

DOI: 10.24850/j-tyca-14-02-07

Artículos

## **Evaluación de dos materiales geológicos de bajo costo como adsorbentes para As**

### **Assessment of two low-cost geological materials as adsorbents for arsenic**

Oscar Coreño-Alonso<sup>1</sup>, ORCID: <https://orcid.org/0000-0003-1966-4061>

Leticia Elena González-Gómez<sup>2</sup>, ORCID: <https://orcid.org/0000-0001-8078-8667>

Juan Coreño-Alonso<sup>3</sup>, ORCID: <https://orcid.org/0000-0001-9800-7814>

<sup>1</sup>Facultad de Ingeniería Civil, Universidad de Guanajuato, Guanajuato, México, [ocoreno@ugto.mx](mailto:ocoreno@ugto.mx)

<sup>2</sup>Licenciatura en Ingeniería Ambiental, Universidad de Guanajuato, Guanajuato, México, [legogo1419@gmail.com](mailto:legogo1419@gmail.com)

<sup>3</sup>División de Ingenierías, Universidad de Guanajuato, Guanajuato, México, [jcorenoalonso@gmail.com](mailto:jcorenoalonso@gmail.com)

Autor para correspondencia: Juan Coreño, [jcorenoalonso@gmail.com](mailto:jcorenoalonso@gmail.com)



## Resumen

Dos materiales locales fácilmente accesibles, caolín y sedimentos de un embalse, se evaluaron para comparar sus eficiencias como adsorbentes para arsénico. La muestra de caolín estaba compuesta sobre todo de caolinita y cuarzo, mientras que los sedimentos constaban de illita, montmorillonita y cuarzo. Componentes en menores proporciones fueron minerales de hierro, calcio y magnesio. Se realizaron experimentos de adsorción por lotes para medir la influencia del pH, tiempo de contacto, concentración inicial de arsénico y tratamientos químicos, los cuales se llevaron a cabo utilizando reactivo piraña y ácido trimésico para estudiar sus efectos en la capacidad de adsorción. El reactivo piraña parece ser una buena alternativa para mejorar la capacidad de absorción del caolín, mientras que la adsorción inicial usando ácido trimésico tiene solo un ligero efecto positivo en los sedimentos del embalse. Los sedimentos sin tratar mostraron mayores capacidades de adsorción que el caolín natural o tratado. Una gran parte de la adsorción parece deberse a las partículas más finas de los sedimentos, compuestas principalmente de minerales de hierro, en tanto que la materia orgánica casi no contribuye a la adsorción. Se emplearon los modelos de Freundlich y Dubinin-Kaganer-Radushkevich para evaluar la capacidad de adsorción de arsénico de los sedimentos intactos y tratados con ácido trimésico. La máxima capacidad de adsorción observada experimentalmente fue de 137 mg/kg para los



sedimentos intactos después de cinco horas de reacción, que es ligeramente inferior a la medida para los tratados con ácido trimésico.

**Palabras clave:** arsénico, aluminosilicatos, adsorbente de bajo costo, reactivo piraña, sedimento, ácido trimésico, caolín.

### Abstract

Two easily accessible local materials, kaolin, and sediments from the reservoir of a dam, were evaluated to compare their efficiencies as adsorbents for As. The kaolin sample was composed mainly by kaolinite and quartz, while the sediments contained illite, montmorillonite and quartz. Also, iron, calcium and magnesium minerals were present as minor components. The adsorption experiments were performed using batch equilibrium techniques. The samples were chemically treated using piranha solution, and trimesic acid, to study their effects on the adsorption capacity. The piranha treatment seems to be a good alternative to improve the adsorption capacity of kaolin. However, the intact reservoir sediments showed higher efficiencies than the intact or treated kaolin. On the other hand, the initial uptake of trimesic acid showed only a slightly positive effect on the arsenic uptake of the reservoir sediments. Most of the arsenic adsorption seems to be due to the finest particles of the sediments, composed mainly of iron minerals, while the organic matter contributes scarcely to the arsenic uptake. The influences of pH, contact time, initial arsenic concentration, and chemical treatments were studied.



Freundlich and Dubinin-Kaganer-Radushkevich isotherm models were used to evaluate the arsenic uptake capacity of the intact and trimesic acid treated reservoir sediments. Maximum arsenic adsorption was completed almost within five hours of reaction, reaching a measured sorption capacity of 137 mg/kg for the intact sediments, slightly lower than for the trimesic treated sediments.

**Keywords:** arsenic, aluminosilicates, low-cost adsorbent, piranha reagent, sediment, trimesic acid, kaolinite.

Recibido: 04/08/2020

Aceptado: 15/10/2021

## Introducción

La ingesta continua de arsénico mediante el consumo directo o indirecto de agua contaminada está asociada con problemas de salud crónicos, tales como varios tipos de cáncer o lesiones de la piel. La organización Mundial de la Salud (OMS) (WHO, 2010) considera al arsénico una de las



diez principales preocupaciones químicas para la salud pública y establece un valor indicativo de 10  $\mu\text{g/l}$  de arsénico en agua potable para consumo humano. La presencia de arsénico en agua puede deberse a la su movilización bajo condiciones naturales; sin embargo, la contaminación antrópica crea un impacto adicional (Mohan & Pittman, 2007).

En aguas de lagos y ríos, el As (V) es por lo general la especie dominante; mientras que en aguas subterráneas, la proporción de As (III) a As (V) puede variar enormemente, como resultado de grandes variaciones en las condiciones redox del acuífero, gradientes redox y de su historia. Las altas concentraciones de arsénico en las aguas subterráneas son un problema muy extendido (Mohan & Pittman, 2007).

Muchos métodos de adsorción de arsénico en agua se han reportado. Dichos métodos abarcan estudios de precipitación y coprecipitación, coagulación, intercambio iónico y adsorción, entre otros. En el caso de este último, muchos materiales se han estudiado, tales como los basados en diferentes tipos de carbón activado, o compuestos de aluminio o fierro, bioadsorbentes, y adsorbentes modificados superficialmente, como arenas o alúminas recubiertas. Un reporte reciente publicado por la Universidad de la Naciones Unidas (UNU) (UNU, 2018) ha señalado que a pesar del éxito en la remediación de As a nivel laboratorio, existen ciertas dificultades para transferir este conocimiento en impactos sostenibles en casos reales. Las limitaciones de las tecnologías de remediación existentes pueden incluir altos costos de

mantenimiento, o la necesidad de condiciones controladas específicas para ser efectivas. Otros métodos pueden generar componentes tóxicos, o contaminantes secundarios que pudieran necesitar tratamiento adicional. Por otra parte, los costos de operación también deben ser considerados. Al respecto, se sugiere que los costos pueden reducirse usando materiales eficientes disponibles localmente, tales como suelos o arenas, las cuales ya son empleadas en Argentina, India y Vietnam (Bundschuh *et al.*, 2011; Berg *et al.*, 2006; Mondal *et al.*, 2017).

En México, el arsénico está presente en altos niveles en aguas subterráneas en algunas regiones del centro-norte, noreste y centro del país. En el estado de Guanajuato, en el centro de México, el agua subterránea es la única fuente de agua potable para varias ciudades, donde concentraciones de arsénico mayores que el límite de la Norma Mexicana para agua potable de 0.025 mg/l puede encontrarse en algunos pozos (Rodríguez, Morales-Arredondo, & Rodríguez, 2016).

El objetivo de este trabajo es evaluar dos materiales locales del estado de Guanajuato como adsorbentes de arsénico. Ambos fueron evaluados en sus formas naturales, y después de su modificación química, usando reactivo piraña y ácido trimésico (TMA) como alternativas para mejorar sus capacidades de adsorción de arsénico. Uno de ellos es un caolín, material de desecho de arcilla usada en la producción de cerámica. El otro material son sedimentos del embalse de la presa La Esperanza, cercana a la ciudad de Guanajuato. Este embalse sufre de un problema



notorio de azolve, así que el empleo posible de los sedimentos como adsorbentes de arsénico podría ayudar a solucionar dicho problema.

## Materiales y métodos

### Sedimentos y tratamientos químicos

Se recolectaron dos muestras de sedimento superficial, identificadas como M1 y M2, del embalse de la represa La Esperanza, a tres kilómetros de la ciudad de Guanajuato, en el estado de Guanajuato, México. Las muestras se seleccionaron en función de su diferente coloración rojiza, es decir, su posible diferente contenido de hierro. La grava, raíces y hojas se quitaron manualmente. Los sedimentos resultantes se secaron en un horno a 60 °C durante cuatro días, se homogeneizaron y se trituraron para pasar a través de una malla 200. La muestra de caolín se obtuvo de Comonfort, Guanajuato, México. La determinación del tamaño de las



partículas del suelo se llevó a cabo según el método de Kettler, Doran y Gilbert (2001). La remoción de materia orgánica se realizó colocando 25 g de cada muestra en un vaso de precipitados de 500 cm<sup>3</sup> y adicionando 50 cm<sup>3</sup> de agua destilada y 25 cm<sup>3</sup> de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> al 30 %. La suspensión se colocó en un baño de agua hirviendo. Se dejó continuar el tratamiento hasta que cesó la reacción y la solución se volvió transparente. Luego, se añadió una nueva porción de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> sin eliminar el líquido transparente. Este tratamiento se repitió dos veces. Se eliminó el sobrenadante y las muestras se lavaron con agua destilada, se filtraron y se secaron al aire durante un día. Para el tratamiento con reactivo piraña, 10 g de la muestra se sumergieron en 50 cm<sup>3</sup> de una solución piraña (5:1 ácido sulfúrico concentrado/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 35%, v/v), a 80 °C por 2 h. El sobrenadante se desechó, las muestras se lavaron dos veces con 100 cm<sup>3</sup> de agua corriente y finalmente con una solución 1M de NaOH hasta obtener un pH de 7. Por último, las muestras se secaron al aire durante un día. La adsorción del ácido trimesic (TMA) se llevó a cabo según el método reportado por Saha, Chakraborty y Das (2009).

## Experimentos de adsorción y determinación del punto de carga cero

Una solución madre (100 ppm) de arsénico se prepara a partir de la oxidación de  $\text{H}_3\text{AsO}_3$  con cloro de acuerdo con Clifford y Ghurye (2001). Las soluciones usadas para cada experimento se prepararon por dilución de esta solución madre. Todos los experimentos de adsorción se llevaron a cabo mediante la técnica en lotes, usando una proporción sólido/líquido de  $1 \text{ g}/40 \text{ cm}^3$ , a temperatura ambiente ( $25 \text{ }^\circ\text{C} \pm 1 \text{ }^\circ\text{C}$ ). Los experimentos se efectuaron empleando viales de tapón de rosca de  $15 \text{ cm}^3$  que contenían  $10 \text{ cm}^3$  de la solución determinada de arsénico y  $0.25 \text{ g}$  del sedimento, y se mezclaron empleando un agitador rotatorio. Después de cada tiempo de reacción, las suspensiones se centrifugaron y el sobrenadante se almacenó en refrigeración. Todos los experimentos se hicieron por duplicado. Para determinar la influencia del tiempo de contacto, se llevaron a cabo una serie de experimentos en diferentes tiempos de adsorción, a pH natural de 5.9 y concentración inicial de arsénico de 1.38 ppm. Se realizó otro conjunto de experimentos para estudiar el efecto del pH variando los valores de pH inicial de la solución (pH 3, 5, 7 y 9) y concentración inicial de arsénico de 1.38 ppm. Se



construyeron isotermas con concentraciones variables de arsénico (de 0.3 a 3.74 ppm), con cantidad fija de adsorbente, a pH natural. Dado que no se hizo ninguna especiación de As (III) y As (V), la adsorción de arsénico se considera As total a lo largo del texto.

La adsorción de arsénico,  $Q$  (mg/g), y el porcentaje de adsorción se calcularon usando las siguientes ecuaciones:

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

$$\% \text{ adsorción} = 100 * \frac{(C_i - C_f)}{C_i}$$

donde  $C_i$  y  $C_f$  son las concentraciones (mg/l) de As en las soluciones inicial y final las soluciones, respectivamente;  $V$  es el volumen de solución de reacción (l), y  $m$  es el peso (g) de los adsorbentes.

El punto de carga cero ( $\text{pH}_{\text{pzc}}$ ) se estimó empleando el método "drift" (Khan & Sarwar, 2007); 0.08 g de las muestras se suspendieron en 40 cm<sup>3</sup> de NaCl 0.1M variando el pH inicial de la solución desde pH ~3 a pH ~ 9, aumentando el pH inicial alrededor de una unidad para cada experimento. Los valores de pH iniciales se ajustaron con soluciones de NaOH 0.001 M o HCl 0.001 M. Las suspensiones se agitaron durante 6 h, a 250 rpm, a temperatura ambiente. Pasado este tiempo, las

suspensiones se centrifugaron y se midió nuevamente el pH final de los líquidos para obtener el pH final de cada suspensión.

## Instrumentación

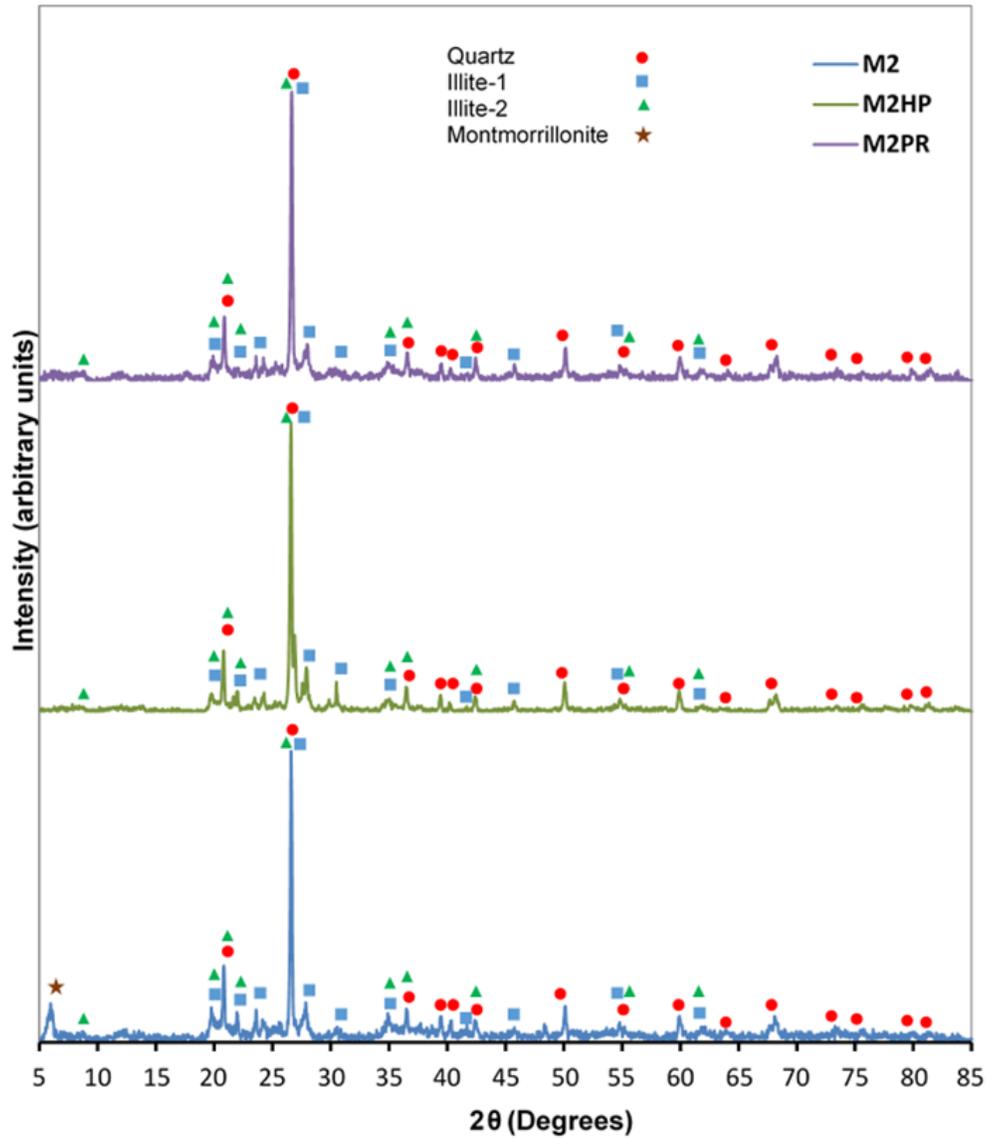
El arsénico en las soluciones fue determinado por generación de hidruros por espectrometría de absorción atómica empleando un espectrómetro Perkin-Elmer Analyst 100. La microscopía electrónica de barrido, MEB, se realizó empleando un equipo JEOL JSM-6010 PLUS/LA incorporado con detector JEOL para análisis de energía de rayos X dispersados EDS. Para la difracción de rayos X, DRX, se empleó un difractómetro Rigaku Ultima IV, con filtro de Ni, empleando radiación Cu K $\alpha_1$ . La espectroscopía de fluorescencia de rayos X, XRF, se realizó con un espectrómetro Rigaku Nex CG equipado con un tubo de rayos X con ánodo de Pd. Los espectros de FTIR se obtuvieron a partir de muestras sólidas mediante pastillas de KBr en un equipo Perkin-Elmer modelo Spectrum 100.



## Resultados y discusión

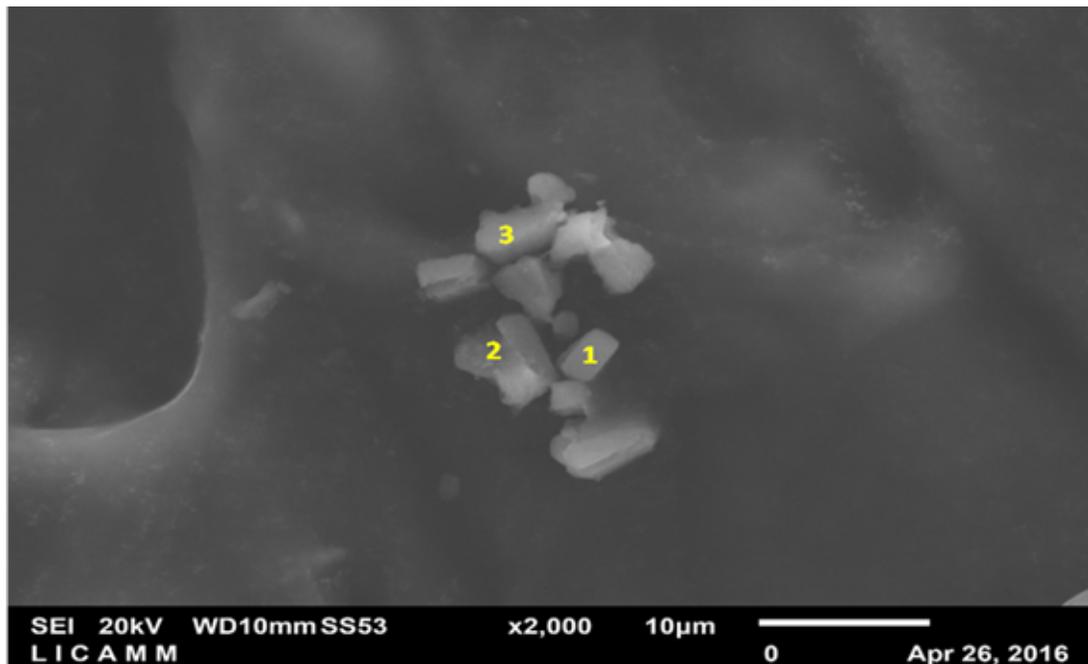
La Figura 1 corresponde a los patrones de DRX en polvo de las muestras M2 intacta y la tratada con peróxido de hidrógeno (M2HP), y con este tratamiento seguido de reactivo piraña (M2PR). Las fases identificadas fueron las siguientes: montmorillonita (Krupskaya *et al.*, 2017), illita-1 (Gualtieri, 2000), illita-2 (Drits, McCarty, & Salyn, 2010) y cuarzo. Fases similares se detectaron para la muestra intacta M1. Después del tratamiento con peróxido de hidrógeno, el pico correspondiente a montmorillonita desaparece, lo cual puede deberse a una disolución indirecta promovida por peróxido de hidrógeno, como se ha reportado para otros aluminosilicatos (Lavkulich & Wiens, 1970).





**Figura 1.** Patrones de DR X para la muestra de suelo intacta M2, M2 tratada con peróxido de hidrógeno, M2HP y tratada con reactivo piraña M2PR.

Además, se asume la presencia de otros compuestos no detectados por DRX por estar en concentraciones menores del 5 %, como óxido y carbonato de calcio. Esto se deduce del análisis de EDS de algunas partículas de los sedimentos mostrados en la Figura 2 y en la Tabla 1.



Element	Particle 1		Particle 2		Particle 3	
	Weight %	Atomic %	Weight %	Atomic %	Weight %	Atomic %
O	75.45	88.50	64.66	80.81	76.27	88.37
Si	0.0	0.0	7.32	5.21	0.0	0.0
Al	0.0	0.0	0.0	0.0	2.92	2.01
Ca	24.55	11.50	28.03	13.98	20.81	9.62

**Figura 2.** Imágenes de MEB de partículas seleccionadas de los sedimentos M2 tratados con peróxido de hidrógeno, M2HP, y su composición determinada por EDS.

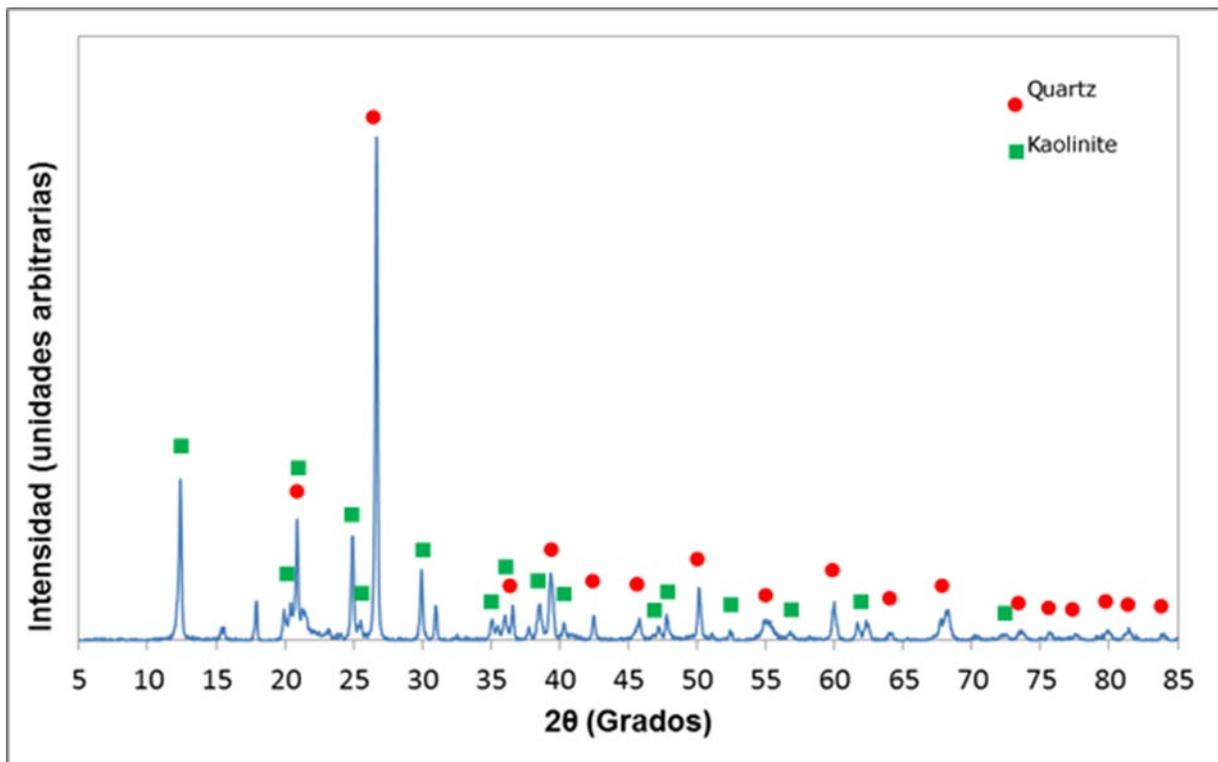
**Tabla 1.** Análisis de XRF de las muestras intactas, M1 y M2, y de las muestras tratadas con reactivo piraña M1PR y M2PR, respectivamente (valores en porcentaje en peso).

Elemento	M1	M2	M1PR	M2PR
Mg	0.917	0.94	0.59	0.52
Ca	0.88	0.89	0.46	0.51
Fe	4.77	4.7	2.47	2.24
Al	8.22	8.46	8.70	8.78
Si	21.45	21.5	25.50	25.85
K	1.48	1.57	1.81	1.76
O	62.02	61.53	60.40	59.54

La Tabla 1 presenta el análisis de las muestras intactas y tratadas químicamente. Como puede verse, el reactivo piraña disminuye alrededor del 50 % el contenido de Fe contenido, desde 4.77 y 4.7 % hasta 2.47 y 2.24 %, para M1 y M2, respectivamente. Además, el porcentaje de O bajó 2% en promedio, y los contenidos de Ca y Mg disminuyeron de un 0.9 % a cerca del 0.45 %. Por el contrario, los porcentajes de Si, Al y K

aumentaron alrededor del 5, 0.4 y 0.25 % en promedio, respectivamente. El arsénico fue detectado en porcentajes cercanos al 0.002 % en ambos suelos intactos. Otros elementos presentes (no mostrados en la Tabla 1) fueron S, Cl, Ti, V, Cr, Mn, Co, Ni, Cu, Zn y Ga, en concentraciones menores del 0.1 %.

La Figura 3 muestra el patrón de DRX en polvo de la muestra de caolín. Consiste aproximadamente en un 65 % de caolín, con cuarzo como la fase accesoria principal.



### Figura 3. Patrón de DRX de la muestra de caolín.

El reactivo piraña es un agente oxidante fuerte que puede romper enlaces superficiales Al-O-Al para formar grupos -AlOH (Coreño, Coreño, & Guerrero-Paz, 2018), además de aumentar el número de grupos -SiOH en superficies de vidrios (Kalani *et al.*, 2007). El efecto de este reactivo en los sedimentos puede verse en la Tabla 2. Después del tratamiento con él, el incremento de contenido de limos en las muestras es cercano al porcentaje de la disminución de arena para las dos muestras. De igual forma, en una suspensión M2PR no se notaron partículas suspendidas luego de cinco minutos de agitación, seguida de tres horas de reposo; mientras que en una suspensión M2PH, se observaron estas partículas, además de las asentadas.

**Tabla 2.** Análisis textural de muestras M1 y M2 antes y después de tratamiento con reactivo piraña (PR).

Componente	M1 antes PR	M1 luego PR	M2 antes PR	M2 luego PR
Arena (%)	17.87	6.45	23.53	6.51
Limo (%)	73.67	83.71	68.53	84.93
Arcilla (%)	8.46	9.84	7.94	8.56

Por otro lado, también se observó la pérdida de la coloración rojiza de los sedimentos, atribuida a los compuestos de hierro, después del tratamiento con reactivo piraña, que disolvió compuestos de Fe, Ca y Mg solubles en condiciones ácidas, como óxidos y carbonatos. Sin embargo, como en el caso de la fragmentación de la arena para formar partículas de limo después del tratamiento piraña, también podrían haber disuelto partículas de aluminosilicato muy finas de la arcilla presente.

La Tabla 3 muestra la capacidad de adsorción de arsénico para una concentración inicial de 0.75 ppm después de un tiempo de contacto de 5 h. Se puede observar que el consumo de arsénico fue prácticamente total para el caso de los sedimentos intactos, y que disminuyó 2 % luego de la remoción de materia orgánica por peróxido de hidrógeno, aunque constituye 13 % en peso (Tabla 4).

**Tabla 3.** Porcentaje de arsénico adsorbido para los diferentes tratamientos térmicos.

<b>Tratamiento</b>	<b>M1</b>	<b>M2</b>	<b>Caolín</b>
Suelo intacto	99	99	25
Peróxido de hidrógeno (HP)	97	97	---
HP y ácido trimésico	98	98	

Tratamiento	M1	M2	Caolín
Reactivo piraña (PR)	13	39	68
PR y ácido trimésico	64	45	30

**Tabla 4.** Porcentaje de pérdida en peso de los sedimentos después de los tratamientos químicos.

Muestra	Peróxido de hidrógeno	Reactivo piraña
M1	16.6	11.24
M2	9.8	12.36

La adsorción del ácido trimésico luego del tratamiento con peróxido de hidrógeno no tuvo un efecto apreciable en la adsorción de arsénico. Sin embargo, cuando se usó el reactivo piraña, la capacidad de adsorción disminuyó hasta 13 y 39 %, para M1 y M2, respectivamente, mientras que la pérdida de peso fue solo del 12 % en promedio (Tabla 4).

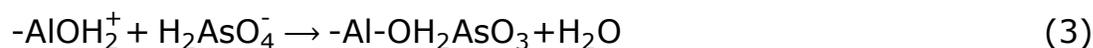
En el caso de la muestra de caolín, se observó una capacidad de adsorción del 25 % dentro del intervalo de los sedimentos tratados con reactivo piraña, compuestos sobre todo por aluminosilicatos. Después del tratamiento con reactivo piraña, la capacidad de adsorción del caolín aumentó hasta 68 % (Tabla 3), lo cual podría deberse a un incremento en la porosidad y el área superficial. Para zeolitas de alta área superficial

(Chutia, Kato, Kojima, & Satokawa, 2009) se ha reportado que un alto porcentaje de mesoporosidad favorece la adsorción de arsenato. Factores tales como un tamaño uniforme de poro y un sistema de poros interconectado se ha reportado también que mejoran la adsorción de arsénico en alúmina mesoporosa (Kim, Kim, Choi, Rengaraj, & Yi, 2004). Para zeolitas minerales, cuyo sistema de porosidad es bidisperso, compuesto principalmente por clinoptilolita, se ha propuesto que los microporos no toman parte en el consumo de arsénico luego del tratamiento con HCl (Elizalde-González, Mattusch, Wennrich, & Morgenstern, 2001). También se ha reportado que la laterita arcillosa natural mostró un incremento notorio en la adsorción de arsénico después de tratamiento con HCl, atribuido a una mayor área superficial, mayores volumen y diámetro de poro, y un incremento de sitios activos. Sin embargo, la adsorción disminuía si el tratamiento disolvía compuestos de Fe y Al de la arcilla (Maiti, Basu, & De, 2010). Así, es posible que la muestra de caolín pudiera haber desarrollado cierto grado de mesoporosidad luego del tratamiento. Además, sería de esperar la formación de grupos  $-Al-OH$ , como en el caso de los sedimentos, luego de la ruptura de enlaces  $-Al-O-Al$ .

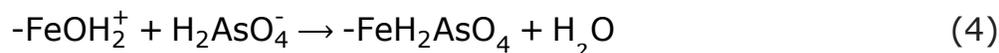
Los sitios  $-Al-OH$  son activos para la adsorción de arsénico. Estos sitios, una vez cargados positivamente (Ecuación (1)) pueden adsorberlo, ya sea debido a una atracción coulombica sin interacción química posterior (Ecuación (2)), o por adsorción seguida por una interacción



química (Ecuación (3)), como se muestra para el ion arsenato (Chutia *et al.*, 2009; Höll, 2010; Manning & Goldberg, 1997):



Para suelos que contienen compuestos de hierro, el consumo de arsenato ha sido relacionado de modo significativo con formas de hierro cristalinas y no cristalinas, y con el contenido de arcilla en menor medida. (Bundschuh *et al.*, 2011; Jiang *et al.*, 2005; Manning & Goldberg, 1997). En el caso de (hidr)óxidos de hierro, la adsorción podría ocurrir según la Ecuación (4) (Escudero, Fiol, Villaescusa, & Bollinge, 2009):

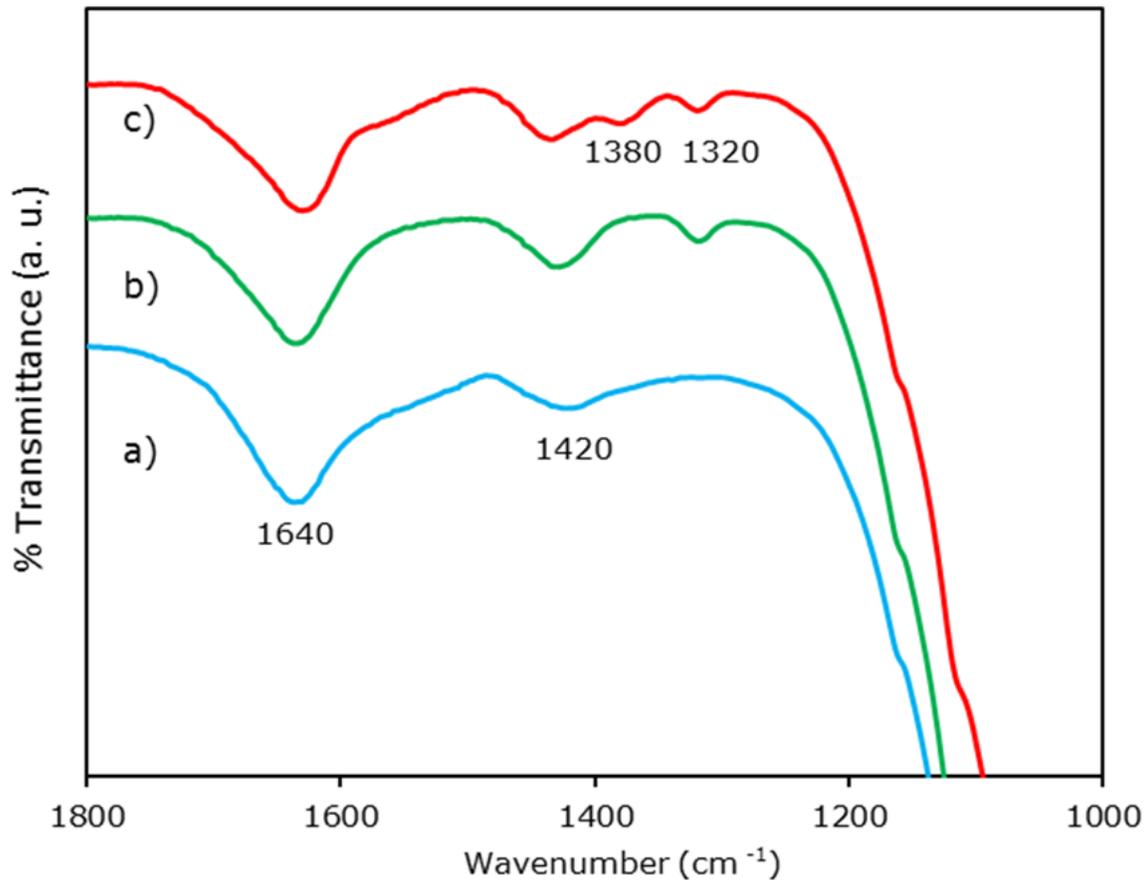


En las muestras de sedimentos M1 y M2, cuyo contenido de arcilla es menor del 10 %, esto podría explicar la adsorción de arsénico. Así, el efecto negativo de la disolución de los compuestos de hierro y de las partículas muy finas de aluminosilicatos en la adsorción de arsénico luego

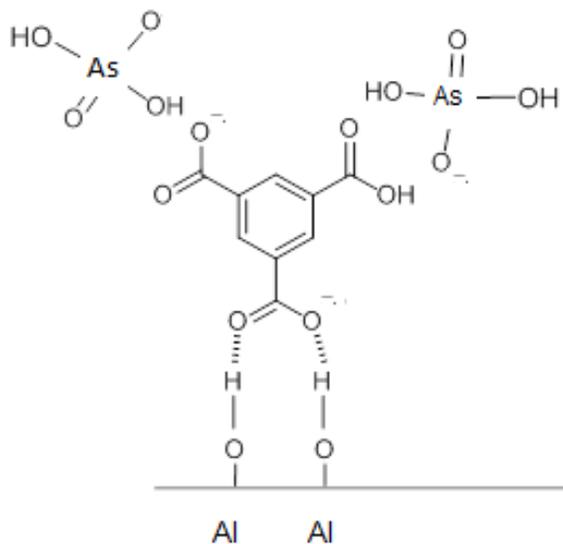


del tratamiento con reactivo piraña parece ser mucho mayor que el efecto positivo debido al posible incremento del volumen de poro y a la formación de nuevos grupos -AlOH.

La Figura 4 muestra los espectros de FTIR para la muestra intacta M2 (Figura 4a), y para los diferentes tratamientos (Figuras 4b y 4c). La banda alrededor de  $1\ 640\ \text{cm}^{-1}$  es debida a agua fuertemente adsorbida en grupos -AlOH (Modolo-Segal *et al.*, 2018), y el pico más pequeño en  $1\ 420\ \text{cm}^{-1}$  se atribuye a la presencia de un mineral carbonatado (Vaculíková & Plevová, 2005). Después del tratamiento con peróxido de hidrógeno, una pequeña banda sin asignar se observó a  $1\ 320\ \text{cm}^{-1}$  (Figuras 4b y 4c). La adsorción de TMA en la muestra M2HP (M2HP-TMA) originó una banda pequeña alrededor de  $1\ 380\ \text{cm}^{-1}$  (Figura 4c), atribuida a la deformación simétrica de los grupos carboxilato del TMA adsorbidos sobre los grupos -Al-OH (Borah & Mahiuddin, 2008). Se ha propuesto que estos sitios mejoran la adsorción de fosfato en el TMA adsorbido por la alúmina (Saha *et al.*, 2009). Dada la similitud química entre los grupos fosfato y arsenato, esto explicaría el incremento en la adsorción de arsénico luego de la adsorción del TMA en las muestras tratadas con reactivo piraña (Esquema 1), el cual se incrementó hasta 45 y 65 % para las muestras M2PR-TMA y M1PR-TMA, respectivamente (Tabla 3).



**Figura 4.** Espectros de FTIR para la muestra intacta M2, M2 después del tratamiento con peróxido de hidrógeno, M2HP, y M2HP después del tratamiento con TMA, M2HP-TMA.



**Esquema 1.**

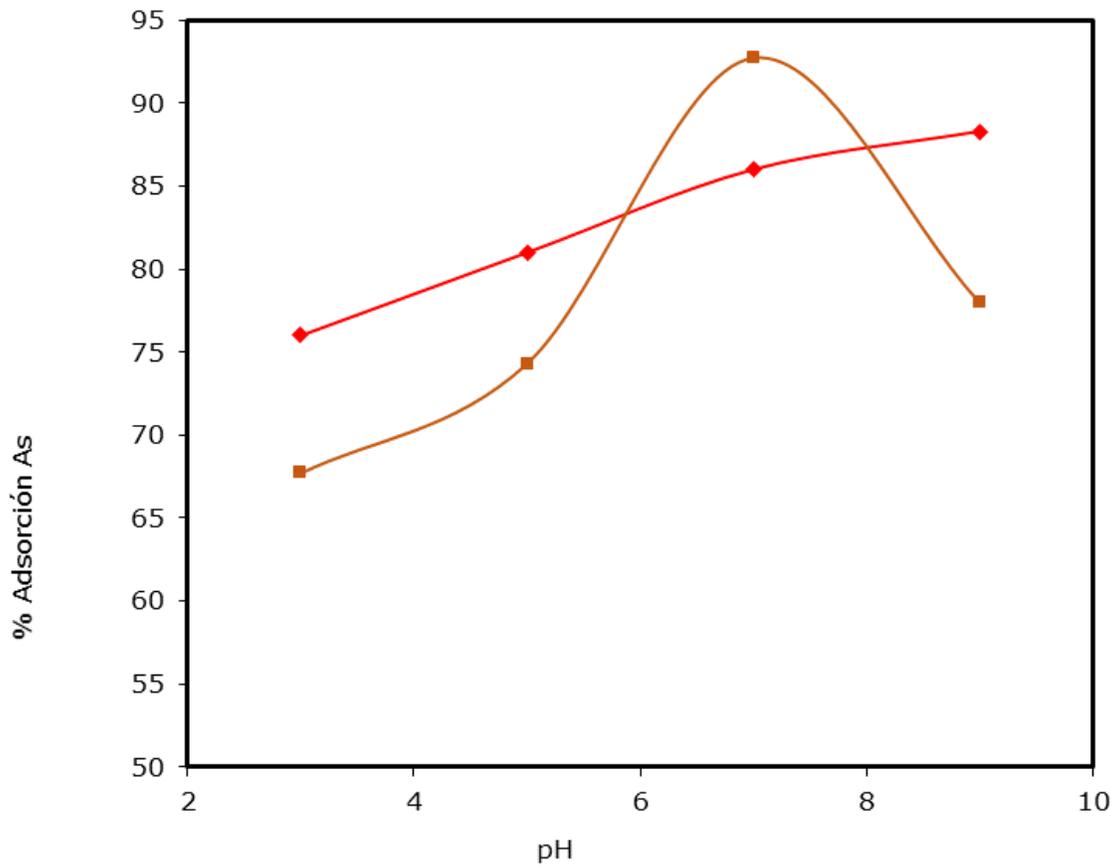
Para el caolín, un aumento en la adsorción de arsénico mayor de 68 % sería de esperarse después de la adsorción de TMA. Sin embargo, fue solo 5 % mayor que el caolín intacto (Tabla 3). Las capacidades de adsorción reportadas para As(V) en muestras constituidas por 90 % de caolín y 10 % de illita varían desde 24 hasta 30 mg/kg a pH 5 y 7, respectivamente (Cornu, Breeze, Saada, & Baranger, 2003). En este trabajo, la capacidad medida fue de 7.5 mg/kg, muy posiblemente debido a su mayor contenido de cuarzo, ~35 %, y a las bajas áreas superficiales y volumen de poro, aunque se observó un incremento de hasta 20.4

mg/kg, después del tratamiento con reactivo piraña, posiblemente debido a un aumento en estas características.

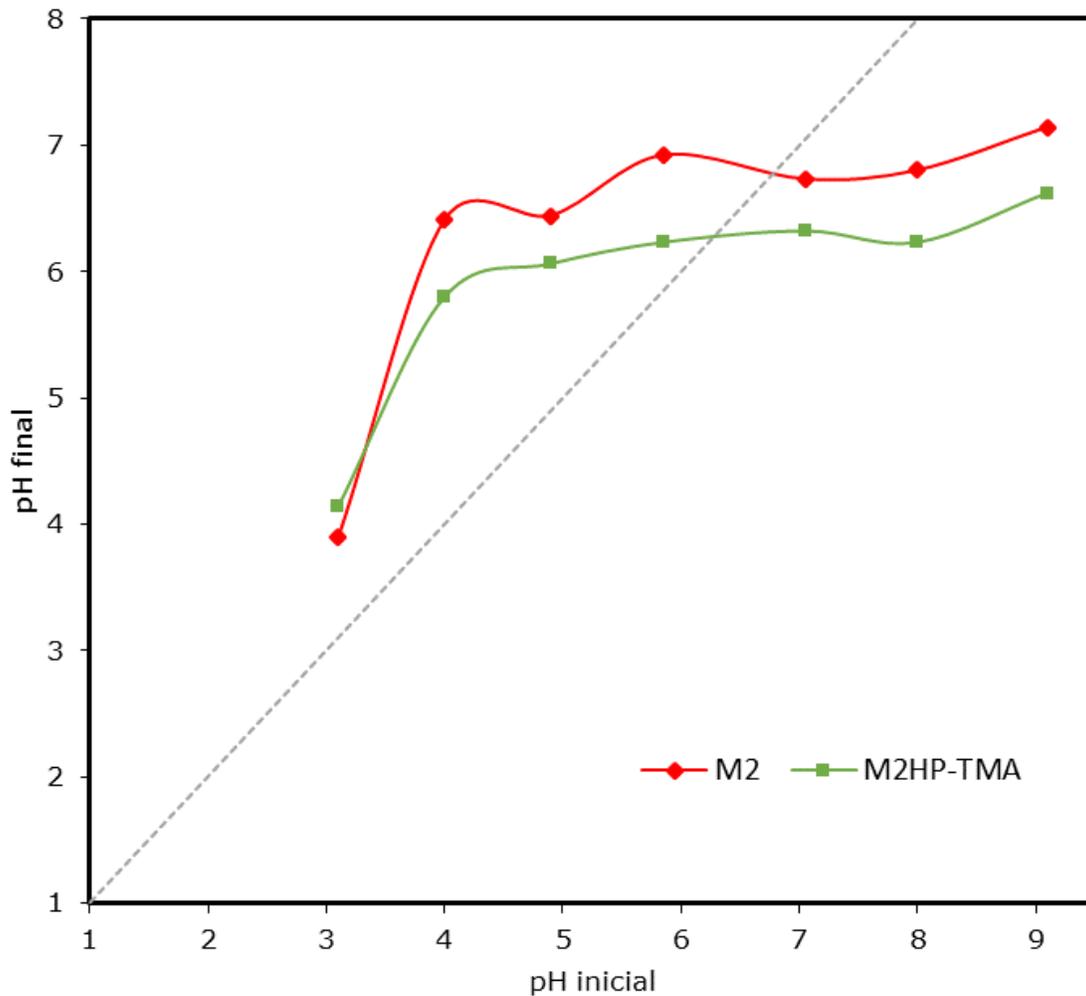
Los sedimentos intactos del reservorio M1 y M2 mostraron eficiencias de eliminación de As cuatro veces mayores que el caolín (Tabla 3). Las muestras M1 y M2 no mostraron diferencias apreciables en la composición, y sus capacidades de absorción As fueron iguales y cercanas a M1HP-TMA y M2HP-TMA. Por lo tanto, la adsorción de As se evaluó en función del tiempo, el pH y la concentración inicial variable de As solo para las muestras M2 y M2HP-TMA.

El efecto del pH inicial sobre la adsorción de arsénico para las muestras M2 y M2HP-TMA se muestra en la Figura 5. Los valores de absorción de arsénico para M2 son alrededor de un 10 % más altos que los medidos para M2HP-TMA, excepto para pH 7, donde es un 7 % más bajo. A este pH, la muestra de M2HP-TMA alcanzó una adsorción máxima, 25 y 15 % superior a la observada a pH 3 y pH 9, respectivamente. El valor de  $pK_a^2$  del ácido arsénico es  $\sim 6.9$ , y el  $pH_{pzc}$  es  $\sim 6.7$ , y  $\sim 6.3$  para M2, y M2HP-TMA, respectivamente (Figura 6). El  $pH_{pzc}$  es el valor de pH de una suspensión de un adsorbente donde la carga superficial neta es cero. Así, por encima de pH 7 se esperaría una menor adsorción de arsénico porque la especie predominante es  $HAsO_4^-$ , mientras que las superficies de los adsorbentes se cargan negativamente, lo que aumenta la repulsión electrostática entre ellos. La absorción de arsénico mostró una disminución notable a pH 9 para M2HP-TMA. En el caso de M2, solo

hubo un incremento de  $\sim 2\%$  de pH 7 a pH 9, mientras que aumentó un 10 % de pH 3 a pH 7.



**Figura 5.** Efecto del pH inicial en la adsorción de arsénico para M2 y M2HP-TMA, empleando una concentración inicial de 1.38 ppm.



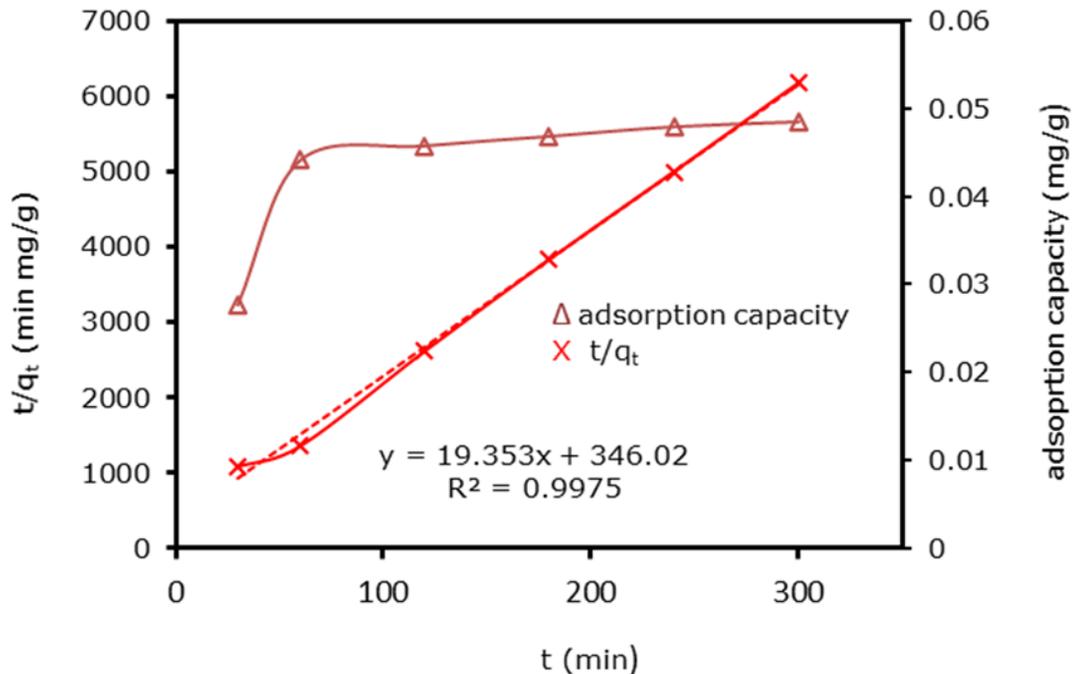
**Figura 6.** Determinación del  $pH_{pzc}$  para M2 y M2HP-TMA.

La capacidad de adsorción de arsénico de la muestra M2, en función del tiempo, utilizando una concentración inicial de arsénico de 1.38 ppm a pH inicial natural de 5.9 se presenta en la Figura 7. Hay un notorio

aumento en la adsorción durante los primeros 60 minutos, y aumenta de forma gradual hasta las cinco horas de tiempo de reacción. El modelo de reacción pseudo-segundo orden se ha aplicado a la adsorción de contaminantes a partir de soluciones acuosas que involucran fuerzas covalentes o intercambio iónico (Ho, 2006). La forma lineal de esta expresión de velocidad (Ecuación (5)) se aplicó a los resultados obtenidos previamente (Figura 7).

$$\frac{1}{q_t} = \frac{1}{k_2 q_e^2} + \frac{t}{q_e} \quad (5)$$

donde  $k_2$  es la constante de la velocidad de equilibrio de pseudo-segundo orden, y  $q_e$ , y  $q_t$  (mg/g) son las cantidades de arsénico absorbidas en el equilibrio, al tiempo  $t$ . El valor para la constante  $k_2$  es de 1.11 g/mg min, y el valor calculado  $q_e$ , inverso de la pendiente, es de 0.051 mg/g, que está cerca de la capacidad máxima de adsorción experimental, 0.049 mg/g.



**Figura 7.** Adsorción de arsénico en función del tiempo para la muestra M2 y ajuste lineal utilizando la cinética pseudo-segundo orden.

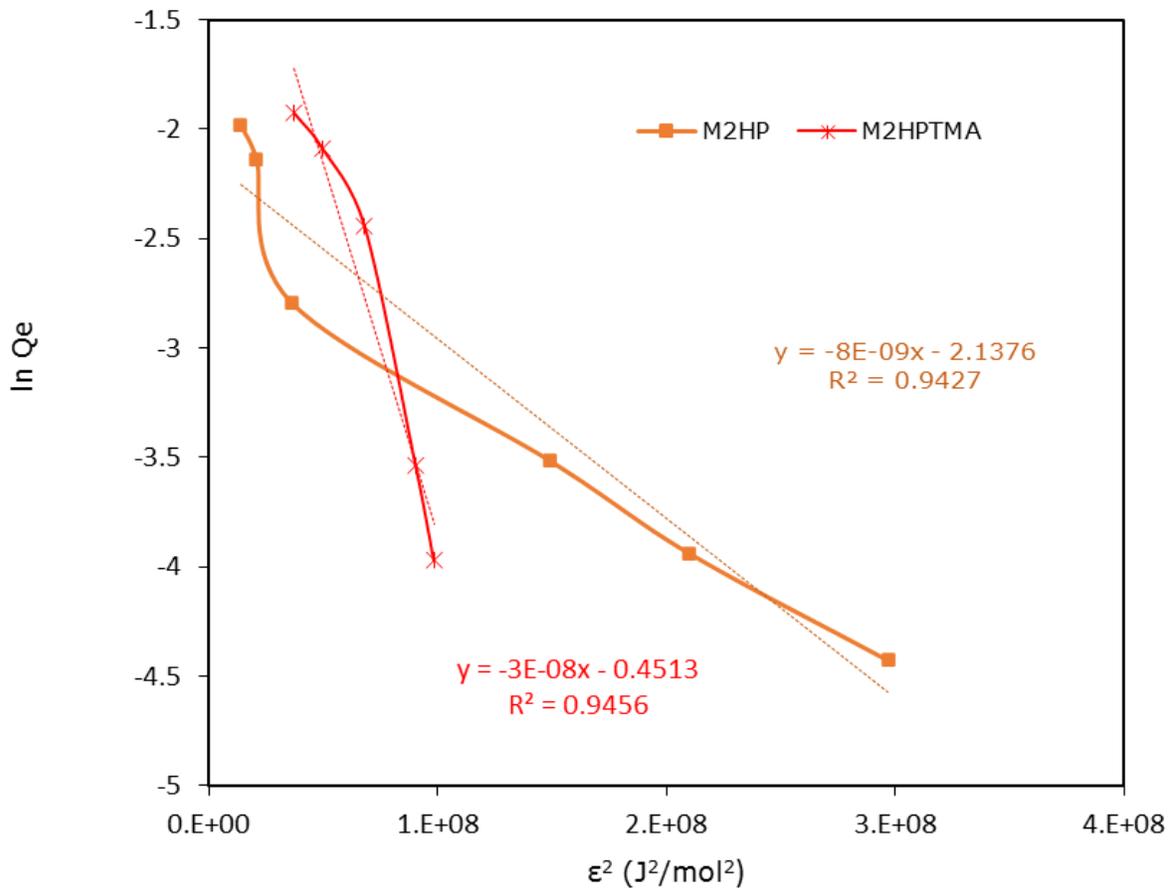
El efecto de la variación de las concentraciones de arsénico (de 0.3 a 3.74 ppm) se evaluó utilizando 10 cm<sup>3</sup> de solución de arsénico y 0.25 g de sedimento, después de cinco horas de tiempo de reacción, para las muestras intactas de M2 y M2 tratada con peróxido de hidrógeno y TMA (M2HP- TMA). El pH natural inicial de la suspensión fue de 5.9 y 3.1 para M2 y M2HP-TMA, respectivamente. La Figura 8 presenta los ajustes lineales de los datos experimentales aplicando el modelo de isoterma de

adsorción de Dubinin-Kaganer-Radushkevich (DKR), para M2, y M2HP-TMA. Además, se utilizó el modelo de Freundlich para las dos muestras (Figura 9). Ambos son modelos empíricos que han sido ampliamente aplicados en sistemas heterogéneos para compuestos orgánicos e inorgánicos (Erdem, Karapinar, & Donat, 2004). Las ecuaciones linealizadas para estos modelos se pueden escribir como (Foo & Hameed, 2010):

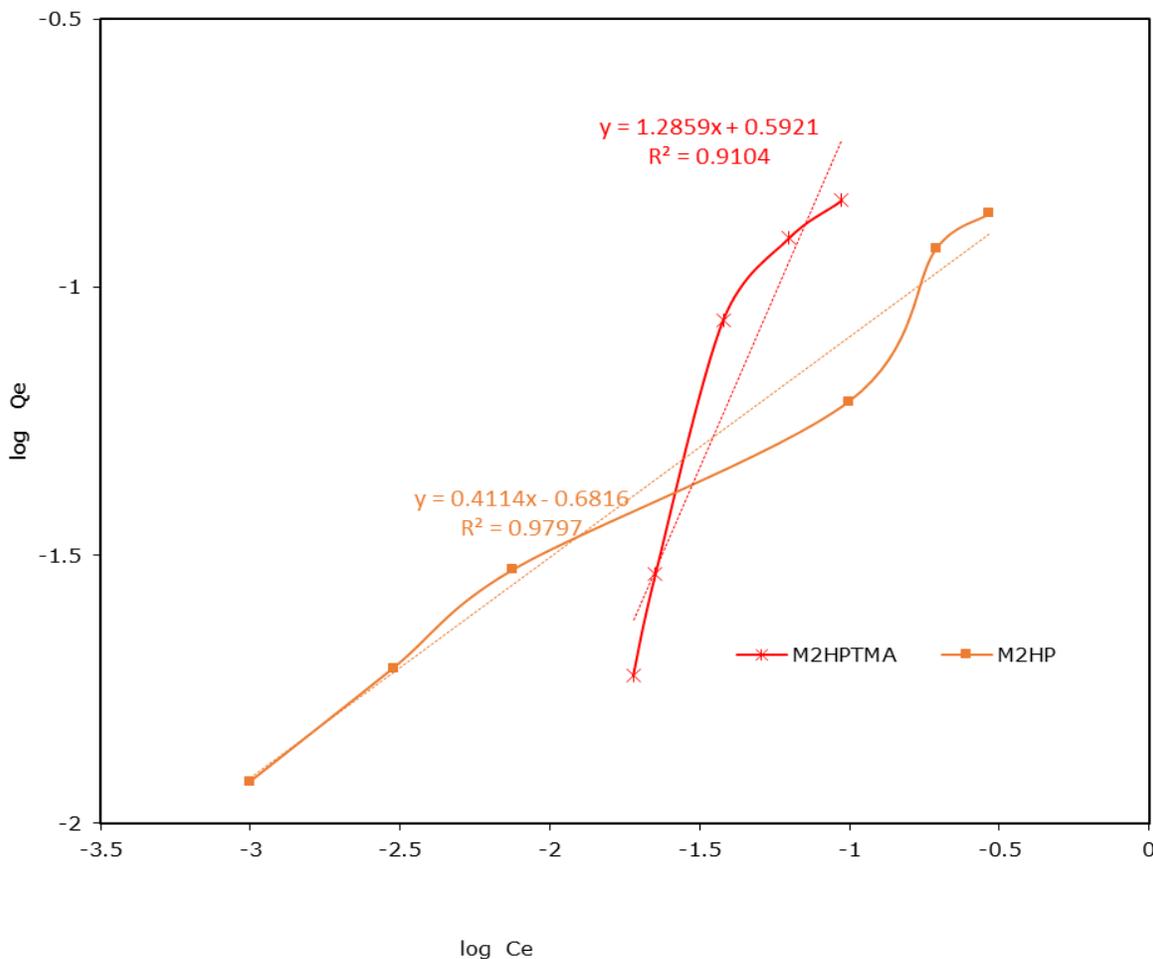
$$\ln Q_e = \ln X_m - \beta \varepsilon^2 = (\text{DKR})$$

$$\log Q_e = \log K_f + \left(\frac{1}{n}\right) \log C_e = (\text{Freundlich})$$

Donde  $Q_e$  es la cantidad de arsénico adsorbido por peso de adsorbente, en mg/g, y  $C_e$  es la concentración en la fase líquida, en mg/dm<sup>3</sup>, en el equilibrio. En el modelo de Freundlich,  $K_f$  y  $n$  son constantes empíricas. En la ecuación DKR,  $X_m$  es la capacidad máxima de adsorción,  $\beta$  es el coeficiente de actividad (mol<sup>2</sup>/J<sup>2</sup>),  $\varepsilon = RT \ln(1 + 1/C_e)$ ,  $R = 8.314 \text{ J/K} \cdot \text{mol}$ , y  $T$  es la temperatura en Kelvin.



**Figura 8.** Ajustes lineales de los datos experimentales usando el modelo de isoterma lineal DKR para M2 y M2HP-TMA a 25 °C.



**Figura 9.** Ajustes lineales de datos experimentales utilizando el modelo de isoterma lineal de Freundlich para M2 y M2HP-TMA a 25 °C.

Para M2HP-TMA, la estimación de  $X_m$ , 0.64 mg/g, es bastante alta, en comparación con la cantidad medida más alta, 0.145 mg/g. Sin

embargo, para M2,  $X_m = 0.12$  mg/g, está cerca de la capacidad máxima observada experimentalmente, 0.137 mg/g. Es un 6 % más bajo que la sorción más alta determinada para M2HP-TMA, y se encuentra dentro del rango reportado para algunos sedimentos chinos (Jiang *et al.*, 2005). Además, a partir de este modelo, es posible estimar la energía promedio de adsorción,  $E$ , a partir de la relación  $E = 1/(2\beta)^{1/2}$ . Un valor de  $E$  inferior a 8 kJ/mol indica fisisorción, mientras que los valores entre 8-16 kJ/mol son característicos de mecanismos de intercambio iónico (Chutia *et al.*, 2009; Erdem *et al.*, 2004). La estimación de  $E$  para M2HP-TMA y M2 fue de 4.1 y 7.9 kJ/mol, respectivamente, lo que indicaría fisisorción para la primera, mientras que para la segunda,  $E$  está muy cerca del límite inferior para el mecanismo de intercambio iónico (Ecuación (3)). Las pendientes  $1/n$  fueron de 0.41 y 1.28 para M2, y M2HP-TMA, respectivamente. En este modelo, la pendiente  $1/n$  puede interpretarse como una medida de la fuerza de adsorción (Puttamat & Pavarajarn, 2016; Boparai, Joseph, & O'Carroll, 2011; Foo & Hameed, 2010). Las isothermas con  $1/n < 1$  reflejan una alta afinidad entre adsorbato y adsorbente, que estaría de acuerdo con el proceso de intercambio iónico, sugerido por el valor  $E$ , y el modelo de reacción de pseudo-segundo orden para M2. Por otro lado, M2HP-TMA mostró  $1/n > 1$ , que se ha observado también para la absorción de fosfato en TMA adsorbido en alúmina (Saha *et al.*, 2009).

Aunque la capacidad de adsorción de la muestra de suelo M2 es baja en comparación con otros adsorbentes, especialmente materiales sintéticos, es mayor que la reportada para la arena recubierta de hierro, que se ha propuesto como un adsorbente de arsénico, de bajo costo y eficiente (Thirunavukkarasu, Viraraghavan, & Subramanian, 2003). Por otro lado, el uso de este abundante sedimento local como adsorbente también podría ayudar a mitigar el problema de azolve del embalse, mientras que los residuos podrían ser utilizados por los fabricantes locales de ladrillos como materia prima, como se ha propuesto recientemente para los lodos de las obras hidráulicas (Fang *et al.*, 2019). Sin embargo, son necesarios más estudios para evaluar su eficiencia utilizando suelo no tamizado, agua natural y condiciones naturales como el pH, la presencia de otros aniones y la influencia de la actividad microbiana.

## Conclusiones

Los sedimentos nativos tamizados del reservorio parecen ser una alternativa potencial para resolver la contaminación por arsénico del



agua, para las ciudades del estado de Guanajuato, México. Mostraron una capacidad de adsorción máxima experimental de 137 g/kg, y son materiales locales abundantes. Además, su uso ayudaría a disminuir el azolve en el embalse. El tratamiento con TMA aumenta ligeramente la capacidad de adsorción de arsénico de este material. Por otro lado, el caolín estudiado, un abundante material de desecho sin uso comercial más cercano a algunas de las zonas afectadas, mostró una menor captación de capacidad de arsénico, aunque los tratamientos con reactivos de piraña casi la triplican. Sin embargo, todavía es necesario seguir trabajando al respecto.

### **Agradecimientos**

Los autores agradecen al Dr. Raúl Miranda y a Daniela Moncada del laboratorio LICAMM-UG por los análisis de DRX, SEM-EDS y FRX. Los análisis de FTIR al Dr. Asimismo a la Q. Odemarys Vallejo y al Laboratorio de Análisis Instrumental Fernando de Jesús Amézquita por el apoyo de la DCNE-UG en la realización de pruebas de FTIR.

### **Referencias**



- Berg, M., Luzi, S., Pham, T. K. T., Pham, H. V., Giger, W., & Stüben, D. (2006). Arsenic removal from groundwater by household sand filters: Comparative field study, model calculations, and health benefits. *Environmental Science & Technology*, 40(17), 5567-5573.
- Boparai, H. K., Joseph, M., & O'Carroll, D. M. (2011). Kinetics and thermodynamics of cadmium ion removal by adsorption onto nano zerovalent iron particles. *Journal of Hazardous Materials*, 186, 458-465.
- Borah, J. M., & Mahiuddin, S. (2008). Adsorption and surface complexation of trimesic acid at the  $\alpha$ -alumina-electrolyte interface. *Journal of Colloid and Interface Science*, 322, 6-12.
- Bundschuh, J., Bhattacharya, P., Sracek, O., Mellano, M. F., Ramírez, A. E., Storniolo, A. R., Martín, R. A., Cortés, J., Litter, M. I., & Jean, J-S. (2011). Arsenic removal from groundwater of the Chaco-Pampean Plain (Argentina) using natural geological materials as adsorbents. *Journal of Environmental Science and Health, Part A*, 46(11), 1297-1310.
- Chutia, P., Kato, S., Kojima, T., & Satokawa, S. (2009). Arsenic adsorption from aqueous solution on synthetic zeolites. *Journal of Hazardous Materials*, 162, 440-447.



- Clifford, D., & Ghurye, G. (2001). *Laboratory study on the oxidation of arsenic(III) to arsenic(V)*. Washington, DC, USA: United States Environmental Protection Agency. Recuperado de [https://cfpub.epa.gov/si/si\\_public\\_record\\_report.cfm?Lab=NRMRL&dirEntryId=63286](https://cfpub.epa.gov/si/si_public_record_report.cfm?Lab=NRMRL&dirEntryId=63286)
- Coreño, J., Coreño, O., & Guerrero-Paz, J. (2018). Calcium phosphate growth on sintered  $\alpha$ -alumina treated with piranha solution using a wet-chemical procedure. *Ceramics International*, 44, 1451-1455.
- Cornu, S., Breeze, D., Saada, A., & Baranger, P. (2003). The influence of pH, electrolyte type and surface coating on arsenic(V) adsorption onto kaolinites. *Soil Science society America Journal*, 67, 1127-1132.
- Drits, V. A., Zviagina, B. B., McCarty, D. K., & Salyn, A. L. (2010). Factors responsible for crystal-chemical variations in the solid solutions from illite to aluminoceladonite and from glauconite to celadoni. *American Mineralogist*, 95, 348-361.
- Elizalde-González, M. P., Mattusch, J., Wennrich, R., & Morgenstern, P. (2001). Uptake of arsenite and arsenate by clinoptilolite-rich tuffs. *Microporous and Mesoporous Material*, 46 (2-3), 277-286.
- Erdem, E., Karapinar, N., & Donat, R. (2004). The removal of heavy metal cations by natural zeolites. *Journal of Colloid and Interface Science*, 280, 309-314.



- Escudero, C., Fiol, N., Villaescusa, I., & Bollinge, J. C. (2009). Arsenic removal by a waste metal (hydr)oxide entrapped into calcium alginate beads. *Journal of Hazardous Materials*, 164, 533-541.
- Fang, X., Wang, L., Poon, C. S., Baek, K., Tsang, D. C. W., & Sui, K. K. (2019). Transforming waterworks sludge into controlled low-strength material: Bench-scale optimization and field test validation. *Journal of Environmental Management*, 232, 254-263.
- Foo, K. Y., & Hameed, B. H. (2010). Insights into the modeling of adsorption isotherms systems. *Chemical Engineering Journal*, 156, 2-10.
- Gualtieri, A. F. (2000). Accuracy of XRPD QPA using the combined Rietveld-RIR method. *Journal of Applied Crystallography*, 33, 267-278.
- Ho, Y. S. (2006). Review of second order models for adsorption systems. *Journal of Hazardous Material*, 136, 681-689.
- Höll, W. H. (2010). Mechanisms of arsenic removal from water. *Environmental Geochemistry and Health*, 32, 287-290.
- Jiang, W., Zhang, S., Shan, X., Feng, M., Zhu, Y., & McLaren, R. G. (2005). Adsorption of arsenate on soils. Part 2: Modeling the relationship between adsorption capacity and soil physiochemical properties using 16 Chinese soils. *Environmental Pollution*, 138, 285-289.



- Kalani, K., Seu, J., Pandey, A. P., Haque, F., Proctor, E. A., Ribbe, A. E., & Hovis, J. S. (2007). Effect of surface treatment on diffusion and domain formation in supported lipid bilayers. *Biophysical Journal*, 92, 2445-2450.
- Khan, M. N., & Sarwar, J. H. (2007). Determination of points of zero charge of natural and treated adsorbents. *Surface Review and Letters*, 14(3), 461-469.
- Kim, Y., Kim, C., Choi, I., Rengaraj, S., & Yi, J. (2004). Arsenic removal using mesoporous alumina prepared via templating method. *Environmental Science and Technology*, 38, 3, 924-931.
- Kettler, T. A., Doran, J. W., & Gilbert, T. L. (2001). Simplified method for soil particle-size determination to accompany soil-quality analyses. *Soil Science Society of America*, 65, 849-852.
- Krupskaya, V. V., Zakusin, S. V., Tyupina, E. A., Dorzhieva, O. V., Zhukhlistov, A. P., Belousov, P. E., & Timofeeva, M. N. (2017). Experimental study of montmorillonite structure and transformation of its properties under treatment with inorganic acid solutions. *Minerals*, 7, 49-64.
- Lavkulich, L. M., & Wiens, J. H. (1970). Comparison of organic matter destruction by hydrogen peroxide and sodium hypochlorite and its effects on selected mineral constituents. *Proceedings of Soil Science Society of America*, 34, 755-758.

- Maiti, A., Basu, J. K., & De, S. (2010). Removal of arsenic from synthetic and natural groundwater using acid-activated laterite. *Environmental Progress & Sustainable Energy*, 29(4), 457- 470.
- Manning, B. A., & Goldberg, S. (1997). Arsenic(III) and arsenic(V) adsorption on three California soils. *Soil Science*, 162, 886-895.
- Modolo-Segal, F., Fidelis-Correa, M., Bacani, R., Castanheira, B., Politi, M. J., Brochsztain, S., & Rezende-Triboni, E. (2018). A novel synthesis route of mesoporous  $\gamma$ -alumina from polyoxohydroxide aluminum. *Materials Research*, 21(1), e20170674.
- Mohan, D., & Pittman Jr., C. U. (2007). Arsenic removal from water/wastewater using adsorbents. A critical review. *Journal of Hazardous Materials*, 142(1-2), 1-53.
- Mondal, S., Roy, A., Mukherjee, R., Mondal, M., Karmakar, S., Chatterjee, S., Mukherjee, M., Bhattacharjee, S., & De, S. (2017). A socio-economic study along with impact assessment for laterite based technology demonstration for arsenic mitigation. *Science of the Total Environment*, 583, 142-152.
- Puttammat, S., & Pavarajarn, V. (2016). Adsorption study for removal of Mn (II) ion in aqueous solution by hydrated ferric (III) oxides. *International Journal of Chemical Engineering and Applications*, 7, 239-243.

- Rodríguez, R., Morales-Arredondo, I., & Rodríguez, I. (2016). Geological differentiation of groundwater threshold concentrations of arsenic, vanadium and fluorine in el Bajío guanajuatense, Mexico. *Geofísica Internacional*, 55, 5-15.
- Saha, B., Chakraborty, S., & Das, G. (2009). A mechanistic insight into enhanced and selective phosphate adsorption on a coated carboxylated surface. *Journal of Colloid and Interface Science*, 331, 21-26.
- Thirunavukkarasu, O. S., Viraraghavan, T., & Subramanian, K. S. (2003). Arsenic removal from drinking water using iron-oxide coated sand. *Water, Air, and Soil Pollution*, 142, 95-111.
- UNU, United Nations University. (2018). *Cost and efficiency of arsenic removal from groundwater: A review* (UNU-INWEH Report Series, Issue 05). Hamilton, Canada: United Nations University Institute for Water, Environment and Health.
- Vaculíková, L., & Plevová, E. (2005). Identification of clay minerals and micas in sedimentary rocks. *Acta Geodynamica et Geomaterialia*, 2(2), 167-175.
- WHO, World Health Organization. (2010). *Preventing disease through healthy environments*. Geneva, Switzerland: Public Health and Environment, World Health Organization. Recuperado de [https://www.who.int/ipcs/features/10chemicals\\_en.pdf](https://www.who.int/ipcs/features/10chemicals_en.pdf)

