometría de masas con plasma acoplado inductivamente (HPLC-ICP-MS), la cromatografía de flujo acoplada a espectrometría de masas con plasma acoplado inductivamente (FC-ICP-MS) y la cromatografía de exclusión por tamaño acoplada a espectrometría de masas con plasma acoplado inductivamente (SEC-ICP-MS), así como acoplamientos con espectroscopía Raman o espectroscopía Raman de superficie mejorada (SERS) cuando se busca información estructural adicional [8].

Técnicas electroquímicas. Ofrecen una alternativa portátil y de bajo costo frente a la instrumentación espectroscópica ya que sus sensores pueden diferenciar As(III) y As(V) sin pasos previos de separación. Los métodos más comunes son la voltametría de redisolución anódica y catódica, que alcanzan niveles $\mu\text{g L}^{-1}$ o $\text{sub-}\mu\text{g L}^{-1}$, aunque deben controlarse la reproducibilidad del electrodo y las interferencias por evolución de hidrógeno u otros iones electroactivos [35].

Técnicas colorimétricas y ópticas. Diseñadas para un uso rápido en campo, se apoyan en reacciones visibles o en fenómenos de plasmones superficiales localizados de nanopartículas metálicas (Ag, Au, Cu) y, más recientemente, en fluoróforos de puntos cuánticos. Métodos clásicos como Marsh-Gutzeit o el

ensayo molibdeno-azul conviven con sensores de papel, kits comerciales y plataformas basadas en nanopartículas o metales-grafeno, que brindan detecciones sensibles y visibles sin necesidad de instrumentación compleja [8].

Tabla 1. 2. Características generales de las principales analíticas de detección de arsénico.

Tipo de técnica	Técnica específica	LOD ($\mu\text{g L}^{-1}$)	Especies detectadas	Ventajas	Desventajas	Portabilidad
Colorimétricas	Marsh–Gutzeit	~10	As total	Bajo costo, método histórico	Genera AsH_3 tóxico, baja precisión	Alta (kits)
	Azul de molibdeno	1–15	As(V)	Método aceptado, miniaturizable	Interferencias por fosfato y silicato	No
	Azul de metileno	10–100	As(III)	Rápida, digitalizable	Interferencias por arsina	Potencialmente
	Ácido sulfanílico–NEDA	~18	As(III)	Simple, visual	Baja sensibilidad	Sí
	Tiras reactivas en papel	~1	As total	Muy portátil, respuesta rápida	Baja precisión, interferencias	Sí
Espectroscópicas	HG-AAS (AAS con generación de hidruros)	0,0001–1	As(III), As(V)	Muy sensible, bajo costo relativo	Requiere control químico previo	No
	AAS–VGA (AAS con generación de vapor)	0,0009–1	As(III), As(V)	Amplio uso, buena precisión	Equipamiento voluminoso	No
	GFAAS (AAS con horno de grafito)	~0,26	As total	Alta sensibilidad	Alto costo, operación compleja	No
	AFS (Espectrometría de fluorescencia atómica)	0,0003–10	Total y especies	Alta sensibilidad, económica	Menor selectividad	No

	ICP-AES / ICP-OES	1–10	As total	Multielemental, robusta	Menor sensibilidad que ICP-MS	No
	ICP-MS	0,0003–1	Total y especies	Ultra sensible, multielemental	Costosa, interferencias espectrales	No
	XRF / TXRF	~0,7	As total	No destructiva, rápida	LOD alto sin preconcentración	Potencial
	LIBS	~83	As total	Análisis directo de sólidos	Baja sensibilidad para As	Potencial
	Quimioluminiscencia (CL)	~0,4	AsH ₃	Muy rápida	Equipamiento específico	No
Cromatográficas	HPLC-ICP-MS	≤0,002	As(III), As(V), MMA, DMA, AsB, AsC, TMAO	Excelente especiación	Muy costosa	No
	HPLC-GFAAS / HPLC-HG-AES	<1	Orgánicas e inorgánicas	Buena separación + detección	Integración compleja	No
	SEC-ICP-MS	0,014–0,041	As-proteína, As-DOM	Información de complejos	Instrumentación compleja	No
	IC (Cromatografía iónica)	—	As inorgánico	Estable, reproducible	Resolución limitada	No
Electroquímicas / Biosensores	Sensores basados en AuNPs, CNTs, nanocompuestos	0,287–0,6	As(III), As(V)	Portátiles, bajo costo	Requieren validación	Alta

Aptasensores colorimétricos	~0,6	As(III)	Muy rápidos, selectivos	Baja precisión visual	Sí
Puntos cuánticos + fluorescencia	~0,2	As(III)	Alta sensibilidad	Síntesis compleja	Sí
Biosensores impedimétricos/enzimáticos	~0,5	As(III)	Alta selectividad	Diseño complejo	Sí

Fuente: Bhat, A., Hara, T. O., Tian, F., & Singh, B. (2023) [34].

Fuentes de arsénico

Fuentes naturales

El arsénico es un semimetal ampliamente distribuido en la litosfera, con concentraciones medias que rondan los 1,8–2 mg kg⁻¹. Se halla tanto en su forma elemental como combinado químicamente en formas inorgánicas como en más de 200 minerales, siendo la arsenopirita el más abundante [35, 36]. Mediante distintos procesos este elemento puede ser liberado y transportado a distintos compartimentos ambientales (Fig. 1.3).

Minerales arsenicales y su meteorización: la mayoría de los minerales ricos en arsénico son sulfuros, entre los que destacan la arsenopirita (FeAsS), la pirita (FeS₂), el realgar (As₂S₂) y la enargita (Cu₃AsS₄), aunque también se encuentra en carbonatos, óxidos y silicatos [37]. Cuando estas rocas y minerales entran en contacto con el agua o el oxígeno, atraviesan un proceso de meteorización química que disuelve sus estructuras y libera As(V) y As(III) al medio acuático. Esta liberación está dada por procesos que involucran la disolución reductora de hidróxidos de hierro y manganeso, el intercambio iónico con aniones competitivos (fosfatos, bicarbonatos, silicatos) o directamente por oxidación de los sulfuros arsenicales. Una vez en solución, estos aniones inorgánicos son transportados hacia ríos, lagos, acuíferos y también al perfil de suelo, donde se adsorben preferentemente en arcillas y óxidos de hierro [38]. La afinidad de As(III) y As(V) por superficies cargadas y la contracción de la doble capa eléctrica de las partículas de arcilla favorecen su retención. Así, los arsenitos y arseniatos de origen geogénico configuran las especies inorgánicas predominantes tanto en medios acuáticos como en suelos [39].

Volcanismo, hidrotermalismo y condiciones geogénicas: el volcanismo y la actividad hidrotermal constituyen fuentes geogénicas cruciales de arsénico. Por un lado, los procesos eruptivos y las exhalaciones de baja temperatura (fumarolas) inyectan vapores arsenicales a la atmósfera, mientras que la meteorización de cenizas y rocas volcánicas enriquece el suelo y las aguas subterráneas con especies inorgánicas móviles. Por otro lado, los fluidos calientes disuelven minerales arsenicales profundos y transportan altas concentraciones de As hacia la superficie. Cuando estas aguas termales afloran o se infiltran en acuíferos someros, liberan arsenito y arseniato que pueden adsorberse en sedimentos de lecho fluvial y zonas de recarga, concentrándose especialmente en óxidos de hierro y manganeso [36, 37].

Fuentes antrópicas.

Agricultura: pesticidas y herbicidas arsenicales: la agricultura contribuye a la introducción de arsénico en el ambiente a través de la aplicación de pesticidas y herbicidas arsenicales, fertilizantes químicos y residuos orgánicos como estiércol y aguas residuales [37]. El riego con aguas subterráneas, facilita su transferencia a los cultivos y, en última instancia, a la cadena trófica. Además, interviene en la movilidad del As en el ambiente ya que la adición de fosfatos compite con el arseniato por los sitios de adsorción en óxidos de hierro y manganeso, desplazando al As(V) hacia la fase acuosa y aumentando su movilidad, mientras que fertilizantes sulfatados tienden a mantenerlo más retenido [40].

Conservantes de madera y pigmentos industriales: los preservantes de la madera, especialmente los sistemas cobre-cromo-arsénico, liberan grandes cantidades de arsénico al aire durante su producción, tratamiento y posterior incineración o disposición de maderas usadas. De igual modo, en la fabricación de pigmentos y vidrio el As se emplea como agente decapante y de acabado, generando emisiones de partículas arsenicales en procesos de sinterización, trituración y tamizado de polvos metálicos. Además, el uso de As de alta pureza en la industria de semiconductores y la quema de biomásas tratadas con compuestos industriales contribuyen a la presencia de arsenito y arseniato en forma particulada y gaseosa en el ambiente de trabajo y en el exterior. Estos flujos industriales no solo incrementan las concentraciones de As en la atmósfera, sino que también añaden formas móviles que pueden depositarse en suelos y aguas cercanas [41].

Minería y fundición de metales: El arsénico se encuentra frecuentemente asociado a minerales como los de oro, cobre, níquel, plomo y zinc, por lo que las actividades de minería y fundición de estos materiales pueden liberar grandes cantidades de arsénico al ambiente. Durante el procesamiento, el polvo con contenido arsenical puede dispersarse y depositarse en áreas cercanas, afectando la calidad del aire, los cultivos y la salud de las poblaciones aledañas [37, 41]. Además, procesos vinculados a la minería intensifican la meteorización y oxidación de minerales como la arsenopirita, generando lo que se conoce como drenaje ácido de mina (AMD, por sus siglas en inglés), un efluente contaminado que puede contener hierro, aluminio, ácido sulfúrico y metales pesados, incluido el arsénico [42]. Un claro ejemplo ocurre en zonas de extracción de oro, donde el tratamiento de minerales sulfurados mediante oxidación a alta presión libera arsénico al entorno. La formación de AMD no solo altera el equilibrio geoquímico del sistema acuífero, reduciendo la capacidad amortiguadora de los carbonatos, sino que también modifica parámetros

clave como el pH, el potencial redox y la disponibilidad de oxígeno disuelto, lo cual favorece la disolución de minerales portadores de arsénico y su movilización hacia cuerpos de agua subterráneos [43, 44].

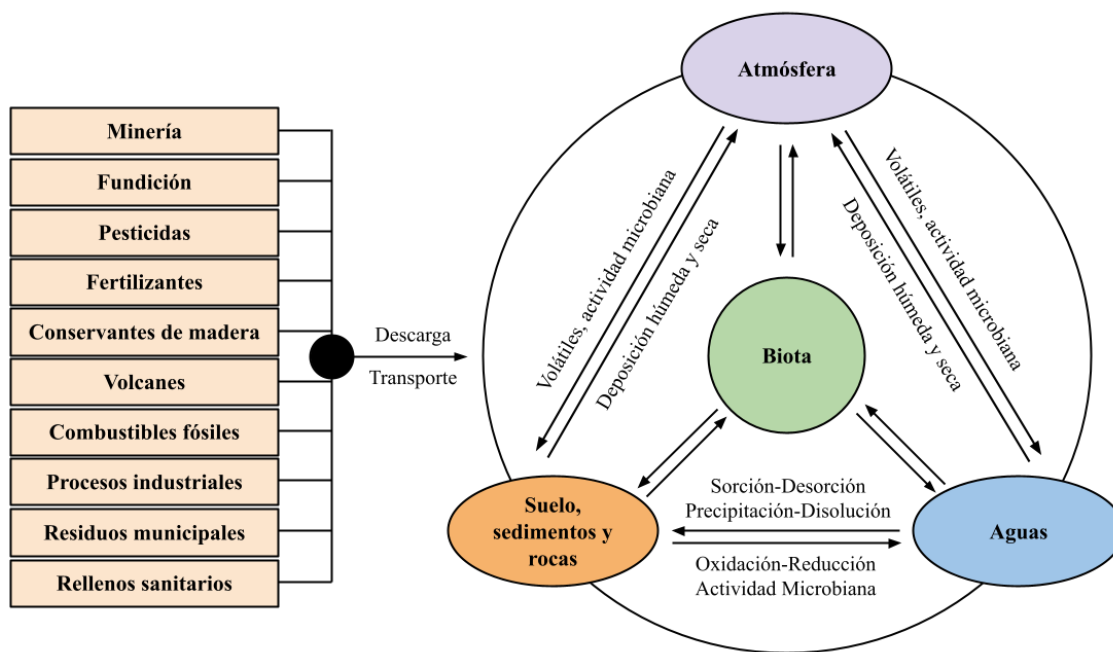


Figura 1. 3. Principales fuentes y procesos de transformación y movilización de arsénico en el ambiente.

Fuente: Wang S, Mulligan C. (2006) [45].

Combustión de carbón y residuos industriales: la combustión de carbón y residuos industriales es una fuente relevante de emisiones atmosféricas de arsénico. Durante estos procesos, el arsénico presente en el material combustible se volatiliza y se libera principalmente como óxidos y cloruros, que se condensan sobre partículas finas suspendidas en los gases de combustión. Estas partículas se dispersan en la atmósfera y pueden depositarse posteriormente en suelos y cuerpos de agua por medio de deposición seca o húmeda [22, 37]. La magnitud de las emisiones depende del tipo de combustible quemado, su contenido de arsénico y la eficiencia del sistema de combustión. Además del carbón, residuos como materiales tratados con preservantes de madera, pinturas industriales y subproductos de procesos metalúrgicos también pueden liberar cantidades significativas de arsénico al ser incinerados. Este tipo de emisiones favorece la movilización del arsénico en el ambiente y contribuye a su acumulación en matrices ambientales cercanas o incluso distantes debido al transporte atmosférico [41].

Relevancia de arsénico atmosférico: el arsénico se encuentra ampliamente distribuido en la atmósfera, generalmente asociado a oxígeno, cloro y azufre, y aunque sus concentraciones ambientales suelen ser bajas, puede alcanzar niveles elevados en regiones vinculadas a minerales ricos en plata, oro, níquel, cobalto o antimonio, donde forma parte de diversas especies minerales previamente identificadas (U.S. EPA, 2007). Las emisiones atmosféricas provienen tanto de fuentes naturales como antropogénicas, siendo estas últimas responsables de descargas anuales aproximadamente tres veces superiores a las naturales, principalmente por la combustión de combustibles fósiles y el uso de pesticidas arsenicales (WHO, 1987). En el aire, el arsénico se presenta mayormente como partículas finas ($<2\ \mu\text{m}$) que contienen arsénico, capaces de transportarse a largas distancias y depositarse mediante procesos secos o húmedos, favoreciendo su acumulación ambiental; de manera complementaria, aunque menos documentadas, también pueden hallarse formas gaseosas volátiles como arsina y compuestos de arsénico metilados en zonas volcánicas o industriales. Esta movilidad atmosférica, sumada al considerable reservorio geológico de arsénico estimado en la corteza terrestre ($\approx 4.0 \times 10^{16}\ \text{kg}$), subraya el papel de la atmósfera como un vector clave en su redistribución global y potencial incidencia en ecosistemas y salud humana [26, 41].

Toxicología del arsénico

Toxicidad del arsénico.

Entre las especies inorgánicas, el As(III) es la forma más tóxica debido a su elevada reactividad con grupos sulfhidrilos ($-\text{SH}$) y otros sitios funcionales presentes en proteínas esenciales, lo que provoca la inhibición de enzimas clave en el metabolismo celular. El As(V), aunque menos tóxico que As(III), puede sustituir al fosfato en rutas bioenergéticas, interfiriendo en la síntesis de ATP y comprometiendo funciones celulares fundamentales. En comparación, las especies metiladas como el monometilarsonato (MMA) y dimetilarsonato (DMA) suelen exhibir menor toxicidad, aunque sus análogos trivalentes pueden ser altamente genotóxicos [27, 37, 46]. La **Figura 1.4** sintetiza estas diferencias al situar cada especie según su toxicidad relativa, abundancia y naturaleza química.

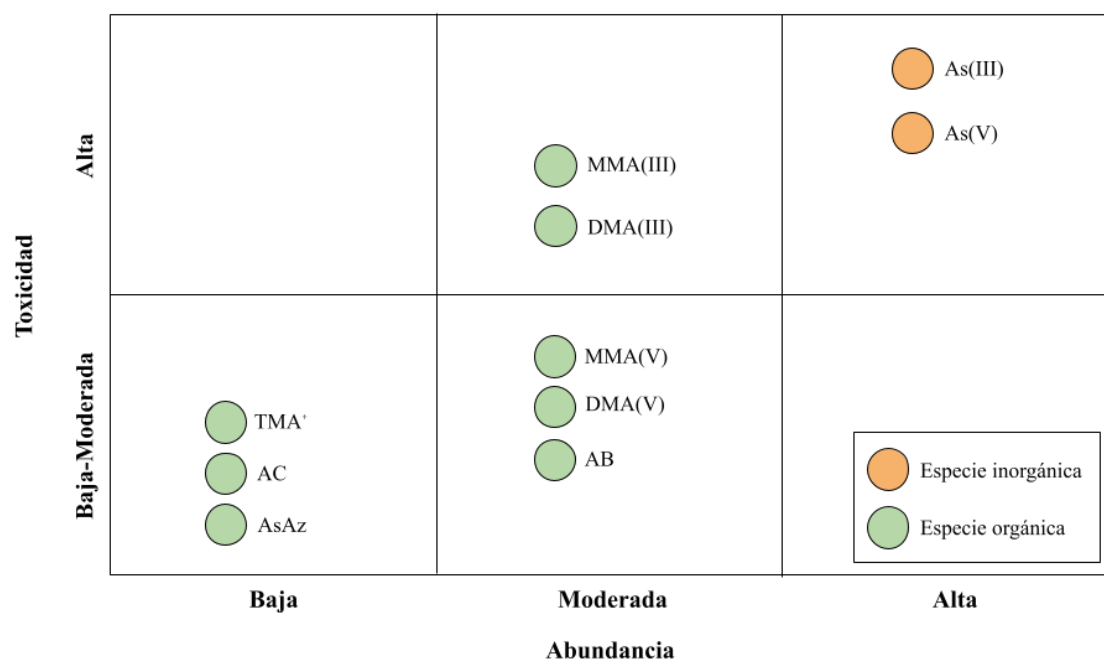


Figura 1. 4. Esquema representativo de la toxicidad, abundancia y naturaleza química de las principales especies de arsénico.

Vías de exposición y absorción de arsénico

A nivel global, más de 200 millones de personas están expuestas al arsénico, principalmente a través del consumo de agua subterránea contaminada, cuya concentración frecuentemente supera los límites recomendados para el consumo humano [47]. La vía oral constituye la principal forma de ingreso al organismo, tanto por la ingesta directa de agua como por el consumo de alimentos cultivados o procesados con dicha fuente. Además, el arsénico puede incorporarse a la cadena alimentaria mediante otras vías, como la contaminación del suelo y el agua por el uso excesivo de pesticidas o la disposición inadecuada de residuos agrícolas e industriales [24] (**Fig. 1.5**).

El arsénico ingerido es absorbido en el tracto digestivo y transportado por la sangre hacia diversos tejidos del organismo. Durante su circulación, puede unirse a la hemoglobina, provocando la destrucción de glóbulos rojos y comprometiendo el transporte de oxígeno, lo que afecta órganos vitales como el hígado y los riñones. Su afinidad por grupos sulfhidrido (-SH) también favorece su acumulación en tejidos como pulmones, bazo, mucosa intestinal y piel. Si bien algunas especies, como la arsenobetaina, se eliminan sin cambios, la mayoría del arsénico absorbido es transformado por el hígado mediante procesos de metilación,

generando metabolitos menos reactivos que se excretan principalmente a través de la orina. Además, pequeñas cantidades pueden unirse a proteínas estructurales como la queratina, persistiendo en tejidos como uñas y cabello [37].

Metabolismo y mecanismos de toxicidad

Una vez absorbido, el arsénico inorgánico es metabolizado principalmente en el hígado mediante un proceso que combina reacciones de reducción y metilación, facilitadas por enzimas como la arseniato-reductasa y la metiltransferasa AS3MT. Existen tres modelos conceptuales que describen este metabolismo. En el primero, el arsénico se transforma alternadamente entre estados trivalentes y pentavalentes mediante una secuencia de reducciones con glutatión (GSH) y metilaciones utilizando S-adenosilmetionina (SAM) como donante de grupos metilo. El segundo modelo propone que los metabolitos trivalentes, como MMA(III) y DMA(III), son intermediarios clave y derivan de complejos con glutatión, desde donde se oxidan a sus formas pentavalentes. Finalmente, el tercer modelo sugiere que el arsénico se une a proteínas solubles e insolubles y, en presencia de GSH y SAM, sufre un proceso continuo de reducción-metilación catalizado por AS3MT. Como resultado, la mayoría del arsénico ingerido se excreta en forma de DMA (79–85 %), con menores proporciones de MMA (5–6 %) y As inorgánico (8–16 %), reflejando una vía de detoxificación biológica cuya eficiencia varía entre individuos [37].

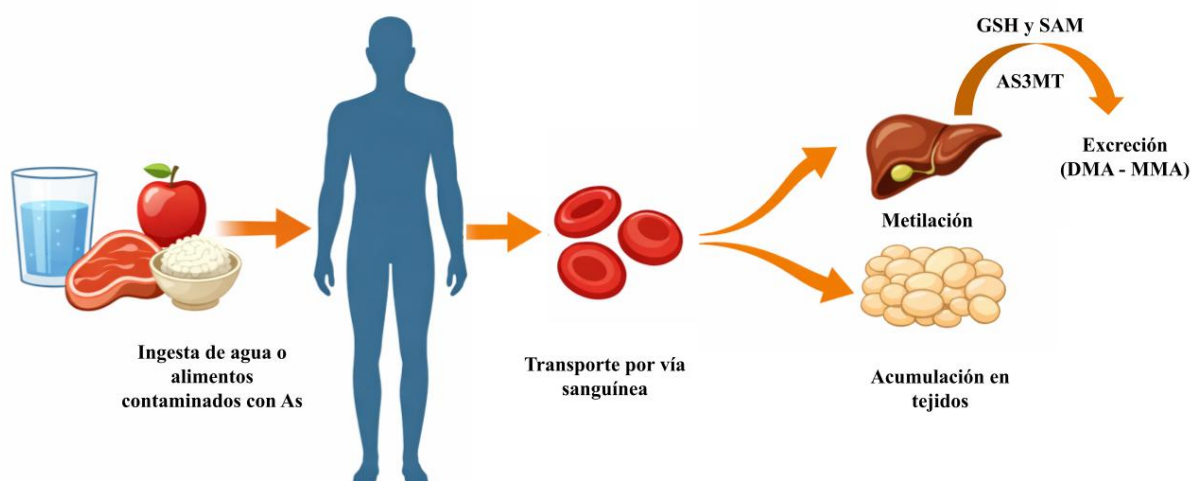


Figura 1. 5. Vías de exposición y metabolismo de arsénico en humanos.

La toxicidad del arsénico se debe en gran medida a la generación excesiva de especies reactivas de oxígeno (ROS), que alteran el equilibrio oxidativo celular e interfieren con rutas de señalización clave. Este estrés oxidativo provoca disfunción mitocondrial, inhibición de enzimas antioxidantes y alteraciones hormonales. A nivel molecular, las ROS inducen daño al ADN mediante roturas de cadena, lesiones en las bases nitrogenadas y mutaciones, lo que compromete la estabilidad genética y promueve procesos carcinogénicos. Además, el arsénico altera la expresión de proteínas relacionadas con la apoptosis y la supervivencia celular, favoreciendo la muerte celular programada [24].

A su vez, la toxicidad del arsénico no solo depende de la dosis y el tiempo de exposición, sino también de factores individuales como el estado nutricional, la respuesta inmune y la predisposición genética. La exposición durante etapas tempranas de la vida puede inducir alteraciones epigenéticas y cambios en la expresión génica que aumentan la susceptibilidad a enfermedades crónicas, como la diabetes. Además, el arsénico puede interactuar con otros contaminantes, amplificando su efecto genotóxico al interferir con la reparación del ADN y comprometer procesos clave del desarrollo y la salud a largo plazo [13].

Efectos en la salud humana: agudos y crónicos

La exposición al arsénico puede producir tanto intoxicaciones agudas como crónicas, dependiendo de la dosis y del tiempo de exposición. En los casos de intoxicación aguda, los síntomas suelen aparecer rápidamente e incluyen náuseas, vómitos, calambres musculares, diarrea severa y alteraciones cardiovasculares como hipotensión o arritmias. En cambio, la exposición prolongada a bajas concentraciones de arsénico puede dar lugar a una intoxicación crónica, cuyos efectos son multisistémicos y abarcan desde trastornos gastrointestinales y neurológicos hasta enfermedades cardiovasculares, hepáticas, respiratorias y diversos tipos de cáncer [13]. Estos efectos crónicos se desarrollarán con mayor detalle en los apartados siguientes.

Lesiones cutáneas por consumo de arsénico: el consumo prolongado de agua contaminada con arsénico puede provocar lesiones dérmicas características, consideradas uno de los primeros signos clínicos visibles de intoxicación crónica. Entre las más frecuentes se encuentran la melanososis (hiperpigmentación o hipopigmentación) y la hiperqueratosis, esta última considerada una lesión precancerosa que, con el tiempo, puede evolucionar a carcinomas de células basales o escamosas [9].

Carcinogenicidad: la exposición sostenida en el tiempo al arsénico ha sido asociada a un mayor riesgo de desarrollar diversos tipos de cáncer, siendo el arsénico clasificado como carcinógeno del Grupo 1 por la Agencia Internacional para la Investigación sobre el Cáncer (IARC). La inhalación o ingestión de arsénico se ha vinculado particularmente con cáncer de pulmón, vejiga y piel, incluso décadas después de la exposición. En el caso del cáncer de pulmón, estudios en humanos y modelos animales han demostrado efectos carcinógenos a dosis relativamente bajas y por diversas vías de exposición. Asimismo, se ha observado una mayor incidencia y agresividad de tumores vesicales en poblaciones expuestas, mientras que, en piel, la evolución de lesiones cutáneas a carcinomas no melanoma representa un riesgo relevante ante exposiciones prolongadas [46].

Alteraciones neurológicas: la exposición al arsénico puede provocar alteraciones neurológicas tanto periféricas como centrales. En casos de intoxicación aguda, se han documentado neuropatías periféricas, principalmente con afectación de las fibras sensitivas. En poblaciones infantiles, la exposición prenatal o en etapas tempranas de la vida se ha asociado con deterioro cognitivo, reducción del coeficiente intelectual, y un mayor riesgo de trastornos del neurodesarrollo como el espectro autista, mostrando además una posible correlación entre niveles elevados de arsénico en cabello y la gravedad de los síntomas. Aunque existen diferencias entre estudios y poblaciones, los efectos neurotóxicos del arsénico durante etapas críticas del desarrollo son una preocupación creciente a nivel global [24, 46].

Daño hepático y renal: el arsénico afecta múltiples órganos clave como el hígado, los riñones y el sistema endocrino. En el hígado, su acumulación provoca estrés oxidativo, inflamación, disfunción mitocondrial y apoptosis, activando rutas como PI3K-Akt, mTOR y NF- κ B, y alterando el metabolismo de lípidos y aminoácidos. A nivel renal, el arsénico se acumula durante su excreción, afectando túbulo proximales, reduciendo la tasa de filtración glomerular y provocando lesiones como necrosis tubular aguda y fibrosis, en parte por la inhibición del metabolismo del ácido linoleico. Estos efectos se ven potenciados por la activación de vías inflamatorias y de autofagia en el tejido renal [48].

Efectos reproductivos e inmunológicos: el arsénico ejerce efectos adversos sobre el sistema reproductivo y hormonal, como lo evidencian numerosos estudios epidemiológicos y en modelos animales. Su exposición mediante el consumo de agua contaminada se ha asociado con una disminución del peso testicular, de la motilidad y viabilidad espermática, así como con la reducción en los niveles de gonadotropinas y

testosterona. También se han observado alteraciones en hormonas clave como la hormona folículo estimulante y la luteinizante, junto con una disminución significativa de células germinales. Experimentos en ratas normales y diabéticas mostraron que la bioacumulación de arsénico agrava la disfunción reproductiva, especialmente en condiciones preexistentes como la diabetes, provocando desequilibrios en la actividad enzimática y alteraciones morfológicas. Aunque los efectos inmunológicos no fueron desarrollados en el texto consultado, estas alteraciones hormonales y reproductivas sugieren un impacto sistémico con posibles implicancias en la respuesta inmune [46].

Efectos en plantas

Las plantas pueden absorber arsénico del suelo, principalmente en sus formas inorgánicas As(III) y As(V), siendo esta última la más tóxica para ellas. Esta captación ocurre principalmente a través de los mismos transportadores utilizados para el fósforo, dado que el arsénico presenta propiedades fisicoquímicas similares. Transportadores como PHTs, HACs y PTRs permiten el ingreso del As y su movilización dentro de los tejidos vegetales [39]. Factores como la forma química del arsénico influyen notablemente en su absorción: mientras que el As(V) predomina en suelos aireados y es absorbido por transportadores de fosfato, el As(III) predomina en condiciones anaeróbicas y penetra mediante canales no específicos y acuaporinas. La disponibilidad de nutrientes también es clave ya que el fósforo compite con el As por los mismos canales, reduciendo su absorción, mientras que el silicio puede reforzar las paredes celulares y limitar el ingreso de As. Por el contrario, enmiendas con nitrógeno o fósforo pueden aumentar su disponibilidad en el suelo. El pH del suelo modula la movilidad del As: en suelos ácidos se favorece su disolución y movilidad, mientras que en suelos alcalinos tiende a inmovilizarse. Finalmente, condiciones ambientales como la sequía pueden incrementar la absorción de As al inducir la expresión de genes relacionados con su transporte, mientras que en suelos anegados disminuye la absorción de As al cambiar el potencial redox del suelo y generar especies menos móviles [27].

Daños a ecosistemas

La presencia de arsénico en el ambiente representa una seria amenaza para la salud de los ecosistemas, alterando procesos fundamentales en suelos, plantas y cuerpos de agua. En el suelo, este metaloide puede inhibir la actividad microbiana esencial para el ciclo de nutrientes, afectar la estructura edáfica y reducir la infiltración de agua, favoreciendo procesos de erosión y degradación [38]. En las plantas, el arsénico interfiere en la fotosíntesis, la germinación y el desarrollo, generando pérdidas de biomasa y afectando su

productividad. A nivel acuático, su acumulación en algas, invertebrados y peces altera la composición biológica, afecta funciones metabólicas clave y facilita su transferencia a lo largo de la red trófica. Esta bioacumulación puede desencadenar toxicidad aguda o crónica en organismos acuáticos, impactando la biodiversidad y la estabilidad de los ecosistemas. Además, el arsénico puede incorporarse al ambiente por emisiones industriales y agrícolas, alcanzando concentraciones en el aire que, aunque bajas, contribuyen a una exposición constante. La persistencia del arsénico en suelos y aguas hace que sus efectos perduren en el tiempo, incluso una vez cesada la fuente de contaminación [46].

Presencia y distribución de arsénico

La contaminación por arsénico en aguas subterráneas representa una amenaza global para la salud pública, donde más de 200 millones de personas en 107 países están expuestas a niveles de As superiores al límite de $10 \mu\text{g L}^{-1}$ establecido por la OMS [49] (**Fig. 1.6**). Esta problemática se asocia principalmente al consumo de aguas subterráneas contaminadas, las cuales constituyen la principal fuente de exposición humana al arsénico. A nivel global, las zonas más afectadas suelen ubicarse en cuencas sedimentarias cercanas a unidades geológicas recientes y regiones fluviales, siendo más vulnerables aquellas con climas tropicales que favorecen la liberación de arsénico [36]. La distribución geográfica del problema es amplia: en Asia se destacan países como Bangladesh, India, China, Nepal y Vietnam; en América Latina, Argentina, Chile, Bolivia, Brasil y México presentan niveles elevados de arsénico en aguas subterráneas; mientras que en Europa se han reportado concentraciones significativas en Hungría, Rumania, Grecia y España. África también enfrenta esta problemática, particularmente en regiones de Burkina Faso, Etiopía, Sudáfrica y Ghana, consolidando al arsénico como un contaminante de preocupación mundial [21].

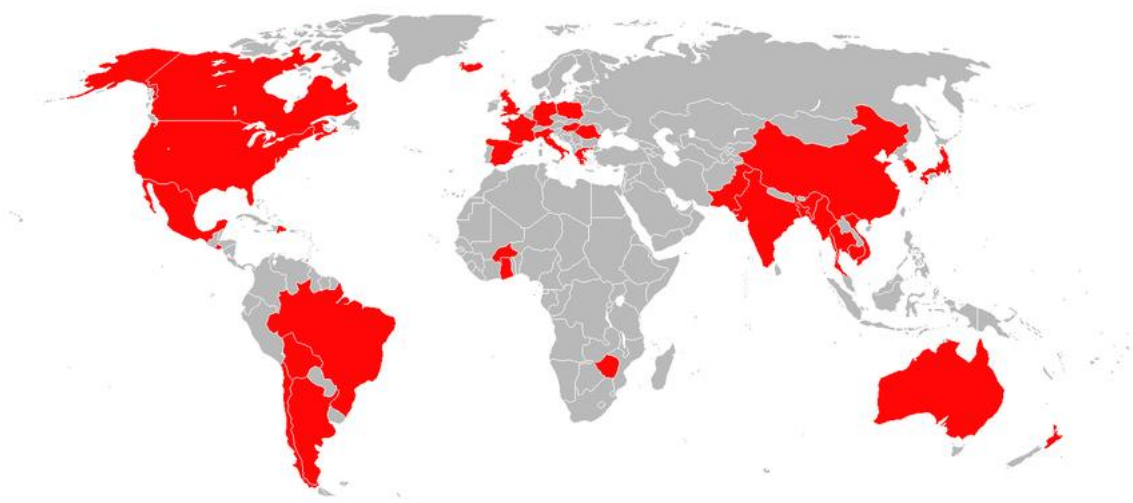


Figura 1. 6. Mapa mundial de países con presencia documentada de As en aguas.

Fuente: Halem, D. et al. (2009) [50]

En América Latina, la contaminación por arsénico afecta al menos a 14 países, entre ellos Argentina, Bolivia, Chile, México, Perú y Brasil, con una población expuesta estimada en alrededor de 14 millones de personas [49]. Las zonas más afectadas se concentran en regiones áridas y semiáridas vinculada a la meseta del Altiplano-Puna, caracterizadas por condiciones extremas como alta altitud, escasa precipitación, elevada evaporación y cuencas endorreicas que favorecen la acumulación natural de arsénico en el agua subterránea [51]. En Argentina, donde se notificó por primera vez la presencia de hidroarsenicismo (término a desarrollar adelante) en 1913, se estima que actualmente cerca de 4 millones de personas consumen agua con niveles de arsénico superiores al límite recomendado por la OMS ($10 \mu\text{g L}^{-1}$) [52]. A pesar de su extensión, el problema ha sido escasamente investigado en comparación con regiones como Bangladesh, y presenta una gran heterogeneidad en cuanto a niveles y distribución geográfica. A diferencia del sudeste asiático, donde la movilización de As se da bajo condiciones reductoras, en la llanura Chaco-Pampeana de Argentina predomina la desorción desde óxidos de hierro y aluminio en ambientes alcalinos y oxidantes, liberando principalmente especies de As(V). Esta diferencia en los mecanismos de liberación refleja no solo una génesis distinta del contaminante, sino también desafíos particulares para su monitoreo y remediación en el contexto regional [53].

En Argentina, las mayores concentraciones de arsénico en aguas subterráneas se registran en la vasta llanura Chaco-Pampeana, especialmente en el noreste de La Pampa (con concentraciones de hasta $5300 \mu\text{g L}^{-1}$) y

en el sudeste de Córdoba, noreste de Buenos Aires, Tucumán, Santiago del Estero y Chaco (**Fig. 1.7**). El acuífero pampeano en la costa atlántica de Buenos Aires también presenta niveles elevados (100–300 $\mu\text{g L}^{-1}$), afectando directamente a sectores rurales dedicados a la agricultura y la ganadería, cuyos fertilizantes agravan la situación. En las regiones de Cuyo (Mendoza, San Juan y San Luis) y el noroeste (Salta, Jujuy), se han identificado focos altos de As asociados a depósitos volcánicos y procesos de lixiviación en suelos semiáridos. Aunque menos estudiada, la Patagonia muestra indicios de contaminación que requieren muestreos más detallados [53–55].

Origen y concentraciones registradas en Argentina

En Bardach et al. (2015) [49], se recopilan una gran variedad de estudios realizados en Argentina que abarcan un amplio rango temporal (2000-2014) en diversas provincias afectadas por la presencia de arsénico. Entre ellas, se destacan Buenos Aires, Chaco, Córdoba, La Pampa, Salta, Santa Fe, Santiago del Estero y Tucumán, donde se han evaluado tanto poblaciones urbanas como rurales. En cuanto a las matrices analizadas, los trabajos incluyen muestras biológicas como sangre, orina, mucosa oral y, en menor medida, tejido cutáneo; además, una proporción considerable de estudios incorpora análisis de agua, utilizada como principal vía de exposición, presente en 37 investigaciones del conjunto evaluado. En algunos casos, se recopilan estudios epidemiológicos previos, ampliando así la perspectiva histórica sobre la problemática y las variaciones regionales en las concentraciones de arsénico en matrices ambientales y biológicas. Sin embargo, pese al número de estudios recopilados, en dicho trabajo se destaca la existencia de importantes vacíos de información, especialmente la escasez de investigaciones sistemáticas que integren de manera simultánea exposiciones ambientales y efectos en la salud. La revisión resalta además una marcada heterogeneidad metodológica entre trabajos, con diferencias en las matrices analizadas, los criterios diagnósticos y la representatividad geográfica, lo que dificulta la comparación entre regiones y la elaboración de estimaciones epidemiológicas robustas. Los autores señalan la necesidad de estudios más consistentes y longitudinales, que incluyan tanto monitoreo ambiental como biomonitoreo humano, particularmente en provincias con reportes fragmentarios o con ausencia de datos a pesar de su potencial riesgo.

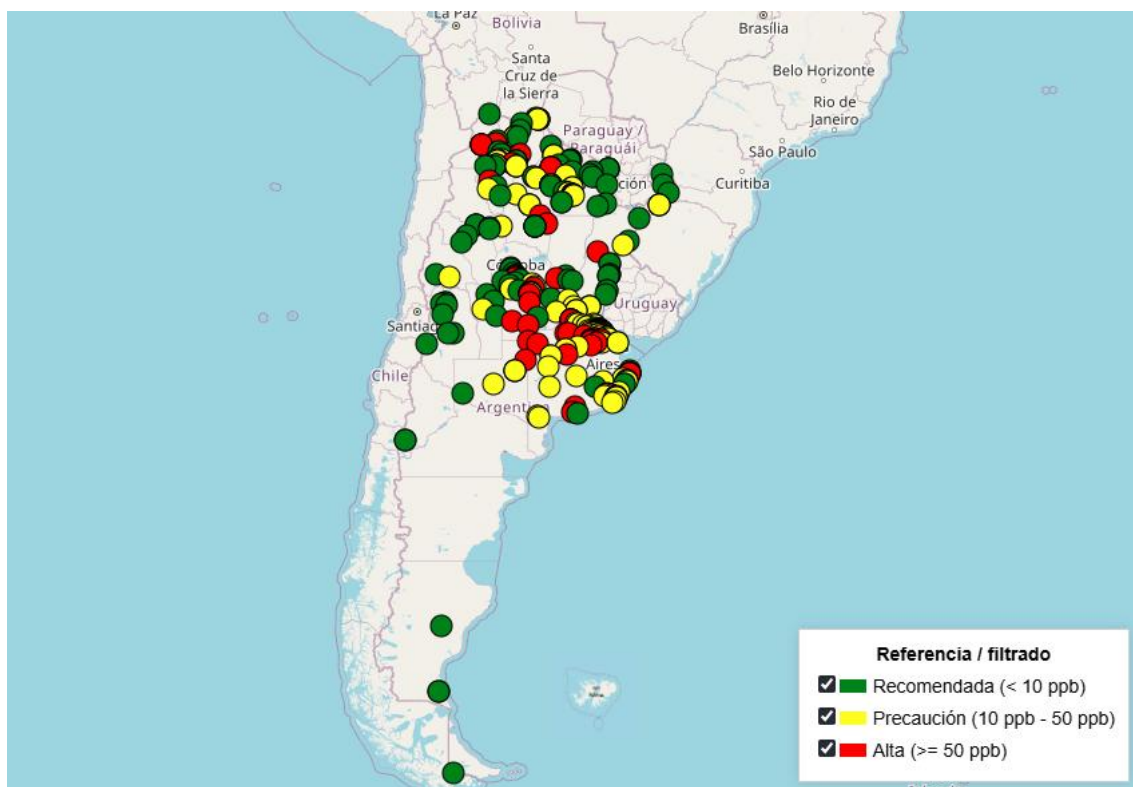


Figura 1. 7. Zonas de Argentina con presencia documentada de arsénico en agua y suelos.

Fuente: Instituto Tecnológico de Buenos Aires (ITBA).

En Argentina se han llevado a cabo estudios vinculados a la determinación de As en aguas en las provincias de Buenos Aires, Santiago del Estero, Chaco, La Pampa, San Juan, Córdoba, Santa Fe y Mendoza [56–70].

Los estudios realizados en distintos puntos del país como así también en otros lugares del mundo muestran una potencial asociación, principalmente en aguas subterráneas, entre As y elementos traza como F, V, Mo y B, entre otros. Este fenómeno podría indicar que dichos elementos poseen un origen común. Por ejemplo, en estudios realizados en La Pampa y Santiago del Estero se plantea que el origen de estos elementos podría deberse a la presencia de cenizas volcánicas [65]. Asimismo, la relación entre As con F y V, se asocia a su carácter aniónico en aguas con altos valores de pH que favorece a procesos de movilización.

Otro tipo de asociación que se presenta generalmente es la correlación positiva entre As con pH, HCO_3^- y Na^+ y negativa con iones Ca^{2+} y Mg^{2+} [58, 63, 66].

La correlación positiva entre As y pH en aguas puede explicarse por el hecho de que en condiciones alcalinas los iones hidróxidos presentes en solución compiten por los sitios de adsorción de óxidos de Fe y

Mn y de minerales arcillosos produciendo la liberación de aniones de As al medio acuoso. La adsorción de As y otras especies aniónicas en la superficie de óxidos y oxi-hidróxidos de Fe y Al son procesos que restringen la movilidad del As y por lo tanto su distribución en aguas subterráneas [62].

Los elementos que forman aniones y oxoaniones en solución como F, V y Mo generalmente presentan una buena correlación positiva con As [60]. A pH altos y concentraciones elevadas de HCO_3^- se lleva a cabo la desorción de estos aniones. En cuanto al pH, podría asumirse que es uno de los factores principales que determina la movilidad del As [67, 71].

Sin embargo, estas tendencias no son siempre iguales. En Alcaine et al. (2020) [53] se analizaron dos zonas de la provincia de La Pampa, por un lado, se encontró una correlación positiva entre As con F^- pero una asociación débil con pH. Además, se observaron bajas correlaciones positivas entre As y Na^+ aunque sí se observaron correlaciones negativas con Ca^{2+} y Mg^{2+} . Se reportó una débil correlación positiva entre As y conductividad eléctrica. A su vez, se observó una buena correlación con HCO_3^- y menor con la conductividad eléctrica. En otra zona de este estudio no se observó una correlación clara entre As con pH y V en muestras de agua subterránea. La alta salinidad en puntos con altas concentraciones de As se evidencia por la correlación positiva entre As y Na^+ y una correlación aún menor entre As y Cl^- .

En cuanto a las fuentes de As y otros elementos como V no siempre son claras. Las fuentes potenciales incluyen los minerales primarios presentes en los materiales volcánicos como magnetita o ilmenita. Algunos silicatos primarios también pueden considerarse como fuentes de As como la disolución del vidrio volcánico [60]. Estas mismas condiciones de alto pH y HCO_3^- favorecen a la disolución de vidrio volcánico. En Blanes et al. (2011) [62] se describe la manera en que elementos como As ingresan al ciclo de aguas subterráneas formando complejos aniónicos en soluciones alcalinas y adquiriendo una gran movilidad. En Giménez et al. (2013) [63] la correlación positiva de As con Na^+ y HCO_3^- y negativa con Ca^{2+} es asociada a aguas del tipo Na- HCO_3^- relacionadas con la disolución de feldespatos. Estudios llevados a cabo en aguas subterráneas de México coinciden en que la presencia de As se debe principalmente a la disolución de feldespato sódico y de otros minerales constituyentes de las riolitas e ignimbritas.

Los estudios sobre la presencia y distribución de As en la provincia de Mendoza no son abundantes. En Gomez et al. (2009) [58] se reporta que no existe una clara asociación entre la concentración de As con otros elementos. A su vez, no se observó correlación entre As y pH, CE, ni HCO_3^- . Se estableció que el

vidrio volcánico es la fuente probable de As en aguas subterráneas ya que la variabilidad en el contenido de As coincide con las distribuciones de heterogeneidad de cenizas volcánicas. Otro dato que llama la atención es la ausencia de correlación positiva entre As y F^- y de correlación negativa con Ca y Mg contrario a lo informado en otros trabajos.

En términos generales en cuanto a la presencia y movilidad del As es importante tener en cuenta que estos procesos están condicionados por tres factores [61]. Por un lado, el factor mineralógico que son las fuentes primarias y secundarias. Por otro lado, el factor hidrogeoquímico asociado a las condiciones que favorecen los procesos de movilización desde la fase sólida como son la disolución de vidrio volcánico y la liberación de As de los óxidos de Fe y Mn. Y por último el hidrodinámico, correspondiente al transporte en solución del As. En Bundschuh et al. (2004) [66] afirman que las concentraciones de As en aguas naturales están controladas principalmente por procesos de interacción agua-roca, especialmente los fenómenos de adsorción/desorción que dependen en gran medida del ambiente redox y del pH.

En Alconada-Magliano et al. (2017) [70] se discuten algunos fenómenos a tener en cuenta. Por un lado, si bien la presencia de As está controlada por procesos de movilización-retención en la fase sólido-líquido, el transporte del mismo en el agua es importante ya que, por ejemplo, un tránsito lento (largo tiempo de residencia) disminuye la posibilidad de eliminar As del sistema. Por otro lado, aclaran que, en cuanto a las características físicas y químicas del agua asociadas a distintos niveles de As, aunque se han descrito algunas tendencias, no siempre son coincidentes.

Legislación ambiental.

Desde comienzos del siglo XX, cuando se documentaron los primeros casos de intoxicación por arsénico en la llanura Chaco-Pampeana, Argentina ha avanzado de manera paulatina en el reconocimiento y regulación del arsénico en agua [51]. A nivel internacional, el As está clasificado como carcinógeno por la IARC (Grupo 1) y la EPA (Grupo A), y la OMS redujo en 1993 su valor guía de $50 \mu\text{g L}^{-1}$ a $10 \mu\text{g L}^{-1}$. En nuestro país, el Código Alimentario Argentino (res. 68/2007 y 196/2007) adoptó inicialmente ese umbral con un plazo de cinco años para su cumplimiento, aunque en 2012 se postergó su aplicación definitiva hasta concluir un estudio epidemiológico nacional [49] (**Tabla 1.3**). Hasta la fecha, no existe un programa federal consolidado, y la adopción de la norma varía entre jurisdicciones, lo que limita la eficacia de las políticas públicas y el monitoreo sistemático.

Tabla 1. 3. *Valores guía y estándares internacionales para arsénico en aguas.*

Tipo de agua / uso	Organismo / norma	Límite / valor
Agua de consumo humano (guía)	OMS (WHO)	10 µg L ⁻¹
Agua potable (norma legal)	EE. UU. EPA (MCL)	10 µg L ⁻¹
Agua destinada a consumo humano (UE)	Directiva (UE) 2020/2184	10 µg L ⁻¹
Agua potable (Argentina – CAA)	Código Alimentario Argentino, Art. 982	10 µg L ⁻¹
Agua potable (Argentina – excepciones regionales)	Normativa nacional (criterio sanitario)	hasta 50 µg L ⁻¹
Agua como “fuente de agua de bebida” (guía ambiental/receptora)	Ley 24.051 – Dec. 831/93, Anexo II (Tabla 1)	50 µg L ⁻¹
Aguas dulces superficiales (protección vida acuática)	Ley 24.051 – Dec. 831/93, Anexo II (Tabla 2)	50 µg L ⁻¹
Agua para riego agrícola	Ley 24.051 – Dec. 831/93, Anexo II (Tabla 3.1)	100 µg L ⁻¹
Agua para bebida animal (ganadería)	Ley 24.051 – Dec. 831/93, Anexo II (Tabla 3.2)	200 µg L ⁻¹

Hidroarsenismo crónico regional endémico (HACRE)

El hidroarsenismo crónico regional endémico (HACRE) se refiere a la enfermedad que surge por el consumo prolongado de agua proveniente de cuerpos de aguas subterráneas con altas concentraciones de arsénico. Sus manifestaciones clínicas incluyen hiperqueratosis palmo-plantar, hiperpigmentación cutánea

y un marcado incremento en la incidencia de cánceres de piel, pulmón, vejiga y riñón, así como afecciones digestivas, hepáticas, renales, cardiovasculares y neurológicas [52] (**Fig. 1.8**).

La vulnerabilidad es especialmente aguda en comunidades rurales y empobrecidas que dependen exclusivamente de pozos poco profundos. Por ejemplo, en Santiago del Estero el 38 % de la población vive en pequeños asentamientos agrícolas de menos de 50 habitantes, donde prácticamente todo el abastecimiento de agua proviene de acuíferos en muchos casos con niveles de arsénico por encima de 1000 $\mu\text{g L}^{-1}$, sin que hasta la fecha se disponga de soluciones efectivas ni de una adecuada difusión de los riesgos [71]. Asimismo, alrededor de 1,2 millones de argentinos, en su mayoría rurales, consumen aguas con más de 50 $\mu\text{g L}^{-1}$ de As, sin alternativas asequibles de suministro, lo que perpetúa la exposición y agrava la equidad en salud pública [53].

En Argentina, los primeros casos descritos como “enfermedad de Bell Ville” (1914) corresponden en realidad a HACRE, cuyos efectos se agravan en contextos de pobreza, poniendo en riesgo a entre 2 y 8 millones de personas en Iberoamérica. A pesar de la evidencia contundente de los daños asociados a niveles superiores a 10 $\mu\text{g L}^{-1}$, persiste la incertidumbre sobre los riesgos crónicos en exposiciones más bajas ($<10 \mu\text{g L}^{-1}$) [53].



Figura 1. 8. Síntomas de hidroarsenicismo crónico regional endémico (HACRE).

Fuente: Diario TN, Diario BBC y Rodríguez Padilla, C. (2021).

En materia de vigilancia y mitigación, existen estudios en diferentes provincias (Buenos Aires, Chaco, Córdoba, La Pampa, Salta, Santa Fe, Santiago del Estero y Tucumán) que combinan análisis de agua, orina, sangre y muestras de mucosa oral o piel para evaluar la carga corporal y la prevalencia de patologías asociadas. Además de aguas, se han llevado a cabo investigaciones en alimentos y sedimentos, identificando niveles críticos y rutas de exposición. Tecnologías de remediación implementadas incluyen sistemas centralizados de coagulación-adsorción, plantas de ósmosis inversa en González Catán y Virrey del Pino (AySA), y equipos basados en hidróxido férrico granular o procesos de coagulación-filtración

optimizados por el Instituto Nacional de Tecnología Industrial (INTI) para zonas rurales sin acceso a energía eléctrica [49].

Remoción de Arsénico

Técnicas de remoción de arsénico

La remoción de arsénico del agua, especialmente del agua potable, representa una prioridad debido a su alta toxicidad y a la prevalencia de concentraciones peligrosas en diversas regiones del mundo [72]. Existen múltiples enfoques para su eliminación que pueden agruparse, en términos generales, en técnicas físicas, químicas y biológicas [23]. Entre los métodos más utilizados se destacan la coagulación-floculación, la adsorción, la filtración por membranas, los procesos de oxidación, los tratamientos electroquímicos y las estrategias biológicas, cada uno con ventajas, limitaciones y requerimientos específicos según la forma química del arsénico presente, las características del agua y los recursos disponibles [73].

Oxidación: la oxidación es una técnica comúnmente utilizada en la remoción de arsénico ya que la mayoría de las tecnologías convencionales eliminan eficientemente el As(V), pero no el As(III), que es más tóxico y móvil. Para ello, se emplean oxidantes como ozono, cloro, hipoclorito, dióxido de cloro, peróxido de hidrógeno o permanganato de potasio, entre otros. La oxidación puede llevarse a cabo también en presencia de oxígeno atmosférico (oxidación pasiva) aunque dicho tratamiento requiere de mayor tiempo a comparación de los agentes químicos que permiten una conversión rápida de As(III) a As(V), incluso en condiciones variables [36]. Esta técnica se destaca por su simplicidad de aplicación. Sin embargo, algunas limitaciones incluyen la necesidad de un tratamiento posterior (como coprecipitación) y la generación de subproductos contaminantes [73].

Filtración: la filtración por membranas se ha consolidado como una de las estrategias más eficaces para la remoción de arsénico, especialmente en sistemas de tratamiento de agua potable. Esta técnica no térmica permite separar contaminantes mediante membranas clasificadas según la presión de operación: microfiltración (MF) y ultrafiltración (UF) de baja presión, y nanofiltración (NF) y ósmosis inversa (RO) de alta presión. Mientras que MF y UF presentan baja eficiencia para eliminar especies disueltas como As(III) y As(V), las técnicas de NF y RO, gracias a sus poros más pequeños, logran eficiencias superiores al 95 % en la eliminación de As(V) [74]. Entre sus principales ventajas se destacan la alta eficiencia de separación, la operación bajo condiciones ambientales suaves, la ausencia de aditivos químicos y la

capacidad de adaptación a sistemas rurales. Sin embargo, las membranas pueden obstruirse por compuestos inorgánicos, coloides y microorganismos, lo cual incrementa los costos operativos y demanda pretratamientos adecuados para mantener su eficiencia a largo plazo [75].

Coagulación: la coagulación, junto con la floculación, es una de las técnicas más simples y ampliamente utilizadas para la remoción de arsénico en aguas contaminadas [76]. El proceso implica la adición de coagulantes como sales férricas o de aluminio, que favorecen la formación de flóculos capaces de coprecipitar el arsénico junto a otros contaminantes como hierro, manganeso y fosfatos, permitiendo su posterior separación por sedimentación o filtración en arena. Su eficacia depende fuertemente del pH del agua, la dosis de coagulante, la forma química del arsénico y su concentración inicial. Si bien es efectiva en aguas con baja carga de arsénico, en concentraciones elevadas se requiere un tratamiento complementario para alcanzar los niveles recomendados. Como desventajas se destacan la necesidad de un control riguroso de parámetros operativos y la generación de lodos contaminados con arsénico, los cuales deben ser gestionados adecuadamente para evitar riesgos ambientales [72].

Técnicas electroquímicas: las técnicas electroquímicas han emergido como alternativas eficaces y versátiles para la remoción de arsénico en aguas, destacándose especialmente la electrocoagulación. Este proceso utiliza electrodos sacrificables (habitualmente de hierro o aluminio) que, al disolverse electroquímicamente, generan hidróxidos metálicos capaces de coprecipitar y adsorber tanto As(III) como As(V), alcanzando eficiencias de remoción superiores al 99% [76, 77]. Entre sus ventajas se incluyen su alta eficiencia, simplicidad operativa, bajo requerimiento de productos químicos y adaptabilidad a sistemas a pequeña escala. Además, genera menor volumen de lodos que la coagulación convencional. Sin embargo, requiere un consumo considerable de energía eléctrica, y su rendimiento depende de variables como el pH, la densidad de corriente y la configuración de los electrodos. También se han reportado otras variantes como la electrodialisis o la electro-deionización, que combinan gradientes de potencial y resinas de intercambio iónico para separar especies arsenicales de manera eficiente [78].

Intercambio iónico: el intercambio iónico es un proceso fisicoquímico en el que se sustituyen iones presentes en el agua por otros fijados en una resina sintética, usualmente aniónica, con alta afinidad por especies como el As(V). Esta técnica ha demostrado ser efectiva para reducir concentraciones de arsénico por debajo de los límites recomendados, aunque presenta menor eficacia frente a As(III), que en pH neutro

se encuentra mayormente como una especie sin carga (H_3AsO_3), por lo que se recomienda una etapa previa de oxidación. Si bien el intercambio iónico es selectivo y puede alcanzar altas eficiencias con resinas adecuadas, su rendimiento puede verse afectado por factores como pH, concentración de As inicial así como la presencia de aniones como cloruros, sulfatos o carbonatos que compiten por los sitios activos [79]. Además, se trata de una técnica costosa, tanto por el precio inicial de las resinas como por los costos de regeneración y gestión de residuos, ya que este método genera efluentes con alta carga de contaminantes que requieren tratamiento adecuado [36].

Biorremediación: la biorremediación es una alternativa ecológica y de bajo costo que se basa en el uso de organismos vivos, como bacterias, hongos, microalgas y plantas, para eliminar o inmovilizar contaminantes como el arsénico en agua, suelos o aire. Esta técnica comprende principalmente dos mecanismos: la biosorción, que implica la fijación pasiva de metales en la superficie de la biomasa, y la bioacumulación, que conlleva procesos intracelulares como la oxidación-reducción, la metilación o la precipitación del metal dentro del organismo. En el caso del arsénico en aguas, una de las estrategias más aplicadas es la fitofiltración, donde ciertas plantas acuáticas, como *Pteris vittata*, *Lemna minor* o *Eichhornia crassipes*, absorben el contaminante a través de sus raíces. Además, algunas bacterias termoestables capaces de oxidar As(III) han demostrado potencial para ser empleadas en ambientes específicos [36]. La biorremediación también ha cobrado relevancia como técnica para el tratamiento de suelos contaminados con arsénico. Dentro de este enfoque, la fitoremediación permite absorber, estabilizar o extraer los metales pesados directamente desde el suelo mediante mecanismos como la fitoextracción, la fitoestabilización y la fitoacumulación en tejidos vegetales. Esta metodología resulta adecuada para grandes extensiones de terreno, aunque presenta limitaciones asociadas a la duración del tratamiento, la toxicidad de ciertos metales para las plantas y la necesidad de seleccionar especies apropiadas según las condiciones del sitio [80].

Tabla 1. 4. *Tecnologías aplicadas para el tratamiento de aguas con presencia de arsénico en distintas localidades de Argentina.*

Provincia	Localidad(es)	Tecnología aplicada
Buenos Aires	González Catán, Virrey del Pino	Ósmosis inversa (RO)
Santa Fe	Venado Tuerto	Ósmosis inversa (RO)
Buenos Aires	Junín, Suipacha, Chivilcoy	Adsorción con hidróxido férrico granular (POU)
Córdoba	Villa María	Adsorción con hidróxido férrico granular (POU)
Buenos Aires	Lezama	ArCIS (coagulación-adsorción con PAC y filtración)
Santa Fe	Villa Cañas, López	ArCIS (coagulación-adsorción con PAC y filtración)
Chaco / Buenos Aires	Taco Pozo / Lobos	Coagulación-filtración sin electricidad
Buenos Aires	Punta Indio	Geo-adsorbentes + coagulación-sedimentación
Buenos Aires	No especificado	Geo-adsorbentes + coagulación-sedimentación (piloto)
Buenos Aires	No especificado	ZVI (hierro metálico) + filtrado de arena
Salta	Chaco Salteño, Rivadavia, etc.	Coprecipitación + lecho filtrante con clavos/hilos de hierro
Tucumán	No especificado	Hidrogel de Al(OH) ₃ activado (uso doméstico)
San Juan	No especificado	Corrosión electroquímica con hierro metálico
Santiago del Estero	Las Hermanas	Fotocatálisis con TiO ₂ + Fe(III)
Santiago del Estero	Copo	Nanopartículas de hierro

Adsorción: La adsorción es un proceso de superficie en el cual uno o más componentes presentes en una fase fluida, ya sea gaseosa o líquida, se acumulan sobre la superficie de un sólido, denominado adsorbente. Las moléculas retenidas en dicha superficie se conocen como adsorbato, y su interacción con el sólido puede responder a dos mecanismos principales: la fisisorción, gobernada por fuerzas de Van der Waals de baja energía y, por tanto, fácilmente reversible; y la quimisorción, en la que se establecen enlaces químicos con el adsorbente, dando lugar habitualmente a la formación de monocapas. A diferencia de la absorción, donde el compuesto penetra en el interior del sólido, la adsorción ocurre exclusivamente en la superficie. En situaciones donde ambos procesos coexisten o son difíciles de diferenciar, se emplean términos más generales como sorción, sorbente y sorbido [36]. Esta técnica presenta ventajas notables, como la posibilidad de recuperación del adsorbente, bajo costo operativo, alta eficiencia en tiempos cortos, selectividad hacia analitos específicos y, fundamentalmente, la no generación de lodos peligrosos, a diferencia de otros tratamientos convencionales. Muchas de estas técnicas han sido implementadas en distintas provincias de la Argentina. En la **Tabla 1.4.** se presentan ejemplos de estos casos extraídos de Litter, et al. (2019) [16].

Capítulo 2. Aluminosilicatos como materiales funcionales: adsorbentes y fases extractivas en análisis de arsénico

Resumen

Este capítulo aborda el estudio de los aluminosilicatos desde una perspectiva integral, destacando su potencial como materiales funcionales en aplicaciones ambientales y analíticas. Se analizan sus propiedades fisicoquímicas, los mecanismos de sorción involucrados en la remoción de metales pesados y las posibilidades de modificación superficial para optimizar su rendimiento. Se pone especial énfasis en su rol como adsorbentes sostenibles para la remoción de arsénico, dada su abundancia, bajo costo y elevada estabilidad estructural. Además, se explora la incorporación de estos materiales en técnicas analíticas basadas en extracción en fase sólida (SPE), aprovechando su capacidad de retención selectiva para mejorar los procesos de separación, especiación y preconcentración.

Adsorción de arsénico como estrategia de remediación

A pesar de la eficacia demostrada por las diversas técnicas aplicadas en la remoción de arsénico en medios acuosos, su aplicación práctica enfrenta limitaciones significativas. El elevado consumo energético, los altos costos operativos y la generación de residuos potencialmente tóxicos comprometen su viabilidad, especialmente en contextos rurales o de bajos recursos [72]. Estas limitaciones han impulsado una creciente investigación en torno al uso de materiales naturales, más económicos y ecológicos, posicionando a la adsorción como una alternativa prometedora, eficiente y sustentable para la remoción de arsénico.

El uso de la adsorción para la eliminación de arsénico ha demostrado ser adecuado tanto por su simplicidad como por su aplicabilidad a diversas condiciones operativas. Los adsorbentes empleados en esta técnica comprenden una amplia gama de materiales, desde arcillas, zeolitas y carbones activados hasta biosorbentes obtenidos de residuos agrícolas o vegetales [81]. Cada uno de ellos presenta características particulares que determinan su eficiencia, tales como el tamaño de partícula, la densidad, el área superficial específica, la porosidad, la composición mineral, el potencial zeta, la presencia de grupos funcionales en la superficie, y las condiciones de activación utilizadas durante su preparación. Además, factores asociados al sistema de tratamiento, como el pH, la temperatura, la presencia de distintas especies del arsénico y la fuerza iónica, también influyen significativamente en el rendimiento del proceso [36]. En conjunto, estas propiedades permiten adaptar la adsorción a distintos entornos y requerimientos, convirtiéndola en una herramienta eficaz para el tratamiento de aguas contaminadas con arsénico.

Factores que afectan el proceso de adsorción

El pH de la solución es uno de los factores más importantes en los procesos de adsorción, ya que influye tanto en la especiación del adsorbato, en este caso el arsénico, como en la carga superficial del adsorbente. La forma química predominante del arsénico en solución varía con el pH, lo que modifica su afinidad por los sitios activos disponibles. Además, el pH condiciona la ionización de los grupos funcionales presentes en la superficie del adsorbente, afectando las interacciones electrostáticas y, por lo tanto, la eficiencia del proceso [82]. Existen rangos óptimos de pH en los que se maximiza la adsorción, los cuales dependen del tipo de especie iónica presente y del punto de carga cero del material adsorbente. Teniendo esto en cuenta, es necesario optimizar el rango de pH de trabajo para lograr un rendimiento eficiente en la remoción de arsénico mediante adsorción [83].

La dosis de adsorbente condiciona directamente el número de sitios activos y el área superficial disponible para que se produzca la interacción entre adsorbato y adsorbente. Es común que exista una relación directa donde al aumentar la cantidad de material adsorbente se incrementa la capacidad de adsorción. Sin embargo, para cada concentración del adsorbato existe un punto de saturación en el que la adición de más adsorbente no mejora significativamente el rendimiento [14, 84]. También puede ocurrir que al aumentar la masa de adsorbente utilizada, las partículas del mismo puedan interactuar entre sí y precipitar como es el caso de partículas magnéticas [85, 86].

La concentración inicial del adsorbato determina el gradiente de concentración que impulsa el transporte de arsénico desde la fase líquida hacia la superficie del adsorbente. Sin embargo, concentraciones elevadas podrían provocar la saturación de sitios activos y la competencia entre iones reduciendo la capacidad de retención, pues el exceso de moléculas (o iones) dificultan su interacción con grupos funcionales de los centros de unión. Además, el aumento de choques moleculares en medios muy concentrados eleva la energía del sistema, evitando la fijación estable de los iones [82, 83, 87].

En aguas contaminadas es común encontrar una gran variedad de aniones y cationes [87]. La presencia de iones (fuerza iónica) en la solución influye directamente en la competencia por los sitios activos reduciendo la tasa de adsorción del analito. El impacto en el rendimiento dependerá de los iones involucrados y si están presente contraiones. Por ejemplo, para el caso del arsénico, iones cargados negativamente como nitratos, sulfatos y fosfatos compiten con el arseniato o arsenito para unirse a los sitios activos de la superficie del adsorbente [81].

Ensayos comunes en estudios de adsorción

Isotermas de adsorción y punto de equilibrio: en estudios vinculados a procesos de adsorción es fundamental realizar ensayos de isotermas de adsorción. Las isotermas de adsorción describen la relación de equilibrio entre la concentración de del adsorbato en la fase líquida y la cantidad retenida por la superficie del adsorbente a temperatura constante. Existen diferentes modelos que permiten describir el proceso de adsorción destacándose los modelos clásicos como el de Langmuir o de Freundlich. Los mismos permiten ajustar experimentalmente los datos y revelar la naturaleza de la interacción en la interfaz adsorbato-adsorbente [81].

Cinética de adsorción: la cinética de adsorción describe cómo progresa la retención del adsorbato en función del tiempo bajo condiciones controladas de temperatura y pH, y es clave para desarrollar sistemas de tratamiento y/u optimizar técnicas analíticas. Existen gran variedad de modelos cinéticos que permiten comprender el mecanismo de adsorción principal. Entre lo más utilizados se destacan el modelo de pseudo-primer orden, que suele ajustarse a procesos de fisisorción, y el de pseudo-segundo orden donde prevalece la quimisorción [88]. Al ajustar los datos experimentales a un modelo en particular, podemos utilizar las constantes cinéticas como k_1 y k_2 que facilitan la comparación entre diferentes adsorbentes y condiciones operativas [82, 87].

Termodinámica de adsorción: la termodinámica de la adsorción proporciona información clave sobre la espontaneidad y el carácter energético del proceso a través de los cambios de entalpía (ΔH), entropía (ΔS) y energía libre de Gibbs (ΔG). Un ΔG negativo indica que la adsorción es espontánea, mientras que el signo de ΔH diferencia entre procesos endotérmicos, que se favorecen al aumentar la temperatura, y exotérmicos, que pueden invertirse o desacelerarse con el calor. El cambio de entropía ΔS revela variaciones en el desorden molecular en la interfaz adsorbato-adsorbente, mostrando si la aleatoriedad aumenta o disminuye tras la captura del arsénico. Finalmente, la energía de activación (E_a) define la barrera energética para el enlace de los iones: valores bajos de E_a apuntan a procesos controlados por difusión y valores altos a mecanismos de quimisorción [87]. La temperatura es un factor clave en la adsorción de metales pesados, ya que influye en la eficiencia del proceso según su naturaleza: en procesos endotérmicos, el aumento de temperatura mejora la adsorción al favorecer la movilidad molecular, mientras que en procesos exotérmicos la eficiencia disminuye debido a una menor interacción entre el adsorbato y el adsorbente [83].

Regeneración y reutilización del adsorbente: la regeneración de adsorbentes es fundamental para garantizar su uso sostenible y reducir residuos en los tratamientos de aguas. Comúnmente se emplean soluciones acuosas de ácidos (p. ej., HCl), bases (NaOH) o agentes quelantes (EDTA) para recuperar el arsénico retenido y estimar la masa desorbida según la cantidad originalmente adsorbida. Tras varios ciclos, es habitual observar una ligera disminución de la capacidad de adsorción debido a la pérdida parcial de sitios activos o daños en la estructura superficial. No obstante, la adecuada elección de concentraciones de eluyente y condiciones de lavado puede maximizar la eficiencia de desorción y prolongar la vida útil del material [81].

Materiales adsorbentes de arsénico

- Minerales: existe una gran variedad de minerales naturales disponibles que han impulsado su estudio como adsorbentes de arsénico en el agua. Los óxidos e hidróxidos de hierro como goethita (α -FeOOH), hematita (α -Fe₂O₃), magnetita (Fe₃O₄) o formas intermedias como ferrihídrita (Fe₅HO₈·4H₂O) han sido objeto de múltiples estudios demostrando que poseen una gran capacidad para inmovilizar As(V) y As(III) mediante sorción superficial y co-precipitación [13]. Las arcillas (minerales arcillosos) constituyen otro gran grupo de adsorbentes minerales, cuya estructura se basa en láminas de tetraedros de sílice (SiO₄) y octaedros de alúmina (AlO₆) unidas entre sí [89]. Por su parte, las zeolitas son tectosilicatos cristalinos formados por una red tridimensional de tetraedros de SiO₄ y AlO₄ que genera canales y cavidades de 0,5–2 nm. La sustitución parcial de Si⁴⁺ por Al³⁺ confiere una carga superficial negativa, lo que les otorga elevada capacidad de intercambio de aniones. Con más de 40 zeolitas naturales y 200 sintéticas descritas, su gran área superficial y volumen de poros las convierte en adsorbentes eficaces para metales pesados, incluyendo el arsénico, incluso sin necesidad de modificaciones previas [90–92]. Los hidróxidos dobles laminados (LDH, por sus siglas en inglés), son arcillas aniónicas de fórmula general $[M^{2+}_{1-x}M^{3+}_x(OH)_2]^{x+} \cdot (A^{n-})_{x/n} \cdot mH_2O$, donde M²⁺ corresponde a iones bivalentes como Mg²⁺, Ca²⁺, Fe²⁺ y M³⁺ a iones trivalentes como Al³⁺, Fe³⁺, Mn³⁺ que forman una estructura en capas similar a la brucita. Aⁿ⁻ corresponde a iones como CO₃²⁻ y NO₃⁻ incluidos en la estructura interna que actúan como contraiones. MgAl-LDH, MgFe-LDH y CaFe-LDH son ejemplos de estos materiales estudiados como alternativas seguras y efectivas, capaces de captar distintas especies de arsénico [93].
- Subproductos industriales: los residuos o subproductos derivados de diversas actividades o procesos industriales como lodos o cenizas se han empleado con éxito para eliminar arsénico de aguas contaminadas. El aprovechamiento de estos subproductos no solo reduce costos y disminuye la generación de desechos, sino que también ofrece una vía sostenible para su aplicación en procesos de remediación [13]. Entre los distintos subproductos industriales podemos encontrar: biosorbentes de origen natural como microalgas, quitosano, alginato y quitina. Estos biopolímeros destacan por su gran abundancia, baja toxicidad, biodegradabilidad y bajo costo, convirtiéndolos en opciones muy atractivas frente a sorbentes convencionales. El quitosano, en particular, se

considera uno de los más adecuados, ya que sus grupos amino protonados se enlazan con iones metálicos mediante quelación o interacciones electrostáticas. Además, es posible mejorar su capacidad de remoción a través de la síntesis de biocompuestos mediante impregnación, encapsulación o recubrimiento [94]. Por otro lado, encontramos los denominados “biochars” o carbones activados que constituyen un material heterogéneo rico en carbono que se obtiene mediante la pirólisis de biomasa (madera, hojas, residuos agrícolas, lodos municipales, etc.) en sistemas con baja o nula concentración de oxígeno, desarrollando una amplia variedad de grupos funcionales superficiales. Gracias a su alta área superficial, porosidad y presencia de grupos funcionales, el biochar derivado de distintos residuos se ha empleado en la remoción de contaminantes orgánicos e inorgánicos (metales pesados, metaloides, plaguicidas, fármacos) en aguas contaminadas. La potencial aplicación de biochar como adsorbente está determinada por propiedades que dependerán del proceso de pirólisis y materia prima. A su vez, su capacidad de adsorción y/o selectividad puede mejorarse mediante modificaciones físicas o químicas (p. ej. activación alcalina, impregnación con óxidos metálicos) [95].

- Metal–Organic Frameworks (MOFs): constituyen un tipo de materiales avanzados con gran potencial en la remoción de arsénico debido a su alta área superficial, porosidad ajustable y versatilidad química. Mediante la incorporación de sitios activos específicos (grupos amino, hidroxilo, nanopartículas magnéticas, óxido de grafeno, etc.) estos materiales pueden diseñarse para remover tanto As(III) como As(V) mediante distintos mecanismos de adsorción alcanzando rendimientos superiores a los de materiales convencionales. Si bien el desarrollo de MOFs híbridos para la remoción de contaminantes específicos es una alternativa eficiente para el tratamiento de aguas contaminadas con especies como el arsénico aún existen desafíos asociados a la resistencia de los MOFs a variaciones en los parámetros operacionales, así como su producción a gran escala [96].
- Nanomateriales: en los últimos años la nanotecnología se ha posicionado como una estrategia innovadora para la remoción de arsénico en aguas y suelos utilizando materiales nanoestructurados o con tamaño de partícula en el orden de los nanómetros. Entre la gran variedad de materiales estudiados, se destacan los óxidos metálicos, los derivados del carbono (óxido de grafeno, nanotubos de carbono) y nanocompuestos poliméricos o basados en celulosa. Su elevada área

superficial y reactividad permiten mejorar mecanismos de adsorción, reacciones redox y de fotocatalisis permitiendo no solo la captura de As(III) y As(V) sino también en algunos casos su conversión a formas menos tóxicas. Además, como en el caso de otros adsorbentes descritos, su superficie puede modificarse químicamente para mejorar la selectividad y favorecer la recuperación o regeneración del material [97]. Un ejemplo claro de este tipo de materiales lo constituye el grafeno y sus derivados (óxido de grafeno y grafeno reducido) que han llamado la atención en su uso como adsorbentes gracias a su gran área superficial y la abundancia de sitios activos de carbono. Su superficie puede funcionalizarse químicamente con grupos oxígeno, nitrógeno u otros ligandos, lo que mejora su afinidad y selectividad por especies como As(III) y As(V). Además, existen casos de estudio donde no solo se retienen metales pesados como arsénico, plomo, cadmio y cromo sino también contaminantes orgánicos (colorantes, hidrocarburos aromáticos, antibióticos) [81].

Aluminosilicatos como materiales adsorbentes

Los aluminosilicatos son una excelente opción para la remoción de contaminantes del agua debido a su abundancia natural, bajo costo y bajo impacto ambiental [98–102]. Estos materiales poseen una alta área superficial específica, baja toxicidad y elevada capacidad de intercambio iónico, lo que los convierte en adsorbentes nanoestructurados eficaces [103–108].

El origen de los aluminosilicatos ocurre cuando el silicio en los silicatos es reemplazado parcialmente por el ion Al^{3+} , de tamaño similar [109] (**Fig. 2.1**). Los grupos más investigados y utilizados para el tratamiento de agua incluyen los minerales de arcilla (aluminosilicatos estratificados) y las zeolitas [110]. Debido a su alta capacidad de intercambio catiónico (CIC), los iones metálicos pueden ser adsorbidos mediante reacciones de intercambio iónico en el espacio interlaminar y por la formación de complejos en los bordes de las partículas [111–116].

Además de sus propiedades químicas, los aluminosilicatos pueden ser comprendidos como nanomateriales naturales debido a sus características estructurales. En particular, los filosilicatos bidimensionales, como la montmorillonita o la haloisita, presentan espesores de capa en el orden de los nanómetros, generalmente cercanos a 1 nm, mientras que sus dimensiones laterales pueden variar desde centenas de angstroms hasta algunos micrómetros. Esta morfología laminar con una dimensión en la nanoescala les otorga una elevada

relación superficie-volumen, esencial para procesos de adsorción eficaces. Su origen geológico milenario, junto con su alta regularidad estructural, los posiciona como una fuente sostenible de nanomateriales disponibles en la naturaleza, lo cual resulta de gran interés tanto para aplicaciones ambientales como para el diseño de materiales funcionales de bajo impacto [117–119].

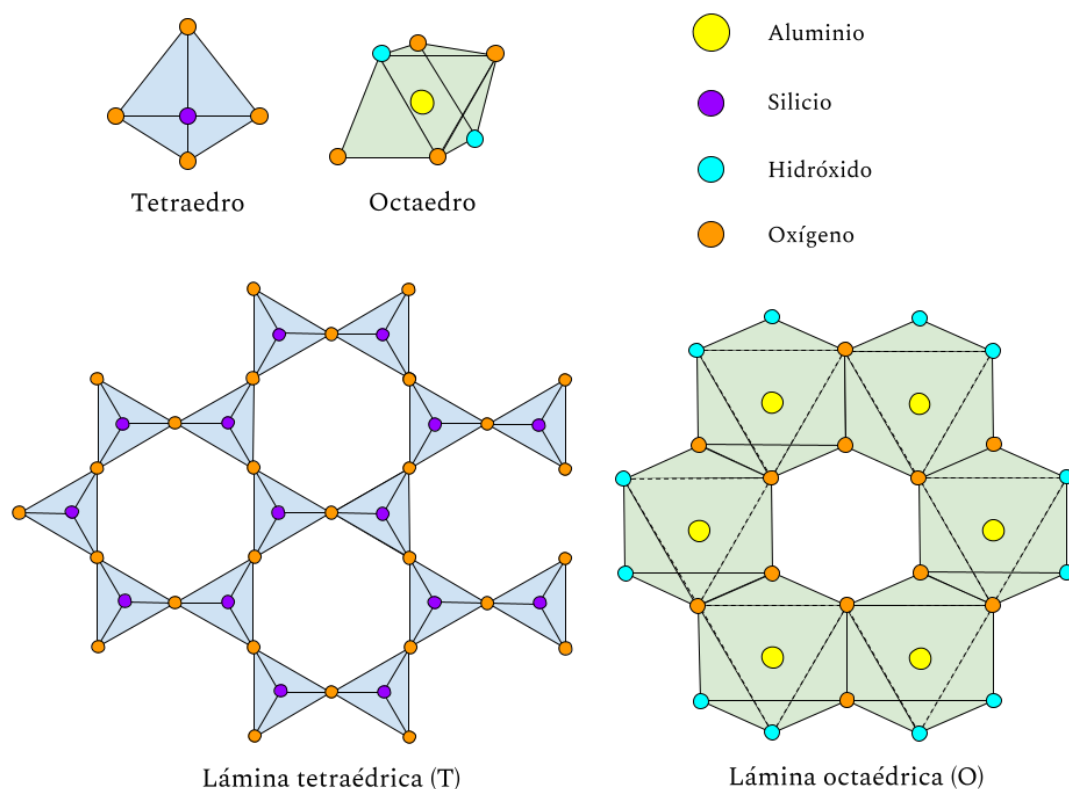


Figura 2. 1. Estructura esquemática del tetraedro $[\text{SiO}_4]^{4-}$, octaedro $[\text{AlO}_3(\text{OH})_3]^{6-}$, lámina tetraédrica y lámina octaédrica.

Tipos de aluminosilicatos

Arcillas o minerales arcillosos: estos minerales presentan una estructura laminar dispuesta en láminas, donde cada capa está compuesta por dos, tres o cuatro láminas de óxidos de silicio ($[\text{SiO}_4]^{4-}$, lámina tetraédrica) y óxidos de aluminio ($[\text{AlO}_3(\text{OH})_3]^{6-}$, lámina octaédrica) [120]. Las láminas tetraédricas y octaédricas se disponen de tal manera que permiten identificar dos tipos estructurales distintos: tipo 1:1 (T-O) y tipo 2:1 (T-O-T) [121, 122]. En algunas arcillas, ocurren sustituciones isomorfas donde el aluminio de las láminas octaédricas es reemplazado por cationes metálicos como magnesio, hierro o litio generando cargas negativas permanentes en la superficie de las capas, que son compensadas con moléculas de agua e

iones [85, 123]. Al reemplazar estos iones interlaminares por otros cationes inorgánicos u orgánicos, las arcillas adquieren capacidad de intercambio iónico [124]. Los minerales de arcilla se clasifican según su estructura y composición [109], siendo vermiculitas, esmectitas, sepiolitas y caolinitas (**Fig. 2.2**) las cuatro clases más comúnmente utilizadas para la extracción de elementos en matrices líquidas.

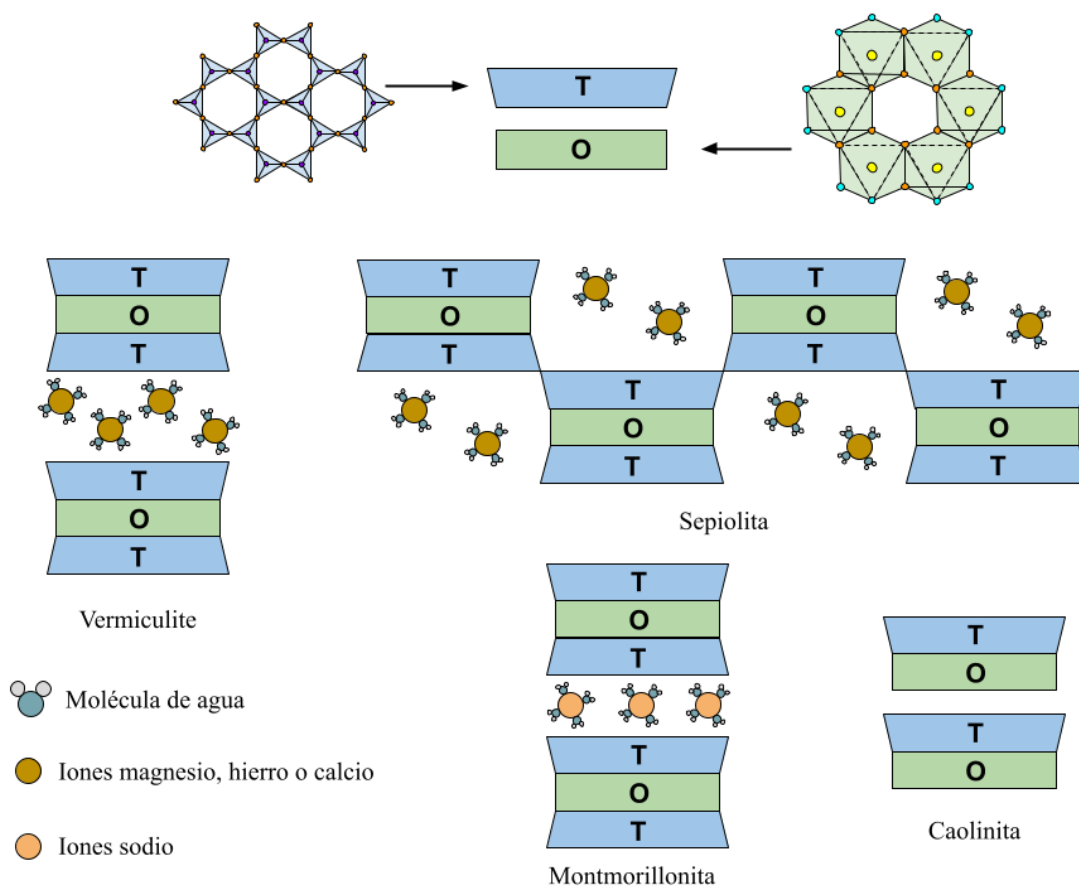


Figura 2. 2. Estructura esquemática de vermiculita, sepiolita, montmorillonita y caolinita.

Feldespatos y feldespatoideos: una clase de aluminosilicatos conocida como tectosilicatos se caracteriza por una densa red de tetraedros de silicio (Si) o aluminio (Al), que forman una estructura cristalina en presencia de cationes como sodio, potasio y calcio. Dentro de este grupo se incluyen minerales como el cuarzo, las zeolitas, las escapolitas, los feldespatoideos y los feldespatos [125]. Las propiedades estructurales y químicas les confieren una notable versatilidad para aplicaciones en adsorción. En particular, los feldespatos poseen una estructura fundamental que se basa en anillos de cuatro tetraedros enlazados por sus cuatro vértices con una distribución tridimensional característica (**Fig. 2.3**). En estos tetraedros, los procesos de sustitución isomórfica originan un déficit de carga que se compensa con cationes alcalinos (Na^+ , K^+) o alcalinotérreos

(Ca^{2+} , Ba^{2+} , Sr^{2+}) divalentes. Esta característica, junto con su elevada superficie específica y la relación Si/Al, de 1:1 para el caso de feldespatos y 3:1 en feldespatoideos, les permite actuar como adsorbentes eficientes para diversos analitos [84, 126]

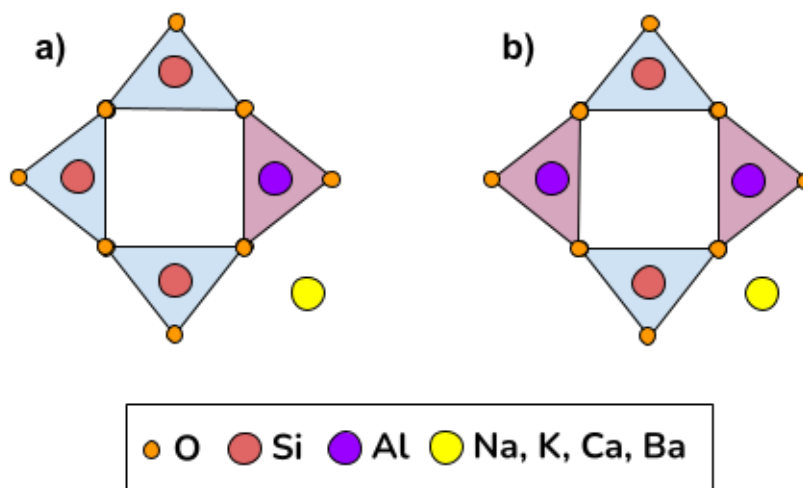


Figura 2. 3. Estructura esquemática de (a) feldespatos y (b) feldespatoideos.

Zeolitas: constituyen un grupo de tectosilicatos en los que los tetraedros de sílice forman una estructura tridimensional (3D) en forma de jaula (**Fig. 2.4**). Estos aluminosilicatos poseen una carga superficial negativa debido a la sustitución de átomos de silicio por átomos de aluminio, lo que les confiere capacidad de intercambio iónico [90]. Los enlaces entre los tetraedros de sílice y aluminio dan lugar a la formación de diferentes estructuras cristalinas con poros de diversos tamaños [127], lo que resulta en una gran área superficial y volumen poroso debido a su sistema organizado de canales y cavidades, con diámetros que oscilan entre 0,5 y 2 nm [110]. Los parámetros y consideraciones aplicables a las propiedades de las arcillas también son relevantes para las zeolitas. Además, las condiciones de síntesis influyen significativamente en sus propiedades finales. Por ejemplo, en la síntesis de imogolita, factores como el pH y la presencia de iones inorgánicos u orgánicos son determinantes para su crecimiento unidimensional [128, 129].

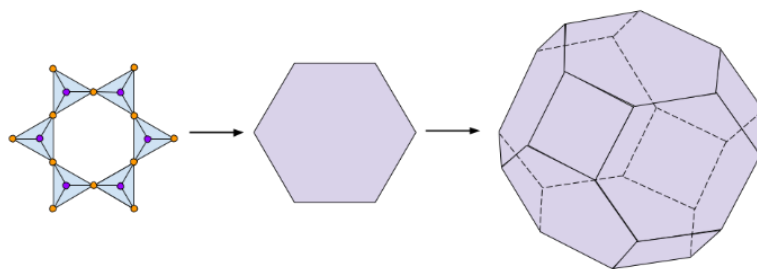


Figura 2. 4. Estructura esquemática característica de las zeolitas, con tetraedros tridimensionales formando una estructura tipo jaula.

Actualmente se conocen unas 40 zeolitas naturales provenientes de diferentes fuentes como cenizas volcánicas y minerales de arcilla, entre otras. A su vez, se han descrito o producido industrialmente aproximadamente 200 tipos de zeolitas sintéticas [91, 92]. Su alta capacidad de intercambio catiónico (CEC), junto con su elevada área superficial específica, las convierte en materiales adecuados para múltiples aplicaciones, tales como adsorbentes, modificadores de suelos, intercambiadores iónicos y tamices moleculares [90, 92]. Además de modificar zeolitas naturales, es posible sintetizarlas a partir de diversos precursores, lo que permite obtener materiales con propiedades específicas sin necesidad de procesos complejos de funcionalización. Por ejemplo, mediante tratamientos alcalinos simples se lograron buenos niveles de remoción [130].

Propiedades físico químicas de los aluminosilicatos

Una de las características más destacadas de los aluminosilicatos es su capacidad para adsorber diversos analitos, tanto inorgánicos como orgánicos, siendo especialmente eficiente en la retención de metales pesados. Dichas propiedades son fundamentales para aplicaciones ambientales, agrícolas, y más recientemente en catálisis, alimentos y cosmética [131–133]. Se ha reportado que la carga superficial, ya sea permanente o variable, es el principal factor que determina la eficacia de estos materiales en la remoción de elementos presentes en matrices acuosas. No obstante, parámetros como el pH y la fuerza iónica también pueden influir significativamente, generando efectos sinérgicos o antagónicos sobre la adsorción.

Un parámetro clave en el estudio de la interacción de los adsorbentes con especies disueltas es el punto de carga cero (pH_{PZC}), definido como el valor de pH en el cual un sólido inmerso en solución presenta una carga neta nula [134–138]. Este valor se emplea comúnmente para caracterizar el comportamiento

superficial de diversos adsorbentes, incluidos los aluminosilicatos. Cabe destacar que materiales con composiciones químicas similares pueden exhibir valores de pH_{PZC} distintos, dependiendo del tipo y distribución de sitios ionizables en su superficie externa. Este parámetro resulta crucial en estudios de adsorción, ya que permite anticipar si predominarán fenómenos de fisisorción. El pH_{PZC} puede verse influenciado por múltiples factores, tales como la estructura cristalina, la relación Si:Al, el contenido de impurezas, la temperatura, la capacidad de adsorción de electrolitos y el grado de adsorción de iones H⁺ y OH⁻, por lo que puede variar entre diferentes muestras del mismo tipo de adsorbente [139].

La capacidad de intercambio iónico de los aluminosilicatos se relaciona con su capacidad de intercambio catiónico (CEC) [140]. Las sustituciones isomórficas promueven la presencia de cationes como K⁺, Na⁺, Ca²⁺, Mg²⁺ y Fe²⁺, los cuales pueden ser fácilmente intercambiados por otras especies inorgánicas u orgánicas [47,76]. Además, los bordes de las partículas de aluminosilicatos pueden desarrollar diferentes cargas según el pH de la suspensión, debido a la ruptura de enlaces primarios (Si–O y Al–O) [77]. Otro factor relevante en la reactividad estructural y superficial de estos materiales es la relación SiO₂/Al₂O₃, la cual determina su carácter hidrofóbico o hidrofílico [141–143]

Las partículas de minerales arcillosos presentan tamaños nanométricos (5–10 nm) y estructuras porosas complejas que dan lugar a superficies externas, internas y bordes. La combinación de un tamaño muy pequeño con una alta área superficial específica facilita las interacciones físicas y químicas con especies disueltas [122, 144]. Los aluminosilicatos, pueden tener una gran variedad de sitios activos en su superficie, con propiedades que incluyen comportamiento ácido/base de Lewis, ácido/base de Brønsted, intercambio iónico o formación de enlaces por puente de hidrógeno. La presencia de estos sitios activos convierte a estos materiales en excelentes adsorbentes para contaminantes como pueden ser iones metálicos [81]. Asimismo, otros contaminantes pueden ser inmovilizados mediante enlaces de hidrógeno, interacciones de van der Waals, interacciones ión-dipolo o fuerzas hidrofóbicas [105].

Mecanismos de sorción de metales pesados en aluminosilicatos modificados

Los mecanismos propuestos para la sorción de metales pesados desde matrices acuosas en aluminosilicatos y zeolitas incluyen adsorción superficial (ya sea por fisisorción o quimisorción), precipitación e incorporación estructural, como en el caso del intercambio iónico (**Fig. 2.5**). Aún persiste el debate sobre cuál de estos mecanismos predomina. Un ejemplo es la precipitación superficial, que algunos autores han

sugerido considerar como una forma de incorporación estructural [124]. La fuerza de las interacciones involucradas en la remoción de contaminantes depende tanto de las características del adsorbente como del tipo de adsorbato [145].

La adsorción de diversas especies de metales pesados puede potenciarse mediante múltiples modificaciones aplicables a los minerales arcillosos, ya sea generando nuevos mecanismos o incrementando la eficacia de los existentes. Los mecanismos identificados (**Fig. 2.5**) incluyen: intercambio iónico, quimisorción, fisisorción, reacciones de oxidación-reducción y precipitación [146–148]. Por ejemplo, en el caso de montmorillonita activada con ácido o bentonita funcionalizada con magnetita, se ha reportado que la fisisorción es el principal mecanismo de adsorción de cationes metálicos pesados [149, 150]. También se ha identificado la precipitación de hidróxidos de Co(II), Cu(II), Ni(II), Pb(II) y Zn(II) como el principal mecanismo sobre la superficie de bentonita [98]. Cuando se emplean moléculas orgánicas para modificar arcillas como la bentonita, la coordinación entre grupos nitrogenados de las moléculas orgánicas y cationes como Cd(II) sugiere que la quimisorción es el mecanismo predominante [151].

En otros casos, la remoción de metales pesados mediante aluminosilicatos funcionalizados obedece a una acción combinada de distintos mecanismos. Por ejemplo, cuando la vermiculita es funcionalizada con octilamina, se reportó que la extracción de Cd(II) y Pb(II) se produjo tanto por intercambio iónico como por formación de complejos superficiales [152]. En vermiculita modificada con un surfactante anfifílico, se identificaron el intercambio iónico y las atracciones electrostáticas como mecanismos principales para la sorción de Cd(II) [153]. Cuando las arcillas se funcionalizan con carbón activado y/o óxidos de hierro, los posibles mecanismos de sorción incluyen procesos de quimisorción, en los cuales los grupos hidroxilo y carboxilo interactúan con Cd(II) y Pb(II), mientras que el As(V) podría hacerlo con grupos funcionales Fe–O.

Como se discutió en secciones previas, los aluminosilicatos modificados también han demostrado ser eficaces en la remoción de especies aniónicas de metales pesados, dependiendo del método de funcionalización. Por ejemplo, la incorporación de nanopartículas de hierro cero valente (nZVI) a aluminosilicatos o zeolitas confiere propiedades redox al material, permitiendo reducir oxianiones a especies catiónicas. Es el caso de la vermiculita funcionalizada primero con grupos amina y luego con nZVI, que permitió la remoción de Cr(VI) mediante sorción de especies aniónicas de Cr(VI) por grupos

amina protonados y su posterior reducción a Cr(III) por Fe(0), dando lugar a la formación de coprecipitados Cr(III)–Fe(III) [154]. Un comportamiento similar se observó en el mecanismo de sorción de Cr(VI) sobre paligorskita modificada con polietilenimina, donde la atracción electrostática con grupos amino protonados facilitó la remoción del Cr(VI), que luego fue parcialmente reducido a Cr(III) y coordinado por dichos grupos funcionales [155]. Se ha reportado también la combinación de mecanismos como quelación, reacciones redox y fuerzas electrostáticas en la adsorción sinérgica de Cr(VI), Fe(III) y Cd(II) en vermiculita modificada [156].

Es importante destacar que otras propiedades de la solución, como el pH, influyen significativamente en la remoción de metales pesados y en los mecanismos de sorción predominantes. El pH afecta tanto la especiación de los metales pesados como la carga superficial del adsorbente. Dependiendo del punto de carga cero (pH_{PZC}) del material, un cambio en el pH puede inducir cargas negativas en la superficie, atrayendo iones metálicos cargados positivamente, o cargas positivas que favorecen la atracción de especies aniónicas. Además, el pH puede modificar la solubilidad de los iones o provocar la precipitación de formas insolubles, como sucede con el plomo o el cadmio. También puede alterar la carga de ciertas especies, haciéndolas pasar de formas neutras a formas aniónicas, como ocurre en el caso del arsénico [157].

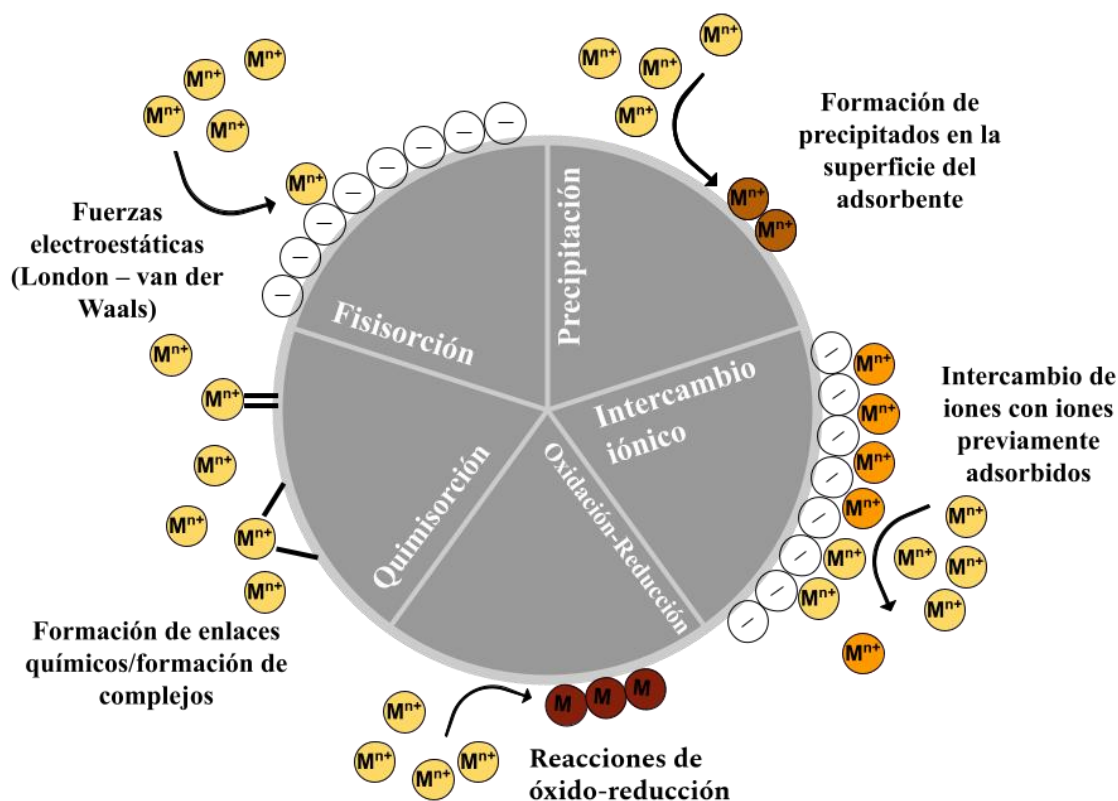


Figura 2. 5. Principales mecanismos de adsorción de metales pesados en solución acuosa sobre aluminosilicatos.

Funcionalización de aluminosilicatos

Los nanomateriales basados en aluminosilicatos tienen gran potencial para ser aplicados como adsorbentes de contaminantes como metales pesados debido a su afinidad, selectividad y reactividad, así como a su elevada área superficial. Además, son materiales económicos y ampliamente disponibles [158, 159]. Si bien los aluminosilicatos como las arcillas o las zeolitas se emplean como adsorbentes en diversos campos, su capacidad de adsorción puede ser inferior a la de otros adsorbentes sintéticos. No obstante, sus propiedades fisicoquímicas pueden modificarse mediante procesos de funcionalización para mejorar su desempeño [160]. La funcionalización puede lograrse a través de activación térmica, activación ácida o intercalación [161].

Activación térmica: la activación térmica de aluminosilicatos es un proceso sencillo que consiste en someter el material a determinadas temperaturas para modificar sus propiedades durante los procesos de

deshidratación y deshidroxilación. Este tratamiento produce un aumento de la superficie específica y de la porosidad, como resultado de la pérdida de agua [162, 163]. Asimismo, se modifican otras propiedades fisicoquímicas, como la reactividad y la selectividad debido a la eliminación de moléculas de agua e impurezas, lo que expone grupos funcionales superficiales previamente inaccesibles [164, 165]. Sin embargo, aunque el tratamiento térmico puede mejorar la capacidad de sorción del material, el calentamiento a temperaturas muy elevadas ($>500\text{ }^{\circ}\text{C}$) puede provocar la destrucción de la estructura del aluminosilicato [124].

Activación mecánica: la activación mecánica de aluminosilicatos mediante molienda de bolas es una técnica de reducción de tamaño que permite transformar el material en polvos finos sin modificar significativamente su composición química, pero incrementando su área superficial y reactividad. La disminución del tamaño de partícula expone grupos funcionales previamente ocluidos y genera más sitios activos para la interacción con contaminantes, favoreciendo mecanismos de adsorción física y, en ciertos casos, reacciones químicas superficiales [166]. Estudios han demostrado que partículas más finas y de menor cristalinidad, obtenidas tras la molienda, presentan mayores capacidades de retención de arsénico y otros contaminantes gracias a la mayor disponibilidad de sitios de reacción y a interacciones adicionales como intercambio iónico o atracción electrostática [167]. Además, el tipo de molienda (por ejemplo, molienda planetaria vertical) y las condiciones operativas como tamaño y material de las bolas, relación masa bolas/muestra, velocidad, tiempo y temperatura influyen directamente en la eficiencia de activación [168].

Activación ácida: los aluminosilicatos pueden activarse mediante inmersión en una solución concentrada de ácido mineral como el ácido sulfúrico (H_2SO_4) con el fin de aumentar la porosidad, el área superficial y la acidez de la superficie [140]. Este tratamiento ácido puede provocar el reemplazo de cationes intercambiables en el espacio entre capas por H^+ , la eliminación de impurezas y la pérdida de Al^{3+} y otros cationes de la estructura de las láminas tetraédricas y octaédricas, lo que puede llevar a una deslaminación parcial, es decir, a la remoción de las capas externas [169]. De forma similar a la activación térmica, una alta concentración de ácido podría tener un efecto adverso sobre la capacidad de adsorción del material. Por ejemplo, el H_2SO_4 puede penetrar en cavidades más pequeñas, lo que provoca una lixiviación excesiva de cationes y el colapso estructural, reduciendo así la accesibilidad a los sitios activos [150].

Intercalación: mediante el proceso de intercalación, se insertan compuestos específicos en el espacio interlaminar de los minerales de arcilla. Esta estrategia puede utilizarse para añadir nanopartículas, compuestos inorgánicos, moléculas orgánicas o polímeros. Numerosos estudios han demostrado la gran capacidad de adsorción de las organoarcillas y los nanocompuestos [105, 110, 123]. En las últimas décadas, las nanopartículas (NPs), en particular, las nanopartículas magnéticas (MNPs) han despertado un creciente interés debido a su capacidad para adsorber o reducir iones metálicos pesados, así como para catalizar la degradación de ciertos contaminantes orgánicos [124]. Entre ellas, la magnetita (Fe_3O_4) destaca por su fácil separación mediante un campo magnético externo, lo que facilita su recuperación y reutilización. No obstante, la tendencia a la agregación de las NPs magnéticas representa una limitación importante, ya que reduce su superficie específica y su reactividad [86]. Para superar este inconveniente, se han utilizado materiales como los aluminosilicatos como soporte para estabilizar las NPs de magnetita, aprovechando sus múltiples sitios activos, incluso dentro del espacio interlaminar [85]. Estos materiales compuestos han demostrado una mayor capacidad de adsorción para la eliminación de elementos traza en medios acuosos [15, 170–172]. En este contexto, se han sintetizado compuestos de Fe_3O_4 soportados sobre arcillas naturales, dando lugar a la formación de arcillas magnéticas [173].

Organoarcillas: El reemplazo de cationes inorgánicos por sus contrapartes orgánicas es una técnica ampliamente utilizada para la funcionalización de aluminosilicatos. De esta manera, la superficie del aluminosilicato puede cambiar de hidrofílica a hidrofóbica para mejorar la adsorción de compuestos orgánicos o incorporar grupos funcionales con mayor afinidad o selectividad por metales pesados [104, 123, 174] (**Fig. 2.6**). Una amplia variedad de compuestos orgánicos se utilizan para preparar arcillas orgánicas. Las sales de amonio cuaternario con cadenas alquilo, como los bromuros o cloruros, son los tensioactivos catiónicos más utilizados, ya que no se hidrolizan fácilmente. Algunos ejemplos incluyen bromuro de hexadeciltrimetilamonio, bromuro de tetradeciltrimetilamonio y bromuro de octadeciltrimetilamonio. Además, se han empleado otros tipos de sales de alquilamonio, así como moléculas orgánicas monovalentes con alta afinidad por las superficies internas y externas de los minerales de arcilla. Entre ellas, se encuentran cationes orgánicos basados en iones de fosfonio e incluso biopolímeros como el quitosano [123, 175].

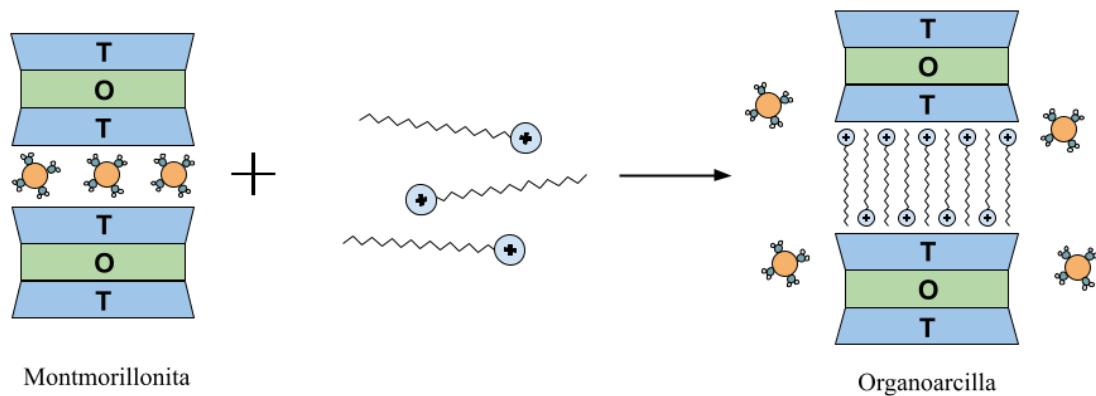


Figura 2. 6. Síntesis de organoarcillas.

Nanocompuestos: los nanocompuestos se obtienen mediante la incorporación de cadenas poliméricas en el espacio interlaminar de los minerales de arcilla. Para obtener materiales más eficientes y efectivos, se busca una dispersión uniforme de los polímeros a lo largo de la arcilla. Sin embargo, esta dispersión es compleja debido a las interacciones incompatibles entre las superficies hidrofílicas de los aluminosilicatos y los polímeros hidrofóbicos [176]. Este obstáculo puede superarse utilizando organoarcillas en lugar de aluminosilicatos como matriz de soporte [123, 177]. La funcionalización de aluminosilicatos naturales con iones de alquilamonio o fosfonio incrementa la compatibilidad entre la arcilla y el polímero. Algunos de los sistemas poliméricos más comunes incluyen epóxicos, poliamidas, caucho, poliéster, poliolefinas y poliestireno [178, 179].

Sililación: el proceso de siliación, también llamado “silane grafting” en la literatura científica, es una técnica de intercalación en la que se introducen grupos funcionales especiales, generalmente grupos tiol, en los compuestos orgánicos que se usarán para funcionalizar la arcilla. De este modo, se forman enlaces covalentes entre los grupos funcionales y los sitios activos del aluminosilicato, lo que favorece su inmovilización y, por tanto, una mayor estabilidad del material. El proceso de siliación ocurre en sitios activos específicos (siloxano, hidroxilo) presentes en los minerales de arcilla, tanto en las superficies internas y externas como en los defectos de borde [180, 181].

Pilarización: el proceso de pilarización consiste en el intercambio de cationes presentes en el espacio interlaminar por policationes (polioxocaciones o polihidroxocaciones) [161]. Tras la adición de los agentes

de pilarización, el material se calcina a temperaturas en el rango de 300-500 °C, lo que provoca la transformación, por deshidratación y deshidroxilación, de los policationes en óxidos rígidos (pilares) fijados a la arcilla (**Fig. 2.7**). El tipo de aluminosilicatos más utilizado en los métodos de pilarización son las arcillas del grupo de las esmectitas [182], ya que presentan cationes en el espacio interlaminar que pueden ser fácilmente intercambiados por diferentes cationes en forma polimérica [103].

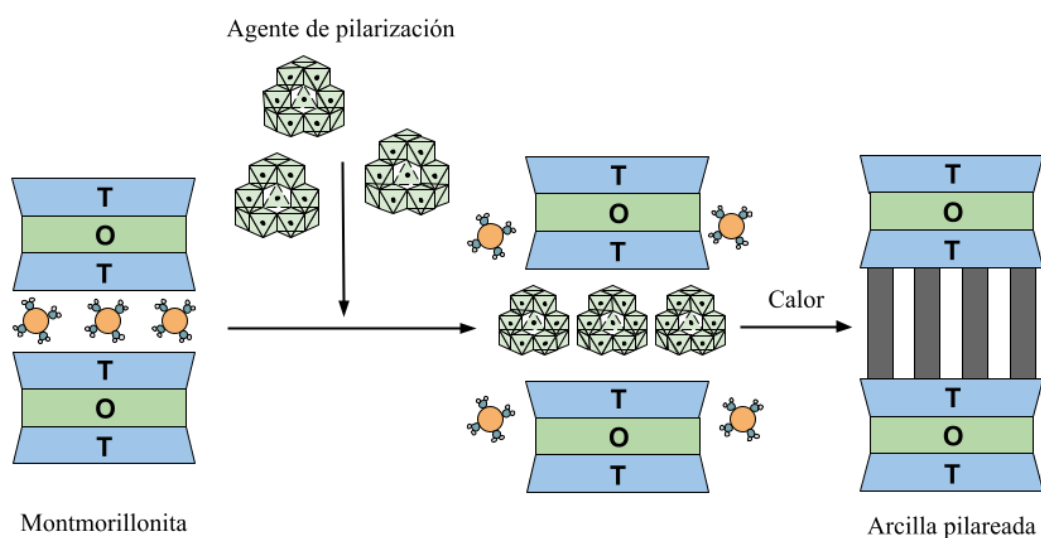


Figura 2. 7. Proceso de pilarización de montmorillonita.

Aprovechamiento de aluminosilicatos como fases extractivas en técnicas analíticas

El crecimiento acelerado de la demanda mundial de litio, impulsado por la transición energética y el auge de tecnologías como los vehículos eléctricos y dispositivos electrónicos, ha llevado a una intensificación en su extracción, especialmente a partir de minerales como el espodumeno. Este proceso, aunque eficiente en la recuperación del metal, implica tratamientos térmicos y químicos intensivos que generan grandes volúmenes de residuos sólidos, conocidos como escorias de lixiviación. Frente a este desafío, distintas investigaciones han comenzado a explorar estrategias de valorización de estos subproductos, destacando su potencial como materiales funcionales en procesos de adsorción o recuperación selectiva de iones. En particular, se ha observado que los residuos de lixiviación derivados del espodumeno mantienen una estructura de tipo aluminosilicato, la cual presenta elevada estabilidad estructural y propiedades superficiales aprovechables, posicionándolos como candidatos promisorios para aplicaciones industriales

sostenibles. Así, el aprovechamiento de residuos derivados de la minería del litio no solo contribuye a una gestión más eficiente de los recursos, sino que también representa una oportunidad concreta para desarrollar nuevas aplicaciones tecnológicas en línea con los principios de la economía circular [183].

Además de su aplicación en la remoción de contaminantes, los aluminosilicatos han demostrado un potencial significativo como fases sólidas en técnicas analíticas de extracción. Esta dualidad funcional se basa en una misma propiedad: la capacidad del material para interactuar selectivamente con especies de interés. Así, su uso no se limita al tratamiento de aguas, sino que se extiende a procedimientos como preconcentración y separación en análisis instrumental.

Se ha registrado el uso de aluminosilicatos como materiales prometedores para el diseño de fases extractivas en técnicas de microextracción (SPE, SPME, DMSPE, MSPD, etc.) gracias a su estructura porosa, alta área específica y capacidad de intercambio iónico. Por ejemplo, se han utilizado zeolitas combinadas con óxido de hierro como sorbente magnético para la extracción en fase sólida de hidrocarburos aromáticos (BTEX) y zeolitas LTL para extraer la micotoxina ochratoxina A [184]. Las zeolitas también han sido estudiadas en técnicas de DMSPE para fármacos como acetaminofén, morfina, tramadol, codeína, ketoprofeno, felbinac, diclofenaco e ibuprofeno de biofluidos [185]. Otros aluminosilicatos comerciales como MCM-41/MCM-48 se han utilizado en técnicas de MSPD para la extracción de pesticidas de tejidos vegetales [186].

Asimismo, arcillas como la montmorillonita y nanotubos de halloysita (HNTs) han sido convertidos en recubrimientos SPME mediante modificaciones como sililación o hibridación con TiO_2 mostrando eficiencias de extracción superiores a fibras comerciales para pesticidas organofosforados y organoclorados, y mediante la incorporación de nanopartículas magnéticas que facilitan la separación sin filtración (MSPE), minimizando el uso de disolventes y mejorando la transferencia de masa. Pese a las ventajas que ofrece el uso de aluminosilicatos en técnicas de extracción (alta disponibilidad, bajo coste relativo, posibilidad de modificación química y alineamiento con principios de química verde), estos materiales no están aún plenamente explotados en análisis de otros analitos como puede ser el caso de metales pesados. Si bien existe base experimental sólida para su uso en distintas matrices, existen oportunidades claras para explorar y optimizar su aplicación en la especiación y preconcentración de metaloides (como el arsénico), evaluando selectividad, estabilidad acuosa y escalabilidad [187, 188].

Extracción en fase sólida como técnica analítica

En el campo de la química analítica, el proceso típico comprende varias etapas fundamentales: el muestreo, la preparación de muestras, el análisis propiamente dicho y el tratamiento de los datos obtenidos. Dentro de la etapa de preparación de muestras, se incluyen procedimientos variados como la homogeneización, dilución, centrifugación, precipitación y, especialmente, la extracción. El paso de extracción adquiere una importancia central en muchos procesos analíticos, por varias razones como la posibilidad de aumentar la selectividad en métodos cromatográficos al eliminar interferentes, la concentración del analito con el fin de mejorar los límites de detección (LOD) y cuantificación (LOQ), y la reducción del desgaste de las columnas cromatográficas al remover compuestos que no son de interés [189]. Tradicionalmente, las técnicas de extracción más empleadas han sido la extracción líquido-líquido y la extracción Soxhlet. No obstante, estas técnicas presentan ciertas desventajas como los tiempos prolongados requeridos y el uso intensivo de solventes orgánicos [190].

En la actualidad, se dispone de una amplia gama de métodos de extracción que se utilizan frecuentemente en química analítica, entre ellos: Solid Phase Extraction (SPE), Solid Phase Microextraction (SPME), Stir Bar Sorptive Extraction (SBSE), Supercritical Fluid Extraction (SFE), Pressurized Fluid Extraction (PFE), Microwave-Assisted Extraction (MAE) y Ultrasound-Assisted Extraction (UAE). Estas técnicas se caracterizan por su compatibilidad con instrumentos como GC, HPLC y CE; por su eficiencia en la extracción de compuestos orgánicos y elementos traza inorgánicos; y por ofrecer ventajas como bajo costo, rapidez, uso mínimo de disolventes y una exposición reducida a solventes tóxicos. A pesar de sus diferencias, todas estas técnicas de extracción comparten principios fundamentales: los analitos deben liberarse de la matriz, se requiere la aplicación de energía para facilitar este proceso, debe asegurarse la estabilidad del analito bajo las condiciones de extracción, y es esencial que el analito sea retenido en la fase extractante [191, 192].

Como se explicó anteriormente las técnicas de extracción son necesarias en una gran variedad de técnicas analíticas. Es por ello que es importante el estudio de materiales adsorbentes no solo como medios para el tratamiento de matrices contaminadas sino también como materiales que puedan ser útiles en análisis químicos. Por un lado, la especiación de arsénico depende en gran medida de sistemas acoplados, siendo la cromatografía líquida de alta resolución acoplada a la espectrometría de masas con plasma acoplado

inductivamente (HPLC-ICP-MS) el método de referencia predominante. Este enfoque, si bien ofrece alta sensibilidad y resolución, implica importantes limitaciones como los costos de instrumentación, la disponibilidad de personal altamente calificado y los tiempos de análisis (incluido el equilibrado de la columna y el lavado con disolventes orgánicos). Además, preservar la naturaleza de la matriz sin alterar la relación entre las especies de As(III) y As(V) durante la preparación de las muestras supone un reto [193, 194]

Paralelamente, las técnicas no cromatográficas, aunque requieran de menores costos y tiempo presentan sus propias desventajas. La generación de hidruros acoplada a la espectrometría de absorción atómica (HG-AAS) presenta reactivos inestables, volúmenes de muestra considerables y generación de residuos, además de ser propensa a interferencias de la matriz, especialmente de materia orgánica. Los métodos clásicos de espectroscopia atómica (GF-AAS, AFS, ICP-OES/MS) destacan en la detección de As total, pero carecen de capacidad de especiación intrínseca, lo que requiere etapas de separación o derivatización previas al análisis. Finalmente, nuevos métodos portátiles como los ensayos colorimétricos (p. ej., azul de molibdeno para As(V)) y sensores electroquímicos (p. ej., voltamperometría con electrodo de oro) prometen la especiación in situ, pero se ven obstaculizados por interferencias (fosfato en protocolos de azul de molibdeno), problemas de fiabilidad y una adopción comercial limitada. En consecuencia, a pesar de la amplia gama de herramientas analíticas, lograr una especiación de arsénico rápida, precisa y aplicable en sigue siendo un desafío constante [194, 195]

La extracción también cumple un rol fundamental en los procedimientos de preconcentración analítica, especialmente cuando se trata de determinar especies presentes en concentraciones traza, como el arsénico. Uno de los principales beneficios de aplicar técnicas de extracción es el aumento en la sensibilidad analítica, ya que permiten concentrar el analito desde grandes volúmenes de muestra, mejorando así los límites de detección y cuantificación en métodos espectrométricos. Por otro lado, estas técnicas son clave para minimizar los efectos de matriz, los cuales suelen comprometer la precisión y exactitud del análisis debido a la presencia de otros componentes metálicos o interferentes. Al reducir la interferencia de la matriz, se logra una cuantificación más fiable del analito objetivo, lo que resulta esencial en el análisis de aguas contaminadas a niveles ultra traza. En este sentido, técnicas como HF-SPME, SPE, SBSE y LPME se presentan como herramientas valiosas tanto para mejorar la sensibilidad como para garantizar la calidad

del resultado analítico [196].

Los métodos convencionales de extracción líquida, como la agitación, el calentamiento, la sonicación o el uso de microondas junto con disolventes orgánicos, presentan varias desventajas, entre ellas el uso elevado de solventes tóxicos, largos tiempos de extracción y factores de preconcentración relativamente bajos. Estas limitaciones no solo afectan la eficiencia del proceso analítico, sino que también incrementan el impacto ambiental del procedimiento [197]. Frente a este panorama, técnicas como la extracción en fase sólida (SPE), la microextracción en fase sólida (SPME), la dispersión en fase sólida de matriz (MSPD) o la extracción asistida por ultrasonido (UAE), entre otras, han ganado protagonismo por su menor uso de disolventes y por adecuarse a los principios de la química verde [193, 198]. Estas metodologías permiten realizar extracciones rápidas, con menor generación de residuos y mayor compatibilidad con técnicas instrumentales avanzadas, lo que las convierte en alternativas sostenibles y eficaces para el análisis de arsénico. Su desarrollo y aplicación responden a la creciente necesidad de métodos analíticos ambientalmente responsables, especialmente en el contexto de la especiación y preconcentración de elementos traza como el arsénico [199].

La extracción en fase sólida (SPE) se ha convertido en la técnica por excelencia para la separación selectiva y la preconcentración de especies inorgánicas de arsénico antes del análisis instrumental. Sus principales ventajas como la simplicidad de operación, alta productividad, bajo coste, mínimo consumo de disolventes orgánicos y altos factores de enriquecimiento la hacen especialmente adecuada para la determinación de trazas de arsénico en matrices ambientales complejas. Además, la SPE se presta fácilmente a la automatización y miniaturización (p. ej., formatos de cartucho, punta de micropipeta o punta de pipeta), lo que permite un alto rendimiento de muestras y procesamiento in situ al combinarse con sistemas de bombeo portátiles [194, 199–201] (**Fig. 2.8**).

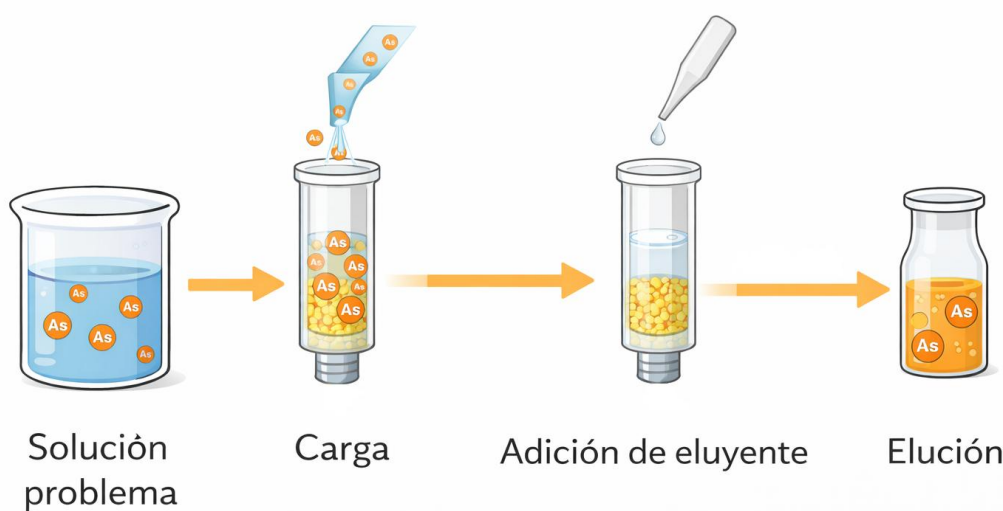


Figura 2. 8. Representación esquemática del proceso de extracción en fase sólida.

La selección de un adsorbente adecuado en técnicas de extracción en fase sólida es fundamental para lograr altos factores de enriquecimiento y una recuperación eficiente del analito, especialmente en análisis de trazas. Esta elección influye directamente en la sensibilidad y selectividad del método, así como en su compatibilidad con diversas técnicas de detección [202].

Se ha explorado una amplia gama de materiales adsorbentes para optimizar la selectividad y la capacidad de As(III)/As(V). Los adsorbentes tradicionales (resinas de intercambio iónico, geles de alúmina, perlas de sílice y fases poliméricas) pueden adaptarse mediante injerto superficial con hidróxidos metálicos (p. ej., fibras de celulosa recubiertas de $Y(OH)_3$) o ligandos complejantes (p. ej., APDC sobre microperlas PHEMA) para mejorar la afinidad por las especies de oxianiones. Los polímeros de impresión iónica (PII) mejoran aún más la selectividad mediante la creación de sitios de unión moldeables, mientras que nanomateriales como el Fe_3O_4 , el hidróxido doble en capas de Mg-Al-Fe y las nanopartículas de ZnO aprovechan las altas relaciones superficie-volumen para una rápida absorción. Los sustratos a base de carbono (derivados de grafeno, nanotubos de carbono y puntos de carbono) también se modifican (p. ej., carboxilación o funcionalización con polietilenimina) para introducir sitios de adsorción activos. Los compuestos magnéticos (por ejemplo, $Fe_3O_4@ZIF$, MOF-199/ditiocarbamato) facilitan la separación sólido-líquido, y los biomateriales (por ejemplo, membrana de cáscara de huevo esterificada) ofrecen alternativas ecológicas y de bajo costo con abundantes grupos funcionales [194, 199, 200, 203]. Los

nanomateriales, presentan un gran potencial como fases sólidas en técnicas de extracción, debido a su alta área superficial, capacidad específica de adsorción y cinéticas rápidas. Aunque su aplicación para la preconcentración total de elementos traza ha sido estudiada, su uso en análisis de especiación aún se encuentra en etapas iniciales. Sin embargo, la posibilidad de funcionalizarlos los posiciona como una alternativa promisorio y en expansión en el desarrollo de metodologías analíticas más eficientes y selectivas [204].

En la bibliografía pueden encontrarse diversos estudios fisicoquímicos empleando aluminosilicatos, sin embargo, ninguno de estos incluye a los mismos en el desarrollo de metodologías analíticas. Los materiales basados en aluminosilicatos se presentan como una alternativa al uso de materiales convencionales ya que ofrecen un amplio espectro de propiedades particulares las cuales pueden ser convenientemente modificadas dependiendo de la aplicación para el desarrollo de métodos de extracción y separación amigables con el ambiente, por lo que presentan un gran potencial en aplicaciones analíticas [205, 206].

A su vez, una de las principales ventajas de los aluminosilicatos radica en su abundancia y amplia disponibilidad a nivel global, tanto en depósitos naturales como en forma de subproductos derivados de diversas actividades industriales. Estos materiales pueden obtenerse a partir de residuos generados en procesos de extracción minera, así como en la industria cerámica o cementera, lo que los posiciona como recursos fácilmente accesibles y de bajo costo. Esta característica no solo favorece su uso desde una perspectiva económica, sino que también los convierte en candidatos ideales para estrategias de valorización de residuos sólidos, alineadas con los principios de economía circular. En este contexto, el aprovechamiento de aluminosilicatos como fases extractantes contribuye a la sostenibilidad de los métodos analíticos, integrando funcionalidad, eficiencia y responsabilidad ambiental en el desarrollo de nuevas tecnologías [207, 208].

La extracción en fase sólida constituye una estrategia no cromatográfica ampliamente utilizada en análisis de especiación, ya que permite separar y preconcentrar especies elementales selectivas a partir de matrices complejas. En los últimos años, el empleo de nanomateriales como fases sólidas ha cobrado especial relevancia debido a su elevada área superficial, alta capacidad de adsorción específica y cinéticas de sorción aceleradas. Si bien su uso ha sido extensamente documentado en la determinación total de elementos traza, su aplicación como fases selectivas en análisis de especiación continúa siendo incipiente. La posibilidad de

funcionalizar estos nanomateriales con agentes complejantes permite no solo mejorar su selectividad, sino también reducir interferencias durante el proceso analítico. Esta combinación de propiedades convierte a los nanomateriales en plataformas versátiles y de bajo costo, con gran potencial para el desarrollo de metodologías de especiación más eficientes y sostenibles [204].

Capítulo 3. Caracterización de materiales activados mecánicamente a partir de subproductos de la extracción de litio

Resumen

En este capítulo se presenta la caracterización fisicoquímica detallada de un material obtenido como subproducto del proceso de extracción de litio a partir de α -espodumeno. Se estudiaron la muestra sin activar (NA) y la muestra sometida a activación mecánica prolongada (A5), con el objetivo de evaluar cómo este tratamiento modifica sus propiedades estructurales, superficiales y texturales. Para ello se emplearon técnicas complementarias como DRX, FTIR, SEM-EDS, potencial zeta y adsorción de N₂ (BET). Esta caracterización integral sienta las bases para comprender el comportamiento del material en procesos de adsorción.

Introducción

En los últimos años, la transición energética global y el crecimiento sostenido de tecnologías han impulsado un aumento marcado en la demanda de litio, convirtiéndolo en una materia prima estratégica para el desarrollo industrial contemporáneo [209]. Este contexto ha favorecido la expansión de actividades de exploración, extracción y refinamiento, así como la optimización de rutas tecnológicas capaces de mejorar el rendimiento y la eficiencia del proceso. Sin embargo, este escenario también plantea desafíos ambientales y productivos, que motivan el desarrollo de alternativas más sustentables y escalables para acompañar el incremento proyectado del consumo de litio en las próximas décadas.

Argentina forma parte del denominado “Triángulo del Litio”, una de las regiones con mayor relevancia mundial en términos de disponibilidad de recursos, principalmente asociados a salmueras de alta montaña [209]. No obstante, el litio también puede obtenerse a partir de minerales como la α -espodumeno, cuyo procesamiento requiere la implementación de métodos más eficientes y con menor impacto ambiental [210, 211].

A su vez, en el marco de un enfoque de sostenibilidad, cobra especial importancia la incorporación de una perspectiva de ciclo de vida, orientada no solo a maximizar la recuperación del recurso principal, sino también a reducir la huella ambiental global del proceso [212]. Dentro de este enfoque, la valorización de subproductos y residuos industriales se presenta como una estrategia clave para mejorar la eficiencia integral de los circuitos productivos, reducir pasivos ambientales y promover esquemas compatibles con la economía circular [213].

Bajo esta perspectiva, el presente trabajo propone agregar valor a un subproducto generado durante un método innovador de extracción de litio a partir del mineral espodumeno, evaluando su potencial como material funcional en aplicaciones ambientales. Específicamente, se estudia un material sintético compuesto por feldespatos y feldespatoides obtenido como subproducto del proceso. Desde un punto de vista geológico, los feldespatos constituyen el grupo mineral más abundante de la corteza terrestre, representando aproximadamente el 58 % de su composición. Su aprovechamiento industrial se concentra en la producción de vidrio, cerámicos, materiales de construcción, plásticos, pinturas, porcelanas dentales y técnicas de datación geocronológica. No obstante, a pesar de esta amplia utilización, hasta el momento se registran limitadas aplicaciones ambientales en la literatura científica [214]. Por otro lado, la síntesis de

feldespatos ha despertado un creciente interés debido a su complejidad estructural y a la amplia gama de aplicaciones tecnológicas que presentan. La obtención de feldespatos sintéticos no solo permite profundizar en la comprensión de sus mecanismos de cristalización, sino que también posibilita el diseño de materiales con propiedades mejoradas o funcionalidades novedosas. Estos avances resultan especialmente relevantes ya que los feldespatos sintéticos pueden actuar como materias primas alternativas y ampliar el campo de aplicaciones de estos minerales [214, 215].

Materiales y métodos

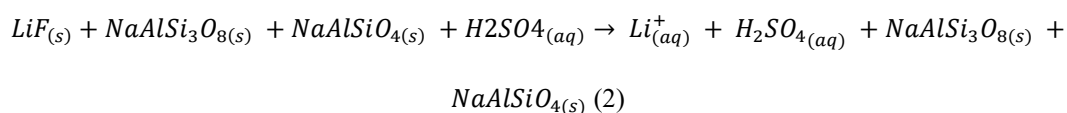
Origen del material

En el trabajo de Rosales et al. (2019) [216] se investigó la extracción de litio a partir de α -espodumeno mediante un proceso de tostación directa con NaF y posterior lixiviación. Para ello, el mineral extraído de la mina “Las Cuevas” (San Luis, Argentina) fue primero calcinado a 1050 °C para transformarlo en β -espodumeno, fase más reactiva frente al proceso de extracción. Posteriormente, se prepararon mezclas de β -espodumeno con NaF en distintas relaciones molares, las cuales fueron sometidas a tostación en mufla a diferentes tiempos de residencia. Finalmente, los productos obtenidos fueron separados en dos etapas: lavado con agua destilada para remover el NaF no reaccionado y lixiviación con H₂SO₄ para disolver y recuperar el litio, obteniendo como subproductos insolubles albita y nefelina.

El proceso descrito anteriormente puede resumirse en las ecuaciones 1 y 2. La Ecuación (1) describe la reacción prevista durante la calcinación de la mezcla de espodumeno y NaF.



La mezcla se somete al proceso de lavado con agua destilada y disolución en H₂SO₄ donde el Li⁺ permanece en solución para su posterior recuperación como una sal de Li comercial (Ecuación (2)), mientras que los compuestos de albita y nefelina son separados para evaluar su potencial uso como material adsorbente.



El análisis de DRX muestra que la transformación de α a β -espodumeno fue completa y que, tras el proceso de tostación y separación, se formaron dos tipos principales de partículas: compuestos ricos en flúor, identificados como LiF, y compuestos correspondientes a albita y nefelina (**Fig. 3.1**).

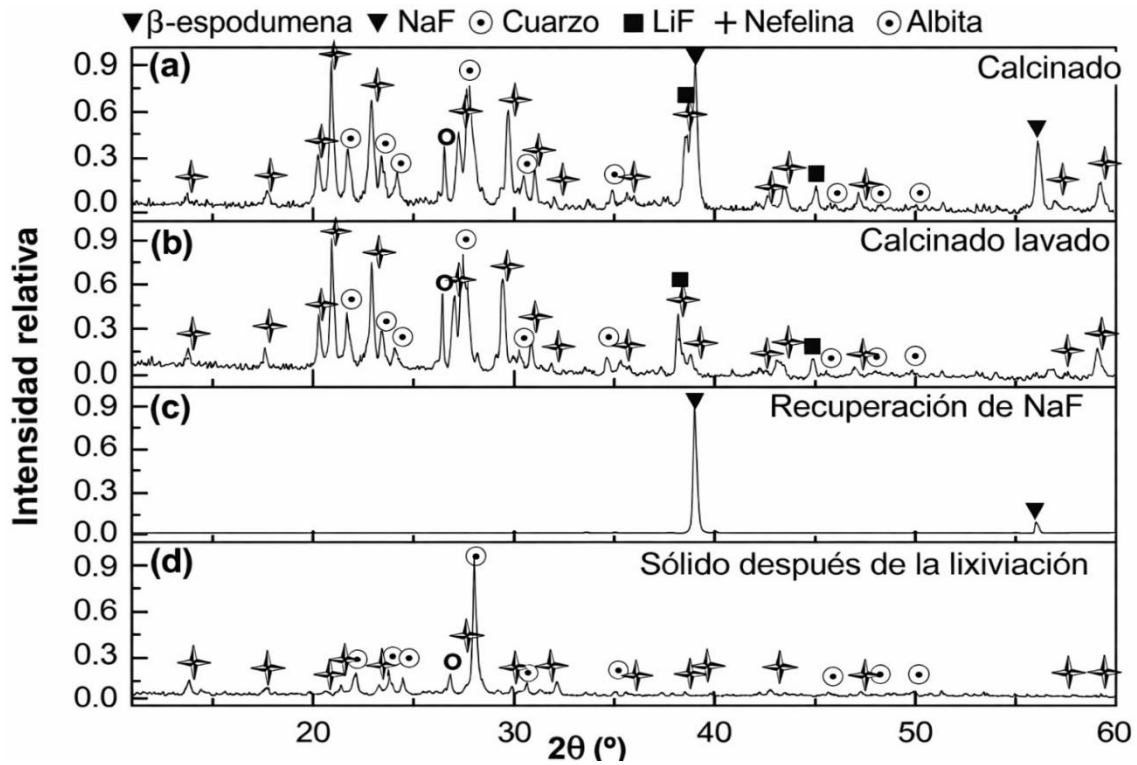


Figura 3. 1. Difractograma de los productos obtenidos en las distintas etapas de obtención de LiF
extraído de Rosales et al. (2019).

El LiF se disolvió completamente durante la lixiviación mientras que los aluminosilicatos se mantuvieron como fases sólidas. Los difractogramas de rayos X corroboraron la presencia de $\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$, NaAlSiO_4 y cuarzo como productos finales insolubles, lo que evidencia la efectividad del proceso para la recuperación de litio y la obtención de subproductos de valor potencial como materiales adsorbentes.

El material obtenido en dicho proceso fue denominado como muestra no activada (NA) y corresponde a una mezcla de minerales del tipo feldespatos (albita) y feldespatoides (nefelina) (**Fig. 3.2**).

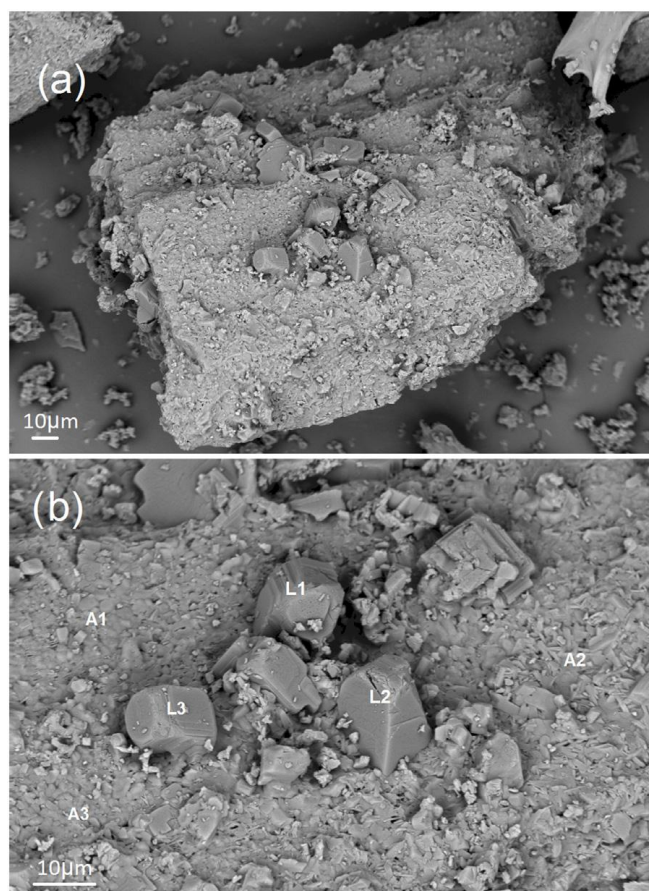


Figura 3. 2. Micrografía SEM del calcinado obtenido (a) 1000× y (b) 2500× extraído de Rosales et al. (2019).

Desde el punto de vista químico, los feldespatos y los feldespatoideos son ambos tectosilicatos. Sin embargo, los feldespatos corresponden a fases saturadas en sílice, caracterizadas por una elevada relación Si/Al, mientras que los feldespatoideos son fases subsaturadas en sílice, con una menor relación Si/Al (**Tabla 3.1**). Esta diferencia composicional conduce a redes cristalinas más compactas en los feldespatos y a estructuras más abiertas en los feldespatoideos, que pueden incorporar cavidades y, en algunos casos, aniones adicionales para compensar la carga estructural [217].

En términos composicionales, los feldespatos se describen dentro de un sistema ternario definido por tres extremos principales: KAlSi_3O_8 (ortoclasa y microclina), $\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$ (albita) y $\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$ (anortita) (**Fig. 3.3**). La existencia de soluciones sólidas entre estos extremos da lugar a dos grandes subgrupos: feldespatos alcalinos y plagioclasas [218]. Los primeros abarcan desde la ortoclasa/microclina (rico en K) hasta la albita

(rico en Na), mientras que las plagioclasas se definen en función de su contenido de anortita (An), variando desde la albita (An₀₋₁₀) hasta la anortita pura (An₉₀₋₁₀₀) [219].

Tabla 3. 1. Composición química de partículas obtenidas.

Elemento	Composición química							
	Teórica		Medido (EDS)					
	Albita	Nefelina	L1	L2	L3	A1	A2	A3
O	48	45	-	-	-	45,01	46,05	28,93
Si	32	20	-	-	-	32,6	34,23	38,95
Al	11	19	-	-	-	12,82	5,3	15,01
Na	9	16	8	5	-	4,8	8,86	11,87
F	-	-	92	95	100	3,07	5,56	3,18
Fe	-	-	-	-	-	1,63	-	2,06

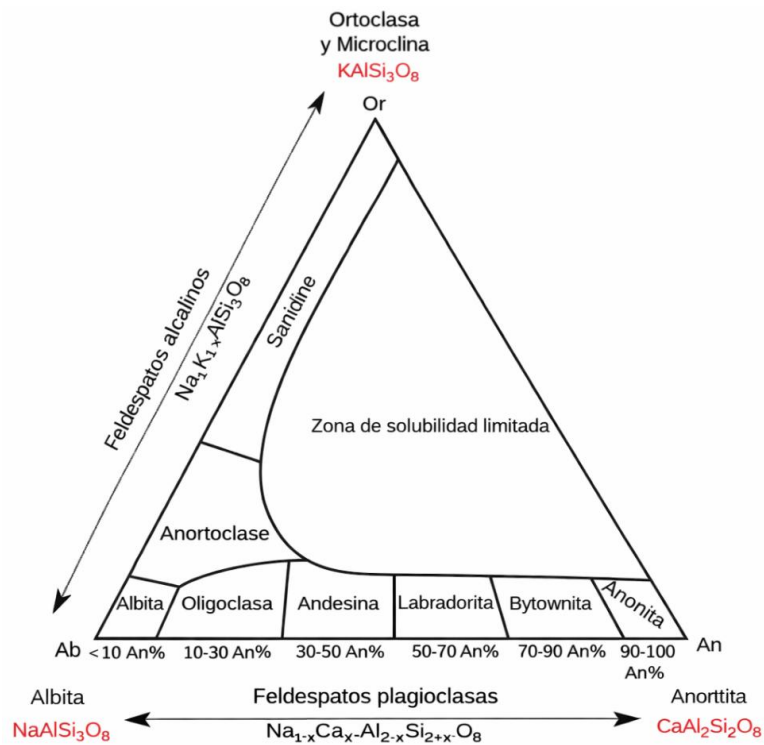


Figura 3. 3. Diagrama ternario de clasificación composicional de los feldespatos (sistema Or-Ab-An).

Las superficies de los feldespatos presentan centros catiónicos, como el Na^+ en albita, junto con centros aniónicos asociados a grupos silanol polares (Si-OH) y grupos siloxano relativamente no polares (Si-O-Si). Esta combinación otorga un carácter anfótero a la superficie, permitiendo la presencia tanto de cargas positivas como negativas en función del pH. Además, la hidratación y disolución de cationes intersticiales (K^+ , Na^+ o Ca^{2+}) puede generar una carga superficial permanente. En este sentido, el potencial superficial, y por ende la capacidad de adsorción, depende de la concentración de cationes alcalinos presentes, de la relación Si/Al en la red cristalina y del pH de la solución [220].

Activación del material

La muestra no activada (NA) se colocó en un molino planetario (Retsch 100) con cámara y bolas de acero inoxidable en atmósfera de aire (**Fig. 3.4**). La muestra se sometió a un proceso de molienda a distintos tiempos (15, 120, 240, 420 y 600 minutos) a una velocidad de rotación constante de 500 rpm, obteniéndose las muestras A1, A2, A3, A4 y A5 (**Fig. 3.5**).



Figura 3. 4. Molino planetario utilizado para la activación mecánica del material estudiado.

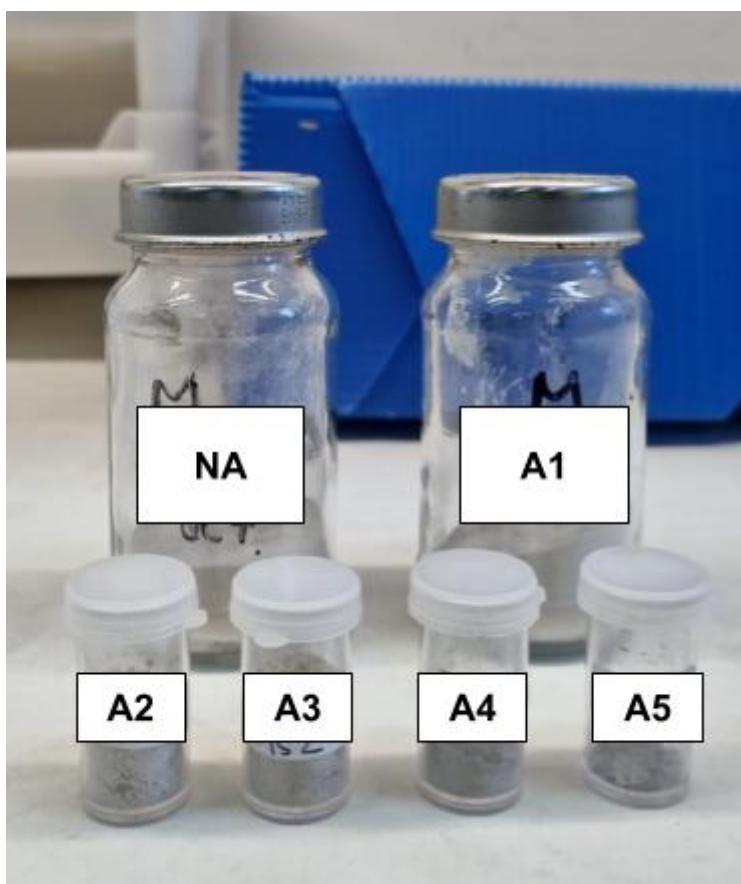


Figura 3. 5. Subproductos obtenidos del proceso de obtención de litio a partir de espodumeno sin activar (NA) y a distintos tiempos de activación (A1-A5).

Caracterización del material

Con la finalidad de comprender en profundidad las características del material y los cambios producidos por la activación del mismo se llevaron a cabo múltiples estudios de caracterización para los adsorbentes NA y A5. El análisis por difracción de rayos X (DRX) de los adsorbentes se realizó utilizando un equipo PANalytical Empyrean con radiación Cu-K α operando a 40 kV y 30 mA. Para la caracterización morfológica y elemental se empleó un microscopio electrónico de barrido (SEM) FEI INSPECT s50 acoplado a un espectrómetro de rayos X por dispersión de energía (EDS) EDAX–Octane Pro. Los espectros de espectroscopía infrarroja por transformada de Fourier (FTIR) de pastillas de KBr se obtuvieron con un espectrofotómetro FTIR PerkinElmer Spectrum 100. Se mezcló 1 mg de muestra con 100 mg de KBr. Los espectros FTIR se registraron en el rango de 450–4000 cm⁻¹. El punto isoeléctrico (IEP) o punto de carga cero se obtuvo a partir de la curva pZeta vs. pH utilizando un Zetasizer 2000 (Malvern). En ambas dispersiones, la fuerza iónica se mantuvo constante (KCl 10 mM), el pH deseado se ajustó con HCl o KOH

según correspondiera, el sistema se dejó en equilibrio durante 10 minutos y luego se midió el potencial zeta. Las propiedades texturales de las muestras se determinaron mediante adsorción de nitrógeno a 77 K utilizando un equipo Micromeritics Gemini V2.0 modelo 2380. Previamente, todas las muestras fueron desgasificadas a una temperatura constante de 130 °C durante aproximadamente 12 horas en un equipo Micromeritics Flow Prep 060. El modelo BET se empleó para la determinación del área superficial específica. El área de microporos y el volumen de microporos se determinaron utilizando curvas t (ecuación de Halsey). La distribución de tamaños de poro y el tamaño de poro se determinaron de acuerdo con el modelo propuesto por (BJH).

Resultados y discusión

Para comparar los cambios producidos por la activación mecánica de la muestra y basado en resultados obtenidos en el **Capítulo 4**, se analizaron la muestra no activada (NA) y la muestra con el mayor tiempo de activación (A5).

DRX

Los patrones de DRX de albita, nefelina y cuarzo se muestran en la **Figura 3.6**. Los difractogramas corresponden a la muestra no activada (gris) y a la muestra A5 (gris claro). El ancho de un pico de reflexión depende de la definición y del tamaño del cristal; a medida que aumenta el tamaño medio de los cristales, la extensión del pico (2θ) disminuye. En el patrón de la muestra activada se observa un ensanchamiento de los picos, lo que indica cristales más pequeños en comparación con la muestra no activada. No se observan picos característicos de impurezas ni picos anchos asociados a fases amorfas.

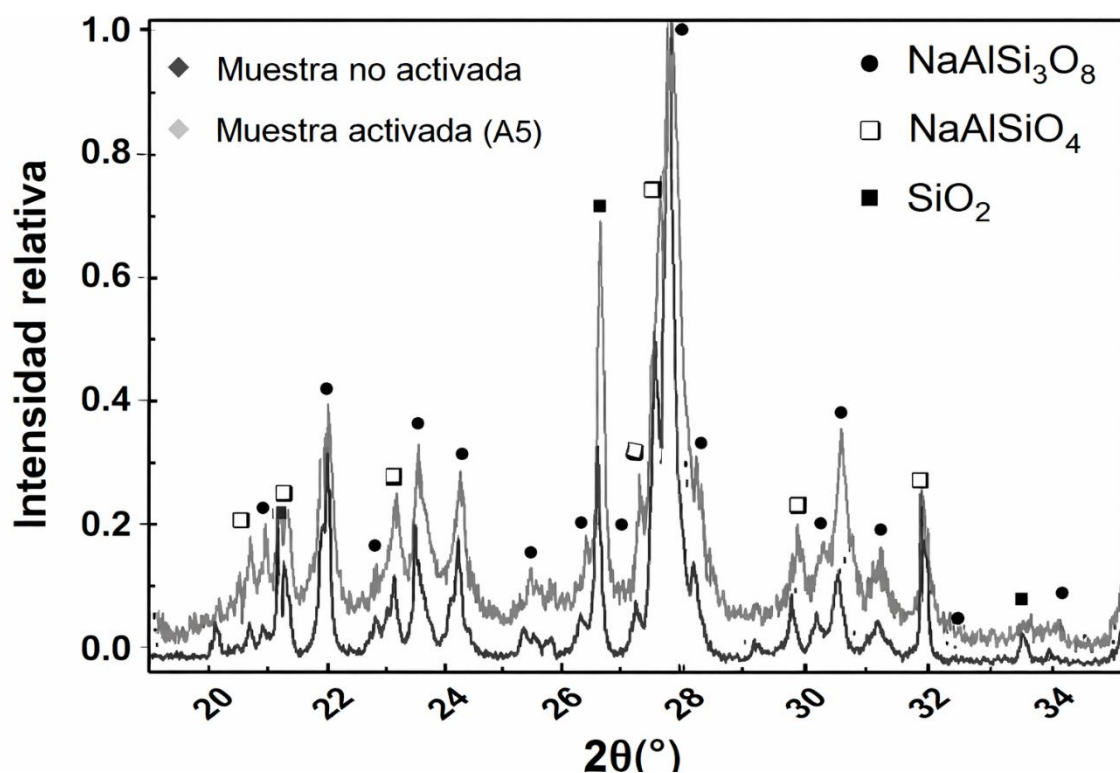


Figura 3. 6. Patrones de difracción de rayos X (DRX) de la muestra no activada y de la muestra A5.

SEM y EDS

La **Figura 3.7** muestran las micrografías SEM y el barrido lineal correspondiente al análisis por espectroscopía de rayos X por dispersión de energía (EDS) para la muestra no activada y la muestra A5. Los resultados presentados en la **Figura 3.7** muestran que un aumento en el tiempo de molienda produce una disminución marcada del tamaño de partícula de los aluminosilicatos. El tamaño de partícula disminuye de aproximadamente 10 μm (muestra no activada) a aproximadamente 1 μm (muestra activada). Por otro lado, el análisis EDS revela que la muestra está compuesta por Na, Al, Si y O en cantidades variables, en concordancia con el análisis de DRX, que detecta las fases NaAlSiO₄ y NaAlSi₃O₈.

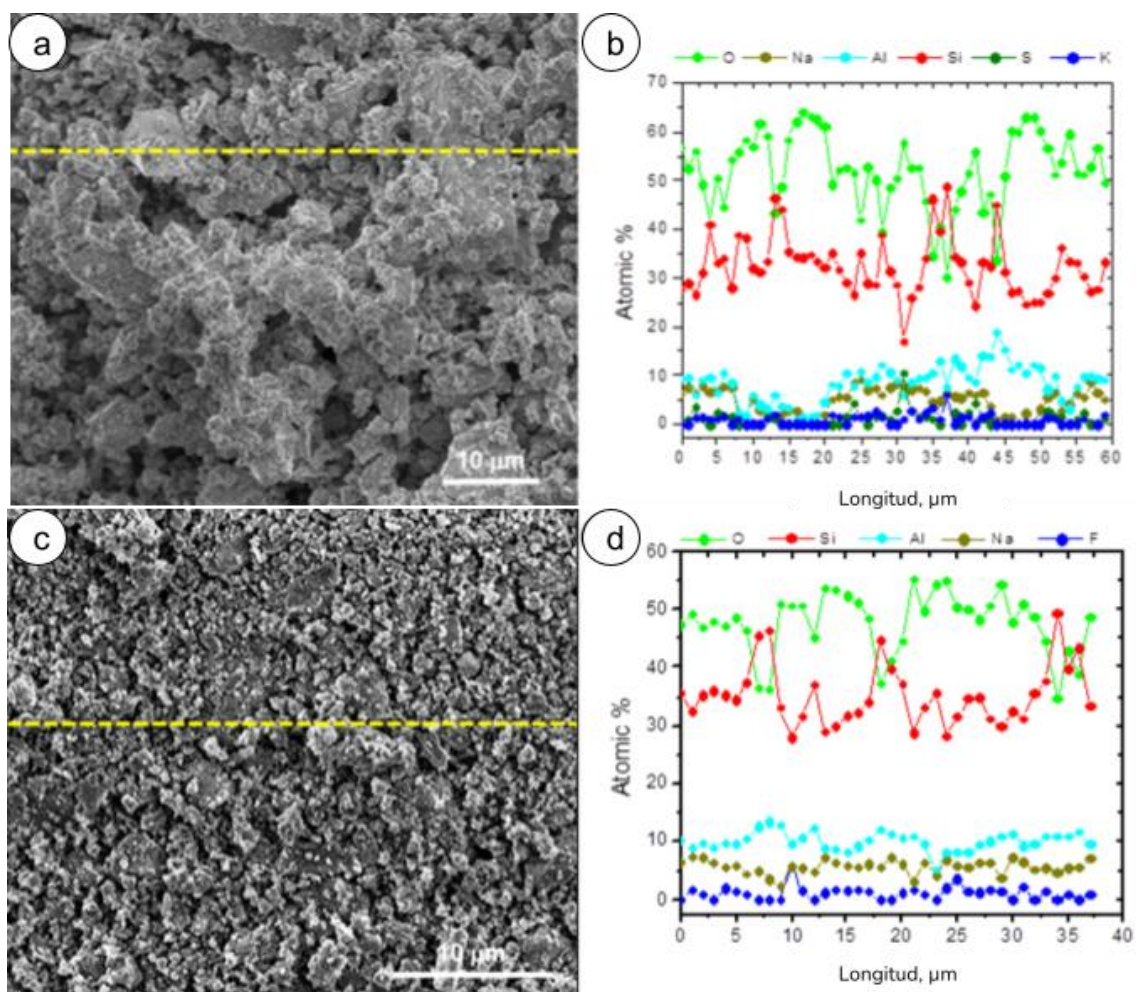


Figura 3. 7. Micrografías SEM y barridos lineales EDS de la muestra no activada (a, b) y de la muestra A5 (c, d).

FTIR

El análisis por espectroscopía FT-IR de la muestra se llevó a cabo y los espectros correspondientes se muestran en la **Figura 3.8**. La muestra reveló un patrón espectral similar al descrito en la literatura [221–223]. Los espectros mostraron numerosos picos en la región por debajo de 1300 cm^{-1} . Los picos principales característicos de albita y nefelina se observan en el rango $400\text{--}1300\text{ cm}^{-1}$ [224]. Los picos alrededor de 541 y 461 cm^{-1} representan vibraciones de flexión de Al–O–Si y Si–O–Si, respectivamente. El pico a 646 cm^{-1} corresponde a vibraciones combinadas fuera del plano de Al–O y Si–O. Las bandas en 1010 cm^{-1} y 723 cm^{-1} están asociadas a estiramientos asimétricos y simétricos de la estructura de un aluminosilicato (Si–O–Al). La banda a 1124 cm^{-1} se vincula a vibraciones de estiramiento del enlace Al–O. La banda a 778

cm^{-1} se atribuye a vibraciones de flexión del enlace Si–O–Si. Las bandas a 1632 cm^{-1} y 3434 cm^{-1} están relacionadas con vibraciones de flexión y estiramiento de moléculas de agua.

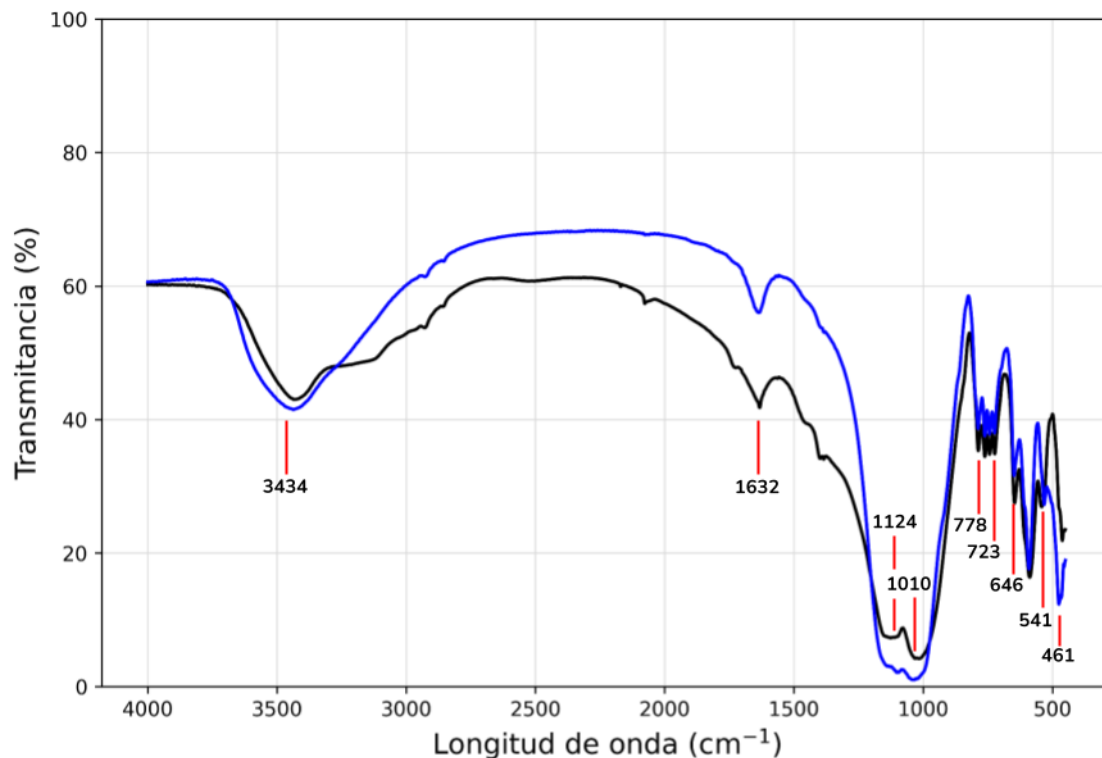


Figura 3. 8. Espectros FTIR de la muestra NA (negro) y de la muestra A5 (azul).

Punto de carga cero

El punto de carga cero (pHpzc) representa el pH al cual la carga superficial neta de un adsorbente es cero, un parámetro crítico en estudios de adsorción, ya que determina la probabilidad de que ocurra fisisorción [139]. El pHpzc puede determinarse graficando los valores de pH de equilibrio frente al pH inicial, donde la meseta del gráfico indica el pHpzc. Las muestras NA y A5 exhiben valores similares de pHpzc (5–7), consistentes con estudios previos para albita ($\text{pHpzc} \approx 6.8$), atribuido a la protonación y desprotonación de átomos de oxígeno en los tetraedros de Al (**Fig. 3.9**) [225]. Diferencias reportadas en la literatura pueden deberse a variaciones en la composición y a impurezas.

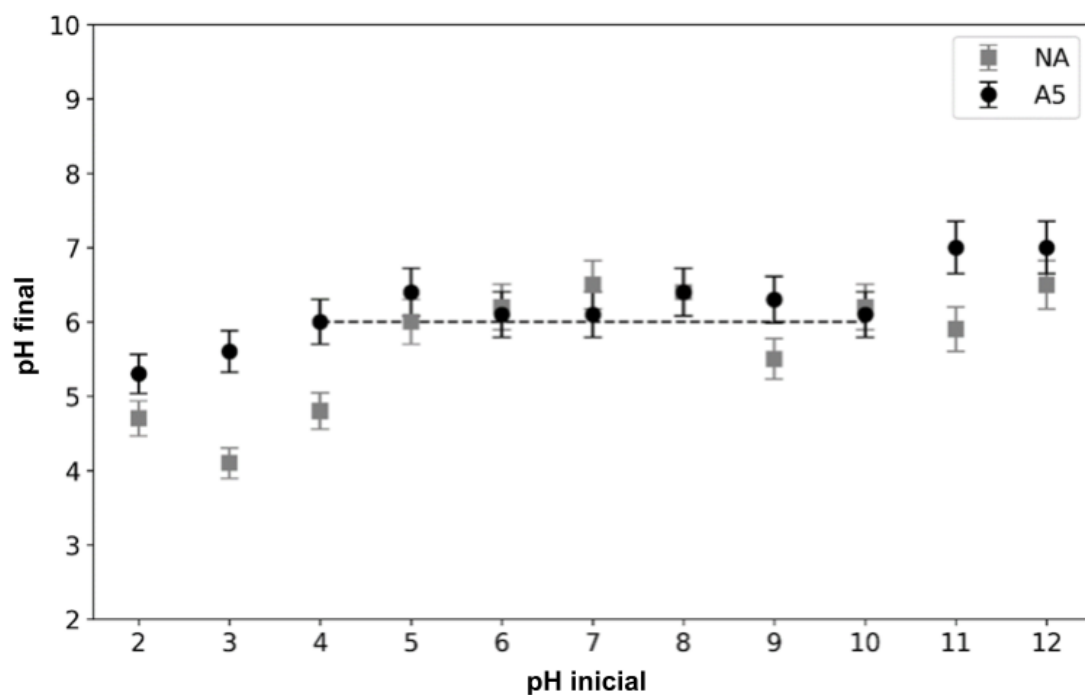


Figura 3. 9. Determinación del pHPZC. Condiciones experimentales: dosis de adsorbente: 0.1 g, tiempo de contacto: 24 h.

Varios factores influyen en el pH_{pzc}, incluidos la estructura cristalina, la relación Si/Al, el contenido de impurezas y las características de adsorción de iones [139]. En la **Fig. 3.10** se muestra la movilidad electroforética en función del pH, determinándose que el punto isoeléctrico (IEP) para ambos sustratos es aproximadamente 1,5.

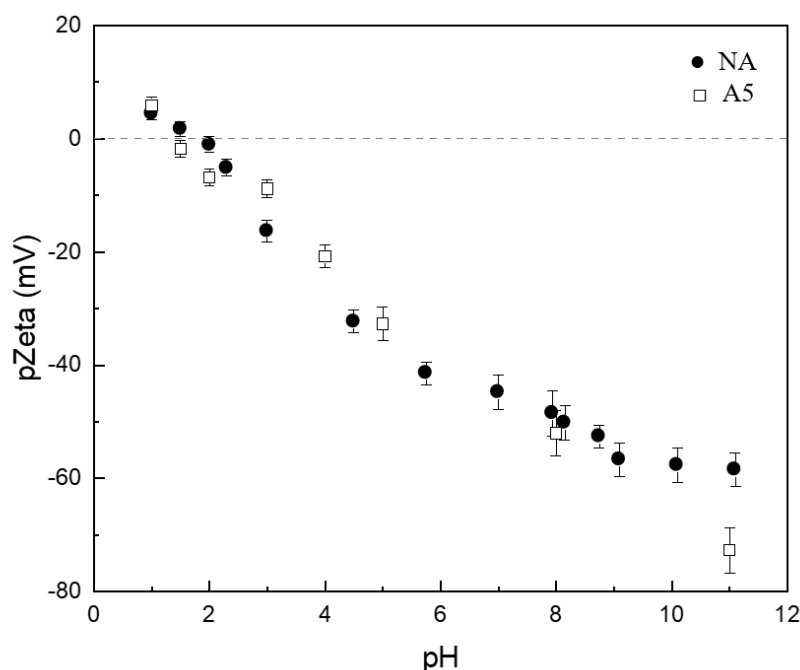


Figura 3. 10. Potencial zeta de las muestras NA y A5 en función del pH.

Las diferencias observadas entre el pH_{Hpzc} y el IEP se deben a que estos parámetros reflejan condiciones superficiales distintas. El pH_{Hpzc} corresponde al pH en el cual la carga total (interna y externa) de la superficie del material es cero. El IEP se asocia al pH donde la movilidad electroforética de la superficie externa es cero. Estudios previos han indicado que la lixiviación de sodio y aluminio desde la albita modifica la composición de su superficie externa, lo cual explica las diferencias entre ambos parámetros. Se han reportado puntos isoeléctricos tan bajos como 1 para la albita, debido a la formación de una capa alterada rica en silicio que desplaza el IEP hacia condiciones más ácidas [220, 225, 226]. Además, trabajos previos han demostrado que aluminosilicatos composicionalmente similares sufren lixiviación selectiva de Na⁺ y Al estructural bajo condiciones ácidas, conduciendo al desarrollo de una superficie externa enriquecida en Si [227, 228].

Análisis textural

En las micrografías SEM (**Fig. 3.11**), el sólido aparece como agregados jerárquicos de partículas submicrométricas ($\approx 50\text{--}200\text{ nm}$) sin morfología laminar evidente.

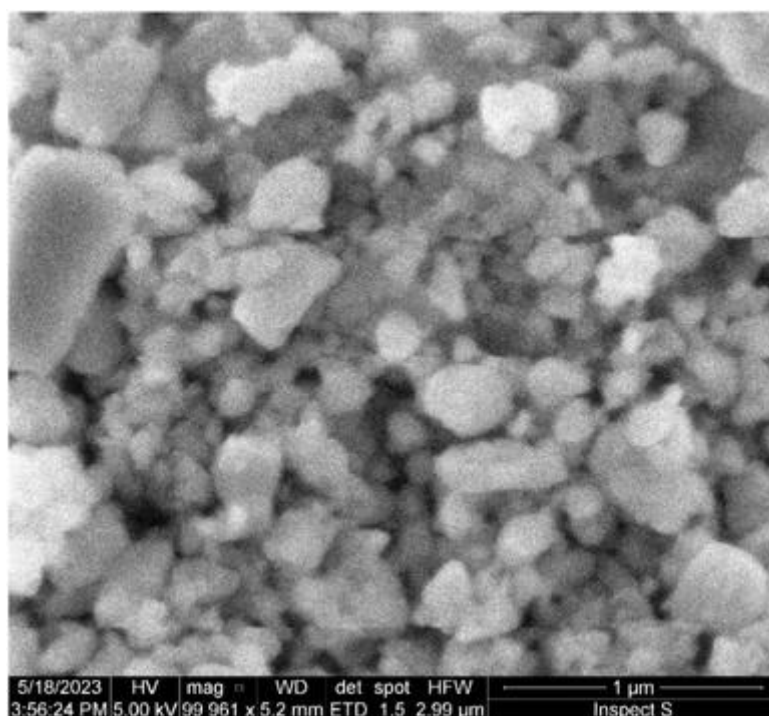


Figura 3. 11. Micrografía SEM de la muestra A5.

Las isothermas obtenidas para ambas muestras corresponden a isothermas Tipo II según la clasificación IUPAC, características de sólidos con textura heterogénea, que exhiben histéresis tipo H3 (**Fig. 3.12**).

Una isoterma Tipo II es típica de materiales macroporosos o con textura heterogénea y una amplia distribución de tamaños de poro. Esto sugiere que el material posee una combinación de microporos (tamaño nanométrico) y mesoporos (2–50 nm). La histéresis H3 indica una adsorción más rápida que desorción, curva de desorción por debajo de la de adsorción a presiones relativas intermedias y presencia de poros en forma de rendija, generados por agregados de partículas no laminares.

La porosidad se origina del empaquetamiento laxo de los granos, los puntos de contacto lineales entre partículas y la formación de vacíos tipo rendija y poros en cuña. Este comportamiento concuerda con la histéresis H3 (ausencia de mesoporos cilíndricos cerrados y presencia de poros abiertos interparticulares) y con el carácter Tipo II de la isoterma, donde el área superficial externa predomina y la adsorción aumenta continuamente a altas presiones relativas sin alcanzar una meseta definida.

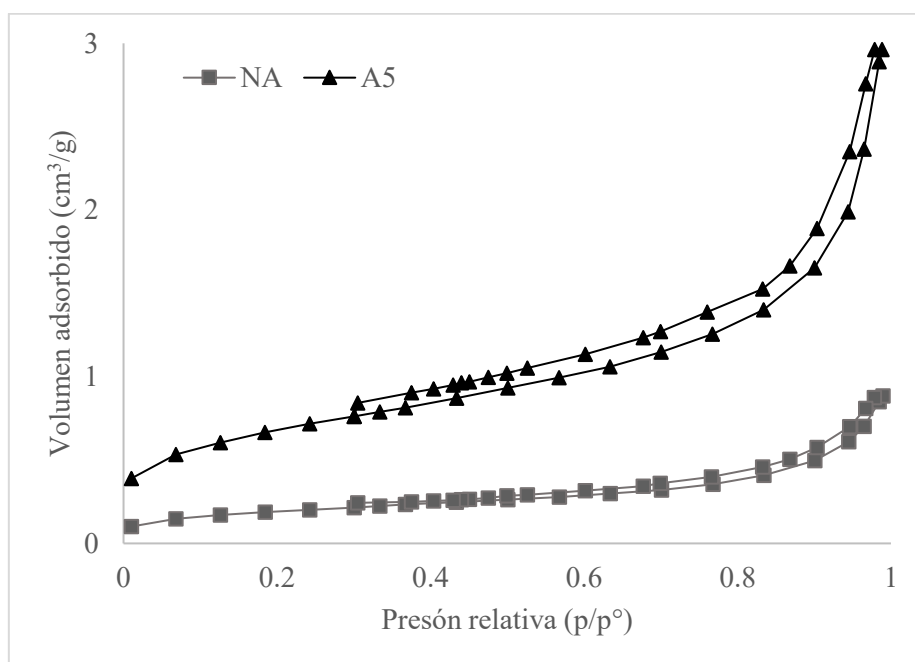


Figura 3. 12. *Isotermas de adsorción/desorción de nitrógeno de las muestras NA y A5 obtenidas a -196 °C (77 K).*

La **Tabla 3.2** presenta los resultados obtenidos para área superficial específica BET, área superficial microporosa, volumen de poros y tamaño de poro. La distribución BJH indica que los poros predominantes se encuentran en la región mesoporosa, con un tamaño entre 8 y 10 nm. Los bajos valores de volumen de microporos obtenidos mediante el método t indican ausencia significativa de microporosidad, lo cual sugiere que la superficie del material es principalmente externa [229].

Tabla 3. 2. *Área superficial específica, volumen de poro y tamaño de poro de las muestras NA y A5.*

	Área Superficial BET	Área de microporos (t-Plot)	Volumen de poros	Tamaño de poro
Muestra	m ² g ⁻¹	cm ³ g ⁻¹	cm ³ g ⁻¹	nm
NA	2,3552	0,135	0,00434	10,365
A5	8,2974	0,181	0,01510	8,493

Con respecto a los efectos de la activación el área superficial específica y el volumen de poros aumentan casi 4 veces tras la activación mecánica y el tamaño de poro disminuye un 20%. Estos resultados demuestran que la activación mecánica tuvo un impacto significativo en las propiedades texturales de la muestra A5 en comparación con la muestra NA.

Conclusiones

Los estudios de caracterización demostraron que el material del tipo aluminosilicatos derivado de la extracción de litio presenta propiedades fisicoquímicas sensibles al grado de activación mecánica. La muestra A5 evidenció un mayor desorden estructural en comparación con la muestra NA. Asimismo, la activación mecánica promovió un aumento de la superficie específica y una mayor exposición de sitios activos, factores clave para procesos de interacción superficial. Estos resultados confirman que la activación mecánica constituye una estrategia eficaz para modular las propiedades del material y potenciar su funcionalidad. A su vez, se demuestra la capacidad de obtener feldespatos y feldespatoideos sintéticos a partir de procesos innovadores de obtención de litio cada vez más demandados en el contexto actual.

Capítulo 4. Aplicación de adsorbentes basados en aluminosilicatos activados mecánicamente para la remoción de arsénico en matriz acuosa

Resumen

En este capítulo se evalúa el desempeño del material activado mecánicamente (A5) como adsorbente para la remoción de arsénico en solución acuosa. Se analizó la influencia de variables operativas clave como pH, masa de adsorbente y fuerza iónica sobre la eficiencia de adsorción, identificando las condiciones óptimas de operación. Además, se estudiaron la cinética y las isothermas de adsorción con el fin de describir el comportamiento del sistema en equilibrio. Los resultados permitieron establecer modelos cinéticos e isotérmicos representativos, así como proponer mecanismos de interacción entre el arsénico y la superficie del adsorbente. Este enfoque integral permitió vincular las propiedades del material con su desempeño adsorbente.

Introducción

Si bien la contaminación por arsénico en el agua es un problema que afecta a numerosas poblaciones a nivel mundial este fenómeno tiene especial incidencia en regiones rurales sin acceso a sistemas centralizados de tratamiento. En América Latina, por ejemplo, millones de personas beben agua con concentraciones de arsénico superiores a los niveles seguros, lo que pone en grave riesgo su salud. Si bien existen diversos métodos para remover el arsénico del agua, muchos de ellos resultan costosos o difíciles de implementar a escala comunitaria, sobre todo en entornos de bajos recursos. Por ello, es prioritario desarrollar tecnologías de remoción de arsénico que sean asequibles, efectivas y fáciles de operar en zonas con infraestructura limitada [230].

Entre las técnicas disponibles, la adsorción se destaca por su simplicidad y eficacia para eliminar el arsénico disuelto. A diferencia de métodos convencionales como la coagulación-floculación o la ósmosis inversa, los sistemas de adsorción son sencillos de operar, de bajo requerimiento energético y no demandan la dosificación constante de químicos. Tampoco generan grandes volúmenes de lodo contaminado, facilitando el manejo de residuos posteriores. Además, la adsorción es una tecnología modular y escalable que puede adaptarse a pequeñas comunidades o unidades descentralizadas con relativa facilidad. Gracias a estas ventajas, numerosos sistemas rurales han optado por filtros adsorbentes como solución práctica para cumplir con las normas de arsénico en agua potable [231].

Un aspecto clave para potenciar la adsorción es el desarrollo de adsorbentes asequibles y de alto rendimiento. En años recientes se ha investigado el uso de materiales abundantes, residuos agrícolas y subproductos industriales como posibles adsorbentes de bajo costo. Esta estrategia no solo reduce costos, sino que aporta valor agregado a desechos que de otro modo representarían un pasivo ambiental [232]. Un caso emblemático es el de la creciente industria del litio: la demanda mundial de litio para baterías y tecnologías limpias se ha disparado en la última década. La extracción y procesamiento del litio generan grandes volúmenes de subproductos y residuos; por ejemplo, las salmueras agotadas y escombreras. Manejar estos desechos representa un desafío ambiental, por lo que reutilizarlos podría convertir un problema en una oportunidad [183].

El aprovechamiento de estos subproductos mineros permitiría no solo remover el arsénico de forma eficiente y a bajo costo, sino que añade valor a un desecho industrial, promoviendo una economía circular

en el proceso. De esta manera, la conjunción de la demanda de litio con la problemática del arsénico abre la puerta a soluciones innovadoras de doble beneficio: se protege la salud pública al mismo tiempo que se reduce el impacto ambiental de los residuos industriales [183]. En este capítulo se evalúa la capacidad de remoción de arsénico del material adsorbente desarrollado a partir de subproductos del litio, analizando su desempeño bajo distintas condiciones y contrastando sus ventajas frente a otros métodos de tratamiento.

Materiales y métodos

Preparación de las soluciones

Para la preparación de las soluciones se utilizaron trióxido de arsénico (As_2O_3 , 99,3%, Biopack), arseniato de sodio heptahidratado ($\text{Na}_3\text{AsO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, 98,0–102,0%, Biopack), hidróxido de sodio (NaOH) y ácido nítrico (HNO_3 , Anedra). Se prepararon soluciones madre de As(III) y As(V) de 1000 mg L^{-1} disolviendo As_2O_3 y $\text{Na}_3\text{AsO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, respectivamente, en agua destilada (**Fig. 4.1**). A partir de estas, se obtuvieron soluciones de trabajo de distintas concentraciones por dilución.

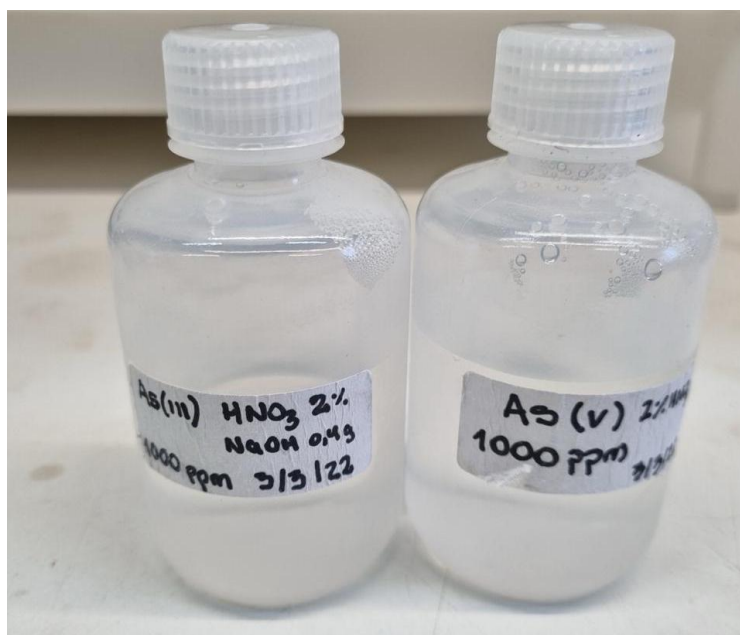


Figura 4. 1. Soluciones madre de As(III) y As(V) 1000 ppm.

La estabilidad química de las especies acuosas de As(III) y As(V) ha sido ampliamente documentada, demostrándose que ambas formas permanecen estables durante los períodos experimentales cuando las soluciones se preparan recientemente y se mantienen bajo condiciones controladas de laboratorio [233, 234].

Procedimiento

Se realizaron experimentos de adsorción en batch para evaluar la capacidad del material para remover arsénico. Inicialmente, se colocaron 0,1 g de material en tubos de ensayo Falcon de 15 mL con tapa a rosca (PP). Posteriormente, se añadieron 10 mL de soluciones de As(III) o As(V) de 1 mg L⁻¹ según corresponda y se llevó a un baño ultrasónico durante 10 minutos. La mezcla de las muestras durante la etapa de extracción se realizó utilizando un agitador vortex marca Schönfeld Labor (**Fig. 4.2 y 4.3**).



Figura 4. 2. Instrumentos utilizados para procedimiento de extracción.

La separación de fases se llevó a cabo por centrifugación empleando una centrífuga de alta velocidad marca GELEC a 5000 rpm. El pH de las soluciones de trabajo se ajustó utilizando HCl o NaOH y se controló con un pH-metro calibrado marca HANNA modelo HI 2211-02.

Determinación analítica de arsénico

La determinación de As se llevó a cabo utilizando un espectrofotómetro de absorción atómica SHIMADZU AAnalyst 7000, Serie A, mediante la técnica instrumental de Generación de Hidruros acoplada a

Espectrometría de Absorción Atómica (HG-AAS). Los parámetros operativos del instrumento se resumen en la **Tabla 4.1**.

Tabla 4. 1. *Parámetros instrumentales para la determinación de As mediante HG-AAS.*

Parámetro	Condición / Valor
Tipo de lámpara	Cátodo hueco
Corriente de lámpara (mA)	12 mA
Longitud de onda (nm)	193.7 nm
Ancho de rendija (nm)	1.2 nm
Corrección de fondo	D ₂
Tipo de atomizador	Celda de cuarzo
Flujo del gas portador (Ar)	70 mL min ⁻¹
Gas de reacción (si aplica)	Aire-acetileno
Velocidad de aspiración (mL min ⁻¹)	7 mL min ⁻¹
Volumen de muestra (mL)	50 mL
Reductor	NaBH ₄ al 0.4%
Medio ácido	HCl 5 M

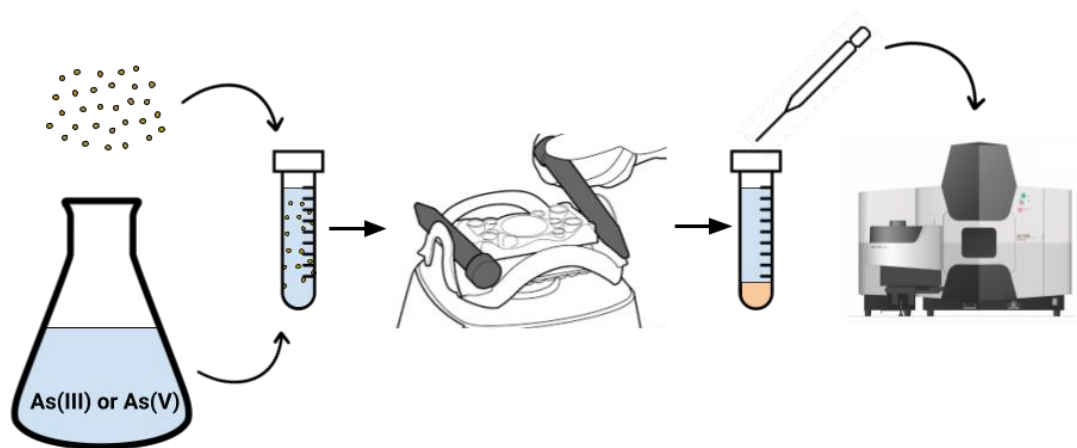


Figura 4. 3. Representación esquemática del proceso de extracción.

Cálculo de remoción

La concentración de arsénico en la fase acuosa remanente después de los ensayos de adsorción se determinó mediante HG-AAS. La eficiencia de remoción se calculó utilizando la ecuación (3):

$$\text{Remoción (\%)} = \frac{C_0 - C_f}{C_0} \times 100 \quad (3)$$

donde C_0 es la concentración inicial de arsénico y C_f la concentración final en solución.

Optimización de variables de adsorción

Los ensayos descritos a continuación se diseñaron para evaluar el desempeño de los adsorbentes bajo diversas condiciones, enfocándose en los efectos de la activación mecánica, la masa de adsorbente, el pH, fuerza iónica, la cinética y las isotermas de equilibrio.

- Efecto de la activación mecánica: la influencia de la activación mecánica en la remoción de arsénico se evaluó utilizando 0,1 g de cada muestra (A1, A2, A3, A4, A5), siguiendo el procedimiento previamente descrito.
- Efecto de la masa de adsorbente: se realizaron ensayos con masas de adsorbente de 0,01; 0,05; 0,1 y 0,2 g en 10 mL de solución.
- Efecto del pH: Para evaluar el efecto del pH, se prepararon soluciones de trabajo con valores de pH comprendidos entre 3 y 11, ajustando con HNO_3 y NaOH según fuese necesario.

- Fuerza iónica: para evaluar la influencia de la fuerza iónica sobre el proceso de adsorción de arsénico, se realizaron ensayos batch empleando el adsorbente en contacto con soluciones acuosas de As(III) y As(V) de concentración conocida. Se evaluó la fuerza iónica en el rango 0–50 mM de KCl.

Cinética de adsorción

Los estudios cinéticos en procesos de adsorción permiten determinar la velocidad a la que los adsorbatos son extraídos de la fase acuosa por el adsorbente. Al tratarse de un proceso dependiente del tiempo, es necesario conocer su velocidad para el diseño, la evaluación y la comparación de adsorbentes.

Se han propuesto distintos modelos cinéticos para describir la velocidad de adsorción y el tiempo de equilibrio. Los modelos de cinética de adsorción se utilizan para determinar cómo varía la capacidad de adsorción en función del tiempo y para comprender los diferentes mecanismos de transferencia de masa involucrados en el proceso [235].

Estos modelos, que describen un fenómeno complejo como la adsorción, se destacan por su simplicidad de aplicación y fácil interpretación. Entre los modelos matemáticos más utilizados se encuentran los de Langmuir y Freundlich, que fueron seleccionados en este estudio no solo por ser los más ampliamente aplicados y directos, sino también porque permiten comparaciones significativas con resultados reportados en la literatura. Gracias a su fundamento teórico y uso extendido, estos modelos proporcionan un marco riguroso y estandarizado para la evaluación de fenómenos de adsorción.

Modelo de pseudo primer orden (PFO)

También conocido como modelo de Lagergren [236], se describe matemáticamente mediante la ecuación (4):

$$\frac{dq}{dt} = k_1(q_e - q_t) \quad (4)$$

donde $k_1(\text{min}^{-1})$ es la constante cinética de adsorción de primer orden y q_e es la capacidad de adsorción en equilibrio. Este parámetro debe establecerse antes de determinar el ajuste del modelo, considerando

inicialmente al adsorbente libre de soluto, es decir, bajo las condiciones de borde $t = 0$ con $q_t = 0$ y $t = t$ con $q_t = q_t$. En su forma integrada se obtiene la ecuación (5):

$$\ln(q_e - q_t) = \ln q_e - k_1 t \quad (5)$$

Este modelo considera que la fuerza impulsora del proceso es la diferencia entre la concentración de soluto adsorbido en equilibrio y la concentración del soluto adsorbido en un tiempo dado. Se basa en el supuesto de que a cada molécula o ion adsorbido le corresponde un sitio de adsorción en el material adsorbente.

Para determinar las constantes de velocidad y la adsorción de metal en equilibrio, se recurre a la linealización del modelo mediante la representación de $\log(q_e - q_t)$ frente al tiempo t . Posteriormente, el valor de q_e obtenido se contrasta con el valor experimental [237].

Modelo de pseudo segundo orden (PSO)

También conocido como el modelo de Ho y McKay [238–240], este modelo suele asociarse a procesos que involucran un mecanismo de quimisorción. Asume que la velocidad a la cual se ocupan los sitios activos es proporcional al cuadrado del número de sitios vacantes, lo que se expresa mediante la ecuación (6):

$$\frac{dq}{dt} = k_2(q_e - q_t)^2 \quad (6)$$

donde k_2 ($\text{g mg}^{-1} \text{ min}^{-1}$) es la constante cinética de adsorción de segundo orden, cuya integración bajo las mismas condiciones de borde previamente indicadas se representa mediante la ecuación (7):

$$q_t = \frac{t}{\frac{1}{k_2 q_e^2} + \frac{t}{q_e}} \quad (7)$$

Las constantes de velocidad de pseudo segundo orden se determinan experimentalmente representando t/q_t frente a t [237].

Se realizaron estudios cinéticos para determinar el tiempo de equilibrio de adsorción de arsénico. Para ello, se mezclaron 0,1 g de adsorbente activado con 10 mL de una solución de 1 mg L^{-1} que contenía As(III) o As(V) a un pH inicial de 9. Las dispersiones se agitaron a 1000 rpm y 25°C durante distintos intervalos de

tiempo (1, 5, 10, 30, 60, 90 y 120 minutos). Tras centrifugar durante 30 minutos, los sobrenadantes se analizaron para cuantificar la concentración remanente de arsénico.

Isotermas de adsorción

Existen distintos modelos que describen gráficamente la cantidad de soluto adsorbido por un adsorbente en función de la concentración de equilibrio del adsorbato.

Isoterma de Langmuir

Este modelo de dos parámetros, desarrollado en 1916 por Irving Langmuir [241, 242], propone que la superficie del sólido presenta un número fijo de sitios activos para la adsorción y que el proceso ocurre en forma de monocapa. En equilibrio, a una determinada temperatura y concentración de adsorbato, una fracción de los sitios activos (θ) está ocupada por la especie adsorbida, mientras que la fracción restante ($1 - \theta$) permanece libre. El modelo también considera que todos los sitios son equivalentes entre sí, que no existen interacciones entre las especies adsorbidas y que en cada sitio activo solo puede unirse un ion de sorbato. El modelo matemático propuesto está representado por la ecuación (8):

$$q_e = \frac{q_m b C_e}{1 + b C_e} \quad (8)$$

donde:

- q_e es la capacidad de sorción en equilibrio (mg g^{-1}),
- C_e es la concentración de equilibrio del adsorbato en la solución (mg L^{-1}),
- q_m es la capacidad máxima de sorción para una monocapa completa (mg g^{-1}),
- b es una constante relacionada con la afinidad entre el adsorbente y el adsorbato (L mg^{-1}), cuyo valor aumenta con la fuerza de la interacción.

Isoterma de Freundlich

Este modelo plantea que el adsorbente no presenta una capacidad finita de adsorción. Además, considera que la superficie del sólido es heterogénea y que los sitios activos tienen distintas afinidades. Asume, por lo tanto, que la adsorción se lleva a cabo en multicapa [243, 244].

Matemáticamente se expresa mediante la siguiente ecuación (9):

$$q_e = K_f C_e^{\frac{1}{n}} \quad (9)$$

donde:

- q_e es la capacidad de sorción en equilibrio (mg g^{-1}),
- C_e es la concentración del metal en equilibrio (mg L^{-1}),
- K_f es la constante de Freundlich relacionada con la capacidad de sorción del sólido (mg g^{-1}),
- $1/n$ (siendo n adimensional) describe la afinidad entre adsorbente y adsorbato, y constituye un indicador de la intensidad de sorción.

Se llevaron a cabo estudios de equilibrio para cuantificar la capacidad de adsorción del adsorbente. Los experimentos en batch se realizaron mezclando 0,1 g de adsorbente con 10 mL de soluciones de concentración conocida de As(III) o As(V) a pH 9.

Las dispersiones se agitaron durante 1 hora a 25 °C hasta alcanzar el equilibrio y luego se centrifugaron para recolectar los sobrenadantes. La concentración de arsénico en los sobrenadantes se determinó mediante espectroscopía de absorción atómica, y la cantidad de arsénico adsorbido se calculó a partir de la diferencia entre las concentraciones inicial y final.

Las isotermas de sorción se utilizaron para modelar la interacción entre el adsorbente y las especies de arsénico. Los parámetros derivados de estas isotermas aportan información sobre las propiedades superficiales del adsorbente y su afinidad por el arsénico en solución.

Resultados y discusión

Experimentos de sorción

Efecto de la activación en la adsorción de arsénico

La **Figura 4.4** muestra la eficiencia de remoción de arsénico para el material adsorbente no activado y para las muestras sometidas a diferentes tiempos de activación mecánica. En primer lugar, se observa una eliminación total de las especies de As(V), independientemente del tiempo de activación. En el caso de As(III), se observó que la eficiencia de remoción aumenta a medida que incrementa el tiempo de activación, registrándose para el material más activado un porcentaje de remoción 7,5 veces superior al obtenido con el material no activado.

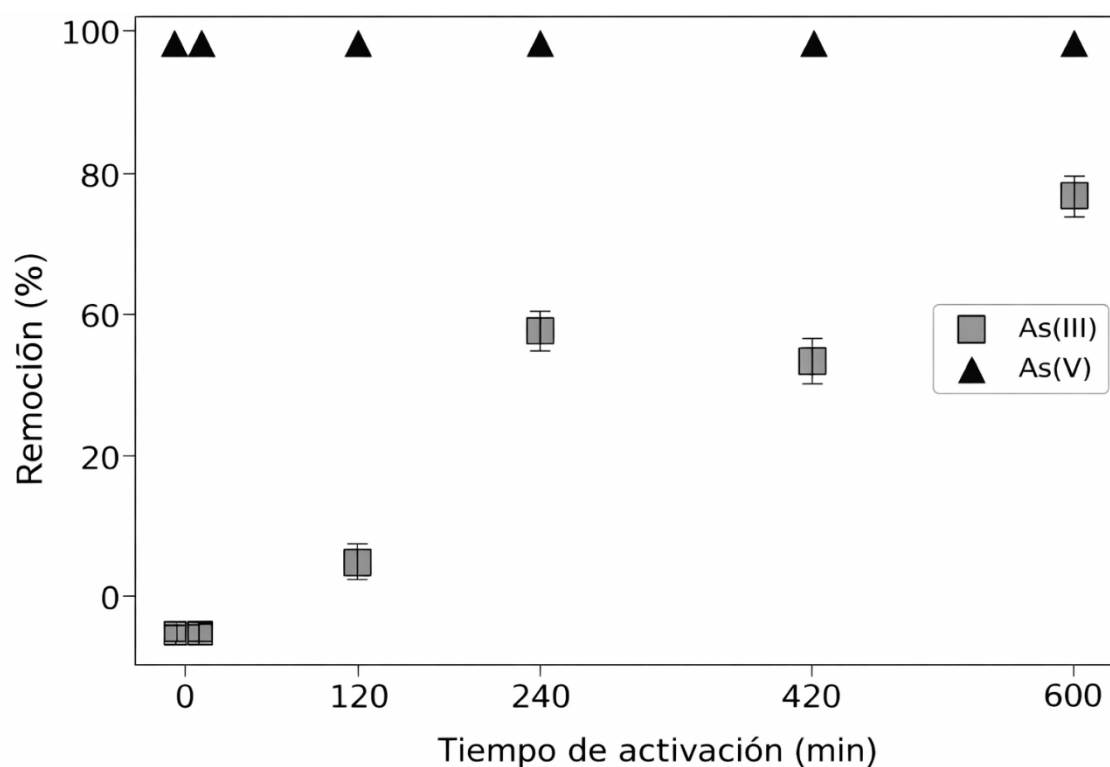


Figura 4. 4. Eficiencia de remoción de los aniones As(III) y As(V) por adsorbentes con diferentes tiempos de activación. Condiciones experimentales: pH 7, concentración de As(III) y As(V): 1 mg L^{-1} , masa de adsorbente: 0.1 g, tiempo de contacto: 60 min y 25°C .

Los resultados de este estudio, que indican que la adsorción de As(V) fue mayor que la de As(III), son coherentes con lo reportado en la literatura. Por ejemplo, Lin y Puls (2000) [3] evaluaron la adsorción de

especies de arsénico utilizando distintos aluminosilicatos (minerales de arcilla) y observaron que las seis arcillas ensayadas presentaron mayor capacidad de adsorción para As(V) en comparación con As(III).

El aumento en el rendimiento de las muestras activadas en la remoción de As(III), respecto de la muestra no activada, podría atribuirse a la disminución del tamaño de partícula. Estudios previos confirman que la activación mecánica de diferentes aluminosilicatos, incluidos los feldespatos, conduce a una reducción del tamaño de cristalita. A medida que disminuye el tamaño de partícula, aumenta el área superficial, lo que genera un mayor número de sitios activos disponibles que favorecen la interacción con el adsorbato [245].

La muestra con el mayor tiempo de activación (A5) fue seleccionada para continuar con la evaluación de la dosis de adsorbente sobre la eficiencia de adsorción de As debido a su mayor capacidad de remoción. Para el caso del efecto del pH, a fines de comprender en profundidad el comportamiento del material, se utilizó la muestra NA y A5.

Efecto de la concentración de adsorbente

La eficiencia de remoción de As(III) y As(V) se estudió en función de la concentración de adsorbente para la muestra A5. Los resultados se presentan en la **Figura 4.5**.

Se evaluó el efecto de la relación sólido/líquido en el sistema batch para determinar la cantidad óptima de adsorbente necesaria para una mayor remoción de arsénico. El aumento en la dosis de adsorbente mejoró la eficiencia de remoción de arsénico para ambas especies. Con el fin de seleccionar una misma masa de adsorbente para As(III) y As(V) y maximizar la eficiencia de adsorción, se estableció una relación sólido/líquido óptima de 10 g L⁻¹.

Estudios previos confirman que incrementar la relación sólido/líquido aumenta el número de sitios superficiales disponibles para la sorción, resultando en una mayor eficiencia de remoción de iones [246]. Es importante destacar que aumentar la cantidad de adsorbente de 10 g L⁻¹ a 25 g L⁻¹ no mejoró la eficiencia de remoción. Esto podría deberse a la existencia de una cantidad de sitios superficiales mayor que la de iones presentes en solución [84]. Además, a concentraciones más elevadas de adsorbente pueden ocurrir interacciones entre las partículas del material que favorezcan su agregación. Esto provocaría una

disminución en el número de sitios activos accesibles y, en consecuencia, una reducción en la eficiencia de remoción [14].

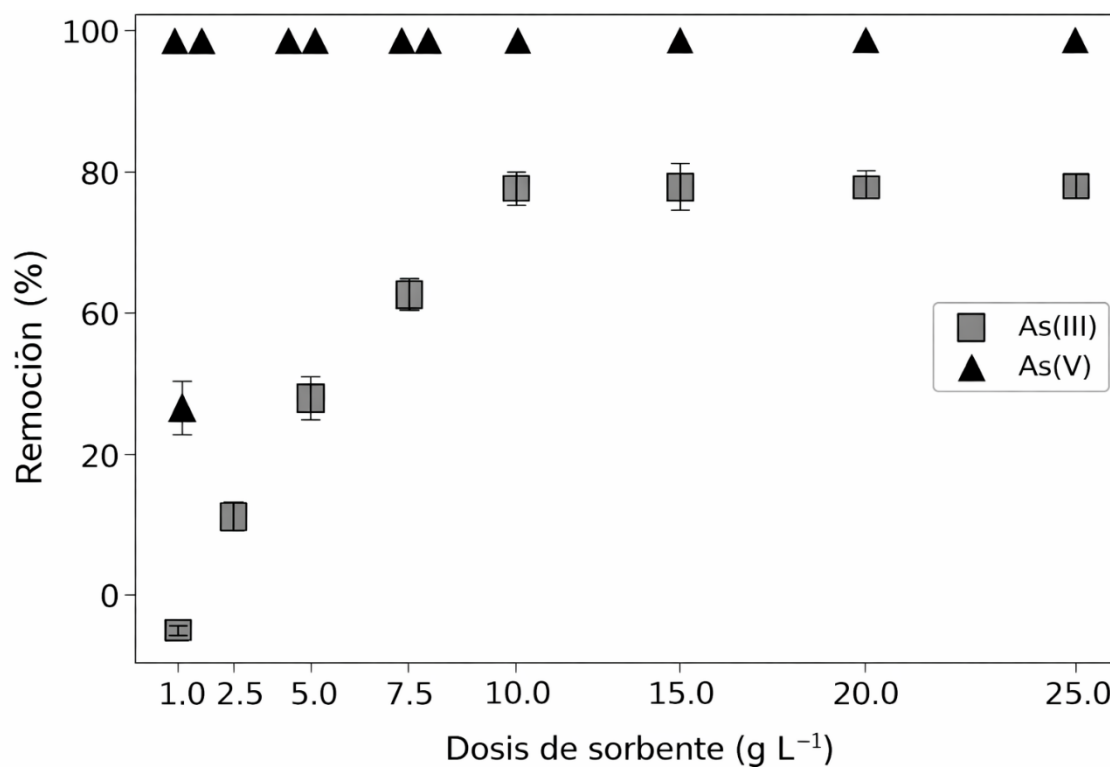


Figura 4. 5. Efecto de la dosis de adsorbente sobre el porcentaje de remoción de As(III) y As(V).

Condiciones experimentales: concentración inicial de As(III)–As(V): 1 mg L⁻¹, pH: 9, tiempo de contacto: 60 min.

Efecto del pH en la eficiencia de remoción

La adsorción de iones de metales pesados está fuertemente influenciada por el pH de la solución, lo que lo convierte en un factor clave en el control de la adsorción de iones sobre la superficie de los aluminosilicatos. La modificación del pH puede alterar las propiedades superficiales y, por lo tanto, afectar la eficiencia de remoción de iones [84]

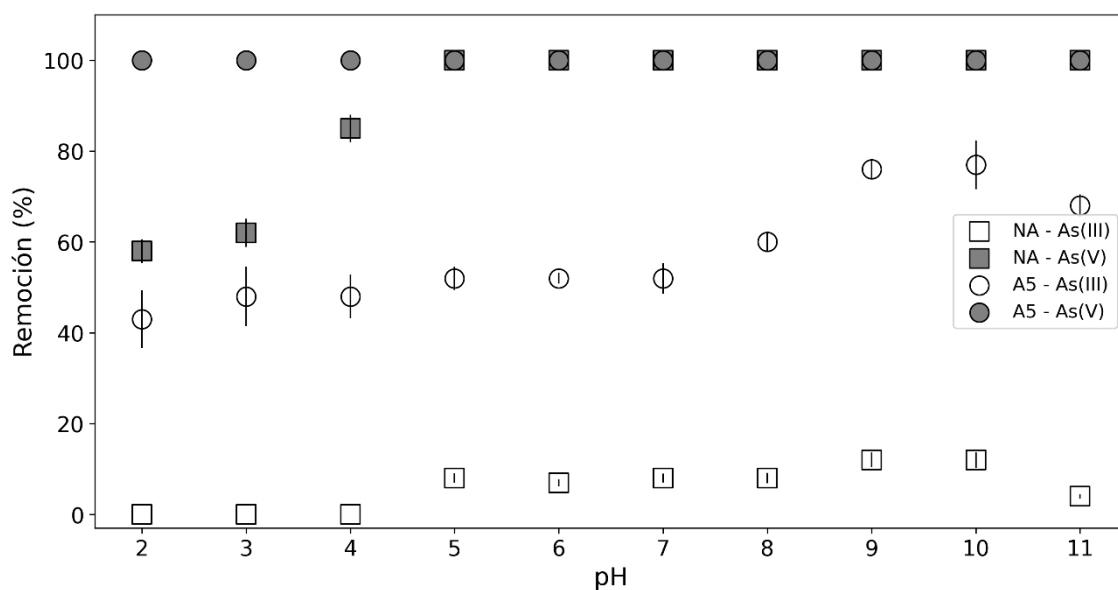


Figura 4. 6. Efecto del pH sobre la adsorción de As(III) y As(V) en las muestras de feldespatos.

Condiciones experimentales: concentración inicial de As(III) y As(V): 1 mg L^{-1} , dosis de adsorbente: 10 g L^{-1} , tiempo de contacto: 60 min.

La **Figura 4.6** muestra que el porcentaje de remoción de As(V) utilizando el material A5 fue del 100 %, independientemente del valor de pH, lo que sugiere que el mecanismo de adsorción en este caso no está fuertemente influenciado por interacciones electrostáticas. Este comportamiento puede correlacionarse con la **Figura 3.9**, donde se observa que el punto de carga cero (pHpzc) de los materiales se encuentra en el intervalo de pH 5–7. En este rango, la superficie del adsorbente es neutra, lo que minimiza los posibles efectos de repulsión electrostática y favorece mecanismos de adsorción como el intercambio de ligandos.

Para los otros tres casos, se identifica un patrón general: a valores de pH ácidos, el porcentaje de remoción de As(III) es bajo y aumenta progresivamente a medida que el pH se aproxima a valores neutros o ligeramente básicos.

Este comportamiento puede explicarse en términos de la **Figura 3.10**, que muestra la movilidad electroforética de los materiales en función del pH. El punto isoeléctrico (IEP) es aproximadamente 1,5, lo que indica que, bajo condiciones fuertemente ácidas, la superficie del material presenta una carga positiva significativa. Esto favorece la adsorción de especies aniónicas como As(V), pero dificulta la retención de As(III), que en estas condiciones predomina en su forma neutra (H_3AsO_4) [14], reduciendo las interacciones

electrostáticas con el adsorbente. A partir de pH 11 se observa una disminución en los porcentajes de remoción, lo cual puede explicarse por el aumento de la carga negativa en la superficie del adsorbente a valores de pH más altos, generando repulsión electrostática con las especies aniónicas de As(V) (HAsO_4^{2-} y AsO_4^{3-}). Además, en este rango de pH pueden ocurrir fenómenos de disolución del material adsorbente, afectando su estabilidad estructural y reduciendo la disponibilidad de sitios activos para la adsorción.

En conjunto, los datos sugieren que la adsorción de As(V) sobre el material A5 está dominada por interacciones específicas más que por efectos electrostáticos, mientras que la remoción de As(III) está fuertemente influenciada por la carga superficial del adsorbente y su relación con la especiación del arsénico en solución. En el trabajo de Tang y Dong (2022) [247] se demostró que las velocidades de liberación de Si y Al son significativamente diferentes en soluciones con distintos valores de pH. Este estudio, junto con otros, confirma que la liberación de Si y Al en función del pH presenta un perfil en forma de U. La liberación de Si y Al es mínima en soluciones ligeramente ácidas (pH 5) y aumenta tanto en condiciones fuertemente ácidas (pH 1 y 2) como fuertemente alcalinas (pH 13). La estequiometría de la disolución de la superficie mineral puede evaluarse comparando la razón Al/Si en soluciones con diferentes valores de pH. La razón Al/Si de la albita en solución alcalina es similar a la razón atómica correspondiente en la estructura cristalina de la albita, lo que indica una disolución estequiométrica. Por su parte, la razón Al/Si más baja en solución se registró a pH ligeramente ácido, coincidiendo con el valor de pH en el cual, en este trabajo, se observa un aumento en la extracción de As. A pH ácido, esta razón es tres veces mayor (relación no estequiométrica), lo que indicaría una mayor liberación de Al hacia la fase líquida. Los autores atribuyen las razones Al/Si más elevadas observadas a pH ácido a la formación de recubrimientos superficiales, así como a la mayor capacidad de disolución del Al en medios ácidos.

Efecto de la fuerza iónica en la adsorción de arsénico

La **Figura 4.7** muestra el efecto de la fuerza iónica (0–50 mM) sobre el porcentaje de remoción de As(III) y As(V). Para As(III), la remoción se mantiene alrededor del 80% entre 0 y 10 mM y luego disminuye a partir de 20 mM. Para As(V), se observa un comportamiento similar donde la remoción permanece en 100% hasta 10 mM y desciende a 85% y 75% a 20 y 50 mM. Por un lado, el incremento de los iones del electrolito en solución genera una competencia directa por los sitios de adsorción activos en la superficie del feldespato. Por otro lado, un aumento en la fuerza iónica comprime la doble capa eléctrica del adsorbente y modifica el potencial electrostático superficial. El apantallamiento de la carga superficial por parte de los

cationes del electrolito de fondo modifica las fuerzas de repulsión/atracción, afectando la estabilidad de los complejos superficiales y reduciendo la retención del metaloide a altas concentraciones iónicas [248, 249].

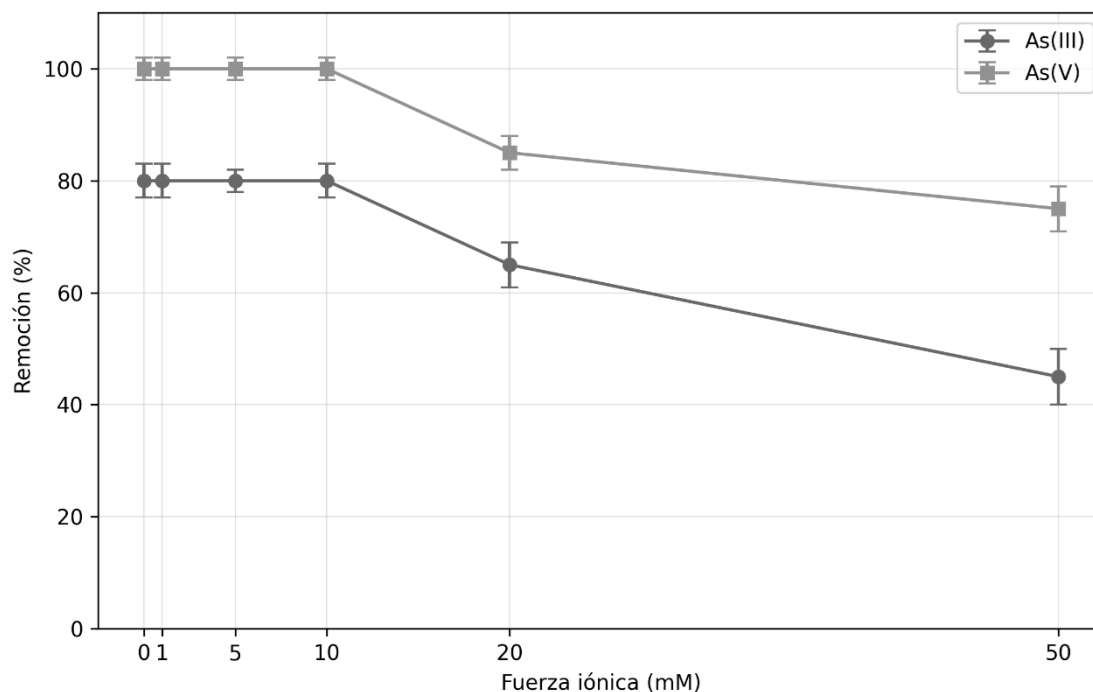


Figura 4. 7. Efecto de la fuerza iónica en la remoción de As(III) y As(V) en las muestras de feldespatos.

Condiciones experimentales: concentración inicial de As(III) y As(V): 1 mg L^{-1} , dosis de adsorbente: 10 g L^{-1} , tiempo de contacto: 60 min, pH 9.

Cinética de adsorción

Se llevaron a cabo experimentos de cinética de adsorción para estudiar la velocidad de adsorción de As(III) y As(V) a $T = 25^\circ\text{C}$. De acuerdo con los valores de R^2 de la **Tabla 4.2**, se observó que el modelo de pseudo segundo orden se ajusta mejor a los datos experimentales en comparación con el otro modelo, lo que implica que la adsorción sigue una cinética de pseudo segundo orden.

El modelado de los datos cinéticos utilizando el modelo de pseudo segundo orden indicó que la adsorción de arsénico en agua sobre el adsorbente A5 podría involucrar un proceso de quimiosorción. Estos resultados coinciden con otros estudios similares centrados en la adsorción de As utilizando distintos tipos de adsorbentes.

Nuestros resultados concuerdan con otras investigaciones en las que se emplearon feldespatos. Por ejemplo, Yazdani et al. (2016) [14] demostraron que el modelo cinético que mejor describe la adsorción de As(V) sobre feldespatos es el de PSO, ya que presentó mejores coeficientes de correlación.

En el trabajo de Barraqué et al. (2021) [250] se estudió la remoción de As(V) en solución acuosa utilizando montmorillonita, observándose un excelente ajuste al modelo de PSO en todo el intervalo de tiempo. La cinética de adsorción de As(III) y As(V) sobre un adsorbente granular de óxidos mixtos de Mn y Al también fue evaluada, obteniéndose que el modelo de pseudo segundo orden describió de manera más adecuada el proceso de adsorción [248]. Estudios cinéticos realizados por otros autores también demostraron que la remoción de As(V) utilizando aluminosilicatos se ajusta a un modelo de pseudo segundo orden [205, 249].

La **Figura 4.8** muestra que la adsorción de As(III) y As(V) sobre A5 ocurre de manera muy rápida durante los primeros 10 minutos, tras lo cual la velocidad disminuye para ambas especies. Al inicio del proceso, las elevadas velocidades de adsorción sugieren la existencia de un gran número de sitios superficiales disponibles, que se van ocupando progresivamente a medida que los aniones de arsénico se adsorben sobre la superficie. Si bien el modelo de pseudo segundo orden proporcionó el mejor ajuste, esto por sí solo no constituye una prueba concluyente de quimiosorción. Sin embargo, la colocación de Al y As observada en los análisis EDS (**Fig. 3.8**), junto con estudios previos sobre intercambio de ligandos con grupos superficiales Al–OH, respaldan fuertemente la hipótesis de un mecanismo de quimiosorción [84, 251].

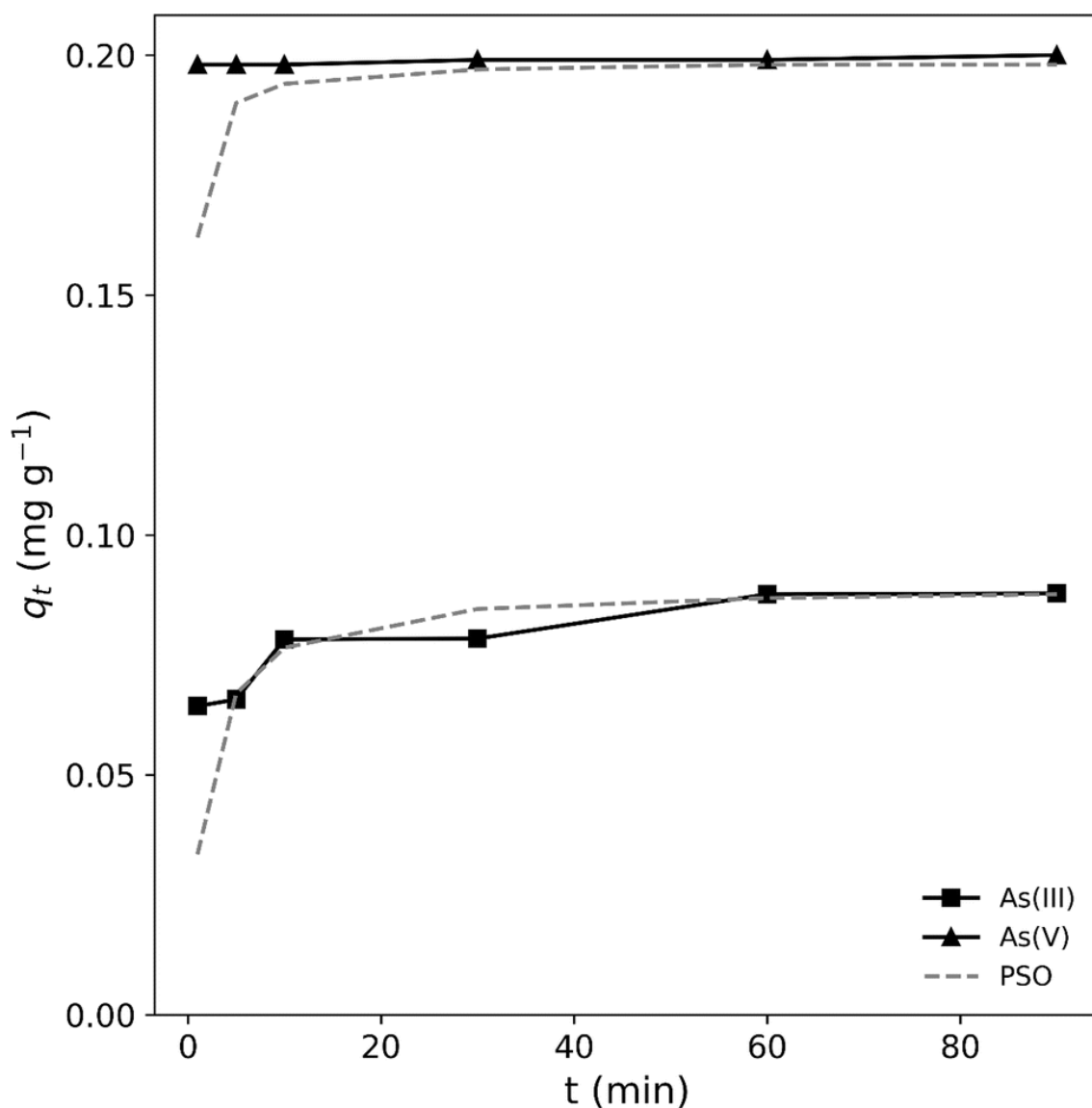


Figura 4. 8. Cinética de adsorción de As(III) y As(V) sobre A5: q_t en función del tiempo y ajuste al modelo pseudo-segundo orden (PSO).

Las observaciones anteriores son coherentes con lo mostrado en la **Figura 4.9**, que presenta los espectros FTIR del material adsorbente antes y después de la adsorción (a), y la diferencia entre ambos espectros (b). Debido a la masa relativamente baja de As en el adsorbente, las bandas As–O no se distinguen claramente. No obstante, el espectro diferencial revela la predominancia de las bandas en 826 y 878 cm^{-1} , correspondientes a AsO_4^{3-} (o especies arseniato protonadas, dependiendo del pH de la solución final), en concordancia con lo reportado previamente en la literatura científica [252].

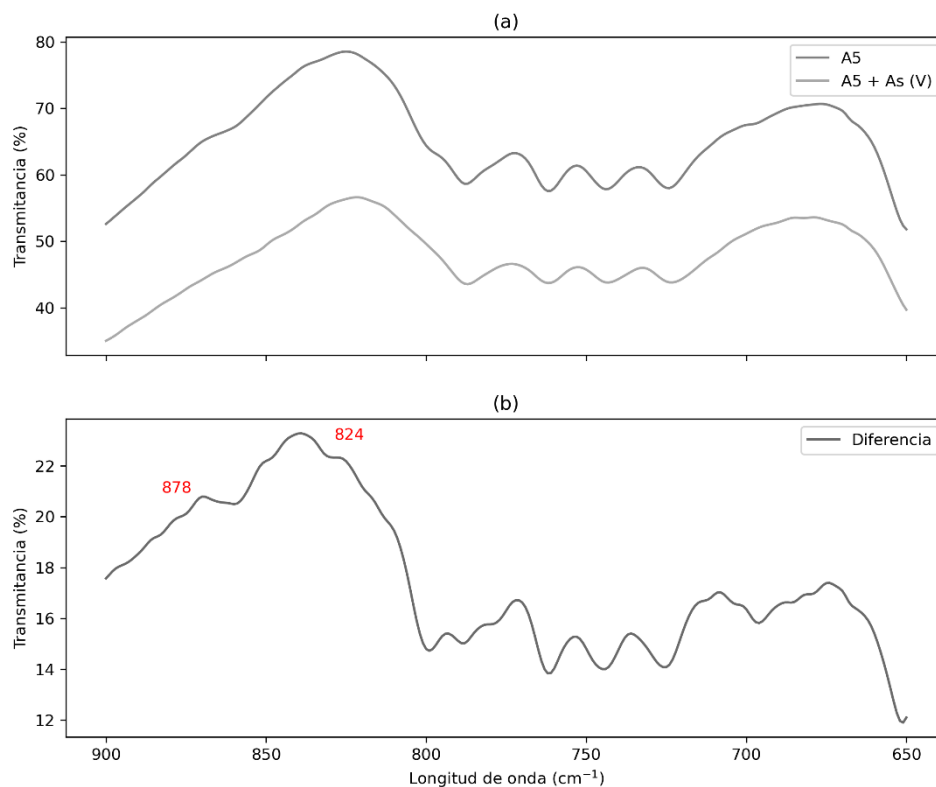


Figura 4. 9. Espectros IR: (a) muestra A5 (gris oscuro) y muestra A5 luego de la adsorción de As (gris claro); (b) diferencia entre espectro IR entre la muestra A5 y la muestra A5 luego de la adsorción de As.

Isotermas de adsorción

La **Tabla 4.2** muestra los parámetros obtenidos para las isotermas de Langmuir y Freundlich, mientras que las isotermas de adsorción se ilustran en la **Figura 4.10**. Los resultados indican que el modelo de Langmuir describe la isoterma de adsorción con mayor precisión que el modelo de Freundlich, con valores de R^2 de 0,953 para As(III) y 0,997 para As(V). Esto sugiere que el mecanismo de adsorción implica la formación de una monocapa de aniones arsenicales sobre sitios uniformes en la superficie del adsorbente [84].

Tabla 4. 2. Parámetros de los modelos de isotermas para la adsorción de As(III) y As(V) sobre A5.

Adsorbato	Langmuir		Freundlich	
	q_m (mg g ⁻¹)	R^2	n	R^2
As(III)	0.94	0.953	1.20	0.946
As(V)	2.00	0.997	1.96	0.854

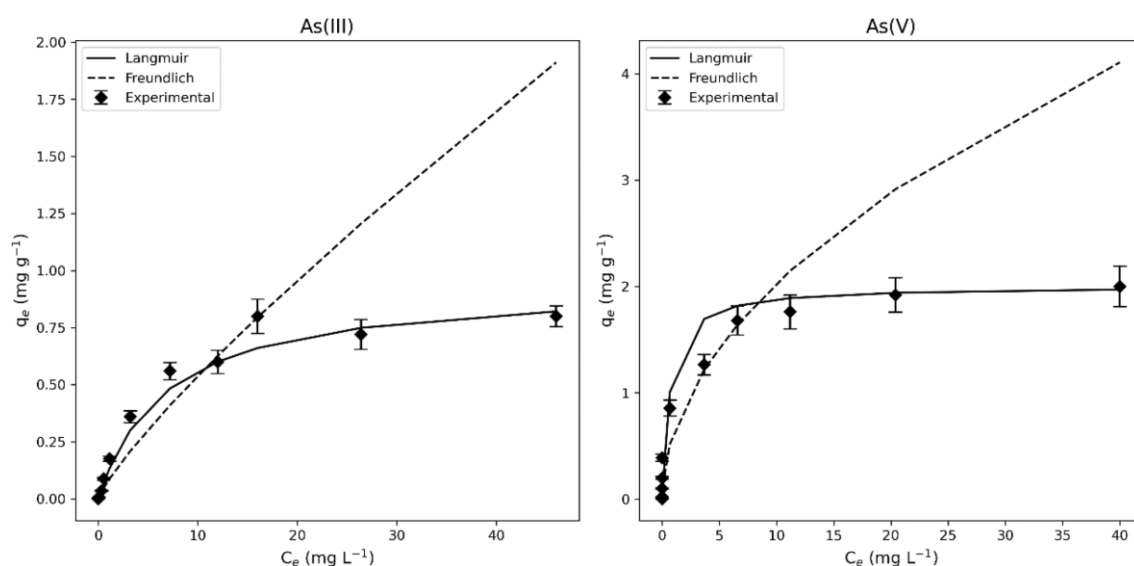


Figura 4. 10. Isotermas de adsorción de As(III) y As(V) sobre la muestra A5. Condiciones experimentales: tiempo de contacto: 60 min, pH: 9, dosis de adsorbente: 10 g L⁻¹.

La capacidad máxima de adsorción determinada a partir de los datos fue de 0,8 mg g⁻¹ para As(III) y 2 mg g⁻¹ para As(V), lo que indica que estos materiales son adecuados como adsorbentes potenciales para la remoción de aniones arsenicales en soluciones acuosas.

Este comportamiento concuerda con trabajos previos sobre adsorción de As utilizando aluminosilicatos. En el estudio de Singh et al. (2002) [245] se evaluó la capacidad de adsorción de feldespatos para el tratamiento de aguas contaminadas con As, observándose que los resultados se ajustaban al modelo de Langmuir,

sugiriendo la formación de una monocapa en el rango de concentraciones estudiado. En Chutia et al. (2009) [139] se estudió la adsorción de As sobre zeolitas sintéticas en un rango de concentraciones de 10 a 150 mg L⁻¹, obteniéndose altos coeficientes de correlación con el modelo de Langmuir. En el trabajo de Iriel et al. (2020) [249] se demostró que los datos experimentales obtenidos para la adsorción de As(V) sobre montmorillonita modificada con hierro también se ajustan a este modelo.

Finalmente, en la **Tabla 4.3.** se incluye la capacidad de adsorción de distintos aluminosilicatos utilizados en la remoción de arsénico. La mayoría de estos sustratos presentan carga permanente, a diferencia del sistema albita/nefelina (**Fig. 3.10**), lo que lo vuelve más sensible a las variaciones de pH. Aunque la capacidad de adsorción de la albita/nefelina sintética es moderada en comparación con materiales altamente porosos como la montmorillonita o las zeolitas, su rendimiento normalizado (Q_{max}/SBET) es notable. Esta eficiencia se atribuye a la alta densidad de grupos Al–OH superficiales. Además, la valorización de subproductos de la extracción de litio representa una ventaja única frente a otros aluminosilicatos convencionales, en línea con los principios de la economía circular.

Mecanismos de adsorción

La menor liberación de Al en solución influye directamente en la adsorción de As. La presencia de Al en la estructura del adsorbente proporciona un mayor número de grupos Al–OH superficiales, los cuales favorecen reacciones de intercambio de ligandos, mecanismo clave en la adsorción de As(V). En la **Figura 4.11** puede observarse que las zonas donde aumenta el contenido de Al coinciden con aquellas donde se detecta As, lo que permite inferir que el Al desempeña un papel fundamental en el proceso de adsorción.

Tabla 4. 3. Comparación de la eficiencia de adsorción de As utilizando distintos adsorbentes.

Aluminosilicato	Adsorbato	q_m (mg g ⁻¹)	S_{BET} (m ² g ⁻¹)	Q_{max}/S_{BET}	REF
Feldespató	As(III)	0,30	10,25	0,0293	[245]
Feldespató	As(V)	0,50	0,70	0,7692	[14]
Mineral de arcilla	As(V)	0,07	156,60	0,0004	[3]
Montmorillonita	As(V)	9,00	63,00	0,1429	[250]
Montmorillonita	As(V)	6,30	107,00	0,0589	[249]
Mineral de arcilla	As(III)	7,00	73,10	0,0958	[253]
Albita/nefelina	As(III)	0,94	8,30	0,1133	Este trabajo
	As(V)	2,00	8,30	0,2410	

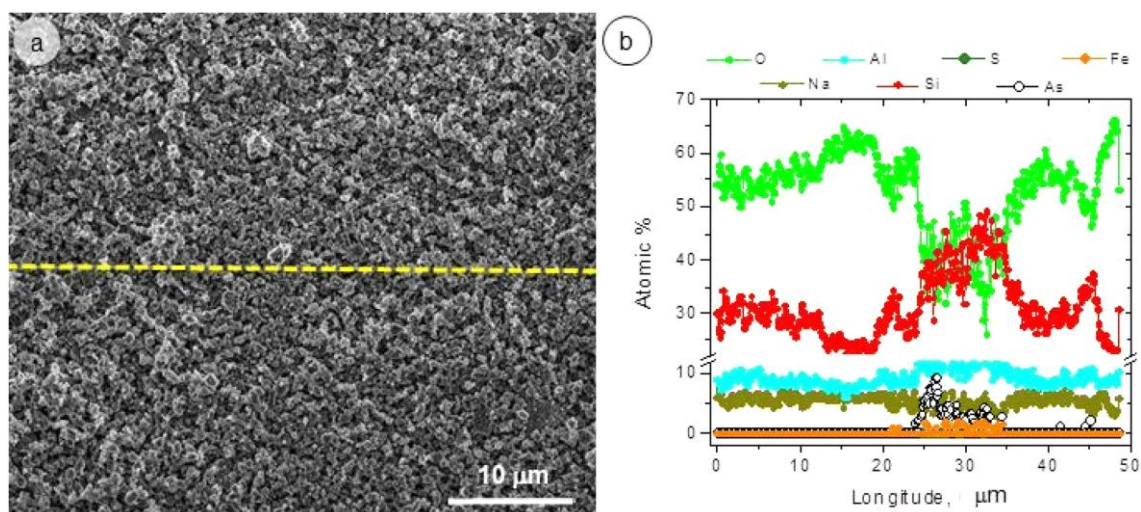


Figura 4. 11. (a) Micrografía SEM y (b) barrido lineal EDS de la muestra A5 luego de la adsorción de $As(V)$.

Trabajos previos en los que se analizaron feldespatos como adsorbentes han demostrado que una mayor adsorción de As se correlaciona con un mayor contenido de aluminio [14]. Reacciones similares se han observado en zeolitas y filosilicatos, donde se desarrollan grupos terminales $Al-OH$ en los bordes que participan en las reacciones de adsorción de As [246].

En el trabajo de Yazdani et al. (2016) [14] se reveló que algunos feldespatos presentan la capacidad de amortiguar soluciones fuertemente ácidas y básicas. Es decir, partiendo de soluciones con valores de pH en el rango de 3–11, se obtuvieron soluciones finales con valores de pH entre 4,5 y 7,5. Estos resultados coinciden con los encontrados en este trabajo (Fig. 3.9).

A los valores de pH finales observados en este trabajo (4–7), la especie predominante de $As(III)$ es H_3AsO_3 . Al tratarse de una especie neutra, puede inferirse que el mecanismo de adsorción determinante es el intercambio de ligandos. Esto se ve respaldado por otros estudios en los que se propone que el mecanismo principal para la eliminación de $As(III)$ es la quimiosorción, y que este se adsorbe más favorablemente sobre grupos funcionales superficiales no ionizados [254].

Por su parte, $As(V)$ forma especies cargadas negativamente, por lo que a un pH final cercano al pH_{pzc} la adsorción es mayor, dado que la superficie es neutra en lugar de negativa (lo que disminuiría la adsorción debido a repulsiones electrostáticas). En el caso del material A5, la adsorción fue del 100 %

independientemente del valor de pH, por lo que puede inferirse que también en este caso el mecanismo dominante de extracción es el intercambio de ligandos.

Contrariamente a lo observado en nuestros resultados, en el trabajo de Yazdani et al. (2016) [14] se reportó que la adsorción de As(V) es mayor a pH ácido. Esto se debe a que la superficie se encuentra cargada positivamente, mientras que las especies de As(V) son negativas, favoreciendo las interacciones coulómbicas. Por otro lado, a pH básico se producen fuerzas de repulsión, ya que la superficie se encuentra principalmente cargada de forma negativa debido a valores de pH superiores al pH_{pzc} del adsorbente, lo que provoca una menor adsorción.

En los fenómenos de adsorción intervienen tanto enlaces químicos como fuerzas electrostáticas. Estas últimas determinan las fuerzas de atracción o repulsión entre los iones y los adsorbentes. Tal como se ha observado en otros trabajos [139], podría esperarse que a valores de pH inferiores al pH_{pzc} la adsorción de As(V) sea mayor, ya que la superficie se encuentra cargada positivamente y el arsénico forma especies cargadas negativamente, favoreciendo las interacciones coulómbicas.

Sin embargo, tal como se ha discutido previamente, a pH ácido puede producirse lixiviación de Al, lo que conduce a una disminución en la retención del adsorbato. Las mayores tasas de adsorción observadas en este trabajo tienen lugar en el rango de pH 5–8. Estos valores son cercanos al pH_{pzc}, es decir, cuando la superficie es neutra. Al no estar cargada, las fuerzas de repulsión se minimizan, favoreciendo la quimisorción.

En conclusión, la literatura sugiere que en los feldespatos la remoción de As involucra no solo intercambio de ligandos, sino también atracción electrostática entre especies cargadas negativamente y sitios $\equiv\text{Al}-\text{OH}^+$ cargados positivamente, junto con otras interacciones químicas [14, 246]. No obstante, no se descarta la posible contribución de otros mecanismos como el intercambio iónico.

Aplicación en el tratamiento de agua

De acuerdo con la literatura científica, la aplicación de feldespatos naturales ha sido estudiada en distintos campos, como la industria del vidrio y la cerámica. Sin embargo, el potencial de los feldespatos sintéticos y sus posibles aplicaciones aún no ha sido explorado en profundidad [125].

Las concentraciones de arsénico en agua dulce varían en función del origen, la movilidad y las condiciones geográficas locales. En Argentina, si bien se han registrado concentraciones de hasta $14000 \mu\text{g L}^{-1}$, la mayoría de los estudios informan niveles de As en el rango de $0,05\text{--}2000 \mu\text{g L}^{-1}$ [5]. Debido a ello, es esencial evaluar la aplicación de adsorbentes en este rango de concentraciones. A su vez, el pH es un factor determinante de las características superficiales del adsorbente y de la especiación de los adsorbatos. Considerando que el rango estándar de pH en agua de consumo humano se encuentra entre 6.5 y 8.5, resulta necesario investigar la remoción de As en este intervalo [139].

En el trabajo de Chutia et al. (2009) [139], se evaluó la capacidad de adsorción de As utilizando zeolitas. Trabajando con soluciones de 2 mg L^{-1} , se demostró que los adsorbentes reducían la concentración de As por debajo del valor de referencia establecido por la OMS de $0,05 \text{ mg L}^{-1}$ para agua potable. Resultados similares fueron obtenidos por Barraqué et al. (2021) [250], donde los materiales estudiados presentaron porcentajes de remoción cercanos al 100 % y 90 % para concentraciones iniciales de $0,1 \text{ mg L}^{-1}$ y $0,5 \text{ mg L}^{-1}$, respectivamente. Según los autores, estos resultados respaldan la aplicación de dichos adsorbentes para la remoción de As en función del rango típico de concentraciones encontrado en aguas naturales de Argentina y Latinoamérica.

Los resultados derivados de nuestro trabajo confirman la aplicabilidad de los adsorbentes estudiados para la remoción de arsénico en solución acuosa. A partir de concentraciones iniciales en el rango de $0,01 \text{ mg L}^{-1}$ a 5 mg L^{-1} , el adsorbente A5 permite la extracción de As(V) con eficiencias superiores al 90 %, mientras que para As(III) la remoción se aproxima al 50 %. En particular, la aplicación de estos materiales en el rango de $0,01\text{--}0,50 \text{ mg L}^{-1}$ permite reducir las concentraciones de As(V) a valores inferiores a $0,01 \text{ mg L}^{-1}$, valor guía establecido por la OMS.

Conclusiones

A partir de los resultados descriptos en este capítulo pueden destacarse los siguientes puntos. Los feldespatos sintéticos son materiales adecuados para su uso como adsorbentes en la remoción de arsénico en matrices acuosas. Se resalta la aplicación de estos materiales desde un enfoque de economía circular, ya que se obtienen como subproductos de la extracción de litio a partir de espodumeno. Los valores de pH en los que los materiales estudiados presentan mejores eficiencias de extracción coinciden con el rango típico de pH del agua de consumo humano. Los materiales muestran altos porcentajes de remoción de As,

especialmente para As(V), dentro del rango de concentraciones típicas registradas en agua. A pesar de su baja área superficial BET, la albita y la nefelina sintéticas presentan alta densidad de sitios Al–OH, lo que permite lograr remociones de As superiores al 90 % bajo condiciones típicas. Esto demuestra su eficiencia como adsorbentes y resalta una vía de valorización sostenible. La capacidad de adsorción de As de los materiales estudiados, en los rangos de concentración analizados, permite su aplicación no solo en la remediación de aguas contaminadas, sino también en aplicaciones analíticas.

Capítulo 5. Aplicación de un método sostenible de especiación de arsénico mediante extracción en fase sólida utilizando aluminosilicatos

Resumen

En este capítulo se desarrolló y validó un método rápido y ambientalmente sostenible para la especiación de arsénico, utilizando un material obtenido como subproducto de la extracción de litio. El adsorbente presenta mayor afinidad por As(V), lo que permitió su retención selectiva y posibilitó la cuantificación de As(III) en el filtrado. Se llevó a cabo la optimización de parámetros clave de extracción como pH, tiempo de contacto y masa de adsorbente empleando soluciones sintéticas con distintas relaciones As(III)/As(V). Se realizaron ensayos con la finalidad de validar el método según criterios analíticos, evidenciando buena selectividad, linealidad, exactitud y precisión. Su aplicabilidad se confirmó en muestras reales de agua de río y de consumo enriquecidas con arsénico en diferentes proporciones As(III)/As(V), obteniéndose recuperaciones de As(III) superiores al 95%. Este estudio resalta el potencial de adsorbentes basados en aluminosilicatos como materiales funcionales para el análisis ambiental, proporcionando una alternativa rápida, de bajo costo y sostenible para la especiación de arsénico inorgánico en el monitoreo de aguas.

Introducción

Aunque más de treinta especies de arsénico inorgánico y orgánico pueden encontrarse en matrices ambientales y biológicas, las formas inorgánicas son, por lejos, las más prevalentes y de mayor preocupación toxicológica. La toxicidad del arsénico depende fuertemente de su forma química. El arsenito As(III) presenta mayor solubilidad, movilidad y biodisponibilidad que el As(V), y se estima que es hasta 60 veces más tóxico en humanos. La ingestión crónica de agua contaminada con As se ha asociado con un mayor riesgo de cáncer de piel, pulmón, vejiga e hígado, así como enfermedades cardiovasculares, diabetes y trastornos del desarrollo. Dada la amplia exposición, se estima que entre 200 y 300 millones de personas en el mundo dependen de fuentes de agua que superan la guía de la OMS de $10 \mu\text{g L}^{-1}$, resulta fundamental comprender la distribución y naturaleza química de las especies de arsénico en aguas naturales para evaluar los riesgos para la salud humana [193, 255].

En muchos métodos convencionales de monitoreo y tratamiento, el arsénico se cuantifica únicamente como arsénico total, sin distinguir entre sus distintas formas químicas. Esta medición global oculta diferencias críticas en comportamiento y toxicidad: por ejemplo, el arsenito (H_3AsO_3 , As(III)) es neutro a pH cercano a la neutralidad y, por lo tanto, no es fácilmente removido por procesos convencionales de coagulación–floculación o adsorción; en cambio, las especies aniónicas del arseniato ($\text{H}_2\text{AsO}_4^-/\text{HAsO}_4^{2-}$, As(V)) pueden ser capturadas de forma más eficiente por adsorbentes o coagulantes cargados [256–258].

Además del diseño de tratamientos, la especiación es esencial para comprender el ciclo ambiental del arsénico y orientar los esfuerzos de remediación. Los estudios de gran escala se han centrado históricamente en concentraciones de As total, proporcionando mapas epidemiológicos útiles pero poca información sobre las dinámicas redox que controlan la movilidad y biodisponibilidad del arsénico en los acuíferos. Los análisis detallados de especiación permiten revelar cómo cambios en pH, potencial redox o actividad microbiana impulsan la interconversión entre As(III) y As(V), información indispensable para predecir la migración de plumas contaminantes, evaluar la estabilidad a largo plazo de los adsorbentes y proteger la salud pública bajo condiciones ambientales variables [199, 256, 259].

La especiación del arsénico se basa principalmente en sistemas cromatográficos acoplados a técnicas espectrométricas, donde la cromatografía líquida de alta resolución acoplada a espectrometría de masas con plasma acoplado inductivamente (HPLC–ICP–MS) representa la técnica de referencia. Este enfoque ofrece

excelente sensibilidad y resolución de especies; sin embargo, implica requisitos operativos y económicos elevados. El alto costo del instrumental, la necesidad de personal especializado y los tiempos de análisis relativamente prolongados (incluyendo el equilibrio de la columna y lavado con solventes) limitan su aplicación rutinaria. Además, mantener la distribución nativa de As(III) y As(V) durante la preparación de muestras sigue siendo un desafío [193, 194].

Los métodos no cromatográficos, por otro lado, suelen ser más económicos y rápidos, aunque pueden comprometer la selectividad. Las técnicas espectroscópicas clásicas (GF-AAS, AFS, ICP-OES/MS) son altamente efectivas para determinar arsénico total, pero requieren pasos adicionales de pre-separación o derivatización para la especiación. Las metodologías portátiles emergentes como los ensayos colorimétricos (por ejemplo, molibdeno-azul para As(V)) y sensores electroquímicos (voltametría con electrodos de oro) prometen especiación in situ, pero enfrentan interferencias (fosfato en métodos de molibdeno-azul), dudas sobre su confiabilidad y limitada adopción comercial. En consecuencia, a pesar de la variedad de herramientas analíticas disponibles, lograr una especiación rápida, precisa y viable en campo sigue siendo un desafío [194, 195].

La extracción en fase sólida (SPE) se ha consolidado como la técnica predominante para la separación selectiva y preconcentración de especies inorgánicas de arsénico antes del análisis instrumental. Sus principales ventajas como simplicidad operativa, rapidez, bajo costo, mínimo uso de solventes orgánicos y elevados factores de enriquecimiento la hacen especialmente adecuada para determinaciones de arsénico a nivel traza en matrices ambientales complejas. Además, la SPE es fácilmente automatizable y miniaturizable (por ejemplo, en cartuchos o puntas de pipeta), lo cual permite un alto rendimiento de análisis y procesamiento en campo cuando se combina con sistemas portátiles de bombeo [260].

Este estudio tiene como objetivo evaluar la albita y la nefelina como adsorbentes en fase sólida para la especiación de arsénico inorgánico As(III) y As(V). Los objetivos específicos son: (i) optimizar parámetros clave de extracción como pH, tiempo de contacto y masa de adsorbente para maximizar la selectividad entre especies; (ii) validar el desempeño analítico del método en términos de linealidad, precisión, límites de detección y recuperación; y (iii) evaluar su aplicabilidad tanto en soluciones sintéticas de arsénico como en muestras reales de agua.

Materiales y Métodos

Selección del material adsorbente

El material utilizado como adsorbente en este trabajo corresponde a la mezcla de aluminosilicatos no activada (NA) descrita previamente en el **Capítulo 3**. Esta selección se fundamenta en los resultados obtenidos en el **Capítulo 4** que se describen a continuación:

- El material NA presenta un alto porcentaje de retención de As(V) respecto a As(III) en un amplio rango de pH.
- El tiempo de extracción de As(III) respecto a As(V) es considerablemente mayor.

Debido a los puntos destacados anteriormente es que se espera que las características de este material permitan la separación de las especies inorgánicas de As en solución acuosa.

Preparación de soluciones y determinación de arsénico

La preparación de las soluciones de As(III) y As(V) y la determinación de As ha sido previamente descrito en el **Capítulo 4**.

Procedimiento general

El procedimiento general para la especiación de arsénico (**Fig. 5.1**) consistió en pesar una masa definida del material adsorbente en tubos Falcon de polipropileno de 15 mL. Posteriormente, se añadieron 10 mL de solución de arsénico a concentración conocida en cada tubo. La mezcla se agitó en vortex para favorecer la extracción y adsorción de las especies As(V) sobre la fase sólida. Después de esta etapa, los tubos se centrifugaron a 5000 rpm durante 10 minutos para asegurar la separación completa de las fases sólida y líquida.

Una vez centrifugada la muestra, el sobrenadante fue recolectado utilizando pipetas Pasteur y transferido a tubos para su análisis de concentración de arsénico. La determinación de arsénico en la fase líquida se realizó en un Espectrofotómetro de Absorción Atómica Shimadzu AAnalyst 7000 (Serie A) equipado con un sistema de Generación de Hidruros (HG-AAS).

Tras el análisis del sobrenadante, la fase sólida retenida fue sometida a un paso de elución para desorber las especies de arsénico previamente adsorbidas en el material. El eluato obtenido se analizó bajo las mismas condiciones instrumentales para cuantificar el As(V) liberado desde el adsorbente.

Finalmente, la especiación del arsénico inorgánico se determinó comparando las concentraciones obtenidas en cada fracción:

- La concentración de As(III) corresponde al valor medido en el filtrado (fracción no retenida).
- La concentración de As(V) se obtuvo a partir del arsénico recuperado en el eluato.

La diferencia entre el arsénico total y la concentración residual en el filtrado permitió confirmar la eficiencia de separación y retención de As(V) por el material aluminosilicato.

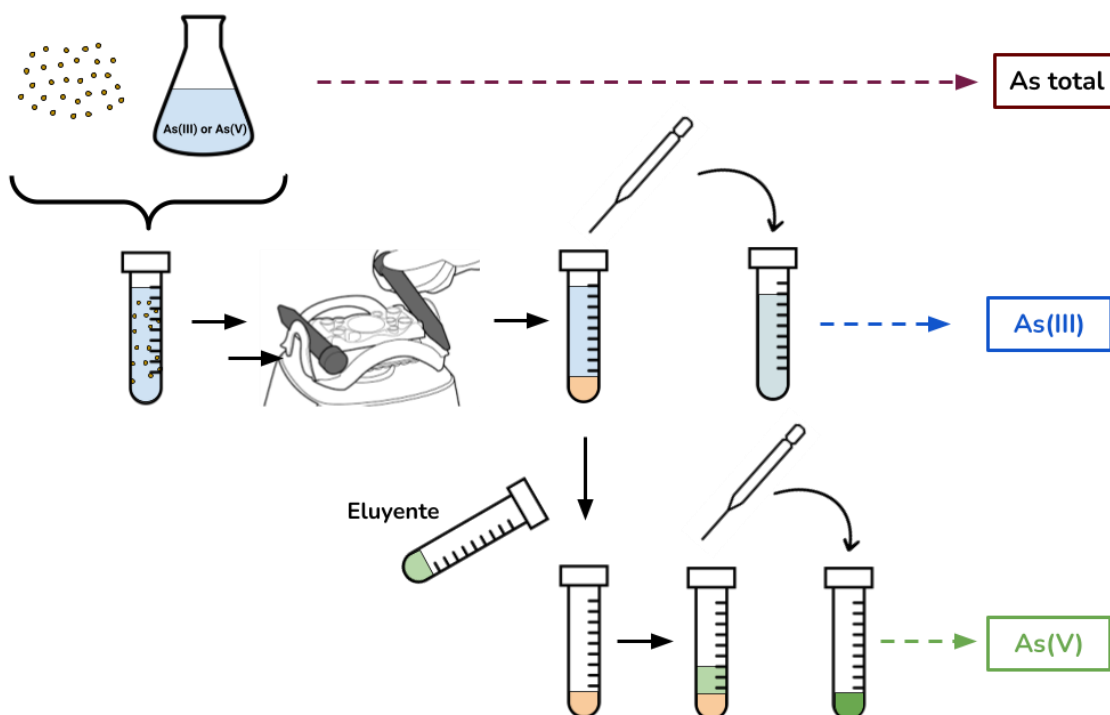


Figura 5. 1. Representación esquemática del proceso de especiación.

Optimización de variables en los experimentos de extracción en fase sólida (SPE).

Para estudiar el efecto de los parámetros experimentales sobre la eficiencia de la especiación de arsénico inorgánico, se prepararon tres soluciones sintéticas de 1 mg L^{-1} de As total con distintas relaciones As(III)/As(V): A (20:80), B (50:50) y C (80:20).

Se estudió la influencia del tiempo de extracción ensayando períodos de contacto de 1, 10 y 60 minutos, mientras que el efecto del pH se evaluó a valores de 3, 7 y 10 para determinar las condiciones que favorecen la adsorción selectiva de As(V) sobre la superficie del adsorbente. Además, se ensayaron diferentes dosis de adsorbente 0,01, 0,05 y 0,1 g en 10 mL de solución. Finalmente, se optimizó la etapa de elución comparando dos eluyentes, NaOH y HCl, ambos empleados en un volumen de 1 mL y a una concentración de 1 M. La eficiencia de elución de ambos reactivos se evaluó en función de la recuperación de As(V) previamente retenido en la superficie del adsorbente, lo que permitió identificar el eluyente más adecuado para los análisis posteriores y la validación del método.

Resultados y discusión

Optimización de las variables de extracción

En base a las soluciones sintéticas con distintas relaciones As(III):As(V), se definieron como condiciones óptimas para la separación selectiva de las especies inorgánicas de arsénico aquellas en las que la concentración de arsénico detectada en el sobrenadante luego de la extracción coincidiera con la concentración inicial de As(III) en la solución original. Este comportamiento es coherente con el supuesto de que el As(V) es preferentemente adsorbido sobre la superficie del aluminosilicato, mientras que el As(III) permanece en solución. Este mecanismo de retención selectiva fue descrito en el **Capítulo 4** donde se registró una mayor afinidad del material hacia las especies arseniato frente a las especies trivalentes.

Efecto del pH

Como se observa en la **Figura 5.2**, tanto a pH 7 como a pH 10, la concentración total de arsénico medida en el filtrado tras la extracción guarda una gran relación con la concentración inicial de As(III) en la solución sintética, lo que indica que el As(V) fue retenido de manera efectiva por el adsorbente. Esta fuerte correlación ($R^2 > 0,90$) entre los valores medidos y los esperados de As(III) demuestra que la eficiencia de separación mejora en condiciones alcalinas. Por lo tanto, se seleccionó un pH de 10 como condición óptima

para los experimentos posteriores, ya que proporcionó la separación más efectiva y reproducible de las especies As(III) y As(V).

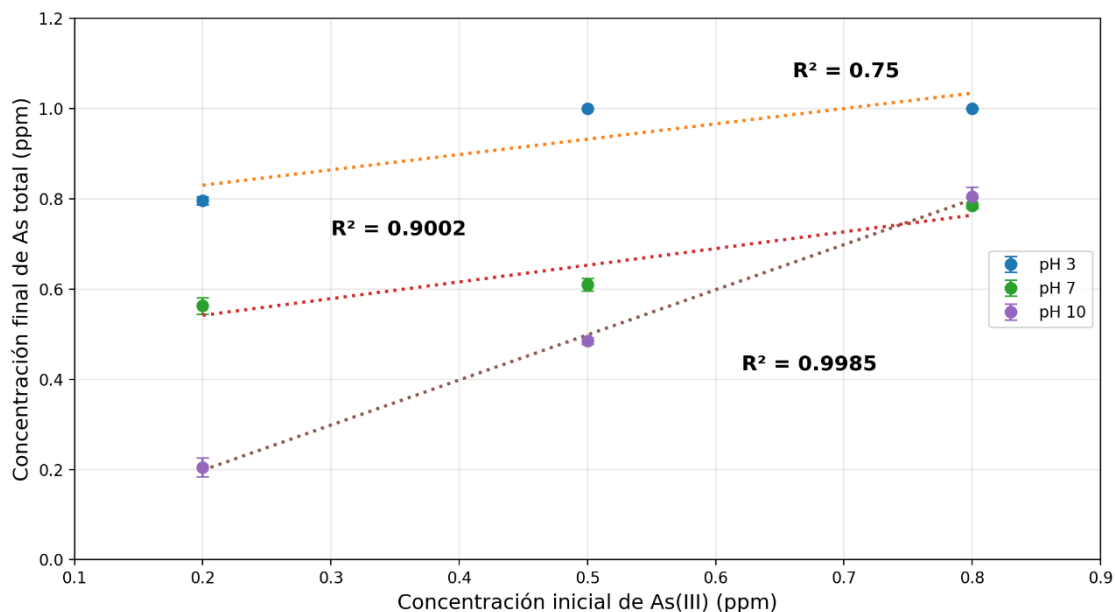


Figura 5. 2. Influencia del pH en la relación entre la concentración inicial de As(III) y el As total residual luego del proceso de extracción.

Efecto del tiempo de extracción

Al comparar distintos tiempos de extracción (1, 10 y 60 min), no se observaron grandes diferencias en la concentración total de arsénico detectada tras la extracción (**Tabla 5.1**). En consecuencia, se seleccionó un tiempo de contacto de 1 minuto como condición óptima. Este resultado es coherente con estudios cinéticos previos, que han demostrado que cuando se emplean materiales basados en aluminosilicatos como adsorbentes, el As(V) se adsorbe mucho más rápidamente que el As(III) debido a su naturaleza aniónica y a su mayor afinidad por los grupos hidroxilo superficiales. En consecuencia, un tiempo de extracción corto de 1 minuto fue suficiente para lograr una remoción efectiva de As(V) y una separación de especies confiable.

Tabla 5. 1. Recuperación de As(III) a diferentes tiempos de extracción.

Tiempo (min)	As(III) agregado ($\mu\text{g L}^{-1}$)	As total encontrado ($\mu\text{g L}^{-1}$)	Recuperación (%)
1	200	$193 \pm 5,9$	97
	500	$480 \pm 2,9$	96
	800	$795 \pm 4,5$	99
10	200	$202 \pm 6,7$	101
	500	$473 \pm 2,4$	95
	800	$789 \pm 2,2$	99
60	200	$179 \pm 4,0$	90
	500	$471 \pm 2,9$	94
	800	$773 \pm 1,4$	97

Efecto de la masa de adsorbente

La influencia de la masa de adsorbente se evaluó utilizando 0,01, 0,05 y 0,1 g de material en 10 mL de solución (**Fig. 5.3**). Se identificó una masa de adsorbente de 0,05 g como condición óptima, ya que proporcionó la mejor correlación ($R^2 > 0,99$) entre la concentración total de arsénico medida tras la extracción y la concentración inicial de As(III). Tanto masas menores como mayores produjeron desviaciones respecto de los valores esperados, probablemente debido a una cantidad insuficiente de sitios activos (en el caso de baja masa) o a efectos de agregación que limitaron la accesibilidad a la superficie del adsorbente (en el caso de mayor masa).

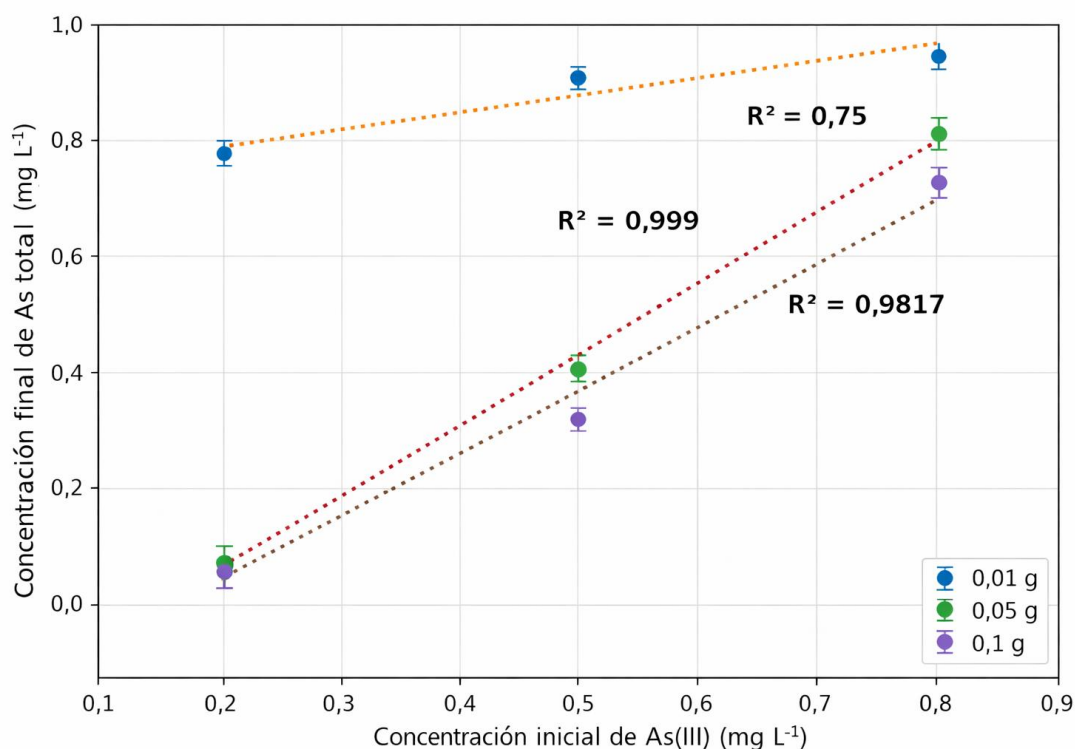


Figura 5. 3. Influencia de la masa de adsorbente en la relación entre la concentración inicial de As(III) y el As total residual luego del proceso de extracción.

Figuras analíticas de mérito

El desempeño analítico del método SPE–HG–AAS propuesto se evaluó bajo las condiciones optimizadas para asegurar su aplicación en la separación selectiva y cuantificación de las especies inorgánicas de arsénico. Se construyeron curvas de calibración utilizando estándares sintéticos. La linealidad se evaluó en el rango de 0–500 $\mu\text{g L}^{-1}$, graficando la respuesta instrumental en función de la concentración inicial de As(III). La función de calibración obtenida para As(III) está dada por la ecuación (10):

$$A = 0,035 * C(\mu\text{g L}^{-1}) + 0,0147 \quad (10)$$

donde C es la concentración de As(III) en $\mu\text{g L}^{-1}$, con un coeficiente de correlación $R^2 = 0,97$. La precisión, expresada como desviación estándar relativa (RSD), fue de 2,6 % para 50 $\mu\text{g L}^{-1}$ de As(III) (n = 6).

Se realizaron estudios de recuperación evaluando el desempeño de la separación para ambas especies. Se prepararon soluciones sintéticas con diferentes relaciones As(III):As(V) y los experimentos se realizaron

por triplicado. Tras la etapa de SPE, el As(III) se cuantificó en el filtrado y su recuperación se calculó según la ecuación (11):

$$\text{Recuperación de As(III)(\%)} = \frac{\text{As en el filtrado}}{\text{As(III) inicial}} \times 100 \quad (11)$$

Las recuperaciones promedio de As(III) fueron consistentemente superiores al 95 %, demostrando que el As(III) permaneció en solución como se esperaba.

El límite de detección (LD) se calculó como tres veces la desviación estándar de las señales del blanco dividida por la pendiente de la curva de calibración obtenida después de la preconcentración (ecuación (12)):

$$\text{LD} = \frac{3s_{\text{blanco}}}{m} \quad (12)$$

Las muestras blanco ($n = 6$) fueron sometidas a todo el procedimiento, asegurando que el LD calculado refleje el desempeño de toda la cadena analítica. Empleando este enfoque, se obtuvo un límite de detección de $1 \mu\text{g L}^{-1}$.

Ensayos de elución

La influencia del tipo de eluyente en la desorción de las especies de arsénico retenidas se evaluó utilizando 1 mL de soluciones de NaOH y HCl, ambas a una concentración de 1 M (**Tabla 5.2**). El As(V) retenido fue recuperado durante la etapa de elución, y su recuperación se calculó según la ecuación (13):

$$\text{Recuperación de As(V)(\%)} = \frac{\text{As en el eluato}}{\text{As(V) inicial}} \times 100 \quad (13)$$

Para todas las concentraciones evaluadas, la elución con HCl proporcionó recuperaciones superiores al 90 %, confirmando su mayor eficiencia en la liberación del arsénico adsorbido desde la superficie del aluminosilicato. Esto indica que las condiciones ácidas favorecen la desorción de las especies aniónicas de arsenato. En consecuencia, se seleccionó HCl como el eluyente más adecuado para las determinaciones analíticas posteriores.

Tabla 5. 2. Recuperación de As(V) con diferentes eluyentes.

Eluyente	As(V) agregado ($\mu\text{g L}^{-1}$)	As total encontrado en eluato ($\mu\text{g L}^{-1}$)	Recuperación (%)
	0	< LD	–
NaOH 1 M	500	$309 \pm 6,6$	61,9
	1000	$668 \pm 9,3$	66,8
	0	< LD	–
HCl 1 M	500	$450 \pm 7,69$	90,1
	1000	$927 \pm 5,1$	92,7

Influencia de iones coexistentes

La influencia de iones coexistentes comunes sobre la adsorción y especiación de arsénico se evaluó para determinar posibles interferencias en el procedimiento analítico. Para ello, se emplearon soluciones que contenían $100 \mu\text{g L}^{-1}$ de arsénico con una relación As(III):As(V) de 50:50, y la concentración de los iones interferentes se expresó como la relación ion coexistente:analito (**Tabla 5.3**). Los iones se consideraron no interferentes cuando la recuperación de As(III) superó el 90 %, lo que permitió identificar los límites de tolerancia de los principales iones presentes habitualmente en aguas naturales.

Aplicación a muestras reales

Para evaluar la aplicabilidad del método propuesto en matrices reales, se recolectaron muestras de agua subterránea, agua de río y agua de red, las cuales fueron fortificadas con diferentes concentraciones de especies inorgánicas de arsénico. La concentración total de arsénico en cada matriz se ajustó a 1 mg L^{-1} , variando la relación As(III):As(V) para evaluar la selectividad del método en condiciones ambientales realistas. Tras la extracción bajo las condiciones optimizadas, el sobrenadante y el eluato obtenido del adsorbente se analizaron por separado para cuantificar las especies no retenidas y retenidas, respectivamente. En todas las matrices ensayadas, las concentraciones detectadas de As(III) y As(V)

coincidieron estrechamente con los niveles adicionados, confirmando la fiabilidad del procedimiento de extracción en fase sólida para muestras acuosas complejas.

Tabla 5. 3. Límites de tolerancia de iones coexistentes.

Ion coexistente	Relación ion coexistente:analito
Ca^{2+} ; Mg^{2+}	5000
Na^{+} ; K^{+}	6000
HCO_3^{-} ;	3000
Cl^{-}	6000
SO_4^{2-}	6000

Como se muestra en la **Tabla 5.4**, se obtuvieron recuperaciones superiores al 90 % para As(III) y As(V) en todas las matrices, lo que demuestra la robustez y exactitud del método. Estos resultados indican que la etapa de adsorción retiene eficientemente el As(V), mientras que el As(III) permanece cuantitativamente en solución, incluso en presencia de iones competidores y materia orgánica típicos de aguas ambientales. Los altos valores de recuperación confirman la aplicabilidad del método tanto a aguas naturales como potables, y su idoneidad para análisis rutinarios de especiación de arsénico.

Comparación con otros métodos reportados

En la mayoría de estudios de especiación, una vez que las especies de arsénico han sido retenidas en la fase de SPE, pueden aplicarse dos estrategias complementarias para lograr la especiación de arsénico inorgánico. La primera es un enfoque diferencial, que consiste en comparar la concentración de arsénico total en la muestra sin tratar con la medida en el sobrenadante tras la extracción. La diferencia entre ambos valores corresponde a la cantidad de arsénico adsorbido en la fase sólida, permitiendo una estimación indirecta, dado que una de las especies de As permanece en solución bajo las condiciones seleccionadas [261]. La segunda estrategia implica la elución de las especies retenidas desde el sorbente, proporcionando una cuantificación directa y más precisa de la especie de As adsorbida [262].

Tabla 5. 4. Recuperación de As(III) y As(V) en muestras de agua fortificadas utilizando el método SPE–HG-AAS propuesto.

Muestra	Agregado (mg L ⁻¹)	Encontrado (mg L ⁻¹)	Recuperación (%)
	As(III)	As(V)	As(III)
Agua subterránea	0	1	< LD
	0,5	0,5	0,48 ± 0,02
	1	0	0,97 ± 0,04
Agua de río	0	1	< LD
	0,5	0,5	0,46 ± 0,01
	1	0	0,99 ± 0,03
Agua de red	0	1	< LD
	0,5	0,5	0,45 ± 0,02
	1	0	0,93 ± 0,05

En este trabajo, primero se determina el arsénico total en la muestra original y posteriormente se analiza el filtrado tras la etapa de SPE para evaluar la fracción no retenida. Luego, el adsorbente se pone en contacto con el eluyente bajo condiciones controladas y el arsénico liberado se cuantifica. En conjunto, estas dos aproximaciones ofrecen tanto una estimación rápida como una determinación más precisa de las especies inorgánicas individuales, garantizando la robustez del método y una mayor flexibilidad analítica. Además, este esquema de trabajo puede integrarse de forma directa con diversas técnicas instrumentales como ICP-MS, HG-AAS, ICP-OES/MS o XRF in situ para un análisis integral de especiación de arsénico [256].

Los sorbentes en fase sólida aplicados a la especiación de arsénico abarcan una amplia variedad de químicas y arquitecturas, desde resinas poliméricas convencionales, geles, fibras y materiales basados en sílice hasta nanomateriales funcionalizados y biomateriales desarrollados más recientemente. Los sorbentes

convencionales (por ejemplo, resinas de intercambio iónico o fibras recubiertas con hidróxidos) siguen siendo valiosos por su estabilidad y facilidad de uso, mientras que los polímeros impresos iónicamente y microesferas poliméricas diseñadas a medida aportan alta selectividad hacia especies específicas de arsénico mediante sitios de reconocimiento templados [259, 263].

Los materiales nanoestructurados incluyendo hidróxidos dobles laminares, óxidos metálicos, nanopartículas magnéticas, nanoestructuras de carbono y marcos metal-orgánicos (MOFs)/ZIFs ofrecen áreas superficiales excepcionalmente grandes y una química superficial ajustable y, cuando se combinan con componentes magnéticos o se funcionalizan, permiten una separación rápida y una capacidad de adsorción mejorada [194, 263]. Paralelamente, los sorbentes de origen biológico (por ejemplo, membranas de cáscara de huevo modificadas o células completas) y los formatos miniaturizados (SPME, SPE en punta de pipeta) proporcionan alternativas de bajo costo y baja generación de residuos, que minimizan el uso de solventes y simplifican el muestreo in situ. Por último, las estrategias híbridas que acoplan SPE con otras técnicas de microextracción o emplean SPE-XRF para evitar la elución amplían la flexibilidad analítica y reducen el consumo de reactivos, lo que hace que estas aproximaciones resulten especialmente atractivas para la especiación de arsénico en campo y en rutina [259, 263].

De acuerdo con los estudios resumidos en la **Tabla 5.5**, la extracción en fase sólida (SPE) aparece como la técnica más ampliamente utilizada para la especiación de arsénico [201, 264–268], mientras que otras técnicas basadas en microextracción, como SPME, DMSPE y SFODME, han sido menos exploradas [269–271]. Los métodos analíticos reportados abarcan un amplio rango de linealidad y límites de detección, desde niveles ultra traza hasta concentraciones más elevadas, lo que sugiere que la elección de la técnica debe depender tanto de la matriz como de los niveles esperados de concentración de las especies de arsénico. La mayoría de los estudios se centran en la especiación de arsénico inorgánico (As(III) y As(V)) [201, 266, 268], mientras que las formas orgánicas como MMA, DMA, AsB y AsC han sido menos investigadas [270, 272]. Estos métodos se han aplicado predominantemente a muestras de agua, tanto sintéticas como naturales, y en menor medida a matrices biológicas como orina humana [272–274]. En cuanto a las técnicas de detección, se ha empleado una amplia gama de detectores analíticos, incluyendo AAS, GFAAS, HG-AFS, ICP-MS y HPLC-ICP-MS, entre otros, lo que refleja la versatilidad de las combinaciones extracción-detección utilizadas en estudios de especiación de arsénico. En conjunto, los trabajos revisados

demuestran mejoras metodológicas continuas orientadas a incrementar la selectividad, sensibilidad y aplicabilidad a distintas matrices en el análisis de especiación de arsénico.

Tabla 5. 5. Comparación de métodos de especiación mediante técnicas de extracción en fase sólida.

Técnica	Adsorbente	Detector	Especies químicas	Rango lineal ($\mu\text{g L}^{-1}$)	LD ($\mu\text{g L}^{-1}$)	Recuperación (%)	Precisión (RSD %)	Matriz	Ref.
SPE	<i>In-situ</i> (TBA)ClO ₄	FI-HG-AAS	As inorgánico	0,12–10,0	0,01	88	5,5	Arroz	[265]
SBME	APDC	ETV-ICP-MS	As inorgánico	0,01–30	0,00032	> 96	8,8	Agua sintética, de lagos y de consumo	[261]
SPE	SWCNTs	HG-DC-AFS	As inorgánico	0,01–2,0	0,0038	> 90	4,2	Agua sintética, de río y de mar	[268]
SPE	Cartuchos basados en sílica	ICP-MS	As orgánico e inorgánico	0–50000	0,008	> 80	–	Agua sintética, de consumo y residual.	[275]
HF-LPME	APDC	ETAAS	As inorgánico	0,001–50	0,00012	86–109	8	Agua y muestras de pelo.	[276]
SPE	TiO ₂ en sílica-gel	GFAAS	As inorgánico	0–200	0,024	96–105	4,8	Agua de consumo y de lagos.	[266]

SPE	CNFs	ICP-MS	As inorgánico	–	0,0000045 (As III), 0,00024 (As V)	92–106	2,6–1,9	Agua subterránea y de lagos.	[264]
SPE	CNTs	ETAAS	As inorgánico	0,03–0,6	0,02	> 90	3,5	Agua embotellada, de consumo, de río y de mar.	[277]
SPE	APDC + TiO ₂	ET-AAS	As inorgánico	0,2–20	0,03	> 98	< 2,3	Agua superficial y subterránea.	[278]
SPME	MPTS– AAPTSPSP– HF	IP-RP– HPLC-ICP– MS	As(III), As(V), MMA, DMA, AsB, AsC	0,1–1000	0,017–0,053	92,6–107	3,1–8,7	Orina humana.	[270]
DMSPE	Nanocomposit os de Al ₂ O ₃ /GO	EDXRF	As(V)	0,002–50	0,00002	92–108	2,7–4,0	Agua de matrices ambientales.	[269]
SPE	Cartuchos de intercambio aniónico	ICP-SF-MS	As inorgánico	7,2–210,3	0,06	90–99	–	Agua de consumo.	[201]
MSPME	PS-PDMS	ET-AAS	As inorgánico	0,025–0,50	0,0069	> 96	4,1	Agua mineral, de consumo,	[279]

								de río, de lago y de mar.	
USA- DSLMPME	Amino-sílica mesoporosa	ETAAS	As(III), As(V), TOA	0,02–1,65	0,003	95–103	4,3	Agua y orina.	[274]
MSPE	PSTH–MNPs	HG–ICP–MS	As inorgánico	0,01–50	0,0027– 0,0032	> 94	2,5–2,7	Agua de matrices ambientales y de mar.	[280]
SPE	Complejo organometálico	ICP–MS	As inorgánico	–	< 1	100	2,7	Agua sintética y natural.	[256]
SPE– SFODME	Nanotubos de TiO ₂	ICP–MS	Total, orgánico, inorgánico, As(III), As(V)	–	0,000046– 0,000072	91,5–105	5,8–6,3	Infusión y hojas de té.	[271]
SPE	PTFE	WDXRF	As inorgánico	–	0,6–0,8	98–104	< 7	Agua de consumo, de vertiente y de pozo.	[281]
SPE	Resina SAX	HR–CS– GFAAS	As inorgánico	0-500	0,6	93–101	1,7–6,9	Agua geotermal y de consumo.	[282]

SPE	AAPTS– MWCNTs	ICP–MS	As inorgánico	0,05–100	0,015	89–110	7,4	Agua de lluvia, de río y de lago.	[267]
MSPE	Nanocomposit o de MGO	HPLC–ICP– MS	As orgánico e inorgánico	0,005–10	< 0,0038	90–115	< 5	Agua de pozo y de mar y orina.	[272]
SPE	Cartucho de intercambio aniónico	HG–AFS	As inorgánico	–	0,0013	> 93	< 5	Arroz	[283]
SPE	Mezcla de aluminosilicat os	HG–AAS	As inorgánico	1-1000	1	>92	<5	Agua sintética, de río, de consumo y subterránea.	Este trabajo

Los aluminosilicatos son adsorbentes de bajo costo en comparación con muchos materiales diseñados y han sido utilizados desde hace tiempo para la remoción de contaminantes debido a su estructura laminar, su alta área superficial y su composición ajustable [284]. Una subclase de aluminosilicatos, los tectosilicatos, está constituida por entramados tridimensionales densos de tetraedros AlO_4 y SiO_4 unidos por vértices, balanceados por cationes Na^+ , K^+ o Ca^{2+} . A pesar de su abundancia y de sus propiedades físicoquímicas favorables, el uso de tectosilicatos, en particular feldespatos como adsorbentes para especiación de arsénico aún no ha sido plenamente explorado [14, 125].

En este contexto, el presente trabajo demuestra el potencial de un material aluminosilicato fácilmente disponible, obtenido como subproducto de la extracción de litio, resaltando una alternativa sostenible para la valorización de residuos mineros. El método propuesto permite una separación rápida y eficiente de las especies As(III) y As(V) , requiriendo volúmenes mínimos de reactivos y solventes, lo que se alinea con los principios de la química analítica verde. Además, su aplicabilidad a diferentes tipos de aguas naturales como agua de río, subterránea y de red confirma su versatilidad para el monitoreo ambiental.

Si bien numerosos métodos reportados exhiben límites de detección (LD) extremadamente bajos y rangos de linealidad estrechos, con frecuencia en el nivel de nanogramos, el amplio rango lineal alcanzado en este estudio es particularmente relevante dada la gran variabilidad de las concentraciones de arsénico en aguas argentinas. Los niveles de arsénico en aguas superficiales y subterráneas pueden variar según la fuente, la movilidad y las condiciones geoquímicas locales. En Argentina, si bien se han reportado concentraciones tan altas como $14000 \mu\text{g L}^{-1}$, la mayoría de los estudios describen niveles en el rango de $0,05$ a $2000 \mu\text{g L}^{-1}$. Por lo tanto, un método capaz de cuantificar con exactitud las especies de arsénico a lo largo de un rango tan amplio proporciona una ventaja analítica significativa para el monitoreo ambiental [5].

Conclusiones

Los resultados obtenidos en este capítulo demuestran que el procedimiento desarrollado constituye una alternativa eficiente para la especiación de arsénico inorgánico en matrices acuosas. El método combina simplicidad operativa con un adecuado desempeño analítico, permitiendo la separación selectiva de As(III) y As(V) en tiempos de extracción cortos y bajo condiciones experimentales moderadas. La elevada afinidad del material adsorbente por

As(V) posibilita una retención eficaz de esta especie, mientras que As(III) permanece mayoritariamente en solución, lo que facilita su diferenciación sin necesidad de técnicas de separación complejas.

Desde el punto de vista económico y ambiental, el procedimiento presenta ventajas significativas. El adsorbente utilizado está basado en aluminosilicatos derivados de feldespatos, materiales ampliamente disponibles y de bajo costo, lo que reduce sustancialmente los gastos asociados a la preparación del adsorbente. Asimismo, el uso de volúmenes reducidos de reactivos y solventes minimiza la generación de residuos y el impacto ambiental del método. En este sentido, resulta particularmente relevante que el material empleado provenga como subproducto del proceso de extracción de litio a partir de α -espodumeno, lo que pone de manifiesto el potencial de valorización de residuos industriales y su integración en estrategias de química sostenible y economía circular.

Finalmente, la validación del método demostró que cumple satisfactoriamente con las principales figuras de mérito analíticas y que es aplicable a muestras reales de diferentes orígenes. La robustez del procedimiento frente a distintas matrices acuosas, junto con su compatibilidad con técnicas instrumentales ampliamente disponibles, posiciona a este enfoque como una herramienta confiable y práctica para el análisis rutinario y la especiación de arsénico en estudios ambientales y de control de calidad de aguas.

Capítulo 6. Optimización de variables experimentales en la preconcentración de As (V) mediante extracción en fase sólida utilizando aluminosilicatos

Resumen

En este capítulo se estudió la etapa de preconcentración de arsénico mediante extracción en fase sólida utilizando un adsorbente basado en aluminosilicatos. A través de la aplicación de un diseño experimental y del análisis estadístico de los resultados obtenidos, se evaluó la influencia de distintas variables operacionales sobre el porcentaje de recuperación del analito. El tratamiento de los datos permitió ajustar un modelo matemático representativo del sistema y establecer condiciones de trabajo que favorecen una mayor eficiencia de recuperación dentro del rango experimental considerado.

Introducción

A pesar de su elevada toxicidad, el arsénico suele encontrarse en concentraciones traza en muestras de agua de interés ambiental, lo que hace imprescindible su determinación incluso a muy bajos niveles de concentración [285]. Para alcanzar ese objetivo se requieren técnicas sensibles con límites de detección bajos. La extracción en fase sólida se ha utilizado como una técnica para mejorar los límites de detección instrumental mediante técnicas de preconcentración debido a su simplicidad y altos factores de enriquecimiento como así también por ser amigable con el ambiente [286].

La optimización de distintos factores que afectan el proceso de extracción es uno de los pasos que más tiempo consume en el desarrollo de dichas técnicas. El proceso de optimización se puede llevar a cabo mediante ensayos tradicionales evaluando cada variable por separado o utilizando un enfoque quimiométrico basado en un diseño experimental [287]. Este diseño permite la variación simultánea de todos los factores experimentales como así también la detección de posibles interacciones entre ellos que podrían influir sobre la variable de respuesta [288]. A su vez, estas técnicas tienen varias ventajas, como una mayor rapidez de análisis y la reducción del número de ensayos que deben llevarse a cabo [286].

En este capítulo se propone un procedimiento de preconcentración utilizando extracción en fase sólida para la determinación de arsénico en muestras de agua. Se utilizó un diseño factorial completo de dos niveles para evaluar las variables experimentales, incluyendo el volumen del eluyente, el volumen de la muestra, la masa del adsorbente y tiempo de elución.

Materiales y Métodos

Adsorbente y soluciones de trabajo

El adsorbente utilizado en este estudio corresponde al material previamente caracterizado en el **Capítulo 3**, constituido por una mezcla albita y nefelina, empleada en este caso sin ningún tratamiento de activación adicional (material NA). Los ensayos se realizaron utilizando soluciones acuosas de As(V) con una concentración inicial de $10 \mu\text{g L}^{-1}$. La elección de As(V) se fundamentó en su mayor afinidad por el material adsorbente, tal como se demostró en el **Capítulo 4**, y en que este comportamiento representa una característica distintiva respecto de otros adsorbentes reportados en la bibliografía, los cuales suelen presentar mayor selectividad hacia As(III) [261, 265, 268]. Asimismo, la concentración seleccionada corresponde al valor guía establecido por la Organización Mundial

de la Salud (OMS) para arsénico en agua potable, adoptándose como un punto de partida ambientalmente relevante.

Diseño factorial de dos niveles

Con el objetivo de evaluar de manera sistemática los factores que influyen en el porcentaje de recuperación de As(V) durante la etapa de preconcentración, se aplicó un diseño factorial completo de dos niveles y cuatro factores (2⁴). Este diseño permite cuantificar los efectos principales y las interacciones entre los factores experimentales, maximizando la eficiencia en la obtención de información con un número reducido de ensayos. Los factores analizados, junto con sus niveles codificados y niveles mínimo y máximo se presentan en la **Tabla 6.1**.

Tabla 6. 1. Factores experimentales y niveles codificados utilizados en el diseño factorial.

Factor	Descripción	Unidad	Nivel Codificado	
			-1	+1
A	Volumen de elución	mL	1	3
B	Volumen de muestra	mL	10	50
C	Masa de adsorbente	g	0,05	0,20
D	Tiempo de elución	min	5	30

La **Tabla 6.2** muestra la matriz experimental correspondiente a un diseño factorial completo 2⁴, donde los factores A (volumen de elución), B (volumen de muestra), C (masa de adsorbente) y D (tiempo de agitación) fueron evaluados en dos niveles codificados (-1 y +1).

Cada ensayo constó de una etapa de preconcentración por adsorción seguida de una etapa de elución, cuyo esquema general se presenta en la **Figura 6.1**. En primer lugar, a una solución de As(V) de concentración conocida se le adicionó una masa determinada de adsorbente, manteniéndose el sistema en agitación durante un tiempo de contacto fijado en 1 min. Este tiempo fue seleccionado en función de los resultados cinéticos discutidos en el **Capítulo 4**, donde se demostró que la remoción de As(V) por el material es prácticamente completa desde el

primer minuto de contacto. Finalizada la etapa de adsorción, el adsorbente fue separado de la solución y sometido a un proceso de elución mediante la adición de un volumen definido de eluyente, seguido de agitación durante un tiempo establecido. Finalmente, el eluato obtenido fue separado y analizado para la determinación del arsénico por HG-AAS.

Tabla 6. 2. Matriz del diseño factorial 2^4 con niveles codificados.

Ensayo	A: Volumen de elución	B: Volumen de muestra	C: Masa de adsorbente	D: Tiempo de agitación
1	-1	-1	-1	-1
2	1	-1	-1	-1
3	-1	1	-1	-1
4	1	1	-1	-1
5	-1	-1	1	-1
6	1	-1	1	-1
7	-1	1	1	-1
8	1	1	1	-1
9	-1	-1	-1	1
10	1	-1	-1	1
11	-1	1	-1	1
12	1	1	-1	1
13	-1	-1	1	1
14	1	-1	1	1
15	-1	1	1	1
16	1	1	1	1

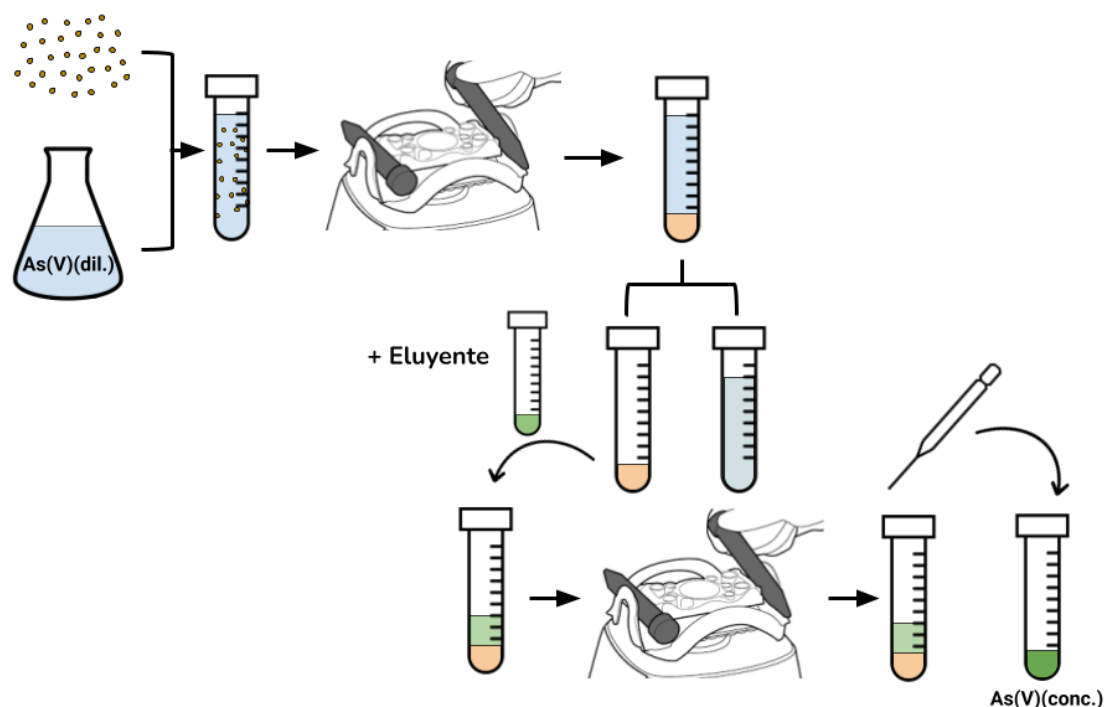


Figura 6. 1. Esquema representativo de procedimiento para la preconcentración de As(V) .

La variable respuesta del diseño experimental fue el porcentaje de recuperación de arsénico ($Y\%$), definido como la relación entre la cantidad de arsénico cuantificada en el eluato y la cantidad inicial presente en la muestra según se indica en la ecuación (14)

$$\text{Recuperación (\%)} = \frac{C_{\text{inicial}} - C_{\text{eluato}}}{C_{\text{inicial}}} \times 100 \quad (14)$$

El modelo ajustado incluyó todos los efectos principales y las interacciones de primer, segundo, tercer y cuarto orden. A partir del ajuste se evaluó la significancia de cada término mediante análisis de varianza (ANOVA), así como los efectos estimados y sus magnitudes relativas. Este análisis permitió identificar los factores con influencia significativa sobre la respuesta y seleccionar aquellos que debían continuar en la etapa de optimización mediante superficies de respuesta.

Resultados y discusión

Efecto de los parámetros experimentales sobre la recuperación de As(V)

Se llevó a cabo un diseño factorial completo 2^4 con dos réplicas (32 ensayos) para evaluar la influencia de cuatro

variables operacionales sobre el porcentaje de recuperación de As(V) (Y%) durante la etapa de elución del método de preconcentración. Los factores estudiados fueron: volumen de elución (A), volumen de muestra (B), masa de adsorbente (C) y tiempo de elución (D), cada uno evaluado en dos niveles codificados (-1 y +1). Los factores fueron seleccionados en función de ensayos previos y consulta bibliográfica [289].

El modelo factorial completo, que incluye los efectos principales y las interacciones hasta cuarto orden, se ajustó mediante regresión lineal en variables codificadas[290]. El análisis de varianza (ANOVA) mostró que los efectos principales B, C y D resultaron altamente significativos ($p < 0,05$), mientras que el efecto principal de A fue el de menor magnitud y no alcanzó significancia estadística al 5 % ($p \approx 0,09$) [291].

Una vez ajustado el modelo (ecuación (15)) se determinó la influencia de cada factor y sus interacciones en la variable respuesta (**Fig. 6.2**).

$$Y(\%) = \beta_0 + \beta_A x_A + \beta_B x_B + \beta_C x_C + \beta_D x_D + \beta_{AB} x_A x_B + \beta_{AC} x_A x_C + \beta_{AD} x_A x_D + \beta_{BC} x_B x_C + \beta_{BD} x_B x_D + \beta_{CD} x_C x_D \quad (15)$$

Entre los efectos principales, el de mayor magnitud corresponde al tiempo de elución (D). Esto indica que, dentro del rango estudiado, el cambio de nivel de D produce una variación importante en la recuperación de arsénico, siendo el factor dominante en el comportamiento de la respuesta. En segundo lugar, se ubica la masa de adsorbente (C), y luego el volumen de muestra (B). Estos resultados indican que los tres factores B, C y D ejercen una contribución clara y estadísticamente significativa sobre la respuesta. Por el contrario, el volumen de elución (A) presenta un efecto mucho más pequeño. Esto sugiere que, en las condiciones específicas de este diseño factorial y en el rango de 1–3 mL estudiado, la variación del volumen de elución tiene una influencia relativamente menor sobre la recuperación, comparada con los efectos de B, C y D.

En cuanto a las interacciones de segundo orden, se detectaron varios efectos significativos, en particular aquellos que involucran al tiempo de elución: A×D, B×D y C×D, así como la interacción B×C. Sus magnitudes son claramente menores que las de los efectos principales, pero indican que la combinación de estos factores modula de manera no aditiva la recuperación de arsénico. También se identificaron algunas interacciones de orden superior (por ejemplo, A×C×D) con efectos pequeños, pero estadísticamente significativos, lo que sugiere cierta estructura de curvatura o sinergia en el sistema. Sin embargo, la contribución global de estas interacciones es secundaria

frente a los efectos principales. Dado que los factores fueron codificados de manera simétrica en -1 y $+1$, el efecto de cada factor se definió como la diferencia entre los valores promedio de la respuesta en ambos niveles, resultando igual a dos veces el coeficiente estimado del modelo.

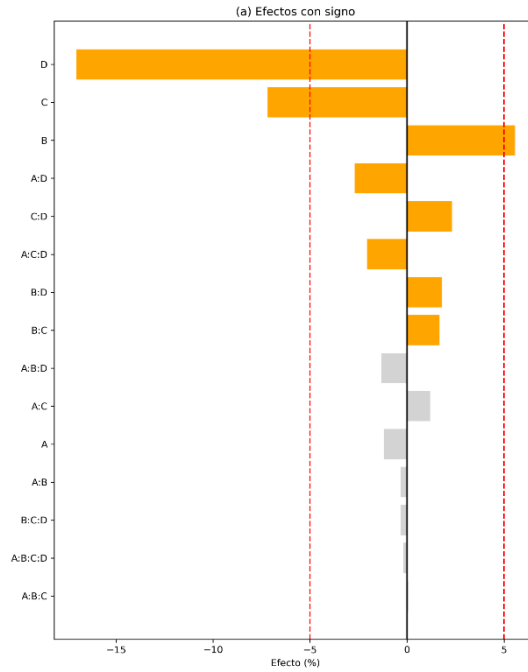


Figura 6. 2. Efectos de factores e interacciones sobre la respuesta.

El diagrama de Pareto de contribución porcentual se construyó a partir de los coeficientes estimados del modelo factorial [292]. La contribución porcentual P_i de cada factor o interacción se calculó según la ecuación (16):

$$P_i = \frac{b_i^2}{\sum_j b_j^2} \times 100 \quad (16)$$

donde b_i representa el coeficiente asociado al término i del modelo. Las barras del diagrama se ordenaron de mayor a menor contribución, permitiendo identificar de forma clara los factores e interacciones que dominan la estructura del modelo y ejercen mayor influencia relativa sobre la respuesta (**Fig. 6.3**).

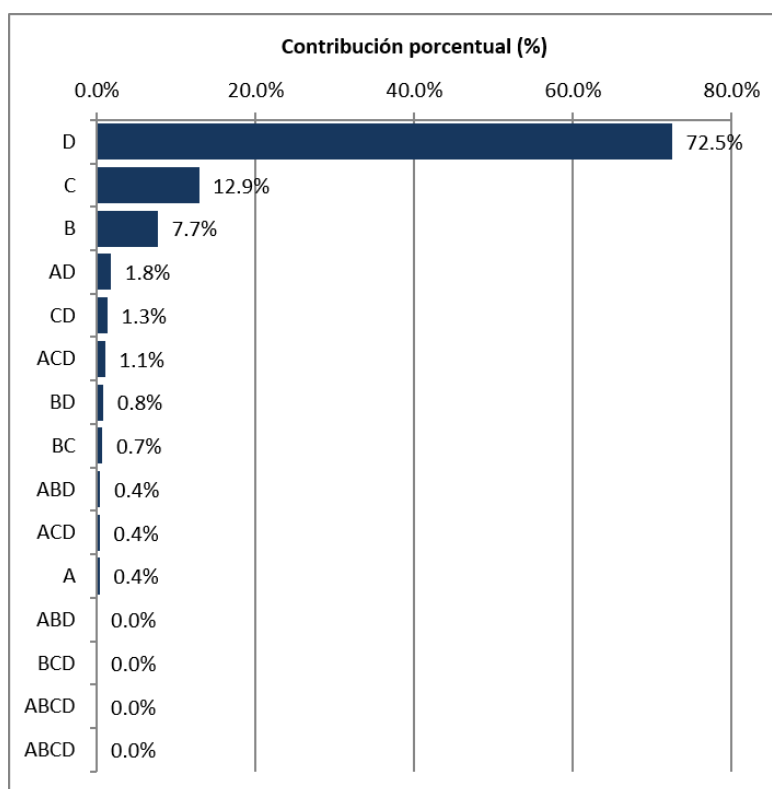


Figura 6. 3. Diagrama de Pareto de contribuciones de efectos e interacciones sobre la respuesta.

El análisis factorial indica que la variación en la recuperación de As(V) está gobernada principalmente por el tiempo de elución, la masa de adsorbente y el volumen de muestra, mientras que el volumen de elución tiene un efecto comparativamente menor dentro del intervalo estudiado. Las interacciones significativas, en particular aquellas asociadas al factor D, ponen de manifiesto que el sistema presenta cierta complejidad, pero los efectos principales describen adecuadamente la mayor parte de la variabilidad observada en la respuesta ($\approx 91\%$). Estos resultados sirven de base para seleccionar los factores más influyentes y definir el dominio de trabajo en una etapa posterior de optimización

La interpretación de estos resultados requiere considerar la naturaleza fisicoquímica del proceso de adsorción-desorción. El tiempo de elución fue, con diferencia, el factor de mayor efecto. Este resultado es coherente con el mecanismo de desorción en sistemas sólido-líquido, donde la etapa limitante suele estar asociada a la difusión del analito desde los poros y estructuras internas del adsorbente hacia la fase líquida [293]. La relevancia de D también explica por qué varias interacciones significativas involucran a este factor ($A \times D$, $B \times D$, $C \times D$): el tiempo modula la eficacia con la que las condiciones operativas favorecen a una recuperación efectiva.

El efecto significativo y de magnitud considerable de la masa de adsorbente puede interpretarse desde el punto de vista de la densidad de sitios activos. A mayor cantidad de adsorbente (0,20 g), la fase sólida contiene más centros capaces de retener arsénico durante la etapa de adsorción previa, lo que conduce a una mayor masa de analito adsorbida y, muy probablemente, a un perfil de desorción más eficiente. Además, un mayor número de sitios puede facilitar la localización de sitios de desorción más accesibles, acelerando la transferencia hacia el eluyente. Esto explica la interacción C×D: una masa mayor favorece la desorción, pero su efecto se amplifica cuando el tiempo de elución también es suficientemente largo como para liberar la totalidad del arsénico retenido. El volumen de muestra también resultó significativo y con un efecto positivo. La interacción B×C también es químicamente razonable: la influencia del volumen de muestra depende de la capacidad adsorbente disponible; si la masa de adsorbente es baja, los beneficios de un volumen mayor se ven atenuados. El efecto significativo de la masa de adsorbente y de volumen de muestra es consistente con trabajos previos [294].

Por su parte, A es el factor menos influyente entre los estudiados. Esto podría explicarse por varios motivos: a) el rango de estudio (1–3 mL) es relativamente estrecho por lo que las variaciones observadas son pequeñas en comparación con las variaciones inducidas por B, C y D; y b) la desorción está limitada principalmente por la cinética, no por la dilución.

En cuanto a las interacciones, la aparición de interacciones como A×D, B×D, C×D y B×C indica que los factores no actúan de manera totalmente independiente. Estas interacciones no son dominantes, pero muestran que el proceso posee cierta complejidad derivada de la combinación entre difusión, competencia por sitios, masas relativas y condiciones de desorción.

Determinación de las condiciones óptimas para la preconcentración de As(V) utilizando SPE.

Dado que el diseño factorial a dos niveles no permite detectar curvatura ni localizar óptimos internos, la optimización del proceso se llevó a cabo mediante un diseño compuesto central, el cual permite ajustar un modelo polinómico de segundo orden. Este modelo constituye la aproximación más simple capaz de describir la presencia de máximos o mínimos locales en la superficie de respuesta y resulta adecuado para representar el comportamiento de sistemas fisicoquímicos en regiones experimentales acotadas [291].

El ajuste del modelo se realizó mediante mínimos cuadrados ordinarios en variables codificadas, y su validez fue evaluada a través del análisis de varianza, el cual permitió determinar la significancia global del modelo, identificar

los términos relevantes y evaluar la adecuación del modelo dentro del dominio experimental estudiado.

Los factores definidos como significativos asociados a la respuesta en el análisis factorial fueron seleccionados para llevar a cabo la optimización mediante un Diseño Compuesto Central (Central Composite Design, CCD). Dado que el objetivo fue explorar la región experimental únicamente dentro de los límites previamente establecidos, se empleó la variante centrada en las caras (CCF).

El diseño estuvo compuesto por 8 puntos factoriales, 6 puntos axiales y 5 puntos centrales, necesarios para estimar el error experimental y la falta de ajuste. Se llevaron a cabo un total de 19 ensayos.

Los niveles reales se transformaron a valores codificados según la ecuación (17):

$$x = \frac{U - U_0}{\frac{\Delta U}{2}} \quad (17)$$

donde U_0 es el punto central del rango experimental y $\frac{\Delta U}{2}$ la mitad del rango.

La respuesta experimental ($Y\%$) se incorporó al diseño y se ajustó un modelo cuadrático completo de superficie de respuesta (ecuación (18)):

$$Y = \beta_0 + \sum \beta_i x_i + \sum \beta_{ii} x_i^2 + \sum \beta_{ij} x_i x_j \quad (18)$$

incluyendo los términos lineales, cuadráticos y las interacciones dobles entre los factores.

Todo el análisis estadístico y numérico del diseño factorial y del CCD se realizó utilizando *Python*, empleando las siguientes bibliotecas: *pandas* para manejo y estructuración de datos, *numpy* para operaciones matriciales y métodos numéricos, *statsmodels* para el ajuste de modelos lineales y cuadráticos, así como para la realización del ANOVA y *matplotlib* para la generación de superficies de respuesta y gráficos de nivel.

En primer lugar, se ajustó el modelo factorial completo y el modelo cuadrático del CCD. Los términos lineales describen la dirección del efecto de cada factor, los términos cuadráticos permiten identificar la existencia de curvatura y localizar un óptimo interno, mientras que los términos de interacción reflejan la dependencia mutua entre los factores evaluados (ecuación (19)).

$$Y \sim x_B + x_C + x_D + x_B^2 + x_C^2 + x_D^2 + x_Bx_C + x_Bx_D + x_Cx_D \quad (19)$$

Posteriormente, se realizó un análisis de la varianza (ADEVA) del modelo cuadrático ajustado con el fin de evaluar la significancia estadística global del modelo y de cada uno de sus términos. La significancia de los efectos lineales, cuadráticos e interacciones se determinó a partir de sus valores de probabilidad asociados. Asimismo, la presencia de curvatura fue confirmada mediante los términos cuadráticos del modelo [290].

Tabla 6. 3. *Análisis de varianza (ADEVA) del modelo cuadrático ajustado para el CCD.*

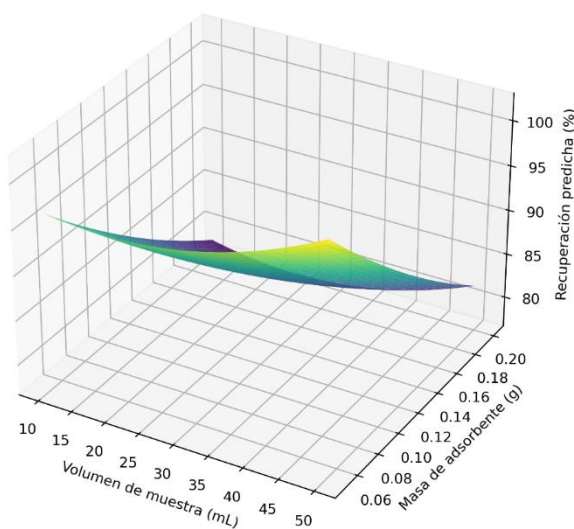
Fuente de variación	gl	SC	F	p-valor
Modelo	9	1794,7	9,3	<0,01
Términos lineales (B, C, D)	3	794,6	12,3	<0,01
Términos cuadráticos (B ² , C ² , D ²)	3	939,7	14,6	<0,01
Interacciones (BC, BD, CD)	3	60,4	0,9	0,5
Error	9	193,8	—	—
Total	18	1988,4	—	—

El análisis de la varianza del modelo cuadrático ajustado evidenció que el modelo global resulta estadísticamente significativo ($p < 0,01$), indicando una adecuada capacidad explicativa de la variación observada en la recuperación (**Tabla 6.3**). El análisis por bloques mostró que tanto los términos lineales como los términos cuadráticos contribuyen significativamente al modelo ($p < 0,01$), confirmando la influencia de las variables estudiadas y la presencia de curvatura en la superficie de respuesta. Por el contrario, el bloque de interacciones no resultó significativo ($p > 0,05$), lo que sugiere que, dentro del dominio experimental evaluado, los factores actúan mayoritariamente de manera aditiva. Estos resultados justifican el empleo de un diseño compuesto central y la posterior optimización del proceso.

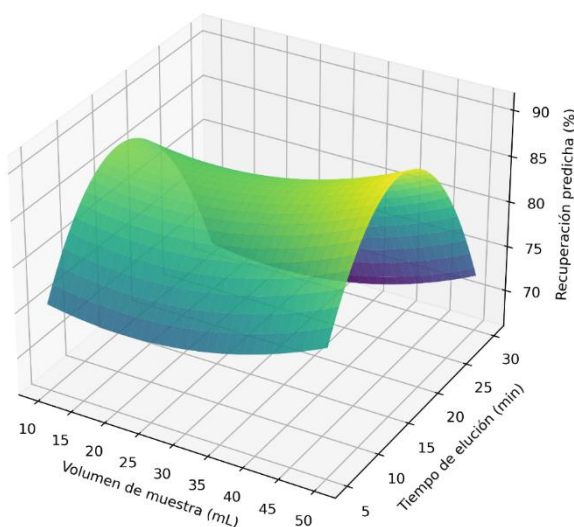
La adecuación del modelo fue evaluada mediante el análisis de residuos, verificándose la normalidad de los mismos, la homogeneidad de varianzas y la ausencia de tendencias sistemáticas, sin observarse indicios de comportamiento no descrito por el modelo dentro del dominio experimental estudiado.

Dado que el análisis de varianza confirmó la significancia de los términos cuadráticos y la adecuación del modelo, se procedió a representar gráficamente la superficie de respuesta a partir de la ecuación ajustada, con el fin de visualizar la influencia simultánea de los factores y localizar la región óptima de operación. Para ello, se seleccionaron pares de variables mientras que la tercera se mantuvo constante en su nivel central. La superficie se obtuvo evaluando la ecuación del modelo en una malla continua de valores dentro del dominio experimental, permitiendo representar gráficamente la respuesta predicha y analizar la presencia de curvatura, regiones óptimas y zonas de respuesta estable [295].

Volumen de muestra (mL) vs Masa de adsorbente (g) (con Tiempo de elución (min) = 17.50)



Volumen de muestra (mL) vs Tiempo de elución (min) (con Masa de adsorbente (g) = 0.12)



Masa de adsorbente (g) vs Tiempo de elución (min) (con Volumen de muestra (mL) = 30.00)

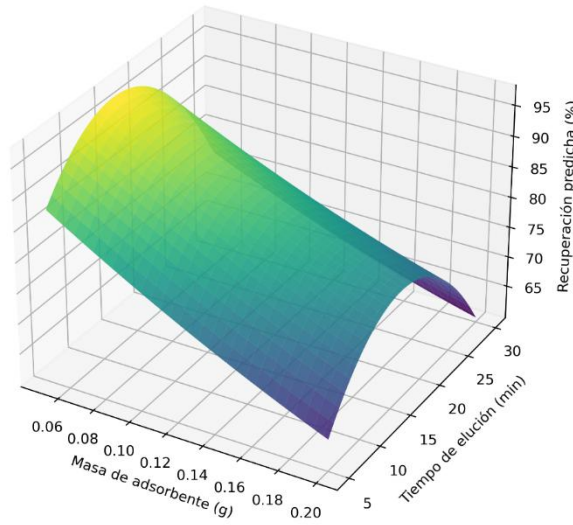


Figura 6. 4. Superficies de respuesta para la recuperación de As(V) en función de los factores operacionales.

Las superficies de respuesta muestran que la recuperación predicha depende de manera conjunta del volumen de muestra, la masa de adsorbente y el tiempo de elución, con tendencias no lineales dentro del dominio experimental. A tiempo de elución constante, se observa que la recuperación tiende a disminuir al aumentar la masa de adsorbente, mientras que el volumen de muestra presenta un efecto más moderado, con un gradiente suave sobre la superficie. Cuando se mantiene fija la masa de adsorbente, la recuperación varía con el tiempo de elución, mostrando una región de mejores valores en tiempos intermedios, mientras que tiempos muy bajos o muy altos se asocian con recuperaciones menores. Finalmente, al fijar el volumen de muestra, se evidencia una interacción entre masa de adsorbente y tiempo de elución, donde las mayores recuperaciones se alcanzan con masas más bajas combinadas con tiempos de elución intermedios, lo que sugiere la existencia de condiciones óptimas operativas dentro del rango estudiado.

Por último, se obtuvo el óptimo utilizando métodos numéricos. El punto estacionario del modelo se determinó imponiendo la condición de primer orden $\nabla Y(\mathbf{x}) = 0$ (ecuación (20)), que identifica los puntos críticos de la superficie de respuesta. Dado que esta condición es necesaria pero no suficiente para definir un óptimo, la naturaleza del punto estacionario se evaluó posteriormente mediante el análisis de las segundas derivadas. El óptimo se derivó estableciendo:

$$\nabla Y(x_B, x_C, x_D) = 0 \quad (20)$$

Esto genera un sistema lineal representado por la ecuación (21):

$$Qx^* = -b \quad (21)$$

donde b es el vector de coeficientes lineales del modelo y Q es la matriz Hessiana asociada a los términos cuadráticos e interacciones.

La solución se obtuvo mediante `np.linalg.solve(Q, -b)`, que implementa descomposición **LU**, un método numérico clásico para resolver sistemas lineales. Los autovalores de Q se calcularon con `np.linalg.eigvals(Q)`, permitiendo clasificar el punto estacionario como máximo local (todos los autovalores negativos). Los valores codificados se transformaron a unidades reales mediante la ecuación (22):

$$U = U_0 + 2x\Delta U \quad (22)$$

obteniéndose las condiciones óptimas en mL, g y min.

A partir del diseño compuesto central centrado en las caras (CCF) para los tres factores significativos (B, C y D) se ajustó un modelo cuadrático de superficie de respuesta en variables codificadas. La resolución del sistema de ecuaciones correspondiente a la condición de estacionariedad ($\partial Y/\partial xB = \partial Y/\partial xC = \partial Y/\partial xD = 0$) permitió determinar un punto estacionario en el espacio codificado. El análisis de los autovalores de la matriz Hessiana asociada al modelo indicó que este punto estacionario corresponde a un máximo local de la respuesta. La transformación de estos valores codificados a unidades reales condujo a las siguientes condiciones óptimas de operación: volumen de muestra ≈ 45 mL; masa de adsorbente $\approx 0,08$ g y tiempo de elución ≈ 13 min.

Bajo estas condiciones, el modelo predice un porcentaje de recuperación máximo 92 %. Es importante destacar que los valores codificados del punto óptimo se encuentran dentro del intervalo $[-1, +1]$ para las tres variables, lo que implica que el óptimo se localiza dentro de la región experimental estudiada y no en el borde del dominio. En consecuencia, la estimación del máximo es consistente con los datos experimentales y no corresponde a una extrapolación fuera del rango de trabajo.

Desde el punto de vista físico-químico, el óptimo obtenido refleja un equilibrio entre la relación solución/masa de adsorbente, la capacidad de retención y desorción del sistema y la cinética de elución. Un volumen de muestra intermedio-alto (≈ 45 mL) favorece a una buena interacción entre la solución y el adsorbente, mientras que una

masa de adsorbente relativamente baja ($\approx 0,08$ g) evita la saturación excesiva de sitios y favorece una desorción más eficiente en la etapa de elución. Por su parte, el tiempo de elución óptimo (≈ 13 min) es suficiente para alcanzar una desorción casi completa sin prolongar innecesariamente el ensayo, lo cual resulta ventajoso desde el punto de vista analítico y operacional al mismo tiempo que se evita que se produzcan fenómenos de readsorción.

En conjunto, el diseño compuesto central permitió no solo confirmar la marcada influencia de B, C y D sobre la recuperación de arsénico, sino también identificar una combinación de condiciones experimentales que maximiza la respuesta dentro del dominio de estudio.

La eficiencia global del procedimiento se evaluó adicionalmente a través del factor de concentración (FC), definido como la relación entre la concentración del analito en el eluato y su concentración inicial en la muestra, calculado según la expresión:

$$FC = \frac{C_{\text{eluato}}}{C_{\text{inicial}}}$$

Este parámetro permitió cuantificar el grado de enriquecimiento alcanzado y confirmar la utilidad del método propuesto para la determinación de arsénico a niveles traza en matrices acuosas. El factor de preconcentración fue de 45 lo que permite acoplar este método a otras técnicas disminuyendo su límite de detección.

Conclusiones

La aplicación combinada del diseño factorial y del diseño compuesto central (CCD) permitió comprender y optimizar de manera cuantitativa los mecanismos involucrados en la preconcentración de As(V) mediante el uso del adsorbente seleccionado. El diseño factorial proporcionó una evaluación exhaustiva de los efectos principales y de las interacciones entre los factores experimentales. Los resultados demostraron que el volumen de muestra (B), la masa de adsorbente (C) y el tiempo de elución (D) ejercieron una influencia estadísticamente significativa sobre la recuperación de As(V). El modelo cuadrático ajustado a partir del CCD mostró un ajuste adecuado, con términos lineales y cuadráticos significativos y un comportamiento suave y coherente de la superficie de respuesta. El óptimo obtenido en unidades reales resulta experimentalmente razonable. La combinación de estos mecanismos explica la obtención de un máximo local dentro del dominio experimental, y refuerza la validez fisicoquímica del modelo.

Capítulo 7. Conclusiones y futuras investigaciones

La contaminación por arsénico en el agua continúa siendo un serio problema ambiental y de salud pública, tanto a nivel global como regional. En Argentina, aproximadamente 4 millones de personas están expuestas a aguas de bebida con arsénico en varias provincias del centro y norte del país, lo que se ha asociado con mayor incidencia de enfermedades crónicas (incluyendo diversos cánceres) en esas poblaciones. En este contexto, los esfuerzos para encontrar soluciones eficientes, sostenibles y de bajo costo para la remoción y detección de arsénico son de gran relevancia.

La presente tesis doctoral abordó esta problemática mediante el desarrollo y estudio de un material adsorbente basado en aluminosilicatos proveniente de un subproducto industrial, para la extracción de arsénico tanto con fines de remediación ambiental como de preconcentración analítica. A lo largo del trabajo se avanzó desde los aspectos fundamentales del material hasta su aplicación práctica en sistemas de adsorción y métodos analíticos:

Caracterización del material (Capítulo 3): Se realizó una caracterización físico-química exhaustiva del adsorbente, incluyendo su composición elemental, estructura cristalina, áreas superficiales, distribución de tamaños de poro y grupos funcionales superficiales. Estos estudios confirmaron que el material posee propiedades adecuadas para la adsorción: una matriz porosa con presencia de óxidos de aluminio y silicio que le confieren sitios activos para retener especies de arsénico. La caracterización no solo permitió entender la química superficial involucrada en el proceso adsorptivo, sino que también proporciona información valiosa para potenciales usos del subproducto estudiado. Este puente de conocimiento facilita la valorización de residuos: demuestra cómo un material considerado “desecho” puede adquirir valor como insumo para resolver un problema ambiental, en línea con principios de economía circular y desarrollo sostenible. En otras palabras, se evidenció que integrar enfoques de química, ciencia de materiales e ingeniería ambiental puede convertir pasivos ambientales en recursos útiles, reduciendo el impacto negativo de ciertas actividades productivas y potenciando sus efectos positivos.

Desempeño como adsorbente de arsénico (Capítulo 4): Los ensayos de adsorción realizados demostraron que el material desarrollado es eficaz en la remoción de arsénico de soluciones acuosas. Se observó una alta afinidad por

las especies arsenicales, especialmente bajo condiciones controladas de pH. Los estudios cinéticos indicaron que la mayor parte del arsénico es adsorbido en tiempos relativamente cortos, lo cual sugiere un proceso de adsorción rápido favorable para aplicaciones prácticas. Asimismo, las isothermas de equilibrio obtuvieron capacidades de adsorción comparables a las de otros adsorbentes de bajo costo reportados en la literatura, posicionando a este material como una alternativa competitiva. Si bien materiales comerciales especializados (por ejemplo, a base de óxidos de hierro sintéticos) pueden alcanzar capacidades mayores, el adsorbente estudiado ofrece la ventaja de su bajo costo y abundancia, lo que resulta crucial para implementar soluciones a gran escala en regiones afectadas. Los ensayos incluyeron comparaciones con otros adsorbentes tradicionales (como carbones activados, alúminas o zeolitas naturales), encontrándose que el material estudiado presenta rendimiento equivalente o superior en ciertos rangos de operación, especialmente considerando que no requiere pre-tratamientos costosos. Un hallazgo importante fue la robustez del material frente a condiciones diversas. En conjunto, estos resultados confirman la hipótesis de que un subproducto local, correctamente caracterizado y preparado, puede actuar como un adsorbente eficaz para la mitigación de la contaminación por As, contribuyendo a soluciones más sostenibles y económicas.

Especiación de As y consideraciones químicas (Capítulo 5): Dada la química particular del arsénico, se abordó la especiación para distinguir y manejar sus diferentes formas. El arsénico inorgánico en agua se presenta principalmente como arsenito As(III) o arsenato As(V), cuya presencia relativa depende del pH y potencial redox del medio. Esta distinción es fundamental porque As(III) y As(V) tienen comportamientos de adsorción muy distintos: As(V) tiende a adsorberse con mayor facilidad en superficies con grupos cargados positivamente o sitios metálicos, mientras que As(III) en forma neutra es más difícil de retener. En nuestros estudios confirmamos esta tendencia: el material mostró mayor afinidad por As(V), alcanzando altas tasas de remoción bajo condiciones óptimas de pH ligeramente alcalino; en cambio, la adsorción de As(III) resultó menos eficiente en ausencia de un tratamiento previo. No obstante, implementando un paso de preoxidación (con, por ejemplo, agentes oxidantes de baja impacto ambiental) para convertir As(III) a As(V), se podría alcanzar también la remoción efectiva del arsenito. Además, desde la perspectiva analítica, se diseñó un procedimiento de especiación secuencial que permite diferenciar ambas especies: ajustando condiciones de extracción selectivas, fue posible retener preferentemente As(V) en el adsorbente y luego determinar As(III). Este enfoque de especiación ofrece información valiosa, ya que la toxicidad y movilidad de As dependen de su forma química. A su vez, el trabajo en este capítulo mostró

que el adsorbente desarrollado puede integrarse en estrategias analíticas más amplias para distinguir especies de arsénico.

Preconcentración y método analítico (Capítulo 6): Finalmente, se aplicó el material adsorbente en el desarrollo de una técnica analítica de preconcentración de arsénico basada en extracción en fase sólida (SPE). Este método consistió en poner en contacto un volumen determinado de muestra acuosa con el adsorbente, de modo que el arsénico quedara retenido; luego se eluyó con un volumen mínimo de solución apropiada, obteniendo así un concentrado de arsénico que pudo ser analizado instrumentalmente con mayor sensibilidad. La preconcentración alcanzada permitió mejorar significativamente los límites de detección del arsénico. Se lograron factores de concentración de dos órdenes de magnitud permitiendo detectar arsénico a niveles trazas. El método SPE desarrollado presentó varias ventajas alineadas con los principios de la química analítica verde: emplea bajos volúmenes de reactivos y disolventes y es relativamente sencillo y seguro de operar. Asimismo, el procedimiento fue validado con muestras reales de agua (incluyendo aguas subterráneas), demostrando buena exactitud y precisión aceptable. Esto indica que la metodología es adecuada para monitoreo ambiental y control de calidad de aguas. En resumen, la integración del nuevo material en un esquema analítico confirmó su potencial no solo para remover arsénico en contextos de tratamiento, sino también como herramienta para la detección y cuantificación de este contaminante en laboratorio, aportando una solución completa al problema planteado.

En conjunto, los resultados de esta investigación validan la utilidad de enfoques interdisciplinarios para abordar contaminantes prioritarios: se conjugó el desarrollo de un adsorbente alternativo con la optimización de métodos analíticos, obteniendo aportes tanto al campo de la remediación ambiental como al de la química analítica. Desde el punto de vista ambiental, se proporcionó una solución potencialmente apta para potabilización de aguas contaminadas con As, particularmente ventajosa para comunidades con recursos limitados, debido a su bajo costo y simplicidad. Desde el punto de vista científico-tecnológico, se generó conocimiento sobre las interacciones entre arsénico y superficies de aluminosilicatos, lo que sienta bases para el diseño de nuevos materiales adsorbentes. Desde el punto de vista socioeconómico, el trabajo aporta a la valorización de residuos locales, sugiriendo una estrategia de desarrollo sostenible donde un pasivo ambiental (residuo) se transforma en un insumo para solucionar otro problema ambiental (agua contaminada). Este enfoque va en línea con tendencias actuales que investigan adsorbentes de bajo costo provenientes de minerales abundantes, desechos industriales o biomasa, como sustitutos sostenibles de tecnologías tradicionales más costosas. Incluso, recientes desarrollos internacionales destacan la

mejora de estos materiales mediante funcionalización con óxidos metálicos, formación de nanocompuestos y el uso de aditivos biobasados para potenciar su eficacia. Los hallazgos de la presente tesis se inscriben dentro de esa perspectiva de innovación sustentable.

Otro aspecto relevante de los resultados es la flexibilidad y adaptabilidad de las metodologías desarrolladas. Dada la diversidad de escenarios en los que ocurre la contaminación por As (aguas subterráneas, superficiales, matrices complejas, etc.), es valioso contar con un abanico de técnicas versátiles. Aquí se demostró que es posible adaptar un mismo material y principio de extracción a distintas finalidades (remoción a gran escala vs. preconcentración analítica), lo cual es un atributo destacable. Esto sugiere que, ante problemáticas ambientales variadas, conviene disponer de herramientas tecnológicas que puedan ajustarse a necesidades locales. La versatilidad entonces se traduce en mayor potencial de aplicación real, un criterio fundamental al evaluar soluciones desde la sustentabilidad.

Finalmente, desde una mirada integradora, esta investigación trasciende los resultados técnicos específicos y refleja la importancia de la articulación entre distintos sectores y saberes. El desarrollo del material adsorbente y del método analítico implica un trabajo multidisciplinario entre la química ambiental, la química analítica, la ciencia de materiales, e incluso consideraciones de ingeniería de procesos. Asimismo, se destaca el rol de la academia en generar conocimiento transferible como la caracterización de un residuo y su aprovechamiento favoreciendo a proyectos de vinculación con el sector productivo y el desarrollo de métodos de análisis sensibles que respondan a demandas de salud pública y regulaciones. A su vez, los resultados han sido puestos a disposición de la sociedad a través de publicaciones, congresos y otros ámbitos de divulgación, fomentando el debate intersectorial (academia-industria-Estado) sobre cómo aprovechar recursos para solucionar problemas locales. En esencia, el trabajo demuestra que la investigación científica orientada a problemas concretos puede tener múltiples impactos positivos: tecnológicos, ambientales y formativos, alimentando un círculo de innovación y conocimiento en beneficio de la sociedad.

Investigaciones futuras

A partir de las conclusiones obtenidas, surgen diversas líneas futuras de investigación y desarrollo que podrían profundizar y ampliar el alcance de este trabajo:

- Escalado del proceso de remoción de As: Un paso inmediato es llevar el sistema adsorbente del laboratorio a escalas mayores. Esto implicaría ensayar el material en sistemas de flujo continuo o plantas piloto de tratamiento de agua, evaluando su rendimiento en condiciones reales (por ejemplo, con aguas naturales que contengan otras impurezas, variaciones de temperatura, pH fluctuante, etc.). Sería valioso determinar parámetros de diseño para un filtro o columna de mayor tamaño, establecer la capacidad de tratamiento, y estimar la vida útil del adsorbente en uso continuo. Asimismo, habría que estudiar la logística de regeneración y reemplazo del material una vez saturado de arsénico, considerando siempre la disposición final segura del contaminante. Un escalado exitoso podría allanar el camino hacia la implementación en comunidades afectadas por hidroarsenicismo, demostrando viabilidad técnica-económica en el terreno.
- Funcionalización y nanocompuestos: Aunque el material mostró buen desempeño por sí solo, existe la posibilidad de mejorar su capacidad adsorbente y selectividad mediante modificaciones. Investigaciones futuras podrían explorar la funcionalización química del adsorbente, por ejemplo, incorporando grupos funcionales específicos que tengan alta afinidad por el arsénico (tales como grupos férricos, sulfhídricos, o amino-funcionalizaciones que capten mejor As(III)). Otra estrategia prometedora es la fabricación de nanocompuestos combinando el aluminosilicato con otras fases activas: por ejemplo, impregnar o recubrir la superficie con nanopartículas de óxidos metálicos (Fe_2O_3 , TiO_2 , etc.) que están comprobados por su eficacia para arsenato, o desarrollar compósitos magnéticos (añadiendo Fe_3O_4) que faciliten la separación del adsorbente mediante un campo magnético externo tras el tratamiento. Estas mejoras podrían incrementar la capacidad de adsorción, reducir los tiempos necesarios para alcanzar el equilibrio e incluso permitir el reúso repetido del material sin degradación significativa.
- Ampliación a otros analitos y matrices: Si bien el enfoque se centró en arsénico, las metodologías desarrolladas (tanto de adsorción como de especiación y preconcentración) podrían extrapolarse a la detección o remoción de otros contaminantes de interés. En futuras investigaciones sería interesante probar el adsorbente con otros metaloides o metales pesados tóxicos presentes en aguas u otras matrices para evaluar si presenta afinidad y capacidad relevantes. De igual modo, podría estudiarse su desempeño con contaminantes emergentes de naturaleza aniónica (como fosfatos o algunos compuestos orgánicos). Por otra parte, la aplicabilidad en matrices complejas es un campo fértil: adaptar la técnica de

preconcentración para analizar arsénico u otros elementos en muestras como alimentos, vino o fluidos biológicos como orina sería un gran avance. Esto requeriría optimizar condiciones de preparación de muestra y quizás pasos de limpieza adicionales, pero dado el bajo costo del material, podría ofrecer alternativas analíticas locales para control de calidad alimentario o biomonitorio de contaminación. Lograr que un mismo esquema de SPE funcione en distintas matrices reforzaría la versatilidad y utilidad práctica del desarrollo.

- Acoplamiento con otras técnicas instrumentales: El método de preconcentración desarrollado puede integrarse con diversos equipos de detección. Una posibilidad futura es acoplar en línea la etapa de adsorción-elución con un instrumento de alta sensibilidad, como un espectrómetro de masas de plasma acoplado inductivamente (ICP-MS), lo que permitiría detectar concentraciones ultratrazas de arsénico automáticamente después de la etapa de extracción. Este tipo de arreglo (SPE en línea con ICP-MS u otra técnica) mejoraría la automatización y disminuiría el tiempo total de análisis por muestra. Alternativamente, podría investigarse la combinación con técnicas electroquímicas o de biosensores para aprovechamiento en terreno. Dado que el adsorbente concentra el analito, se podría imaginar un dispositivo portátil donde el arsénico acumulado se mida por una respuesta electroquímica o colorimétrica. Siguiendo esa línea, nuestro material podría integrarse en un futuro en algún formato de kit de campo (por ejemplo, bolsas de té filtrantes con el adsorbente, o cartuchos miniatura conectados a una bomba manual), brindando la capacidad de monitoreo rápido de arsénico en el lugar sin necesidad de enviar muestras al laboratorio. Esto sería especialmente útil en contextos rurales o de difícil acceso, contribuyendo a las comunidades locales para diagnosticar su calidad de agua y tomar medidas preventivas.
- Desarrollo de sistemas continuos y automatizados: Además de la portabilidad, otra meta sería incrementar la eficiencia y throughput del método mediante sistemas continuos. En un laboratorio, podría diseñarse un sistema de flujo continuo donde múltiples muestras pasen secuencialmente por la columna de preconcentración para acelerar el proceso analítico en series de muestras grandes. Igualmente, en contextos de remediación, se puede plantear un reactor continuo de lecho fijo con el adsorbente tratando un flujo constante de agua contaminada, optimizando así la remoción en tiempo real. Estos sistemas requieren estudiar la hidráulica del flujo, prevenir saturación prematura (posiblemente implementando

varias columnas en paralelo o en serie para regenerarlas alternadamente), y controlar parámetros como pH automáticamente. Un sistema continuo bien diseñado podría disminuir los tiempos de análisis/tratamiento y reducir la intervención manual, lo que aumenta la practicidad de la tecnología propuesta.

- Simulaciones computacionales y modelado predictivo: Una dirección complementaria de investigación es el empleo de herramientas computacionales para profundizar la comprensión y predicción del comportamiento del adsorbente. La química computacional, a través de métodos de simulación molecular (dinámica molecular, Monte Carlo) y cálculos de química cuántica (DFT, teoría del funcional de la densidad), puede aportar información a nivel atómico sobre cómo interactúan las especies de arsénico con la superficie del material. Por ejemplo, se podría modelar un clúster representativo de la superficie de distintos tipos de aluminosilicatos y calcular energías de adsorción para As(III) y As(V), identificando los sitios de anclaje preferenciales y la naturaleza de la unión (física o química). Estas simulaciones permitirían visualizar mecanismos que no siempre son evidentes experimentalmente y podrían guiar modificaciones al material (por ejemplo, predecir el efecto de dopar con cierto metal antes de sintetizarlo realmente). Así, la modelización computacional se vislumbra como un aliado para acelerar futuras investigaciones y enfocarlas hacia las alternativas más prometedoras.

En síntesis, las perspectivas futuras de este trabajo se alinean con profundizar su impacto en tres ejes: (1) innovación tecnológica, llevando la solución desde el ámbito científico hacia aplicaciones concretas (escalado, sistemas continuos, dispositivos portátiles); (2) mejora de materiales y métodos, potenciando las capacidades del adsorbente y extendiendo su uso a otros problemas analíticos y ambientales; y (3) conocimiento fundamental, empleando nuevas herramientas (como la simulación) para entender y predecir fenómenos que permitan diseñar la próxima generación de adsorbentes sostenibles. De esta forma, se continuará aportando a la creación de metodologías verdes, económicas y efectivas, acordes con las necesidades actuales como el cuidado de la salud pública y el ambiente. Cada línea aquí propuesta refuerza la visión integradora de la tesis: la ciencia al servicio de resolver desafíos reales, mediante soluciones creativas que vinculan sectores y que buscan un balance entre el progreso tecnológico y la preservación de los ecosistemas.

Referencias

1. Abo-El-Enein, S A, Ahmed Shebl, and S A Abo El-Dahab. 2017. Drinking water treatment sludge as an efficient adsorbent for heavy metals removal. *Applied Clay Science* 146: 343–349.
2. Phearom, San, Muhammad Kashif Shahid, and Younggyun Choi. 2022. Nature of surface interactions among Fe₃O₄ particles and arsenic species during static and continuous adsorption processes. *Groundwater for Sustainable Development* 18. Elsevier: 100789. <https://doi.org/10.1016/J.GSD.2022.100789>.
3. Lin, Z., and R. W. Puls. 2000. Adsorption, desorption and oxidation of arsenic affected by clay minerals and aging process. *Environmental Geology* 39. Springer-Verlag GmbH & Company KG: 753–759. <https://doi.org/10.1007/S002540050490/METRICS>.
4. Barbooti, Mahmood. 2015. *Environmental Applications of Instrumental Chemical Analysis*. Edited by Mahmood Barbooti. Apple Academic Press. <https://doi.org/10.1201/b18376>.
5. Bundschuh, Jochen, Marta I. Litter, Faruque Parvez, Gabriela Román-Ross, Hugo B. Nicolli, Jiin Shuh Jean, Chen Wuing Liu, et al. 2012. One century of arsenic exposure in Latin America: A review of history and occurrence from 14 countries. *Science of The Total Environment* 429. Elsevier: 2–35. <https://doi.org/10.1016/J.SCITOTENV.2011.06.024>.
6. Picón, David, Nicolás Torasso, José Roberto Vega Baudrit, Silvina Cervený, and Silvia Goyanes. 2022. Bio-inspired membranes for adsorption of arsenic via immobilized L-Cysteine in highly hydrophilic electrospun nanofibers. *Chemical Engineering Research and Design* 185. Elsevier: 108–118. <https://doi.org/10.1016/J.CHERD.2022.06.042>.
7. Ghayurdoost, Farhad, Mahdi Zarghami, Sina Sadeghfam, Nasser Jabraili-Andaryan, Sara Nikmaram, Alper Baba, Behnam Asgari Lajayer, and Mohammad Mosaferi. 2026. Hydrogeochemical assessment and health risks of groundwater in sahand volcanic foreland (NW Iran): Arsenic speciation and heavy metal risk indicators. *Ecotoxicology and Environmental Safety* 310: 119746. <https://doi.org/10.1016/j.ecoenv.2026.119746>.

8. Khansili, Nishtha. 2023. Advances in material for colorimetric and fluorescent detection of arsenic. *Biosensors and Bioelectronics: X* 15: 100410. <https://doi.org/10.1016/j.biosx.2023.100410>.
9. González-Martínez, Farith, Boris Johnson-Restrepo, and Luis A. Quiñones. 2024. Arsenic inorganic exposure, metabolism, genetic biomarkers and its impact on human health: A mini-review. *Toxicology Letters* 398: 105–117. <https://doi.org/10.1016/j.toxlet.2024.06.008>.
10. Jordan, Robert B. 2024. *Principles of Inorganic Chemistry*. Cham: Springer International Publishing. <https://doi.org/10.1007/978-3-031-22926-8>.
11. Sadee, Bashdar Abuzed, Yaseen Galali, and Salih M. S. Zebari. 2024. Recent developments in speciation and determination of arsenic in marine organisms using different analytical techniques. A review. *RSC Advances* 14: 21563–21589. <https://doi.org/10.1039/D4RA03000A>.
12. Bhat, Abhijnan, Tony O Hara, Furong Tian, and Baljit Singh. 2023. Review of analytical techniques for arsenic detection and determination in drinking water. *Environmental Science: Advances* 2: 171–195. <https://doi.org/10.1039/D2VA00218C>.
13. Sadee, Bashdar Abuzed, Salih M. S. Zebari, Yaseen Galali, and Mahmood Fadhil Saleem. 2025. A review on arsenic contamination in drinking water: sources, health impacts, and remediation approaches. *RSC Advances* 15: 2684–2703. <https://doi.org/10.1039/D4RA08867K>.
14. Yazdani, Maryam Roza, Tanja Tuutijärvi, Amit Bhatnagar, and Riku Vahala. 2016. Adsorptive removal of arsenic(V) from aqueous phase by feldspars: Kinetics, mechanism, and thermodynamic aspects of adsorption. *Journal of Molecular Liquids* 214. Elsevier: 149–156. <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2015.12.002>.
15. Mohan, Dinesh, and Charles U Pittman Jr. 2007. Arsenic removal from water/wastewater using adsorbents—a critical review. *Journal of Hazardous Materials* 142: 1–53.
16. Litter, M.I., M.A. Armienta, and S.S. Fariás. 2009. *Metodologías analíticas para la determinación y especiación de arsénico en aguas y suelos*. Buenos Aires: IBEROARSEN, CYTED.
17. Martínez-López, Salvadora, María José Martínez-Sánchez, María del Carmen Gómez-Martínez, and Carmen Pérez-Sirvent. 2020. Arsenic zoning in a coastal area of the Mediterranean Sea as a base for

- management and recovery of areas contaminated by old mining activities. *Applied Clay Science* 199: 105881. <https://doi.org/10.1016/j.clay.2020.105881>.
18. Hamidian, Amir Hossein, Nastaran Razeghi, Yu Zhang, and Min Yang. 2019. Spatial distribution of arsenic in groundwater of Iran, a review. *Journal of Geochemical Exploration* 201: 88–98. <https://doi.org/10.1016/j.gexplo.2019.03.014>.
 19. Kong, Shuqiong, Dawei Cai, Yixian Shao, Xiaguo Wei, Zhihao Yi, Robert A. Root, and Jon Chorover. 2024. Identification of key factors and mechanism determining arsenic mobilization in paddy soil-porewater-rice system. *Journal of Hazardous Materials* 479: 135684. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2024.135684>.
 20. Schuh, Christopher E., Heather E. Jamieson, Michael J. Palmer, Alan J. Martin, and Jules M. Blais. 2019. Controls governing the spatial distribution of sediment arsenic concentrations and solid-phase speciation in a lake impacted by legacy mining pollution. *Science of The Total Environment* 654: 563–575. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2018.11.065>.
 21. Shaji, E., M. Santosh, K.V. Sarath, Pranav Prakash, V. Deepchand, and B.V. Divya. 2021. Arsenic contamination of groundwater: A global synopsis with focus on the Indian Peninsula. *Geoscience Frontiers* 12: 101079. <https://doi.org/10.1016/j.gsf.2020.08.015>.
 22. Meng, Dele, Farhan Nabi, Rakhwe Kama, Shuoyu Li, Wenjuan Wang, Yongjun Guo, Zegui Li, and Huashou Li. 2024. The interaction between ferrihydrite and arsenic: A review of environmental behavior, mechanism and applied in remediation. *Journal of Hazardous Materials Advances* 13: 100398. <https://doi.org/10.1016/j.hazadv.2023.100398>.
 23. Pezeshki, Hoda, Majid Hashemi, and Saeed Rajabi. 2023. Removal of arsenic as a potentially toxic element from drinking water by filtration: A mini review of nanofiltration and reverse osmosis techniques. *Heliyon* 9: e14246. <https://doi.org/10.1016/j.heliyon.2023.e14246>.
 24. Abu Bakar, Noraini, Wan Norhamidah Wan Ibrahim, and Siti Munirah Mohd Faudzi. 2025. Arsenic contamination in rice and drinking water: An insight on human cognitive function. *Journal of Hazardous Materials Advances* 17: 100543. <https://doi.org/10.1016/j.hazadv.2024.100543>.

25. Jain, C.K., and R.D. Singh. 2012. Technological options for the removal of arsenic with special reference to South East Asia. *Journal of Environmental Management* 107: 1–18. <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2012.04.016>.
26. Fatoki, John Olabode, and Jelili Abiodun Badmus. 2022. Arsenic as an environmental and human health antagonist: A review of its toxicity and disease initiation. *Journal of Hazardous Materials Advances* 5: 100052. <https://doi.org/10.1016/j.hazadv.2022.100052>.
27. Mlangeni, Angstone Thembachako. 2023. Methylation of arsenic in rice: Mechanisms, factors, and mitigation strategies. *Toxicology Reports* 11: 295–306. <https://doi.org/10.1016/j.toxrep.2023.09.018>.
28. Lin, Xiaoyang, Huashou Li, and Shaoying Ai. 2021. Effect of atmospheric H₂O₂ on arsenic methylation and volatilization from rice plants and paddy soil. *Ecotoxicology and Environmental Safety* 217: 112100. <https://doi.org/10.1016/j.ecoenv.2021.112100>.
29. Zhang, Wei, Ai-Jun Miao, Ning-Xin Wang, Chengjun Li, Jun Sha, Jianbo Jia, Daniel S. Alessi, Bing Yan, and Yong Sik Ok. 2022. Arsenic bioaccumulation and biotransformation in aquatic organisms. *Environment International* 163: 107221. <https://doi.org/10.1016/j.envint.2022.107221>.
30. Perevochtchikova, María. 2009. La situación actual del sistema de monitoreo ambiental en la Zona Metropolitana de la Ciudad de México / The Current Status of Environmental Monitoring in the Mexico City Metropolitan Zone. *Estudios Demográficos y Urbanos* 24: 513. <https://doi.org/10.24201/edu.v24i3.1327>.
31. Degnan, James R., Joseph P. Levitt, Melinda L. Erickson, Bryant C. Jurgens, Bruce D. Lindsey, and Joseph D. Ayotte. 2020. Time scales of arsenic variability and the role of high-frequency monitoring at three water-supply wells in New Hampshire, USA. *Science of The Total Environment* 709: 135946. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2019.135946>.
32. Ng, Jack C., Barry N. Noller, Ravi Naidu, Jochen Bundschuh, and Prosun Bhattacharya, ed. 2012. *Understanding the Geological and Medical Interface of Arsenic - As 2012*. CRC Press. <https://doi.org/10.1201/b12522>.

33. FARZANA AKTER, K, Z CHEN, L SMITH, D DAVEY, and R NAIDU. 2005. Speciation of arsenic in ground water samples: A comparative study of CE-UV, HG-AAS and LC-ICP-MS. *Talanta* 68: 406–415. <https://doi.org/10.1016/j.talanta.2005.09.011>.
34. Bhat, Abhijnan, Tony O Hara, Furong Tian, and Baljit Singh. 2023. Review of analytical techniques for arsenic detection and determination in drinking water. *Environmental Science: Advances* 2: 171–195. <https://doi.org/10.1039/D2VA00218C>.
35. Inaudi, Paolo, Christian Esposito, Mery Malandrino, Laura Favilli, Agnese Giacomino, and Ornella Abollino. 2025. Development of a portable method for monitoring and speciation of arsenic in aquatic systems by anodic stripping voltammetry: Applications to real samples. *Talanta* 291: 127880. <https://doi.org/10.1016/j.talanta.2025.127880>.
36. Sultan, Mohd Wajahat, Fazil Qureshi, Salman Ahmed, Hesam Kamyab, Saravanan Rajendran, Hussameldin Ibrahim, and Mohammad Yusuf. 2025. A comprehensive review on arsenic contamination in groundwater: Sources, detection, mitigation strategies and cost analysis. *Environmental Research* 265: 120457. <https://doi.org/10.1016/j.envres.2024.120457>.
37. 王振, 郭华明, 刘海燕, and 张卫民. 2022. Source, migration, distribution, toxicological effects and remediation technologies of arsenic in groundwater in China. *China Geology* 0: 0–0. <https://doi.org/10.31035/cg2022086>.
38. Chauhan, Reshu, Surabhi Awasthi, Poonam Tiwari, Munish Kumar Upadhyay, Sudhakar Srivastava, Sanjay Dwivedi, Om Parkash Dhankher, and Rudra Deo Tripathi. 2024. Biotechnological strategies for remediation of arsenic-contaminated soils to improve soil health and sustainable agriculture. *Soil & Environmental Health* 2: 100061. <https://doi.org/10.1016/j.seh.2024.100061>.
39. Khan, Ameer, Farah Kanwal, Muhammad Shahzad, Shama Naz, Sanaullah Jalil, and Guoping Zhang. 2025. Interactions of arsenic and phosphorus in their uptake and transportation in plants: Advances and prospective research on the mechanisms and approaches for alleviating arsenic stress. *Journal of Integrative Agriculture* 24: 1631–1645. <https://doi.org/10.1016/j.jia.2024.07.022>.

40. Hashem, Md Abul, Md. Aminur Rahman, Mehedi Hasan, Md Abdul Momen, Quazi Farjana Lamia, Md Sahariar Sahen, and Modinatul Maoya. 2024. Effect of agricultural fertilizers on arsenic leaching from sediment under aerobic conditions. *Case Studies in Chemical and Environmental Engineering* 10: 100794. <https://doi.org/10.1016/j.cscee.2024.100794>.
41. Vishwakarma, Yogesh Kumar, Sonam Tiwari, Devendra Mohan, and R.S. Singh. 2021. A review on health impacts, monitoring and mitigation strategies of arsenic compounds present in air. *Cleaner Engineering and Technology* 3: 100115. <https://doi.org/10.1016/j.clet.2021.100115>.
42. Flora, Swaran J.S. 2015. Arsenic: Chemistry, Occurrence, and Exposure. In *Handbook of Arsenic Toxicology*, 1–49. Elsevier. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-418688-0.00001-0>.
43. Zha, Xuefang, Xuexian Li, Shiwan Chen, Bo Li, Xingxing Cao, Jiayan Huang, En Long, and Pan Wu. 2025. Geochemical process of arsenic source and fate in water environment of karst gold mining region, Southwestern China. *Environmental Technology & Innovation* 38: 104159. <https://doi.org/10.1016/j.eti.2025.104159>.
44. Liu, Yanhua, N.G. Wei Sung, and Miao Chen. 2025. Thermodynamic analysis of iron and arsenic species distribution and phase variation of pyrite and arsenopyrite under acidic oxidation relevant to refractory gold ores. *Hydrometallurgy* 236: 106496. <https://doi.org/10.1016/j.hydromet.2025.106496>.
45. Wang, Suiling, and Catherine N. Mulligan. 2006. Occurrence of arsenic contamination in Canada: Sources, behavior and distribution. *Science of The Total Environment* 366: 701–721. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2005.09.005>.
46. Ahmed, Shams Forruque, P. Senthil Kumar, Mahtabin Rodela Rozbu, Anika Tasnim Chowdhury, Samiha Nuzhat, Nazifa Rafa, T.M.I. Mahlia, Hwai Chyuan Ong, and M. Mofijur. 2022. Heavy metal toxicity, sources, and remediation techniques for contaminated water and soil. *Environmental Technology & Innovation* 25: 102114. <https://doi.org/10.1016/j.eti.2021.102114>.
47. Sharma, Gaurav, Yaksha Verma, Chin Wei Lai, Mu. Naushad, Jibran Iqbal, Amit Kumar, and Pooja Dhiman. 2024. Biochar and biosorbents derived from biomass for arsenic remediation. *Heliyon* 10: e36288. <https://doi.org/10.1016/j.heliyon.2024.e36288>.

48. McKeon, Hannah P., Weiluan Chen, Jan Dirk te Biesebeek, Nanette G. Vrijenhoek, Jacqueline J.M. Castenmiller, and Marcel J.B. Mengelers. 2025. Urinary concentrations of arsenic species in older Dutch adults and risk of chronic kidney disease. *Environment International* 196: 109289. <https://doi.org/10.1016/j.envint.2025.109289>.
49. Bardach, Ariel Esteban, Agustin Ciapponi, Natalie Soto, Martin R. Chaparro, Maria Calderon, Agustina Briatore, Norma Cadoppi, Roberto Tassara, and Marta I. Litter. 2015. Epidemiology of chronic disease related to arsenic in Argentina: A systematic review. *Science of The Total Environment* 538: 802–816. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2015.08.070>.
50. van Halem, D., S. A. Bakker, G. L. Amy, and J. C. van Dijk. 2009. Arsenic in drinking water: not just a problem for Bangladesh. <https://doi.org/10.5194/dwesd-2-51-2009>.
51. Tapia, J., J. Murray, M. Ormachea, N. Tirado, and D.K. Nordstrom. 2019. Origin, distribution, and geochemistry of arsenic in the Altiplano-Puna plateau of Argentina, Bolivia, Chile, and Perú. *Science of The Total Environment* 678: 309–325. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2019.04.084>.
52. Díaz, Silvana Letisia, Martín Eduardo Espósito, María del Carmen Blanco, Nilda Mabel Amiotti, Erica Susana Schmidt, Mario Eduardo Sequeira, Juan Darío Paoloni, and Hugo Benjamín Nicolli. 2016. Control factors of the spatial distribution of arsenic and other associated elements in loess soils and waters of the southern Pampa (Argentina). *CATENA* 140: 205–216. <https://doi.org/10.1016/j.catena.2016.01.013>.
53. Aullón Alcaine, Anna, Carlos Schulz, Jochen Bundschuh, Gunnar Jacks, Roger Thunvik, Jon-Petter Gustafsson, Carl-Magnus Mörrth, Ondra Sracek, Arslan Ahmad, and Prosun Bhattacharya. 2020. Hydrogeochemical controls on the mobility of arsenic, fluoride and other geogenic co-contaminants in the shallow aquifers of northeastern La Pampa Province in Argentina. *Science of The Total Environment* 715: 136671. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2020.136671>.
54. Bundschuh, J., B. Farias, R. Martin, A. Storniolo, P. Bhattacharya, J. Cortes, G. Bonorino, and R. Albouy. 2004. Groundwater arsenic in the Chaco-Pampean Plain, Argentina. *Applied Geochemistry* 19: 231–243. <https://doi.org/10.1016/j.apgeochem.2003.09.009>.

55. Calatayud, Marta, Silvia Sara Farias, Gladys Soria de Paredes, Mónica Olivera, Natalia Ávila Carreras, Maria Cecilia Giménez, Vicenta Devesa, and Dinoraz Vélez. 2019. Arsenic exposure of child populations in Northern Argentina. *Science of The Total Environment* 669: 1–6. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2019.02.415>.
56. Gomez, María Laura, Julieta Aranibar, Rodolfo Wuilloud, Cecilia Rubio, Daniel Martínez, Darío Soria, Romina Monasterio, Pablo Villagra, and Silvana Goirán. 2014. Hydrogeology and hidrogeochemical modeling in phreatic aquifer of NE Mendoza, Argentina. *Journal of Iberian Geology* 40. https://doi.org/10.5209/rev_JIGE.2014.v40.n3.43302.
57. Panigatti, M, R Boglione, C Griffa, and M Schierano. 2014. Groundwater arsenic in the central-west of the Santa Fe Province, Argentina. In , 159–161. <https://doi.org/10.1201/b16767-60>.
58. Gomez, M. L., M. T. Blarasin, and D. E. Martínez. 2009. Arsenic and fluoride in a loess aquifer in the central area of Argentina. *Environmental Geology* 57: 143–155. <https://doi.org/10.1007/s00254-008-1290-4>.
59. Funes Pinter, Iván, M. Victoria Salomon, Raúl Gil, Leandro Mastrantonio, Rubén Bottini, and Patricia Piccoli. 2018. Arsenic and trace elements in soil, water, grapevine and onion in Jáchal, Argentina. *Science of The Total Environment* 615: 1485–1498. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2017.09.114>.
60. Smedley, P.L, H.B Nicolli, D.M.J Macdonald, A.J Barros, and J.O Tullio. 2002. Hydrogeochemistry of arsenic and other inorganic constituents in groundwaters from La Pampa, Argentina. *Applied Geochemistry* 17: 259–284. [https://doi.org/10.1016/S0883-2927\(01\)00082-8](https://doi.org/10.1016/S0883-2927(01)00082-8).
61. Mariño, Eduardo E., Gloria Teijón Ávila, Prosun Bhattacharya, and Carlos J. Schulz. 2020. The occurrence of arsenic and other trace elements in groundwaters of the southwestern Chaco-Pampean plain, Argentina. *Journal of South American Earth Sciences* 100: 102547. <https://doi.org/10.1016/j.jsames.2020.102547>.
62. Blanes, Patricia S., Edgar E. Buchhamer, and María C. Giménez. 2011. Natural contamination with arsenic and other trace elements in groundwater of the Central–West region of Chaco, Argentina. *Journal of Environmental Science and Health, Part A* 46: 1197–1206. <https://doi.org/10.1080/10934529.2011.598774>.

63. Giménez, M. Cecilia, Patricia S. Blanes, Edgar E. Buchhamer, Rosa M. Osicka, Yamila Morisio, and Silvia S. Farías. 2013. Assessment of Heavy Metals Concentration in Arsenic Contaminated Groundwater of the Chaco Plain, Argentina. *ISRN Environmental Chemistry* 2013: 1–12. <https://doi.org/10.1155/2013/930207>.
64. Blanes, Patricia S, and María C Giménez. 2006. Evaluación de los Niveles de Hierro y Arsénico en Aguas Naturales Subterráneas de la Región Centro-Oeste de la Provincia del Chaco - Argentina. *Información tecnológica* 17. <https://doi.org/10.4067/S0718-07642006000300002>.
65. Bhattacharya, Prosun, Mattias Claesson, Jochen Bundschuh, Ondra Sracek, Jens Fagerberg, Gunnar Jacks, Raul A. Martin, Angel del R. Storniolo, and Juan M. Thir. 2006. Distribution and mobility of arsenic in the Río Dulce alluvial aquifers in Santiago del Estero Province, Argentina. *Science of The Total Environment* 358: 97–120. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2005.04.048>.
66. Bundschuh, J., B. Farias, R. Martin, A. Storniolo, P. Bhattacharya, J. Cortes, G. Bonorino, and R. Albouy. 2004. Groundwater arsenic in the Chaco-Pampean Plain, Argentina. *Applied Geochemistry* 19: 231–243. <https://doi.org/10.1016/j.apgeochem.2003.09.009>.
67. Blanco, M. del C., J. D. Paoloni, H. J. M. Morrás, C. E. Fiorentino, and M. Sequeira. 2006. Content and distribution of arsenic in soils, sediments and groundwater environments of the southern Pampa region, Argentina. *Environmental Toxicology* 21: 561–574. <https://doi.org/10.1002/tox.20219>.
68. Puntoriero, María Laura, Alicia Fernández Cirelli, and Alejandra Vanina Volpedo. 2015. Geochemical mechanisms controlling the chemical composition of groundwater and surface water in the southwest of the Pampean plain (Argentina). *Journal of Geochemical Exploration* 150: 64–72. <https://doi.org/10.1016/j.gexplo.2014.12.011>.
69. Puntoriero, MarÃa L., Alejandra V. Volpedo, and Alicia FernÃndez Cirelli. 2014. Arsenic, Fluoride, and Vanadium in surface water (ChasicÃ³ Lake, Argentina). *Frontiers in Environmental Science* 2. <https://doi.org/10.3389/fenvs.2014.00023>.
70. Margarita, María Alconada-Magliano, Damiano Francisco, Joel Carrillo-Rivera Jose, and Reynerio Fagundo-Castillo Juan. 2017. Arsenic and fluoride in water in northwestern Buenos Aires: their

- association with natural landscape elements. *Journal of Geography and Regional Planning* 10: 8–27. <https://doi.org/10.5897/JGRP2016.0608>.
71. Bhattacharya, Prosun, Mattias Claesson, Jochen Bundschuh, Ondra Sracek, Jens Fagerberg, Gunnar Jacks, Raul A. Martin, Angel del R. Storniolo, and Juan M. Thir. 2006. Distribution and mobility of arsenic in the Río Dulce alluvial aquifers in Santiago del Estero Province, Argentina. *Science of The Total Environment* 358: 97–120. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2005.04.048>.
 72. YEO, Kanfolo Franck Herve, Chaokun Li, Hui Zhang, Jin Chen, Wendong Wang, and Yingying Dong. 2021. Arsenic Removal from Contaminated Water Using Natural Adsorbents: A Review. *Coatings* 11: 1407. <https://doi.org/10.3390/coatings11111407>.
 73. Singh, Pardeep, Anwesha Borthakur, Rishikesh Singh, Rahul Bhadouria, Vipin Kumar Singh, and Pooja Devi. 2021. A critical review on the research trends and emerging technologies for arsenic decontamination from water. *Groundwater for Sustainable Development* 14: 100607. <https://doi.org/10.1016/j.gsd.2021.100607>.
 74. Moreira, V.R., Y.A.R. Lebron, L.V.S. Santos, E. Coutinho de Paula, and M.C.S. Amaral. 2021. Arsenic contamination, effects and remediation techniques: A special look onto membrane separation processes. *Process Safety and Environmental Protection* 148: 604–623. <https://doi.org/10.1016/j.psep.2020.11.033>.
 75. Cañas Kurz, Edgardo E., Ulrich Hellriegel, Alberto Figoli, Bartolo Gabriele, Jochen Bundschuh, and Jan Hoinkis. 2021. Small-scale membrane-based arsenic removal for decentralized applications–Developing a conceptual approach for future utilization. *Water Research* 196: 116978. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2021.116978>.
 76. Duong, Hung C., Lan T.T. Tran, Minh T. Vu, Diep Nguyen, Nga T.V. Tran, and Long D. Nghiem. 2021. A new perspective on small-scale treatment systems for arsenic affected groundwater. *Environmental Technology & Innovation* 23: 101780. <https://doi.org/10.1016/j.eti.2021.101780>.
 77. Kobya, Mehmet, Reza Darvishi Cheshmeh Soltani, Philip Isaac Omwene, and Alireza Khataee. 2020. A review on decontamination of arsenic-contained water by electrocoagulation: Reactor configurations and

- operating cost along with removal mechanisms. *Environmental Technology & Innovation* 17: 100519. <https://doi.org/10.1016/j.eti.2019.100519>.
78. Rathi, B. Senthil, and P. Senthil Kumar. 2021. A review on sources, identification and treatment strategies for the removal of toxic Arsenic from water system. *Journal of Hazardous Materials* 418: 126299. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2021.126299>.
 79. Yadav, Manoj Kumar, Duduku Saidulu, Ashok Kumar Gupta, Partha Sarathi Ghosal, and Abhijit Mukherjee. 2021. Status and management of arsenic pollution in groundwater: A comprehensive appraisal of recent global scenario, human health impacts, sustainable field-scale treatment technologies. *Journal of Environmental Chemical Engineering* 9: 105203. <https://doi.org/10.1016/j.jece.2021.105203>.
 80. Moghimi Dehkordi, Mohsen, Zahra Pournuroz Nodeh, Kamran Soleimani Dehkordi, Hossein salmanvandi, Reza Rasouli Khorjistan, and Mohammad Ghaffarzadeh. 2024. Soil, air, and water pollution from mining and industrial activities: Sources of pollution, environmental impacts, and prevention and control methods. *Results in Engineering* 23: 102729. <https://doi.org/10.1016/j.rineng.2024.102729>.
 81. Badr, Navak. 2024. Revolutionizing arsenic contaminant mitigation: Cutting-edge advances in adsorption technique: An Essence Review. *Desalination and Water Treatment* 320: 100652. <https://doi.org/10.1016/j.dwt.2024.100652>.
 82. Aigbe, Uyiosa Osagie, Kingsley Eghonghon Ukhurebor, Robert Birundu Onyancha, Otolurin Adelaja Osibote, Handoko Darmokoesoemo, and Heri Septya Kusuma. 2021. Fly ash-based adsorbent for adsorption of heavy metals and dyes from aqueous solution: a review. *Journal of Materials Research and Technology* 14: 2751–2774. <https://doi.org/10.1016/j.jmrt.2021.07.140>.
 83. Soliman, N.K., and A.F. Moustafa. 2020. Industrial solid waste for heavy metals adsorption features and challenges; a review. *Journal of Materials Research and Technology* 9: 10235–10253. <https://doi.org/10.1016/j.jmrt.2020.07.045>.
 84. Ghasemi, Homa, Mehrnoosh Afshang, Tazkieh Gilvari, Behzad Aghabarari, and Saeed Mozaffari. 2023. Rapid and effective removal of heavy metal ions from aqueous solution using nanostructured clay

- particles. *Results in Surfaces and Interfaces* 10. Elsevier: 100097.
<https://doi.org/10.1016/J.RSURFI.2023.100097>.
85. Chen, Liang, Chun Hui Zhou, Saverio Fiore, Dong Shen Tong, Hao Zhang, Chun Sheng Li, Sheng Fu Ji, and Wei Hua Yu. 2016. Functional magnetic nanoparticle/clay mineral nanocomposites: preparation, magnetism and versatile applications. *Applied Clay Science* 127: 143–163.
 86. Shi, Li-Na, Yan Zhou, Zuliang Chen, Mallavarapu Megharaj, and Ravi Naidu. 2013. Simultaneous adsorption and degradation of Zn ²⁺ and Cu ²⁺ from wastewaters using nanoscale zero-valent iron impregnated with clays. *Environmental Science and Pollution Research* 20: 3639–3648.
 87. Dev, Vinu V., Kripa K. Nair, Gayathry Baburaj, and K. Anoop Krishnan. 2022. Pushing the boundaries of heavy metal adsorption: A commentary on strategies to improve adsorption efficiency and modulate process mechanisms. *Colloid and Interface Science Communications* 49: 100626.
<https://doi.org/10.1016/j.colcom.2022.100626>.
 88. Essalmi, S., S. Lotfi, A. BaQais, M. Saadi, M. Arab, and H. Ait Ahsaine. 2024. Design and application of metal organic frameworks for heavy metals adsorption in water: a review. *RSC Advances* 14: 9365–9390.
<https://doi.org/10.1039/D3RA08815D>.
 89. Senanu, Lydia D., Gordana Kranjac-Berisavljevic, and Samuel J. Cobbina. 2023. The use of local materials to remove heavy metals for household-scale drinking water treatment: A review. *Environmental Technology & Innovation* 29: 103005. <https://doi.org/10.1016/j.eti.2023.103005>.
 90. Valdés, M Granda, A I Perez-Cordoves, and M E Diaz-Garcia. 2006. Zeolites and zeolite-based materials in analytical chemistry. *TrAC Trends in Analytical Chemistry* 25: 24–30.
 91. Burakov, Alexander E, Evgeny V Galunin, Irina V Burakova, Anastassia E Kucheroval, Shilpi Agarwal, Alexey G Tkachev, and Vinod K Gupta. 2018. Adsorption of heavy metals on conventional and nanostructured materials for wastewater treatment purposes: A review. *Ecotoxicology and environmental safety* 148: 702–712.
 92. Ghiaci, M, R Kia, A Abbaspur, and F Seyedeyn-Azad. 2004. Adsorption of chromate by surfactant-modified zeolites and MCM-41 molecular sieve. *Separation and Purification Technology* 40: 285–295.

93. Zubair, Yusuf Olalekan, Shigeshi Fuchida, Keishi Oyama, and Chiharu Tokoro. 2025. Removal and stabilization of arsenic(III/V) from water using Ca-based LDH derived from calcium oxide: Removal performance and mechanism. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects* 725: 137700. <https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2025.137700>.
94. Rahim, Muhammad, and Mas Rosemal Hakim Mas Haris. 2015. Application of biopolymer composites in arsenic removal from aqueous medium: A review. *Journal of Radiation Research and Applied Sciences* 8: 255–263. <https://doi.org/10.1016/j.jrras.2015.03.001>.
95. Alkurdi, Susan S.A., Indika Herath, Jochen Bundschuh, Raed A. Al-Juboori, Meththika Vithanage, and Dinesh Mohan. 2019. Biochar versus bone char for a sustainable inorganic arsenic mitigation in water: What needs to be done in future research? *Environment International* 127: 52–69. <https://doi.org/10.1016/j.envint.2019.03.012>.
96. Alam, Easar. 2025. Metal–organic frameworks (MOFs) for arsenic remediation: a brief overview of recent progress. *RSC Advances* 15: 20281–20308. <https://doi.org/10.1039/D5RA02420J>.
97. Rahman, Md. Saidur, Mohammad Nazrul Islam Bhuiyan, Mahfuzur Rahman, Shariful Islam, Priyanka Dey Suchi, Barun Kanti Saha, and Mohammad Zabed Hossain. 2025. Advancements in nanotechnology for arsenic remediation in agricultural systems: Challenges and prospects. *Plant Nano Biology* 13: 100169. <https://doi.org/10.1016/j.plana.2025.100169>.
98. Atia, Asem A. 2008. Adsorption of chromate and molybdate by cetylpyridinium bentonite. *Applied Clay Science* 41: 73–84.
99. Ren, Xiaohui, Zilong Zhang, Hanjin Luo, Bingjie Hu, Zhi Dang, Chen Yang, and Luye Li. 2014. Adsorption of arsenic on modified montmorillonite. *Applied Clay Science* 97: 17–23.
100. Billingham, J, C Breen, J O Rawson, J Yarwood, and B E Mann. 1997. Adsorption of Polycations on Clays: A Comparative in situ Study Using ^{133}Cs and ^{23}Na Solution Phase NMR. *Journal of colloid and interface science* 193: 183–189.

101. Oliveira, Luiz C A, Rachel V R A Rios, José D Fabris, Karim Sapag, Vijayendra K Garg, and Rochel M Lago. 2003. Clay–iron oxide magnetic composites for the adsorption of contaminants in water. *Applied Clay Science* 22: 169–177.
102. Zhu, Runhong, Qi Chen, Runliang Zhu, Ying Xu, Fei Ge, Jianxi Zhu, and Hongping He. 2015. Sequestration of heavy metal cations on montmorillonite by thermal treatment. *Applied Clay Science* 107: 90–97.
103. Mnasri-Ghnimi, S, and N Frini-Srasra. 2019. Removal of heavy metals from aqueous solutions by adsorption using single and mixed pillared clays. *Applied Clay Science* 179: 105151.
104. Stathi, Panagiota, Kiriaki Litina, Dimitrios Gournis, Thomas S Giannopoulos, and Yiannis Deligiannakis. 2007. Physicochemical study of novel organoclays as heavy metal ion adsorbents for environmental remediation. *Journal of colloid and interface science* 316: 298–309.
105. Srinivasan, Rajani. 2011. Advances in application of natural clay and its composites in removal of biological, organic, and inorganic contaminants from drinking water. *Advances in Materials Science and Engineering* 2011.
106. Gupta, Susmita Sen, and Krishna G Bhattacharyya. 2012. Adsorption of heavy metals on kaolinite and montmorillonite: a review. *Physical Chemistry Chemical Physics* 14: 6698–6723.
107. Yuan, G D[¶], B K G Theng, G J Churchman, and W P Gates. 2013. Clays and clay minerals for pollution control. In *Developments in clay science*, 5:587–644. Elsevier.
108. Uddin, Mohammad Kashif. 2017. A review on the adsorption of heavy metals by clay minerals, with special focus on the past decade. *Chemical Engineering Journal* 308: 438–462.
109. Avérous, Luc, and Eric Pollet. 2012. Environmental Silicate Nano-Biocomposites. In .
110. Lopes, A C, P Martins, and S Lanceros-Mendez. 2014. Aluminosilicate and aluminosilicate based polymer composites: present status, applications and future trends. *Progress in surface science* 89: 239–277.

111. Ma, Lingya, Qingze Chen, Jianxi Zhu, Yunfei Xi, Hongping He, Runliang Zhu, Qi Tao, and Godwin A Ayoko. 2016. Adsorption of phenol and Cu (II) onto cationic and zwitterionic surfactant modified montmorillonite in single and binary systems. *Chemical Engineering Journal* 283: 880–888.
112. Veli, Sevil, and Bilge Alyüz. 2007. Adsorption of copper and zinc from aqueous solutions by using natural clay. *Journal of Hazardous Materials* 149: 226–233.
113. Malandrino, Mery, Ornella Abollino, Agnese Giacomino, M Aceto, and Edoardo Mentasti. 2006. Adsorption of heavy metals on vermiculite: influence of pH and organic ligands. *Journal of colloid and interface science* 299: 537–546.
114. Enmili, Ahmed, Frédéric Monette, Chakib Yahiat, Makram Amor, Ali Hedhli, and Abdelkrim Azzouz. 2020. Aluminosilicate-catalyzed electrochemical removal of ammonium cation from water—kinetics and selectivity. *Environmental research* 185: 109412.
115. Elzinga, Evert J, and Donald L Sparks. 1999. Nickel sorption mechanisms in a pyrophyllite–montmorillonite mixture. *Journal of colloid and interface science* 213: 506–512.
116. Mercier, Louis, and Christian Detellier. 1995. Preparation, characterization, and applications as heavy metals sorbents of covalently grafted thiol functionalities on the interlamellar surface of montmorillonite. *Environmental science & technology* 29: 1318–1323.
117. Mitra, Girija Bhushan. 2013. Spiral Structure of 7 Å Halloysite: Mathematical Models. *Clays and Clay Minerals* 61: 499–507. <https://doi.org/10.1346/CCMN.2013.0610602>.
118. Pavlidou, S., and C.D. Papaspyrides. 2008. A review on polymer–layered silicate nanocomposites. *Progress in Polymer Science* 33: 1119–1198. <https://doi.org/10.1016/j.progpolymsci.2008.07.008>.
119. Bergaya, Faïza, Maguy Jaber, and Jean-François Lambert. 2011. Organophilic Clay Minerals. In *Rubber-Clay Nanocomposites*, 45–86. Wiley. <https://doi.org/10.1002/9781118092866.ch2>.
120. Lee, Seung Mok, and Diwakar Tiwari. 2012. Organo and inorgano-organo-modified clays in the remediation of aqueous solutions: An overview. *Applied Clay Science* 59: 84–102.

121. Pavlidou, S, and C D Papaspyrides. 2008. A review on polymer-layered silicate nanocomposites. *Progress in Polymer Science* 33: 1119–1198.
122. Zhang, Tingting, Wei Wang, Yunliang Zhao, Haoyu Bai, Tong Wen, Shichang Kang, Guangsen Song, Shaoxian Song, and Sridhar Komarneni. 2021. Removal of heavy metals and dyes by clay-based adsorbents: From natural clays to 1D and 2D nano-composites. *Chemical Engineering Journal* 420: 127574.
123. Ruiz-Hitzky, Eduardo, Pilar Aranda, Margarita Darder, and Giora Rytwo. 2010. Hybrid materials based on clays for environmental and biomedical applications. *Journal of Materials Chemistry* 20: 9306–9321.
124. Zhu, Runliang, Qingze Chen, Qing Zhou, Yunfei Xi, Jianxi Zhu, and Hongping He. 2016. Adsorbents based on montmorillonite for contaminant removal from water: A review. *Applied Clay Science* 123: 239–258.
125. Fuertes, V., J.J. Reinoso, J.F. Fernández, and E. Enríquez. 2022. Engineered feldspar-based ceramics: A review of their potential in ceramic industry. *Journal of the European Ceramic Society* 42: 307–326. <https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2021.10.017>.
126. Dimitrijevic, Radovan, Vera Dondur, Predrag Vulic, Smilja Markovic, and Slobodan Macura. 2004. Structural characterization of pure Na-nephelines synthesized by zeolite conversion route. *Journal of Physics and Chemistry of Solids* 65. Pergamon: 1623–1633. <https://doi.org/10.1016/J.JPCS.2004.03.005>.
127. Ng, Eng-Poh, and Svetlana Mintova. 2008. Nanoporous materials with enhanced hydrophilicity and high water sorption capacity. *Microporous and Mesoporous Materials* 114: 1–26.
128. Su, Chunming, and James B Harsh. 1993. The electrophoretic mobility of imogolite and allophane in the presence of inorganic anions and citrate. *Clays and Clay Minerals* 41: 461–471.
129. Yuan, Peng, Antoine Thill, and Faïza Bergaya. 2016. *Nanosized tubular clay minerals: Halloysite and Imogolite*. Elsevier.
130. Sulaiman, Kazeem O, Muhammad Sajid, and Khalid Alhooshani. 2020. Application of porous membrane bag enclosed alkaline treated Y-Zeolite for removal of heavy metal ions from water. *Microchemical Journal* 152: 104289.

131. Aguzzi, C, P Cerezo, C Viseras, and C Caramella. 2007. Use of clays as drug delivery systems: possibilities and limitations. *Applied Clay Science* 36: 22–36.
132. Williams, Lynda B, David W Metge, Dennis D Eberl, Ronald W Harvey, Amanda G Turner, Panjai Prapaipong, and Amisha T Poret-Peterson. 2011. What makes a natural clay antibacterial? *Environmental science & technology* 45: 3768–3773.
133. Bailey, Susan E, Trudy J Olin, R Mark Bricka, and D Dean Adrian. 1999. A review of potentially low-cost sorbents for heavy metals. *Water research* 33: 2469–2479.
134. Arancibia-Miranda, Nicolás, Mauricio Escudey, Mauricio Molina, and María Teresa García-González. 2011. Use of isoelectric point and pH to evaluate the synthesis of a nanotubular aluminosilicate. *Journal of non-crystalline solids* 357: 1750–1756.
135. Arancibia-Miranda, Nicolás, Mauricio Escudey, Ricardo Ramírez, Rafael I González, Adri C T Van Duin, and Miguel Kiwi. 2017. Advancements in the synthesis of building block materials: experimental evidence and modeled interpretations of the effect of Na and K on imogolite synthesis. *The Journal of Physical Chemistry C* 121: 12658–12668.
136. Escudey, Mauricio, and Gerardo Galindo. 1983. Effect of iron oxide coatings on electrophoretic mobility and dispersion of allophane. *Journal of colloid and interface science* 93: 78–83.
137. Harsh, James B, S J Traina, J Boyle, and Ying Yang. 1992. Adsorption of cations on imogolite and their effect on surface charge characteristics. *Clays and Clay Minerals* 40: 700–706.
138. Jara, Alejandra A, Sabine Goldberg, and M L Mora. 2005. Studies of the surface charge of amorphous aluminosilicates using surface complexation models. *Journal of colloid and interface science* 292: 160–170.
139. Chutia, Pratap, Shigeru Kato, Toshinori Kojima, and Shigeo Satokawa. 2009. Arsenic adsorption from aqueous solution on synthetic zeolites. *Journal of Hazardous Materials* 162. Elsevier: 440–447. <https://doi.org/10.1016/J.JHAZMAT.2008.05.061>.

140. Kumar Dutta, Dipak, Bibek Jyoti Borah, and Podma Pollov Sarmah. 2015. Recent advances in metal nanoparticles stabilization into nanopores of montmorillonite and their catalytic applications for fine chemicals synthesis. *Catalysis Reviews* 57: 257–305.
141. Corma, Avelino. 1995. Inorganic solid acids and their use in acid-catalyzed hydrocarbon reactions. *Chemical reviews* 95: 559–614.
142. Datt, Ashish, Daryl Fields, and Sarah C Larsen. 2012. An experimental and computational study of the loading and release of aspirin from zeolite HY. *The Journal of Physical Chemistry C* 116: 21382–21390.
143. Larsen, Sarah C. 2007. Nanocrystalline zeolites and zeolite structures: synthesis, characterization, and applications. *The Journal of Physical Chemistry C* 111: 18464–18474.
144. Gu, Shiqing, Xiaonan Kang, Lan Wang, Eric Lichtfouse, and Chuanyi Wang. 2019. Clay mineral adsorbents for heavy metal removal from wastewater: a review. *Environmental Chemistry Letters* 17: 629–654.
145. Olu-Owolabi, Bamidele I, Alimoh H Alabi, Emmanuel I Unuabonah, Paul N Diagboya, Leonard Böhm, and Rolf-Alexander Düring. 2016. Calcined biomass-modified bentonite clay for removal of aqueous metal ions. *Journal of Environmental Chemical Engineering* 4: 1376–1382.
146. Franco, F, M Benítez-Guerrero, I Gonzalez-Triviño, R Pérez-Recuerda, C Assiego, J Cifuentes-Melchor, and J Pascual-Cosp. 2016. Low-cost aluminum and iron oxides supported on dioctahedral and trioctahedral smectites: A comparative study of the effectiveness on the heavy metal adsorption from water. *Applied Clay Science* 119: 321–332.
147. Tohdee, Kanogwan, and Lupong Kaewsichan. 2018. Enhancement of adsorption efficiency of heavy metal Cu (II) and Zn (II) onto cationic surfactant modified bentonite. *Journal of Environmental Chemical Engineering* 6: 2821–2828.
148. Zhao, Rongrong, Zuoming Zhou, Xiaodan Zhao, and Guohua Jing. 2019. Enhanced Cr (VI) removal from simulated electroplating rinse wastewater by amino-functionalized vermiculite-supported nanoscale zero-valent iron. *Chemosphere* 218: 458–467.

149. Maleki, Ali, Zoleikha Hajizadeh, Vajiheh Sharifi, and Zeynab Emdadi. 2019. A green, porous and eco-friendly magnetic geopolymer adsorbent for heavy metals removal from aqueous solutions. *Journal of Cleaner Production* 215: 1233–1245.
150. Akpomie, Kovo G, and Folasegun A Dawodu. 2016. Acid-modified montmorillonite for sorption of heavy metals from automobile effluent. *Beni-Suef University Journal of Basic and Applied Sciences* 5: 1–12.
151. Naderi, Arman, Mohammad Amir Delavar, Yousef Ghorbani, Babak Kaboudin, and Mehdi Hosseini. 2018. Modification of nano-clays with ionic liquids for the removal of Cd (II) ion from aqueous phase. *Applied Clay Science* 158: 236–245.
152. Ahmed, Zubair, Pingxiao Wu, Lu Jiang, Junqin Liu, Quanyun Ye, Qiliang Yang, and Nengwu Zhu. 2020. Enhanced simultaneous adsorption of Cd(II) and Pb(II) on octylamine functionalized vermiculite. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects* 604. Elsevier: 125285. <https://doi.org/10.1016/J.COLSURFA.2020.125285>.
153. Yang, Shanshan, Zhiyan Huang, Chunquan Li, Wen Li, Lin Yang, and Pingxiao Wu. 2020. Individual and simultaneous adsorption of tetracycline and cadmium by dodecyl dimethyl betaine modified vermiculite. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects* 602: 125171.
154. Zhao, Rongrong, Zuoming Zhou, Xiaodan Zhao, and Guohua Jing. 2019. Enhanced Cr(VI) removal from simulated electroplating rinse wastewater by amino-functionalized vermiculite-supported nanoscale zero-valent iron. *Chemosphere* 218. Pergamon: 458–467. <https://doi.org/10.1016/J.CHEMOSPHERE.2018.11.118>.
155. Wang, Jiahong, Tongtong Sun, Atif Saleem, and Yao Chen. 2020. Enhanced adsorptive removal of Cr(VI) in aqueous solution by polyethyleneimine modified palygorskite. *Chinese Journal of Chemical Engineering* 28. Elsevier: 2650–2657. <https://doi.org/10.1016/J.CJCHE.2020.03.019>.
156. Chen, Meiqing, Qing Guo, Feike Pei, Liya Chen, Saeed Rehman, Shuling Liang, Zhi Dang, and Pingxiao Wu. 2020. The role of Fe(III) in enhancement of interaction between chitosan and vermiculite for synergistic co-removal of Cr(VI) and Cd(II). *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects* 606. Elsevier: 125356. <https://doi.org/10.1016/J.COLSURFA.2020.125356>.

157. Pawar, Radheshyam R, Munui Kim, Jae-Gyu Kim, Seong-Min Hong, Sandesh Y Sawant, and Seung Mok Lee. 2018. Efficient removal of hazardous lead, cadmium, and arsenic from aqueous environment by iron oxide modified clay-activated carbon composite beads. *Applied Clay Science* 162: 339–350.
158. Celis, Rafael, M Carmen Hermosin, and Juan Cornejo. 2000. Heavy metal adsorption by functionalized clays. *Environmental science & technology* 34: 4593–4599.
159. Yunus, Ian Sofian, Harwin, Adi Kurniawan, Dendy Adityawarman, and Antonius Indarto. 2012. Nanotechnologies in water and air pollution treatment. *Environmental Technology Reviews* 1: 136–148.
160. Zhou, Chun Hui, and John Keeling. 2013. Fundamental and applied research on clay minerals: From climate and environment to nanotechnology. *Applied Clay Science* 74: 3–9.
161. Wu, Pingxiao, Weimin Wu, Shuzhen Li, Ning Xing, Nengwu Zhu, Ping Li, Jinghua Wu, Chen Yang, and Zhi Dang. 2009. Removal of Cd²⁺ from aqueous solution by adsorption using Fe-montmorillonite. *Journal of Hazardous Materials* 169: 824–830.
162. Padilla-Ortega, E, N Medellín-Castillo, and A Robledo-Cabrera. 2020. Comparative study of the effect of structural arrangement of clays in the thermal activation: Evaluation of their adsorption capacity to remove Cd (II). *Journal of Environmental Chemical Engineering* 8: 103850.
163. Aytas, S, M Yurtlu, and Ramazan Donat. 2009. Adsorption characteristic of U (VI) ion onto thermally activated bentonite. *Journal of Hazardous Materials* 172: 667–674.
164. Semenyutina, Alexandra Viktorovna, Viktoria Alekseevna Semenyutina, Aliya Shamilyevna Khuzhakhmetova, and Igor Petrovich Svintsov. 2019. The decrease in the concentration of formaldehyde in the environment of aluminosilicate sorbents. In *Key Engineering materials*, 802:57–68. Trans Tech Publ.
165. Loganathan, Paripurnanda, Saravanamuthu Vigneswaran, and Jaya Kandasamy. 2013. Enhanced removal of nitrate from water using surface modification of adsorbents—a review. *Journal of environmental management* 131: 363–374.

166. Yu, Xue, Sai Wu, Zhiyuan Zhang, and Cuiping Wang. 2025. Application of ball milling technology in removal of PFAS and ball milling modified materials: A review. *Journal of Hazardous Materials Advances* 18: 100709. <https://doi.org/10.1016/j.hazadv.2025.100709>.
167. Liu, Guofei, Ye Li, Jie Hou, Yajun Wang, and Dasong Lin. 2025. A review on the industrial waste based adsorbents for the removal of pollutants from water: Modification methods and adsorption study. *Resources, Environment and Sustainability* 19: 100183. <https://doi.org/10.1016/j.resenv.2024.100183>.
168. Kiani, Aida, Elena Lamberti, Gianluca Viscusi, Paola Giudicianni, Corinna Maria Grottola, Raffaele Ragucci, Giuliana Gorrasi, and Maria Rosaria Acocella. 2024. Eco-friendly one-shot approach for producing a functionalized nano-torrefied biomass: a new application of ball milling technology. *Materials Advances* 5: 695–704. <https://doi.org/10.1039/D3MA00804E>.
169. Vengris, T, R Binkien, and A Sveikauskait. 2001. Nickel, copper and zinc removal from waste water by a modified clay sorbent. *Applied Clay Science* 18: 183–190.
170. Khin, Mya Mya, A Sreekumaran Nair, V Jagadeesh Babu, Rajendiran Murugan, and Seeram Ramakrishna. 2012. A review on nanomaterials for environmental remediation. *Energy & Environmental Science* 5: 8075–8109.
171. Goh, Kok-Hui, Teik-Thye Lim, and Zhili Dong. 2008. Application of layered double hydroxides for removal of oxyanions: a review. *Water research* 42: 1343–1368.
172. Arancibia-Miranda, Nicolás, Karen Manquían-Cerda, Carmen Pizarro, Tamara Maldonado, Jonathan Suazo-Hernández, Mauricio Escudey, Nanthi Bolan, and Binoy Sarkar. 2020. Mechanistic insights into simultaneous removal of copper, cadmium and arsenic from water by iron oxide-functionalized magnetic imogolite nanocomposites. *Journal of Hazardous Materials* 398: 122940.
173. Zhang, Huan, Xin Fan, Xiangyu Liu, Qingdong He, Wenting Zhao, Lei Han, Jingjing Cui, Fang Guo, and Wenbo Wang. 2023. Green and cost-efficient functionalized clay adsorbent enables one-step ultraefficient removal of Pb(II) at very low and high concentrations. *Applied Clay Science* 238. Elsevier: 106934. <https://doi.org/10.1016/J.CLAY.2023.106934>.

174. Karahan, Senem, Mürüvvet Yurdakoç, Yoldaş Seki, and Kadir Yurdakoç. 2006. Removal of boron from aqueous solution by clays and modified clays. *Journal of colloid and interface science* 293: 36–42.
175. De Paiva, Lucilene Betega, Ana Rita Morales, and Francisco R Valenzuela Díaz. 2008. Organoclays: properties, preparation and applications. *Applied Clay Science* 42: 8–24.
176. Anirudhan, T S, and M Ramachandran. 2008. Synthesis and characterization of amidoximated polyacrylonitrile/organobentonite composite for Cu (II), Zn (II), and Cd (II) adsorption from aqueous solutions and industry wastewaters. *Industrial & engineering chemistry research* 47: 6175–6184.
177. He, Hongping, Yuehong Ma, Jianxi Zhu, Peng Yuan, and Yanhong Qing. 2010. Organoclays prepared from montmorillonites with different cation exchange capacity and surfactant configuration. *Applied Clay Science* 48: 67–72.
178. Patel, Hasmukh A, Rajesh S Somani, Hari C Bajaj, and Raksh V Jasra. 2006. Nanoclays for polymer nanocomposites, paints, inks, greases and cosmetics formulations, drug delivery vehicle and waste water treatment. *Bulletin of Materials Science* 29: 133–145.
179. Ray, Suprakash Sinha. 2014. Recent Trends and Future Outlooks in the Field of Clay-Containing Polymer Nanocomposites. *Macromolecular Chemistry and Physics* 215: 1162–1179.
180. D'Amico, David A, Romina P Ollier, Vera A Alvarez, Walter F Schroeder, and Viviana P Cyras. 2014. Modification of bentonite by combination of reactions of acid-activation, silylation and ionic exchange. *Applied Clay Science* 99: 254–260.
181. He, Hongping, Qi Tao, Jianxi Zhu, Peng Yuan, Wei Shen, and Shuqin Yang. 2013. Silylation of clay mineral surfaces. *Applied Clay Science* 71: 15–20.
182. Georgescu, Ana-Maria, Françoise Nardou, Valentin Zichil, and Ileana Denisa Nistor. 2018. Adsorption of lead (II) ions from aqueous solutions onto Cr-pillared clays. *Applied Clay Science* 152: 44–50.
183. Asif, Abdul Hannan, Chao Li, Hazel Lim, Rajesh Sharma, and Hongqi Sun. 2026. Direct lithium extraction using Australian spodumene refinery residue: a waste to value approach. *Resources, Conservation and Recycling* 224: 108574. <https://doi.org/10.1016/j.resconrec.2025.108574>.

184. Jajuli, Maizatul Najwa, Grégoire Herzog, Marc Hébrant, Ng Eng Poh, Afidah Abdul Rahim, Bahrudin Saad, and M. Hazwan Hussin. 2021. Graphene and zeolite as adsorbents in bar-micro-solid phase extraction of pharmaceutical compounds of diverse polarities. *RSC Advances* 11: 16297–16306. <https://doi.org/10.1039/D1RA01569A>.
185. García-Atienza, P., A. García-Juan, S. Armenta, J.M. Herrero-Martínez, and H. Martínez-Pérez-Cejuela. 2025. Advanced solid materials for the extraction of drugs from biological fluids. *Advances in Sample Preparation* 15: 100202. <https://doi.org/10.1016/j.sampre.2025.100202>.
186. Ramos, L. 2024. Current trends in the determination of organic compounds in foodstuffs using matrix solid phase dispersion. *TrAC Trends in Analytical Chemistry* 172: 117601. <https://doi.org/10.1016/j.trac.2024.117601>.
187. Fiscal-Ladino, Jhon, Juan Jose Lozada-Castro, Jhon Jairo Rios-Acevedo, Diego Montaña-Montoya, Eduardo Carasek, Pablo Richter, Alvaro Pulzara-Mora, Liliana Moncayo Martínez, and Milton Rosero-Moreano. 2024. New solid phase microextraction fibers with green clay coating via radio frequency magnetron sputtering for detecting low-polar compounds in water samples. *Analytica Chimica Acta* 1332: 343375. <https://doi.org/10.1016/j.aca.2024.343375>.
188. Saraji, Mohammad, Mohammad Taghi Jafari, and Mehdi Mossaddegh. 2017. Chemically modified halloysite nanotubes as a solid-phase microextraction coating. *Analytica Chimica Acta* 964: 85–95. <https://doi.org/10.1016/j.aca.2017.02.018>.
189. Jano, Ana, Adrián Fuente-Ballesteros, Ana M. Ares, and José Bernal. 2025. Miniaturized solid-phase extraction techniques in sample preparation applied to food matrices: A review. *Microchemical Journal* 213: 113794. <https://doi.org/10.1016/j.microc.2025.113794>.
190. Zhou, Jingwei, Yuexiang Chang, Hao Tian, Jia-Huan Qu, Qiqin Wang, Jincai Wang, and Zhengjin Jiang. 2024. Recent advances in accelerating solid-phase extraction. *Journal of Chromatography Open* 6: 100156. <https://doi.org/10.1016/j.jcoa.2024.100156>.

191. Alahmad, Waleed, S. Irem Kaya, Ahmet Cetinkaya, Pakorn Varanusupakul, and Sibel A. Ozkan. 2023. Green chemistry methods for food analysis: Overview of sample preparation and determination. *Advances in Sample Preparation* 5: 100053. <https://doi.org/10.1016/j.sampre.2023.100053>.
192. Cheriyan, Binoy Varghese, Karthik K Karunakar, Ragavendran Anandakumar, Akshaya Murugathirumal, and Abinaya Senthil kumar. 2025. Eco-friendly extraction technologies: A comprehensive review of modern green analytical methods. *Sustainable Chemistry for Climate Action* 6: 100054. <https://doi.org/10.1016/j.scca.2024.100054>.
193. Chillè, Donatella, Eva Marguí, Enriqueta Anticó, Claudia Foti, and Clàudia Fontàs. 2024. Facilitating inorganic arsenic speciation and quantification in waters: Polymer inclusion membrane preconcentration and X-ray fluorescence detection. *Analytica Chimica Acta* 1324: 343098. <https://doi.org/10.1016/j.aca.2024.343098>.
194. Lima, Francisco Eduardo Holanda, Francisco Luan Fonsêca da Silva, Abdullah Abkar Akhdhar, Pierre Basílio Almeida Fechine, Ana Rita de Araujo Nogueira, and Wladiana Oliveira Matos. 2025. Non-chromatographic inorganic arsenic speciation in rice by spectrophotometry using silver nanoparticles as platform sensor. *Food Chemistry* 476: 143321. <https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2025.143321>.
195. Zhao, Ke, Canwei Mao, Ruiyu Ding, Dean Song, Liya Ge, and Grzegorz Lisak. 2024. Simultaneous speciation of inorganic arsenic (III and V) utilizing gold-manganese oxide nanoparticles modified electrochemical sensors. *Electrochimica Acta* 502: 144796. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2024.144796>.
196. Munonde, Tshimangadzo S., Nobanathi W. Maxakato, and Philiswa N. Nomngongo. 2018. Preparation of magnetic Fe₃O₄ nanocomposites modified with MnO₂, Al₂O₃, Au and their application for preconcentration of arsenic in river water samples. *Journal of Environmental Chemical Engineering* 6: 1673–1681. <https://doi.org/10.1016/j.jece.2018.02.017>.
197. İşlek Coşkun, Yasemin, Tülin niz De Çiftçi, and Emür Henden. 2016. A novel nanoadsorbent Ni/Ni₃B for preconcentration of arsenic(III) and arsenic(V) before hydride generation-atomic absorption spectrometric determination. *Desalination and Water Treatment* 57: 20411–20421. <https://doi.org/10.1080/19443994.2015.1107756>.

198. Assis, Roberta C., Betânia A. de Araújo Faria, Claudia L. Caldeira, Aparecida Barbosa Mageste, Leandro R. de Lemos, and Guilherme D. Rodrigues. 2019. Extraction of arsenic(III) in aqueous two-phase systems: A new methodology for determination and speciation analysis of inorganic arsenic. *Microchemical Journal* 147: 429–436. <https://doi.org/10.1016/j.microc.2019.03.058>.
199. Sadee, Bashdar Abuzed, Yaseen Galali, and Salih M. S. Zebari. 2024. Recent developments in speciation and determination of arsenic in marine organisms using different analytical techniques. A review. *RSC Advances* 14: 21563–21589. <https://doi.org/10.1039/D4RA03000A>.
200. Aslan, Fuat, Haluk Bingol, and Ali Tor. 2024. One-step hot-press synthesis of amino functionalized Zr-based metal organic framework for determination and speciation of trace inorganic arsenic species in water samples with EDXRF spectrometry. *Microchemical Journal* 206: 111577. <https://doi.org/10.1016/j.microc.2024.111577>.
201. Sugár, Éva, Enikő Tatár, Gyula Záray, and Victor G. Mihucz. 2013. Field separation-based speciation analysis of inorganic arsenic in public well water in Hungary. *Microchemical Journal* 107: 131–135. <https://doi.org/10.1016/j.microc.2012.05.025>.
202. Aranda, Pedro R., Ivan Llorens, Ernesto Perino, Irma De Vito, and Julio Raba. 2016. Removal of arsenic(V) ions from aqueous media by adsorption on multiwall carbon nanotubes thin film using XRF technique. *Environmental Nanotechnology, Monitoring & Management* 5: 21–26. <https://doi.org/10.1016/j.enmm.2015.11.002>.
203. Mihucz, Victor G., László Bencs, Kornél Koncz, Enikő Tatár, Tamás Weiszbürg, and Gyula Záray. 2017. Fast arsenic speciation in water by on-site solid phase extraction and high-resolution continuum source graphite furnace atomic absorption spectrometry. *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy* 128: 30–35. <https://doi.org/10.1016/j.sab.2016.12.010>.
204. da Silva, Francisco L.F., Francisco E.H. Lima, Davino M. Andrade Neto, Fernando L. de Menezes, Lillian M.U.D. Fechine, Abdullah Akhdhar, Livia P.D. Ribeiro, et al. 2023. Magnetic solid phase extraction as a nonchromatographic method for the quantification of ultratrace inorganic arsenic in rice by inductively coupled plasma-optical emission spectrometry (ICP OES). *Food Chemistry* 412: 135461. <https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2023.135461>.

205. Arancibia-Miranda, Nicolás, Mauricio Escudey, Carmen Pizarro, Juliano C. Denardin, María Teresa García-González, José D. Fabris, and Laurent Charlet. 2014. Preparation and characterization of a single-walled aluminosilicate nanotube-iron oxide composite: Its applications to removal of aqueous arsenate. *Materials Research Bulletin* 51. Pergamon: 145–152. <https://doi.org/10.1016/J.MATERRESBULL.2013.12.014>.
206. Lata, Sneha, and S.R. Samadder. 2016. Removal of arsenic from water using nano adsorbents and challenges: A review. *Journal of Environmental Management* 166: 387–406. <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2015.10.039>.
207. Sun, Shilei, Zhe Wang, Qingyin Dai, Dan Yin, Keqian Zhao, Jun Zhang, Shijie You, and Ke Wang. 2025. Synergistic valorization of lepidolite slag and fly ash into self-foaming lightweight aggregates. *Construction and Building Materials* 505: 144766. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2025.144766>.
208. Yang, Daokui, Guangshuo Wei, Jiazheng Zhang, Ruiqiang Zhao, Yunfei Wang, Jingwei Li, Xujiang Wang, Wenlong Wang, and Yanpeng Mao. 2026. Alkaline hydrothermal valorization of gold tailings into hydrophobic silica aerogels and FAU zeolite. *Waste Management* 213: 115394. <https://doi.org/10.1016/j.wasman.2026.115394>.
209. Balcázar M., Ramón, and Melisa Argento. 2026. From socio-environmental conflict to responsible lithium mining: understanding the Governance of Dispossession from the salt flats of Chile and Argentina. *The Extractive Industries and Society* 25: 101724. <https://doi.org/10.1016/j.exis.2025.101724>.
210. Eniowo, Olushola Daniel, Hendrik Grobler, Antoine F. Mulaba-Bafubandi, Moshood Onifade, Olasumbo Makinde, and Sunday Olabisi Daramola. 2026. Plugging the gaps: Sustainable resource policy and revenue leakages in Nigeria's small-scale lithium mining. *The Extractive Industries and Society* 25: 101788. <https://doi.org/10.1016/j.exis.2025.101788>.
211. Zeballos, Nadia C., Walter R. Torres, and Victoria Flexer. 2025. Towards a higher level of circularity in lithium brine mining: CO₂ absorption in concentrated brines. *RSC Sustainability* 3: 5182–5194. <https://doi.org/10.1039/D5SU00552C>.

212. Setu, Shamsunnahar, and Vladimir Strezov. 2026. Environmental impact assessment of α -spodumene production from Lithium mining in Australia. *Resources, Conservation and Recycling* 225: 108601. <https://doi.org/10.1016/j.resconrec.2025.108601>.
213. Bartoňová, Lucie, Helena Raclavská, and Barbora Švédová. 2026. Lithium extraction from mining and mineral processing wastes. *Resources Policy* 112: 105790. <https://doi.org/10.1016/j.resourpol.2025.105790>.
214. Fuertes, V., J.J. Reinoso, J.F. Fernández, and E. Enríquez. 2022. Engineered feldspar-based ceramics: A review of their potential in ceramic industry. *Journal of the European Ceramic Society* 42: 307–326. <https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2021.10.017>.
215. Anovitz, L.M., A. Affolter, M.C. Cheshire, A.J. Rondinone, and Lawrence F. Allard. 2021. Sol-gel synthesis of nano-scale, end-member albite feldspar (NaAlSi₃O₈). *Journal of Colloid and Interface Science* 603: 459–467. <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2021.06.026>.
216. Rosales, Gustavo D., Alexander C.J. Resentera, Jorge A. Gonzalez, Rodolfo G. Wuilloud, and Mario H. Rodriguez. 2019. Efficient extraction of lithium from β -spodumene by direct roasting with NaF and leaching. *Chemical Engineering Research and Design* 150. Elsevier: 320–326. <https://doi.org/10.1016/J.CHERD.2019.08.009>.
217. Samantray, Jayashree, Amit Anand, Barsha Dash, Malay Kumar Ghosh, and Ajaya Kumar Behera. 2022. Silicate minerals - Potential source of potash - A review. *Minerals Engineering* 179: 107463. <https://doi.org/10.1016/j.mineng.2022.107463>.
218. Larsen, Erik, Nils Egil Johannessen, Przemyslaw. B. Kowalczyk, and Rolf Arne Kleiv. 2019. Selective flotation of K-feldspar from Na-feldspar in alkaline environment. *Minerals Engineering* 142: 105928. <https://doi.org/10.1016/j.mineng.2019.105928>.
219. Heyes, G W, G C Allan, W J Bruckard, and G J Sparrow. 2012. Review of flotation of feldspar. *Mineral Processing and Extractive Metallurgy* 121: 72–78. <https://doi.org/10.1179/1743285512Y.0000000004>.

220. Zhang, Ye, Yuehua Hu, Ning Sun, Runqing Liu, Zhen Wang, Li Wang, and Wei Sun. 2018. Systematic review of feldspar beneficiation and its comprehensive application. *Minerals Engineering* 128: 141–152. <https://doi.org/10.1016/j.mineng.2018.08.043>.
221. Feng, Dingwu, John L. Provis, and Jannie S.J. Van Deventer. 2013. Adsorption of gold on albite in acidic chloride media. *Hydrometallurgy* 134–135. Elsevier: 32–39. <https://doi.org/10.1016/J.HYDROMET.2013.01.023>.
222. Mikhailova, Julia A., Sergey M. Aksenov, Yakov A. Pakhomovsky, Bertrand N. Moine, Camille Dusséaux, Yulia A. Vaitieva, and Mikhail Voronin. 2022. Iron in Nepheline: Crystal Chemical Features and Petrological Applications. *Minerals* 12. MDPI. <https://doi.org/10.3390/min12101257>.
223. Tahmasebipour, Milad, Niyayesh Khorshidi, and Amir Reza Azadmehr. 2023. Adsorptive behaviour of nepheline syenite as a new adsorbent for removal of Ag (I) and Pb (II) ions from aqueous solution and industrial wastewater. *International Journal of Environmental Analytical Chemistry* 103. Taylor and Francis Ltd.: 155–171. <https://doi.org/10.1080/03067319.2020.1855334>.
224. Zhang, Wei, Shihua Zhang, Jingjing Wang, Jiawen Dong, Baojing Cheng, Li Xu, and Anshan Shan. 2019. A novel adsorbent albite modified with cetylpyridinium chloride for efficient removal of zearalenone. *Toxins* 11. MDPI AG. <https://doi.org/10.3390/TOXINS11110674>.
225. Blum, Alex E., and Antonio C. Lasaga. 1991. The role of surface speciation in the dissolution of albite. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 55. Pergamon: 2193–2201. [https://doi.org/10.1016/0016-7037\(91\)90096-N](https://doi.org/10.1016/0016-7037(91)90096-N).
226. Heyes, G W, G C Allan, W J Bruckard, and G J Sparrow. 2012. Review of flotation of feldspar. *Mineral Processing and Extractive Metallurgy* 121: 72–78. <https://doi.org/10.1179/1743285512Y.0000000004>.
227. Rosales, Gustavo D., Alexander C. Resentera, Gretel J. Fino, Eliana G. Pinna, and Mario H. Rodriguez. 2024. Optimization of LiF dissolution with Al₂(SO₄)₃ and its application to lithium extraction by fluorination of α-spodumene. *Hydrometallurgy* 227: 106336. <https://doi.org/10.1016/j.hydromet.2024.106336>.

228. Resentera, Alexander C., Gustavo D. Rosales, Marcelo R. Esquivel, and Mario H. Rodriguez. 2023. Lithium fluoride dissolution in sulfuric acid solution: Optimization and application in the extraction of lithium from fluorinated α -spodumene. *Hydrometallurgy* 217. Elsevier: 106027. <https://doi.org/10.1016/J.HYDROMET.2023.106027>.
229. Leofanti, G, M Padovan, G Tozzola, and B Venturelli. 1998. *Surface area and pore texture of catalysts*.
230. Baishya, Saranga, Shamiran Baroi, Tushmita Das, Rituparna Saikia, and Robin K. Dutta. 2025. Effectiveness, user acceptability and sustainability of Arsiron Nilogon: a rural technology for arsenic removal from drinking water. *RSC Sustainability* 3: 2669–2679. <https://doi.org/10.1039/D5SU00007F>.
231. Kumar, Rahul, Manvendra Patel, Prachi Singh, Jochen Bundschuh, Charles U. Pittman, Lukáš Trakal, and Dinesh Mohan. 2019. Emerging technologies for arsenic removal from drinking water in rural and peri-urban areas: Methods, experience from, and options for Latin America. *Science of The Total Environment* 694: 133427. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2019.07.233>.
232. Carneiro, Mariko A., Ariana M.A. Pintor, Luewton L.F. Agostinho, Rui A.R. Boaventura, and Cidália M.S. Botelho. 2025. Advances in the treatment of arsenic-contaminated groundwater by the adsorption onto iron-coated cork granulates on fixed-bed column. *Groundwater for Sustainable Development* 30: 101488. <https://doi.org/10.1016/j.gsd.2025.101488>.
233. Hall, Gwendy E. M., J. C. Pelchat, and Gilles Gauthier. 1999. Stability of inorganic arsenic (III) and arsenic (V) in water samples. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry* 14: 205–213. <https://doi.org/10.1039/a807498d>.
234. McCleskey, R.Blaine, D.Kirk Nordstrom, and Ann S. Maest. 2004. Preservation of water samples for arsenic(III/V) determinations: an evaluation of the literature and new analytical results. *Applied Geochemistry* 19: 995–1009. <https://doi.org/10.1016/j.apgeochem.2004.01.003>.
235. Nirmala, N., V. Shriniti, K. Aasresha, J. Arun, K. P. Gopinath, S. S. Dawn, A. Sheeladevi, et al. 2022. Removal of toxic metals from wastewater environment by graphene-based composites: A review on isotherm and kinetic models, recent trends, challenges and future directions. *Science of The Total Environment* 840. Elsevier: 156564. <https://doi.org/10.1016/J.SCITOTENV.2022.156564>.

236. Lagergren, S. 1898. About the Theory of So-Called Adsorption of Soluble Substances.
237. Febrianto, Jonathan, Aline Natasia Kosasih, Jaka Sunarso, Yi Hsu Ju, Nani Indraswati, and Suryadi Ismadji. 2009. Equilibrium and kinetic studies in adsorption of heavy metals using biosorbent: A summary of recent studies. *Journal of Hazardous Materials* 162. Elsevier: 616–645. <https://doi.org/10.1016/J.JHAZMAT.2008.06.042>.
238. Ho, Y S, Daj Wase', and C F Forster. 2023. Removal of lead ions from aqueous solution using sphagnum moss peat as adsorbent. https://doi.org/10.10520/AJA03784738_1418.
239. Ho, Yuh Shan. 2006. Second-order kinetic model for the sorption of cadmium onto tree fern: A comparison of linear and non-linear methods. *Water Research* 40. Pergamon: 119–125. <https://doi.org/10.1016/J.WATRES.2005.10.040>.
240. Ho, Y. S., and G. McKay. 1999. Pseudo-second order model for sorption processes. *Process Biochemistry* 34. Elsevier: 451–465. [https://doi.org/10.1016/S0032-9592\(98\)00112-5](https://doi.org/10.1016/S0032-9592(98)00112-5).
241. Langmuir, Irving. 1918. The adsorption of gases on plane surfaces of glass, mica and platinum. *Journal of the American Chemical Society* 40. American Chemical Society: 1361–1403. https://doi.org/10.1021/JA02242A004/ASSET/JA02242A004.FP.PNG_V03.
242. Langmuir, Irving. 1916. The constitution and fundamental properties of solids and liquids. Part I. Solids. *Journal of the American Chemical Society* 38. American Chemical Society: 2221–2295. https://doi.org/10.1021/JA02268A002/ASSET/JA02268A002.FP.PNG_V03.
243. Wang, Chunying, Laurie Boithias, Zigong Ning, Yuping Han, Sabine Sauvage, José Miguel Sánchez-Pérez, Kanta Kuramochi, and Ryusuke Hatano. 2017. Comparison of Langmuir and Freundlich adsorption equations within the SWAT-K model for assessing potassium environmental losses at basin scale. *Agricultural Water Management* 180. Elsevier: 205–211. <https://doi.org/10.1016/J.AGWAT.2016.08.001>.
244. Freundlich, Herbert. 1907. Über die Adsorption in Lösungen. *Zeitschrift für Physikalische Chemie* 57U. De Gruyter (O): 385–470. <https://doi.org/10.1515/ZPCH-1907-5723>.

245. Singh, Dharendra B., Rajani K. Tiwary, and Brajendra K. Tewary. 2002. Feldspar for the treatment of As(III) contaminated water. *Water Quality Research Journal of Canada* 37. Canadian Association on Water Quality: 757–771. <https://doi.org/10.2166/wqrj.2002.051>.
246. Shevade, Siddhesh, and Robert G. Ford. 2004. Use of synthetic zeolites for arsenate removal from pollutant water. *Water Research* 38. Pergamon: 3197–3204. <https://doi.org/10.1016/J.WATRES.2004.04.026>.
247. Tang, Cuihua, and Huan Dong. 2022. The effects of Cu²⁺ adsorption on surface dissolution of albite. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects* 644. Elsevier B.V. <https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2022.128832>.
248. Barraqué, Facundo, María L. Montes, Mariela A. Fernández, Roberto Candal, Rosa M. Torres Sánchez, and Jose L. Marco-Brown. 2021. Arsenate removal from aqueous solution by montmorillonite and organo-montmorillonite magnetic materials. *Environmental Research* 192. Academic Press: 110247. <https://doi.org/10.1016/J.ENVRES.2020.110247>.
249. Wu, Kun, Jin Zhang, Bing Chang, Ting Liu, Furong Zhang, Pengkang Jin, Wendong Wang, and Xiaochang Wang. 2023. Removal of arsenic(III,V) by a granular Mn-oxide-doped Al oxide adsorbent: surface characterization and performance. <https://doi.org/10.1007/s11356-017-9465-8>.
250. Iriel, Analia, Jose L. Marco-Brown, Maja Diljkan, María Alcira Trinelli, María Dos Santos Afonso, and Alicia Fernández Cirelli. 2020. Arsenic Adsorption on Iron-Modified Montmorillonite: Kinetic Equilibrium and Surface Complexes. <https://home.liebertpub.com/ees> 37. Mary Ann Liebert, Inc., publishers 140 Huguenot Street, 3rd Floor New Rochelle, NY 10801 USA : 22–32. <https://doi.org/10.1089/EES.2019.0220>.
251. Resentera, Alexander Cristian, Mario Humberto Rodriguez, and Gustavo Daniel Rosales. 2019. Procedimiento pirometalúrgico para la obtención de compuestos de litio e intermediarios a partir de alfa-espodumeno y lepidolita.

252. Doušová, Barbora, Tomáš Grygar, Alexandr Martaus, Lucie Fuitová, David Koloušek, and Vladimír Machovič. 2006. Sorption of AsV on aluminosilicates treated with FeII nanoparticles. *Journal of Colloid and Interface Science* 302: 424–431. <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2006.06.054>.
253. Doušová, Barbora, Lucie Fuitová, Tomáš Grygar, Vladimír Machovič, David Koloušek, Lenka Herzogová, and Miloslav Lhotka. 2009. Modified aluminosilicates as low-cost sorbents of As(III) from anoxic groundwater. *Journal of Hazardous Materials* 165. Elsevier: 134–140. <https://doi.org/10.1016/J.JHAZMAT.2008.09.088>.
254. Banerjee, Kashi, Gary L. Amy, Michele Prevost, Shokoufeh Nour, Martin Jekel, Paul M. Gallagher, and Charles D. Blumenschein. 2008. Kinetic and thermodynamic aspects of adsorption of arsenic onto granular ferric hydroxide (GFH). *Water Research* 42. Pergamon: 3371–3378. <https://doi.org/10.1016/J.WATRES.2008.04.019>.
255. Faiz, Faisal, Jun-qin Qiao, Hong-zhen Lian, Li Mao, and Xiao-bing Cui. 2022. A combination approach using two functionalized magnetic nanoparticles for speciation analysis of inorganic arsenic. *Talanta* 237: 122939. <https://doi.org/10.1016/j.talanta.2021.122939>.
256. Bullen, Jay C., Aaron Torres-Huerta, Pascal Salaün, Jonathan S. Watson, Swachchha Majumdar, Ramon Vilar, and Dominik J. Weiss. 2020. Portable and rapid arsenic speciation in synthetic and natural waters by an As(V)-selective chemisorbent, validated against anodic stripping voltammetry. *Water Research* 175: 115650. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2020.115650>.
257. Georgieva, Stela, Eduard Stefanov, and Temenuzhka Radoykova. 2024. Direct ion chromatographic method for speciation micro analysis of arsenic forms in industrial samples with “rich” matrix composition. *Journal of Chromatography A* 1736: 465421. <https://doi.org/10.1016/j.chroma.2024.465421>.
258. Gole, Pritesh, Kabir Raut, and Balasubramanian Kandasubramanian. 2024. Polymer-based biochar materials for environmental remediation: A review. *Hybrid Advances* 6: 100267. <https://doi.org/10.1016/j.hybadv.2024.100267>.

259. Aslan, Fuat, and Ali Tor. 2022. Determination and speciation of trace inorganic arsenic species in water samples by using metal organic framework mixed-matrix membrane and EDXRF spectrometry. *Chemosphere* 307: 135661. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2022.135661>.
260. Chen, Ming-Li, Lin-Yu Ma, and Xu-Wei Chen. 2014. New procedures for arsenic speciation: A review. *Talanta* 125: 78–86. <https://doi.org/10.1016/j.talanta.2014.02.037>.
261. Pu, Xuli, Beibei Chen, and Bin Hu. 2009. Solvent bar microextraction combined with electrothermal vaporization inductively coupled plasma mass spectrometry for the speciation of inorganic arsenic in water samples. *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy* 64: 679–684. <https://doi.org/10.1016/j.sab.2009.06.001>.
262. Herrero Latorre, C., J. Barciela García, S. García Martín, and R.M. Peña Crecente. 2013. Solid phase extraction for the speciation and preconcentration of inorganic selenium in water samples: A review. *Analytica Chimica Acta* 804: 37–49. <https://doi.org/10.1016/j.aca.2013.09.054>.
263. Yu, Huimin, Chenghui Li, Yunfei Tian, and Xiaoming Jiang. 2020. Recent developments in determination and speciation of arsenic in environmental and biological samples by atomic spectrometry. *Microchemical Journal* 152: 104312. <https://doi.org/10.1016/j.microc.2019.104312>.
264. Chen, Shizhong, Xilin Zhan, Dengbo Lu, Cheng Liu, and Li Zhu. 2009. Speciation analysis of inorganic arsenic in natural water by carbon nanofibers separation and inductively coupled plasma mass spectrometry determination. *Analytica Chimica Acta* 634: 192–196. <https://doi.org/10.1016/j.aca.2008.12.018>.
265. dos Santos Costa, Bruno Elias, and Nívia Maria Melo Coelho. 2021. Selective determination of As(III) and total inorganic arsenic in rice sample using in-situ μ -sorbent formation solid phase extraction and FI-HG AAS. *Journal of Food Composition and Analysis* 95: 103686. <https://doi.org/10.1016/j.jfca.2020.103686>.
266. Liang, Pei, and Rui Liu. 2007. Speciation analysis of inorganic arsenic in water samples by immobilized nanometer titanium dioxide separation and graphite furnace atomic absorption spectrometric determination. *Analytica Chimica Acta* 602: 32–36. <https://doi.org/10.1016/j.aca.2007.09.012>.

267. Peng, Hanyong, Nan Zhang, Man He, Beibei Chen, and Bin Hu. 2015. Simultaneous speciation analysis of inorganic arsenic, chromium and selenium in environmental waters by 3-(2-aminoethylamino) propyltrimethoxysilane modified multi-wall carbon nanotubes packed microcolumn solid phase extraction and ICP-MS. *Talanta* 131: 266–272. <https://doi.org/10.1016/j.talanta.2014.07.054>.
268. Wu, Hong, Xuecui Wang, Bing Liu, Yueling Liu, Shanshan Li, Jusheng Lu, Jiuying Tian, Wenfeng Zhao, and Zonghui Yang. 2011. Simultaneous speciation of inorganic arsenic and antimony in water samples by hydride generation-double channel atomic fluorescence spectrometry with on-line solid-phase extraction using single-walled carbon nanotubes micro-column. *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy* 66: 74–80. <https://doi.org/10.1016/j.sab.2010.12.002>.
269. Baranik, Anna, Anna Gagor, Ignasi Queralt, Eva Marguá, Rafal Sitko, and Beata Zawisza. 2018. Determination and speciation of ultratrace arsenic and chromium species using aluminium oxide supported on graphene oxide. *Talanta* 185: 264–274. <https://doi.org/10.1016/j.talanta.2018.03.090>.
270. Chen, Beibei, Bin Hu, Man He, Xiangju Mao, and Wanqing Zu. 2012. Synthesis of mixed coating with multi-functional groups for in-tube hollow fiber solid phase microextraction–high performance liquid chromatography–inductively coupled plasma mass spectrometry speciation of arsenic in human urine. *Journal of Chromatography A* 1227: 19–28. <https://doi.org/10.1016/j.chroma.2011.12.086>.
271. Chen, Shizhong, Jianfen Li, Dengbo Lu, and Yan Zhang. 2016. Dual extraction based on solid phase extraction and solidified floating organic drop microextraction for speciation of arsenic and its distribution in tea leaves and tea infusion by electrothermal vaporization ICP-MS. *Food Chemistry* 211: 741–747. <https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2016.05.101>.
272. Montoro-Leal, P., J.C. García-Mesa, I. Morales-Benítez, A. García de Torres, and E. Vereda Alonso. 2021. Semiautomatic method for the ultra-trace arsenic speciation in environmental and biological samples via magnetic solid phase extraction prior to HPLC-ICP-MS determination. *Talanta* 235: 122769. <https://doi.org/10.1016/j.talanta.2021.122769>.
273. Wang, Jinnan, Li Xu, Cheng Cheng, Ying Meng, and Aimin Li. 2012. Preparation of new chelating fiber with waste PET as adsorbent for fast removal of Cu²⁺ and Ni²⁺ from water: kinetic and equilibrium adsorption studies. *Chemical Engineering Journal* 193: 31–38.

274. Shir Khanloo, Hamid, Mehri Ghazaghi, Alimorad Rashidi, and Amir Vahid. 2017. Arsenic speciation based on amine-functionalized bimodal mesoporous silica nanoparticles by ultrasound assisted-dispersive solid-liquid multiple phase microextraction. *Microchemical Journal* 130: 137–146. <https://doi.org/10.1016/j.microc.2016.08.013>.
275. Yu, Chunhai, Qiantao Cai, Zhong-Xian Guo, Zhaoguang Yang, and Soo Beng Khoo. 2003. Inductively coupled plasma mass spectrometry study of the retention behavior of arsenic species on various solid phase extraction cartridges and its application in arsenic speciation. *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy* 58: 1335–1349. [https://doi.org/10.1016/S0584-8547\(03\)00079-X](https://doi.org/10.1016/S0584-8547(03)00079-X).
276. Jiang, Hongmei, Bin Hu, Beibei Chen, and Linbo Xia. 2009. Hollow fiber liquid phase microextraction combined with electrothermal atomic absorption spectrometry for the speciation of arsenic (III) and arsenic (V) in fresh waters and human hair extracts. *Analytica Chimica Acta* 634: 15–21. <https://doi.org/10.1016/j.aca.2008.12.008>.
277. López-García, Ignacio, Ricardo E. Rivas, and Manuel Hernández-Córdoba. 2011. Use of carbon nanotubes and electrothermal atomic absorption spectrometry for the speciation of very low amounts of arsenic and antimony in waters. *Talanta* 86: 52–57. <https://doi.org/10.1016/j.talanta.2011.07.105>.
278. Baig, Jameel A., Tasneem G. Kazi, Abdul Q. Shah, Mohammad B. Arain, Hassan I. Afridi, Ghulam A. Kandhro, and Sumaira Khan. 2009. Optimization of cloud point extraction and solid phase extraction methods for speciation of arsenic in natural water using multivariate technique. *Analytica Chimica Acta* 651: 57–63. <https://doi.org/10.1016/j.aca.2009.07.065>.
279. Ali, Jamshed, Mustafa Tuzen, Tasneem G. Kazi, and Baki Hazer. 2016. Inorganic arsenic speciation in water samples by miniaturized solid phase microextraction using a new polystyrene polydimethyl siloxane polymer in micropipette tip of syringe system. *Talanta* 161: 450–458. <https://doi.org/10.1016/j.talanta.2016.08.075>.
280. Montoro Leal, P., E. Vereda Alonso, M.M. López Guerrero, M.T. Siles Cordero, J.M. Cano Pavón, and A. García de Torres. 2018. Speciation analysis of inorganic arsenic by magnetic solid phase extraction on-line with inductively coupled mass spectrometry determination. *Talanta* 184: 251–259. <https://doi.org/10.1016/j.talanta.2018.03.019>.

281. Hagiwara, Kenta, Tetsuo Inui, Yuya Koike, Mamoru Aizawa, and Toshihiro Nakamura. 2015. Speciation of inorganic arsenic in drinking water by wavelength-dispersive X-ray fluorescence spectrometry after in situ preconcentration with miniature solid-phase extraction disks. *Talanta* 134: 739–744. <https://doi.org/10.1016/j.talanta.2014.12.027>.
282. Mihucz, Victor G., László Bencs, Kornél Koncz, Enikő Tatár, Tamás Weiszbürg, and Gyula Záray. 2017. Fast arsenic speciation in water by on-site solid phase extraction and high-resolution continuum source graphite furnace atomic absorption spectrometry. *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy* 128: 30–35. <https://doi.org/10.1016/j.sab.2016.12.010>.
283. Chen, Guoying, and Tuanwei Chen. 2014. SPE speciation of inorganic arsenic in rice followed by hydride-generation atomic fluorescence spectrometric quantification. *Talanta* 119: 202–206. <https://doi.org/10.1016/j.talanta.2013.11.016>.
284. Zou, Youqin, Qun Li, Tao Tao, Pingyang Ye, Ping Zhang, and Yaochi Liu. 2021. Fe-Mn binary oxides activated aluminosilicate mineral and its Tl(I) removal by oxidation, precipitation and adsorption in aqueous. *Journal of Solid State Chemistry* 303. Academic Press: 122383. <https://doi.org/10.1016/J.JSSC.2021.122383>.
285. Maratta Martínez, Sergio Ariel, and Pablo Hugo Pacheco. 2019. Micropreconcentración y especiación de As y Sb empleando una aguja cargada con nanotubos de carbono en un sistema de microextracción en fase sólida. San Luis: UNIVERSIDAD NACIONAL DE SAN LUIS.
286. Latrous El Atrache, Latifa, Rafika Ben Sghaier, Bochra Bejaoui Kefi, Violette Haldys, Mohamed Dachraoui, and Jeanine Tortajada. 2013. Factorial design optimization of experimental variables in preconcentration of carbamates pesticides in water samples using solid phase extraction and liquid chromatography–electrospray-mass spectrometry determination. *Talanta* 117: 392–398. <https://doi.org/10.1016/j.talanta.2013.09.032>.
287. Castro Mejías, Remedios, Ramón Natera Marín, Ma de Valme García Moreno, and Carmelo García Barroso. 2002. Optimisation of headspace solid-phase microextraction for analysis of aromatic compounds in vinegar. *Journal of Chromatography A* 953: 7–15. [https://doi.org/10.1016/S0021-9673\(02\)00122-X](https://doi.org/10.1016/S0021-9673(02)00122-X).

288. Durán Guerrero, Enrique, Fabio Chinnici, Nadia Natali, Ramón Natera Marín, and Claudio Riponi. 2008. Solid-phase extraction method for determination of volatile compounds in traditional balsamic vinegar. *Journal of Separation Science* 31: 3030–3036. <https://doi.org/10.1002/jssc.200800307>.
289. Latrous El Atrache, Latifa, Rafika Ben Sghaier, Bochra Bejaoui Kefi, Violette Haldys, Mohamed Dachraoui, and Jeanine Tortajada. 2013. Factorial design optimization of experimental variables in preconcentration of carbamates pesticides in water samples using solid phase extraction and liquid chromatography–electrospray-mass spectrometry determination. *Talanta* 117: 392–398. <https://doi.org/10.1016/j.talanta.2013.09.032>.
290. Bayuo, Jonas, Mwemezi J. Rwiza, Joon Weon Choi, Mika Sillanpää, and Kelvin Mark Mtei. 2024. Optimization of desorption parameters using response surface methodology for enhanced recovery of arsenic from spent reclaimable activated carbon: Eco-friendly and sorbent sustainability approach. *Ecotoxicology and Environmental Safety* 280: 116550. <https://doi.org/10.1016/j.ecoenv.2024.116550>.
291. Neisan, Roya Sadat, Noori M. Cata Saady, Carlos Bazan, and Sohrab Zendeboudi. 2025. Optimization of arsenic removal from water using novel renewable adsorbents derived from orange peels. *Waste Management Bulletin* 3: 21–35. <https://doi.org/10.1016/j.wmb.2025.02.006>.
292. Haaland, Perry D. 2020. *Experimental Design in Biotechnology*. CRC Press. <https://doi.org/10.1201/9781003065968>.
293. dos Santos Costa, Bruno Elias, and Nívia Maria Melo Coelho. 2021. Selective determination of As(III) and total inorganic arsenic in rice sample using in-situ μ -sorbent formation solid phase extraction and FI-HG AAS. *Journal of Food Composition and Analysis* 95: 103686. <https://doi.org/10.1016/j.jfca.2020.103686>.
294. Villafañe, Gastón, Vanesa Bazán, Elena Brandaleze, Ayelén López, Pablo Pacheco, and Ariel Maratta. 2022. Solid phase extraction of arsenic on modified MWCNT/Fe₃O₄ magnetic hybrid nanoparticles from copper ores samples with ETAAS determination. *Talanta Open* 6: 100149. <https://doi.org/10.1016/j.talo.2022.100149>.

295. Di Caprio, Fabrizio, Pietro Altimari, Maria Luisa Astolfi, and Francesca Pagnanelli. 2024. Optimization of two-phase synthesis of Fe-hydrochar for arsenic removal from drinking water: Effect of temperature and Fe concentration. *Journal of Environmental Management* 351: 119834. <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2023.119834>.