

# Remoción de arsénico (III) en sistemas acuosos por adsorción utilizando sólidos naturales de Ecuador

## Arsenic (III) Removal of Aqueous Systems by Adsorption using Natural Solids from Ecuador

Delly San Marín<sup>1</sup>, Daniel F. Medina<sup>2</sup>, Carmen M. López<sup>3</sup>, Silvio Aguilar<sup>4</sup>, Luis V. García<sup>5</sup>, Diana Guaya<sup>6</sup>

<sup>1</sup>0000-0002-4680-4042Orcid. Universidad Técnica Particular de Loja, Loja, Ecuador, dmsan@utpl.edu.ec

<sup>2</sup>0000-0001-5808-3038. Universidad Técnica Particular de Loja, Loja, Ecuador, dfmedina4@utpl.edu.ec

<sup>3</sup>0000-0003-3759-3957, Universidad Técnica Particular de Loja, Loja, Ecuador, cmgarcia77@utpl.edu.ec

<sup>4</sup>0000-0002-4771-8103, Universidad Técnica Particular de Loja, Loja, Ecuador, sdaguilar@utpl.edu.ec

<sup>5</sup>0000-0002-1936-4926, Universidad Técnica Particular de Loja, Loja, Ecuador, lvgarcia4@utpl.edu.ec

<sup>6</sup>0000-0002-5872-7208, Universidad Técnica Particular de Loja, Loja, Ecuador, deguaya@utpl.edu.ec

Fecha de recepción: 23/04/2020 - Fecha de aceptación del artículo: 03/09/2020



Esta obra está bajo una licencia de Creative Commons Reconocimiento-No comercial-SinObraDerivada 4.0 internacional.

DOI: <https://doi.org/10.18041/1794-4953/avances.1.6186>

Cómo citar: Cómo citar: San Martín, D., Medina, D. F., López, C. M., Aguilar, S., García, L. V., & Guaya, D. (2021). Remoción de arsénico (III) en sistemas acuosos por adsorción utilizando sólidos naturales de Ecuador. *Avances: Investigación En Ingeniería*, 18(1). <https://doi.org/10.18041/1794-4953/avances.1.6186>

## Resumen

El objetivo fue investigar las propiedades de dos arcillas y una zeolita natural disponibles en Ecuador, para la remoción de Arsénico (III) (As (III)) en soluciones acuosas sintéticas. Los adsorbentes fueron preparados a partir de los sólidos en polvo, conformados como extruidos cilíndricos de 0,5 cm de longitud por 0,2 cm de diámetro, aproximadamente, y caracterizados mediante difracción de rayos X (DRX), fluorescencia de rayos X (FRX) y área específica (Ae). La adsorción de As (III) en sistemas acuosos se realizó en experimentos por carga, usando una dosificación de 100 mL de solución por gramo de adsorbente, a 30 °C en un sistema agitado (100 r. p. m.) y pH 7. El contenido de As se determinó mediante espectrofotometría de absorción atómica con generador de hidruros. La cinética de adsorción se estudió siguiendo la variación en la concentración de una solución de 80 mg de As/L, tomada a diferentes tiempos durante 24 h. Los datos experimentales se ajustaron bien mediante una ecuación de pseudoprimer orden para la zeolita natural y seudosegundo orden para las dos arcillas. La capacidad máxima de adsorción de As fue mayor para las arcillas (13-15 µgAs/gs) comparada con la zeolita (5-6 µgAs/gs). Estos valores son menores comparados con algunos reportados en la literatura; sin embargo, los sólidos estudiados tienen la ventaja de requerir un proceso de preparación simple y son una materia prima barata y abundante en el país.

**Palabras clave:** adsorción, arcillas, contaminación por As, metales pesados, zeolitas naturales.

## Abstract

The aim of this work was to investigate the properties of two clays and a natural zeolite available in Ecuador, for the removal of Arsenic (III), (As (III)), in synthetic aqueous solutions. The adsorbents were prepared from the powdered solids, shaped as cylindrical extrudates of 0.5 cm in length by 0.2 cm in diameter approximately, and characterized by X-ray Diffraction (XRD), X-ray Fluorescence (FRX) and specific area (Ae). Arsenic adsorption in aqueous systems was determined by batch experiments, using a dosage of 0.1 L of solution per grame of adsorbent, at 30 °C in a stirred system (100 r. p. m.). The Arsenic content was determined by means of atomic

absorption spectrophotometry with a hydride generator. The kinetics adsorption was analyzed by following the variation of the concentration of an 80 mg As/L solution, taken at different times for an extended period of 24 hours. The experimental data showed a good fit using a pseudo-first-order equation for the natural zeolite and pseudo-second-order equation for the two clays. The maximum adsorption capacity of As was higher for clays (13-15  $\mu\text{gAs/g}$ ) compared to zeolite (5-6  $\mu\text{gAs/g}$ ). These values are lower compared to those reported in the literature, however, the solids studied have the advantage of requiring a simple preparation process and they represent an abundant cheap raw material in the country.

**Keywords:** adsorption, arsenic pollution, clays, heavy metals, natural zeolites.

---

## Introducción

La contaminación del agua se ha convertido en uno de los problemas más desafiantes en las últimas décadas. La presencia de metales pesados, como cadmio, mercurio, plomo, cromo y arsénico (As) en fuentes de agua, ejercen un impacto negativo en la salud humana y el ambiente [1], [2]. De estos, el As es un metaloide ampliamente distribuido en la naturaleza, originado a partir de varias fuentes: erosión de las rocas, descarga de desechos industriales, uso de fertilizantes y pesticidas, quema de combustibles fósiles, entre otros.

En soluciones acuosas, el As se encuentra de forma inorgánica, principalmente, como arsenito (As (III)) y arsenato (As (V)) [3]. La exposición a elevadas concentraciones de As es fatal, y la exposición durante largos tiempos a trazas de As (principalmente As (III)) puede ocasionar enfermedades crónicas de la piel, cardiovasculares, respiratorias y cáncer [4]. Por lo tanto, muchos países, entre ellos Ecuador, y la Organización Mundial de la Salud han adoptado la concentración de 10  $\mu\text{g As (III)/L}$  como el límite máximo permitido en el agua potable.

En el Ecuador, la contaminación por As (III y V) ha sido detectada en aguas geotermales, aguas subterráneas y superficiales, así como en sedimentos. La contaminación con petróleo crudo por una rotura del Oleoducto Transecuatoriano SOTE, ocurrida en el 2003, ocasionó la presencia de este metaloide en la laguna de Papallacta y originó concentraciones de As (III) entre 39 y 105  $\mu\text{g/L}$  en diferentes nichos acuáticos cercanos a la laguna [5]. Por otro lado, para la remoción de As (III) y As (V) en aguas se han utilizado varias técnicas de tratamiento que incluyen coagulación [6], [7]; intercambio iónico [8]; adsorción [9], [10]; procesos electroquímicos [11], [12]; separación por membrana, y osmosis reversa [13], [14]. Entre estas técnicas, la adsorción es un método muy utilizado, debido a la facilidad de operación, versatilidad, disponibilidad de adsorbentes y potencial regeneración.

En la literatura sobre el tema se han reportado una gran cantidad de sólidos usados como adsorbentes, por ejemplo: arcillas [15], zeolitas [16], [17], grafeno [12], [18] y materiales industriales de desecho [19]. Entre esta variedad de adsorbentes, los materiales naturales y abundantes son de mucho interés, y por ser de bajo costo hacen favorable la viabilidad económica del proceso de remoción.

En Ecuador existen reservas importantes de minerales arcillosos de diferente naturaleza, utilizados principalmente para la fabricación de materiales de construcción, como ladrillos y tejas, y en la producción de cerámica [20]. También existen importantes yacimientos de zeolitas naturales, como la clinoptilolita [21], que es muy utilizada para el tratamiento de aguas.

En el presente trabajo se propone el uso de adsorbentes sólidos constituidos por dos arcillas y una zeolita natural, abundantes en Ecuador, para evaluarlos en la remoción de As(III) de soluciones acuosas, la cual es la forma más tóxica y móvil de As inorgánico [22], [23].

## 1. Metodología

Las arcillas utilizadas se recolectaron en la Provincia de Loja. En la ciudad de Catamayo se recolectó la arcilla PACL-029, y en la ciudad de Malacatos, la arcilla AM-01. La zeolita natural utilizada fue clinoptilolita micronizada comercializada por la empresa Zeonatec de Guayaquil. Las arcillas disponibles en terrones de tamaño relativamente grande se secaron en una estufa Pol-Eko SLN15 a 90 °C durante 12 horas, para luego ser trituradas y tamizadas a malla 200 ASTM. La clinoptilolita comercial está disponible en el tamaño de 200 mesh, por lo que se utilizó en su presentación comercial.

### 1.1. Preparación de los adsorbentes

Para facilitar la separación del adsorbente de la solución acuosa que se iba a tratar, se prepararon de forma manual extruidos cilíndricos con dimensiones aproximadas de 0,5 cm de longitud y 0,2 cm de diámetro, de acuerdo con los siguientes pasos:

- a) Mezcla del sólido (polvo de 200 mesh) con agua para formar un lodo con buenas propiedades de extrusión. Se evaluaron diferentes proporciones agua:sólido, y se determinó que usando alrededor del 40% en peso de agua se obtiene una mezcla con propiedades adecuadas.
- b) El lodo se insertó en la jeringa y se expulsó manualmente a velocidad constante, para formar hilos con el diámetro igual a la abertura de la jeringa (~0,2 cm), los cuales se ubicaron en una bandeja de aluminio.
- c) Secado del material extruido a 90 °C durante 12 h, y cortado de los hilos manualmente en piezas de 0,5 cm, aproximadamente.
- d) Calcinación de los extruidos secos con el siguiente programa de calentamiento: temperatura ambiente (~18 °C) hasta 100 °C a velocidad de 2°/min, y luego hasta 500 °C a velocidad de 1°/min, manteniendo esta temperatura durante 5 h.

Antes de usar los extruidos en las pruebas de adsorción, estos se lavaron con agua destilada al menos tres veces y se secaron a 90 °C durante toda la noche.

Los extruidos de clinoptilolita se impregnaron colocando 30 g de sólido en 85 mL de solución 0,5M de cloruro de hierro ( $\text{FeCl}_3$ ), mezclando para homogeneizar y luego eliminando el agua por evaporación controlada a 100 °C. Finalmente, se calcinaron de nuevo con el programa de calcinación descrito.

## 1.2. Caracterización de los sólidos

Los sólidos se caracterizaron mediante difracción de rayos X (DRX) utilizando un difractómetro, marca Bruker modelo D8 Advance, con lámpara de cobre ( $\lambda = 1,5406 \text{ \AA}$ ) en el intervalo de 4 a 60 ángulo  $2\theta$ . La composición química se determinó mediante fluorescencia de rayos X (FRX) usando un equipo portátil de rayos X S1-turboSD marca Bruker modelo S1, aplicando el método de medición Mining Light Elements. El área específica de los sólidos (en metros cuadrados por gramo) se determinó en el equipo ChemiSorb 2720 de Micromeritics, mediante la adsorción de nitrógeno a la temperatura del nitrógeno líquido ( $-196^\circ\text{C}$ ) empleando una mezcla gaseosa del 30% de nitrógeno molecular ( $\text{N}_2$ ) diluido en helio. El software del equipo Chemisoft TPxV1.03 permite calcular el área específica aplicando la ecuación BET y el método de un solo punto [24].

Se utilizaron los siguientes reactivos:

- a) Cloruro de hierro (III) ( $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ , 99-102%, Lobal Chemie Pvt. Ltd, 107, India), para la impregnación con solución de Fe (III) de la clinoptilolita.
- b) Arsenic AA Standard (As (III) 0,1%, ácido nítrico al 2%, water 97.900), para la preparación de las soluciones de As.

## 1.3. Estudios de adsorción

Se prepararon soluciones de As (III) a partir del reactivo Arsenic AA Standard y agua desionizada para obtener una solución de 80 mg/L (ppb) de As (III). Para evaluar la cinética de adsorción se colocaron 0,5 g de extruidos en 50 mL de solución y se agitaron a 100 r.p.m. empleando un agitador orbital. Los experimentos se realizaron en un ambiente controlado a  $30^\circ\text{C}$ , a un pH de 7,0 [25]. Para la determinación de la cinética de adsorción se prepararon muestras individuales de solución y adsorbente, a diferentes tiempos de tratamiento, utilizando un control a tiempo cero. La muestra a tiempo cero. Después, se separó el sólido de la solución por filtración y se analizó el contenido del As (III) en la solución final. Para la determinación del As (III) se utilizó el método de generación de hidruro con borohidruro de sodio como agente reductor, acoplado a un espectrómetro de absorción atómica Perkin Elmer Analyst 400. Los experimentos se realizaron por triplicado, tomando el valor promedio de las medidas.

## 2. Resultados y discusión

### 2.1. Caracterización de los extruidos

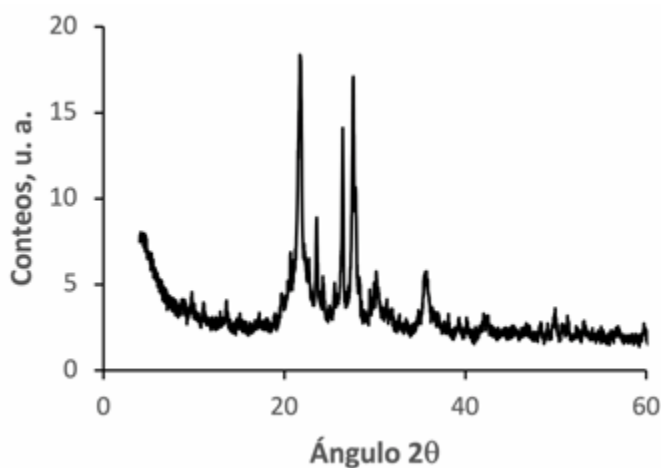
La composición química determinada por FRX, y el valor de área específica de los extruidos usados como adsorbentes se muestran en la tabla 1. Los componentes mayoritarios son silicio, aluminio, calcio y hierro, aunque se detectaron otros elementos con proporciones menores

del 0,1%, como As reportado en la tabla 1. Se puede ver en la tabla que los sólidos presentan composiciones similares. Los valores de área específica están entre 8,5 y 19,5 m<sup>2</sup>/g). Las dos arcillas tienen valores muy similares, y la zeolita tiene la mayor área.

**Tabla 1.** Composición química determinada por FRX de las arcillas usadas y la zeolita natural.

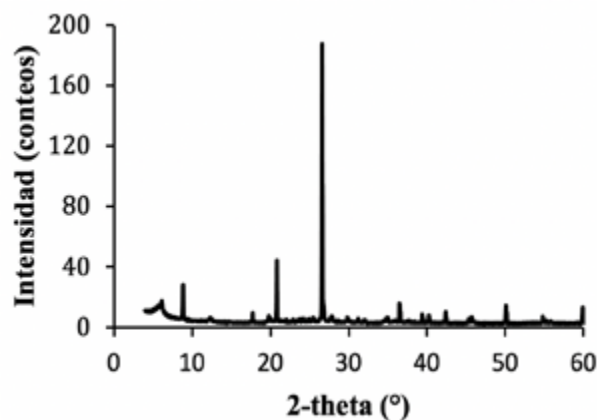
Componente (porcentaje de masa)	Arcilla PACL-029	Arcilla malacatos	Clinoptilolita-hierro
SiO <sub>2</sub>	64,8	52,7	52,6
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	12,1	15,5	10,4
CaO	1,53	0,57	1,55
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,47	2,37	5,38
As <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,0031	0,0146	0,0016
Área específica (m <sup>2</sup> /g)	9,5	8,2	19,5

Los patrones de DRX de los extruidos formados a partir de las arcillas y zeolita se muestran en las figuras 1 a 3. La arcilla PACL029 original presenta líneas de DRX a ángulos menores de 20 °2θ, atribuidas a montmorrillonita, illita y heulandita (datos no mostrados). Al formar los extruidos y calcinarlos a 550 °C, desaparecen todas las líneas de estas fases y se mantienen las que pertenecen a las siguientes fases: albita (líneas DRX alrededor de 22, 24 y 28 °2θ), cristobalita (alrededor de 22 °2θ) y cuarzo (línea DRX a 26,6 °2θ), que también están presentes en la arcilla original (figura 1).



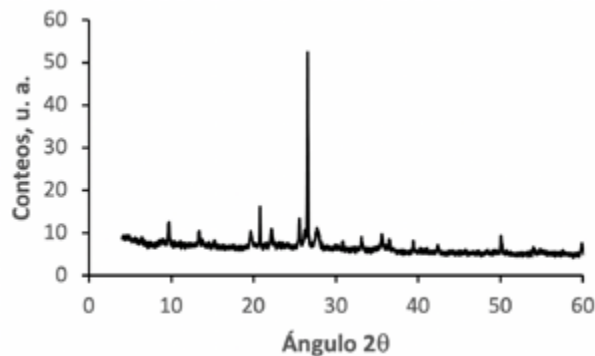
**Figura 1.** Patrón de DRX de los extruidos preparados a partir de la arcilla PACL-029.

El patrón de DRX de la arcilla malacatos, presenta las líneas DRX características de montmorrillonita (6,2 °2θ) y de cuarzo (datos no mostrados); mientras que para los extruidos se observan principalmente las dos líneas DRX del cuarzo en 20,8 y 26,6 °2θ esta última con alta intensidad (figura 2).



**Figura 2.** Patrón de DRX de los extruidos preparados a partir de la arcilla malacatos.

Los extruidos preparados a partir de la clinoptilolita e impregnados con hierro tienen un patrón DRX muy similar al de la clinoptilolita de partida (datos no mostrados), con las dos líneas características de cuarzo y las correspondientes a la clinoptilolita a 9,8, 11,2 y 19,1 °2θ (figura 3).



**Figura 3.** Patrón de DRX de los extruidos preparados a partir de de clinoptilolita con hierro.

Un comportamiento común observado al someter los extruidos preparados a calcinación a 500 °C fue la desaparición de las líneas características de los minerales arcillosos; mientras que las líneas típicas de los minerales albita, cristobalita y cuarzo, pertenecientes al grupo de tectosilicatos, permanecen, debido a su mayor estabilidad térmica, de hasta 870 °C. Estas fases se clasifican como fases densas, es decir, con bajo volumen poroso, según el valor bajo obtenido para el área específica (tabla 1). En el caso de la zeolita clinoptilolita, es estable térmicamente hasta al menos 600 °C [26], lo que ocasiona la similitud del patrón de DRX de los extrudados y el material original.

## 2.2. Estudios de adsorción

La adsorción de compuestos en fase líquida sobre adsorbentes sólidos es un proceso complejo en el que influyen la naturaleza del adsorbente, el adsorbato y el solvente, además de las condiciones de adsorción como pH, temperatura y presencia de otros compuestos que puedan adsorberse en la superficie del sólido.

En este estudio se varió el adsorbente sólido usado, manteniendo constantes las condiciones de adsorción. El uso de extruidos y no del sólido en polvo fino facilita el proceso de separación y resulta adecuado para el posible escalamiento del adsorbente, en sistemas a mayor escala que requieren una cantidad apreciable de sólido, porque disminuye problemas como la caída de presión, la formación y el arrastre de lodos. Un aspecto importante para destacar es que los extruidos presentaron buena resistencia mecánica, ya que mantienen su forma después de estar en contacto con la solución a los tiempos estudiados.

Los valores medidos experimentalmente fueron de la concentración de As(III) en las soluciones separadas a diferentes tiempos,  $C_t$ . Con estos valores y la relación volumen de solución/masa de adsorbente ( $V/m$ ) que se mantuvo fija en 100 mg/L (50 mL de solución y 0,5 g de extruidos), se calculó la cantidad de As en microgramos de As adsorbida por gramo de adsorbente ( $q_e$ ), mediante la ecuación (1). Donde  $C_0$  es la concentración inicial en la solución,  $C_t$  es la concentración al tiempo  $t$  al cual se retira la muestra para análisis, ambas concentraciones en microgramos de As(III)/L,  $V$  es el volumen de solución empleado en litros y  $m$  es la masa de adsorbente en gramos.

$$q_t = V(C_0 - C_t) / m \quad (1)$$

La dinámica del proceso de adsorción se puede entender mediante el procesamiento de los datos de la cinética de adsorción. La determinación de la velocidad de adsorción es de gran importancia para evaluar el funcionamiento de un adsorbente dado. Los datos experimentales pueden ajustarse en modelos sencillos como son: seudoprimer orden, seudosegundo orden y difusión intrapartícula. Estos constituyen métodos empíricos simplificados que se han usado para describir la cinética de procesos de adsorción complicados [27].

Generalmente, para el ajuste de datos se utiliza la forma lineal de estos modelos, dados por las siguientes ecuaciones: ec. (2), modelo de seudoprimer orden; ec. (3), modelo de seudosegundo orden, y ec. (4), modelo de difusión intrapartícula [28].

$$\log(q_e - q_t) = \log(q_e) - (k_1 t) / 2,303 \quad (2)$$

$$t/q_t = 1/(k_2 q_e^2) + t/q_e \quad (3)$$

$$q_t = k_{dif} t^{0,5} + C \quad (4)$$

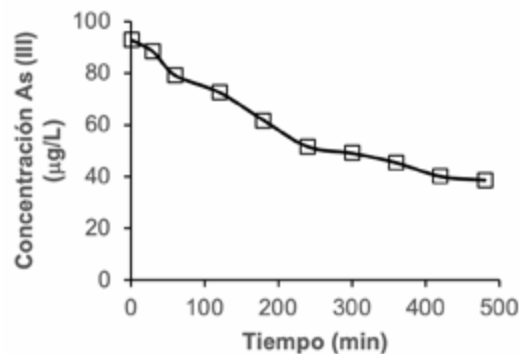
Donde  $q_t$  es la cantidad de As adsorbido, en microgramos de As(III)/g, al tiempo  $t$  (en minutos);  $q_e$  es la cantidad de compuesto adsorbido al mayor tiempo evaluado, tomado como el valor de equilibrio;  $k_1$  es la constante de velocidad de primer orden en  $\text{min}^{-1}$ ;  $k_2$  es la constante de velocidad de segundo orden en  $\text{g}(\mu\text{g})^{-1}\text{min}^{-1}$ ;  $C$  es una constante y  $k_{dif}$  es la constante de la velocidad de difusión intra-partícula  $(\mu\text{g/g})/\text{min}^{-0,5}$ . Para comprobar un modelo cinético seleccionado, se deben graficar los valores indicados en las ecuaciones (2) a (4) y comprobar que siguen la tendencia lineal indicada.

### 2.2.1. Extruidos de clinoptilolita

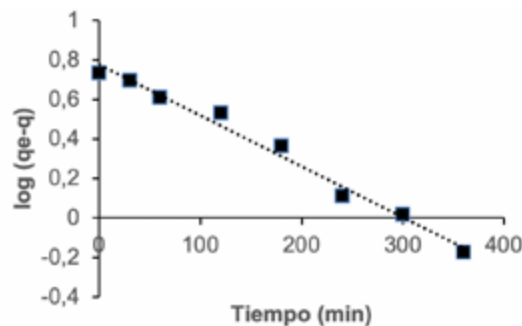
Para los extruidos de clinoptilolita-hierro la concentración de As(III) en función del tiempo se muestra en la figura 4. Estos datos se ajustaron mediante la ecuación del modelo de pseudoprimer orden y, así, se obtuvo una recta con coeficiente de regresión lineal aceptable (ec. 5) (figura 5).

$$\log(q_{e,\max} - q_t) = 0.776 - 0.0026 t; r^2 = 0.986 \quad (5)$$

El modelo de primer orden considera que el gradiente de concentración entre la concentración del adsorbato en el equilibrio y en la disolución. Este modelo asume que la etapa limitante en un proceso de adsorción es la transferencia de masa del ion metálico del seno de la solución hacia la superficie del adsorbente [29]. Las ecuaciones de la forma lineal para los modelos de segundo orden y difusión intra-partícula no presentaron un buen ajuste (datos no mostrados).



**Figura 4.** Variación de la concentración de As(III) en la solución en función del tiempo de contacto con extruidos de clinoptilolita-hierro (30 °C, 100 r. p. m., pH = 7)



**Figura 5.** Modelo cinético de pseudoprimer orden para la adsorción de As(III) en los extruidos de clinoptilolita-hierro (30 °C, 100 r. p. m., pH = 7).

### 2.2.2. Extruidos de arcilla PACL-029 y arcilla AM-01

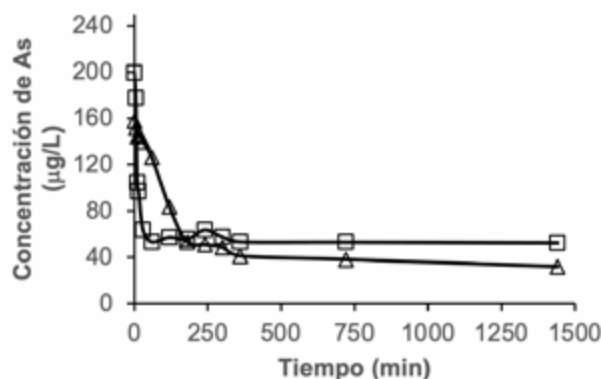
Los valores de concentración de As en función del tiempo obtenidos con los extruidos de las arcillas se muestran en la figura 6. Estos datos se ajustaron mediante la ecuación del modelo de pseudosegundo orden y, así, se obtuvo una recta con un buen ajuste lineal, expresado en la ec. (6) para la arcilla PACL-029 y en la ec. (7) para la arcilla AM-01, representadas en la figura 7:

$$t/q = 0,6241 + 0,0675 t \quad r^2 = 0,9996 \quad (6)$$

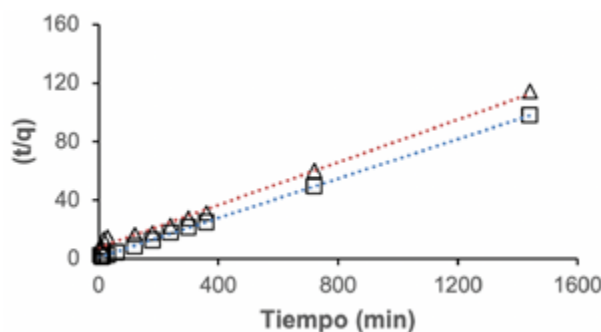
$$t/q = 7,5096 + 0,073 t \quad r^2 = 0,9918 \quad (7)$$



Las ecuaciones de la forma lineal para los modelos de primer orden y difusión intrapartícula no mostraron un buen ajuste (datos mostrados).



**Figura 6.** Variación de la concentración de arsénico en la solución en función del tiempo de contacto con extruidos de arcilla PACL-029 (□) y arcilla malacatos (Δ)



**Figura 7.** Modelo cinético de pseudosegundo orden para la adsorción de arsénico en los extruidos de arcilla PACL-029 (□) y arcilla malacatos (Δ)

En el modelo de segundo orden, la etapa que controla la velocidad de reacción es la adsorción sobre la superficie [30], que involucra quimisorción, donde la remoción a partir de la solución se debe a interacciones fisicoquímicas entre las dos fases. En las expresiones cinéticas más utilizadas, la adsorción en la superficie se trata como una reacción química de cierto orden (en este caso, como orden dos). Por lo general, la adsorción en la superficie del sólido es más rápida que las otras etapas y en algunos casos puede ser el mecanismo controlador.

Se han reportado ajustes de datos cinéticos con el modelo de segundo orden para adsorción de As(III) en soluciones líquidas, usando sólidos compuestos de zeolitas con óxido de grafeno reducido [18], [31]. La adsorción de As en el compuesto zeolita-grafeno es un proceso complejo que involucra varios mecanismos. Los autores proponen que la adsorción de As ocurre por intercambio entre los grupos hidroxilos terminales (silanol y aluminol) y las especies aniónicas de adsorbato.

En las arcillas empleadas es probable la presencia de los grupos silanol y aluminol, y las especies aniónicas de As(III) presentes como arsenito ( $\text{AsO}_2^-$ ), por lo que es posible un mecanismo similar al mencionado.

Como se puede ver en la figura 6, la disminución de la concentración con el tiempo con la arcilla PACL-029 es más rápida comparada con la que ocurre con la arcilla malacatos. La primera arcilla alcanza el equilibrio cerca de los 30 min, y con la segunda arcilla, a partir de 180 min; sin embargo, con esta última se llega a un menor valor de la concentración de equilibrio.

En la tabla 2 se resumen los valores de las constantes de velocidad para los tres materiales estudiados, determinados de las ecuaciones lineales de ajuste de datos, y se comparan los valores de  $q_e$  determinados con los valores experimentales. Se puede deducir de esta tabla que la arcilla PACL-029 resulta mejor adsorbente que la arcilla AM-01, ya que tiene un mayor valor de la constante de velocidad de adsorción y de capacidad de adsorción en el equilibrio  $q_e$ . La clinoptilolita presentó menor capacidad de adsorción comparada con las arcillas.

**Tabla 2.** Parámetros de los modelos cinéticos de los sólidos estudiados.

Sólido	( $q_e$ ) experimental	( $q_e$ ) modelo	$k_{adsorción}$
Clinoptilolita	5,43 $\mu\text{g As/g}$	5,97 $\mu\text{g As/g}$	$6,0 \cdot 10^{-3} \text{ min}^{-1}$
Arcilla PACL-029	14,71 $\mu\text{g As/g}$	14,81 $\mu\text{g As/g}$	$7,3 \cdot 10^{-3} \text{ g} \cdot \mu\text{gAs}^{-1} \text{ min}^{-1}$
Arcilla AM-01	12,58 $\mu\text{g As/g}$	13,70 $\mu\text{g As/g}$	$0,7 \cdot 10^{-3} \text{ g} \cdot \mu\text{gAs}^{-1} \text{ min}^{-1}$

A partir de los valores estimados para las constantes de velocidad para los tres sólidos, se puede calcular el tiempo necesario para que  $q_t=0,5q_e$ , y resulten los siguientes valores: 9,25 min con PACL-029, 104 min con AM-01 y 116 min para la clinoptilolita. Así se corrobora que PACL-029 es el mejor adsorbente.

La clinoptilolita impregnada con hierro ha sido utilizada en trabajos anteriores como adsorbente para la remoción de As en soluciones acuosas. Los valores de capacidad de adsorción son diferentes y parecen depender del origen de la clinoptilolita y de las condiciones de adsorción. Por ejemplo, Li et al. [16] reportaron una capacidad de adsorción de 10,8 mg de As(III)/g, usando una zeolita clinoptilolita de Nuevo México y una solución de 0,5 mg de As(III)/L; por otra parte, Baskan y Pala [32], usando clinoptilolita de Anatolia (Turquía) y soluciones de 100  $\mu\text{g}$  de As/L, informaron un valor máximo de 9,2  $\mu\text{g}$  de As/g en condiciones de adsorción similares a las usadas en el presente trabajo, en cuanto a relación volumen de solución/masa de adsorbato y agitación usada. Sin embargo, una diferencia importante es la temperatura de adsorción, ya que en el estudio de Baskan y Pala la cinética se realizó a 20 °C, y en el presente trabajo la temperatura se mantuvo a 30 °C para los experimentos de adsorción. Al ser la adsorción un proceso exotérmico, se desfavorece al aumentar la temperatura llevando a menores valores de capacidad de adsorción.

En la bibliografía sobre el tema se ha reportado el uso de varios sólidos para la remoción de As(III) por adsorción a una concentración inicial de 100  $\mu\text{g As/L}$ . Murillo et al. [28] reportan un valor de 49  $\mu\text{g As/g}$  para compuestos de zeolita sobre óxido de grafeno reducido. Este valor es mayor que el encontrado para los sólidos aquí evaluados. Estos últimos tienen la ventaja que para su preparación se requiere solo agua y la arcilla, un material natural, de bajo costo y abundante en Ecuador.

### 2.2.3. Comportamiento general de los sólidos estudiados

En el estudio de la cinética se utilizó una solución de 80 ( $\mu\text{g}$  de As)/g; sin embargo, al realizar las medidas en los tres sólidos, la concentración inicial es mayor del valor de concentración de la solución: 200 ( $\mu\text{g}$  de As)/g con la arcilla PACLO29; 158 ( $\mu\text{g}$  de As)/g con la arcilla malacatos, y 93 ( $\mu\text{g}$  de As)/g con la clinoptilolita. En la aplicación de los modelos cinéticos, el valor de la concentración inicial para calcular  $q_t$  y  $q_e$  fue tomado como el valor medido a tiempo cero, para cada sólido. A tiempos después del inicial, la concentración de As disminuye, ajustándose según los modelos ya expuestos.

El comportamiento anterior se puede deber a que inicialmente la concentración de As(III) en la solución utilizada es menor, comparada con la concentración de As en el sólido; se establece, entonces, un gradiente de concentración que favorece la transferencia de masa del sólido a la solución. Después de esto, el gradiente se invierte y el sólido inicia la adsorción del soluto hasta alcanzar un valor constante, considerado el valor de equilibrio. Los tres sólidos evaluados pueden remover As(III) de soluciones acuosas, con la ventaja de usar materia prima que requiere un proceso de preparación sencillo, para formar extruidos con buena resistencia mecánica que facilita la operación de separación de la solución mediante filtración.

## Conclusiones

Se logró preparar adsorbentes en forma de extruidos que presentan buena resistencia mecánica y que facilitan así el proceso de filtración de la solución tratada, además de ser una forma potencialmente escalable para procesos de remoción a mayor escala.

Se encontraron diferentes comportamientos en el ajuste de datos cinéticos: para la zeolita natural (clinoptilolita), los datos se ajustan a una ecuación de primer orden, donde la velocidad de adsorción está influenciada principalmente por el gradiente de concentración del soluto adsorbido en equilibrio y la concentración a un tiempo determinado. Entre tanto, para las arcillas, los datos cinéticos se ajustan por una ecuación de segundo orden, donde la adsorción química controla la velocidad de adsorción.

Los sólidos evaluados son adecuados para la remoción de As en soluciones acuosas diluidas, y la capacidad de adsorción de las arcillas resultó mayor que con la zeolita natural. Comparado con algunos valores reportados en la literatura, las capacidades de adsorción encontradas son menores; sin embargo, los materiales presentan la ventaja de un proceso de preparación sencillo y materias primas baratas y abundantes en Ecuador.

## Agradecimientos

Al Mgtr. Diego Maza, por los análisis de contenido de As; a la Mg. Mónica Vega, por los análisis de DRX, y a la Dra. Paulina Aguirre, del Laboratorio de Bioprocesos UTPL.

## Referencias

- [1] R. Jain, A. Thakur, P. Kaur, K.-H. Kun y P. Devi, "Advances in imaging-assisted sensing techniques for heavy metals in water: trends, challenges and opportunities", *TRAC Trend. Anal. Chem.*, vol. 123, article 115758, Feb. 2020. <https://doi.org/10.1016/j.trac.2019.115758>
- [2] G. Hu, E. Baktavar, K. Hewage, M. Mohseni y R. Sadiq, "Heavy metals risk assessment in drinking water: An integrated probabilistic-fuzzy approach", *J. Environ. Manage*, vol. 250, article 109514, Nov. 2019. [https://doi.org/10.1016/j.jen\\_vman.2019.109514](https://doi.org/10.1016/j.jen_vman.2019.109514)
- [3] B. Liu, K.-H. Kim, Y. Kumar y S. Kim, "A review functional for adsorptive removal of arsenic ions in aqueous system", *J. Hazard. Mater.* vol. 388, article 121815, Apr. 2020. <https://doi.org/10.1016/j.hazmat.2019.121815>
- [4] R. Wei, X. Wang, W. Tang, Y. Yang, Y. Gao, H. Zhong y L. Yang, "Bioaccumulations and potential human health risks assessment of heavy metals in ppk-expressing transgenic rice", *Science of the Total Environment*, vol. 710, article 136496, Mar. 2020. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2020.136496>
- [5] P. A. Jiménez, "Diagnóstico de la presencia y contaminación por arsénico en el suelo y agua de consumo en la parroquia de Papallacta", tesis de pregrado, Escuela Politécnica Nacional, Quito, Sep. 2018. [En línea]. Disponible: <http://bibdigital.epn.edu.ec/handle/15000/19760>
- [6] F. Francisca y M. E. Carrao Pérez, "Remoción de arsénico en agua mediante procesos de coagulación-floculación", *Rev. Int. Contam. Ambie.*, vol. The postprint version is attached where the observations are indicated. n.º 2, pp. 177-190, Apr. 2014. [En línea]. Dispon The postprint version is attached where the observations are indicated. ible: <https://www.revistascca.unam.mx/rica/index.php/rica/article/view/45419/40943>
- [7] A. Bora, S. Gogoi, G. Baruah y R. Dutta, "Utilization of co-existing iron in arsenic removal from groundwater by oxidation-coagulation at optimized pH", *J. Environ. Chem. Eng.*, vol. 4, n.º 3, pp. 2683-2691, Sep. 2016. <https://doi.org/10.1016/j.jece.2016.05.012>
- [8] A. Chen, L. Wang, T. Sorg y D. Lytle, "Removing arsenic and co-occurring contaminants from drinking water by full-scale ion exchange and point-of-use/point-of-entry reverse osmosis", *Water Res.*, vol. 172, article 115455, Apr. 2020. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2019.115455>
- [9] L. Lingamdine, J.-S. Choi, Y.-L. Choi, Y.-Y. Chang, J.-K. Yang, R. R. Karri y J. Koduru, "Process modeling and optimization of an iron oxide immobilized graphene oxide gadolinium nanocomposite for arsenic adsorption", *J. Mol. Liq.*, vol. 299, article 112261, Feb. 2020. <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2019.112261>
- [10] S. Ploychompoo, J. Chem, H. Luo y Q. Liang, "Fast and efficient aqueous arsenic removal by functionalized MIL-100(Fe)/rGO/S-MnO<sub>2</sub> ternary composites: adsorption performance and mechanism", *J. Environ.Sci.*, vol. 91, pp. 22-34, May. 2020. <https://doi.org/10.1016/j.jes.2019.12.014>
- [11] Q. Qiao, X. Yang, L. Liu, Y. Luo, W. Tan, C. Liu, Z. Dang y G. Qiu, "Electrochemical adsorption of cadmium and arsenic by natural Fe-Mn nodules", *J. Hazard. Mater.*, vol. 390, article 122165, May. 2020. <https://doi.org/10.1016/j.hazmat.2020.122165>
- [12] H. X. Linh, P. T. Oanh, N. N. Huy, P. V. Hao, P. N. Minh y D. V. Thanh, "Electrochemical mass production of graphene nanosheets for arsenic removal from aqueous solutions", *Mater. Lett.*, vol. 250, pp. 16-19, Sep. 2019. <https://doi.org/10.1016/j.matlet.2019.04115>

- [13] A. Maghsodi y L. Adlnasab, "In-situ chemical deposition as a new method for the preparation of Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> nanoparticle embedded on anodic aluminum oxide membrane (Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>@AAO): Characterization and application for arsenic removal using response surface methodology", *J. Environ. Chem. Eng.*, vol. 7, n.º 5, article 103288, Oct. 2019. <https://doi.org/10.1016/j.jece.2019.103288>
- [14] C. Corroto, A. Iriel, A. Fernández Cirelli y A. L. Pérez Carrera, "Constructed wetlands as an alternative for arsenic removal from reverse osmosis effluent", *Sci. Total Environ.*, vol. 691, pp. 1242-1250, Nov. 2019. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2019.07.234>
- [15] T. H. Nguyen, H. N. Tran, H. A. Vu et al., "Laterite as a low-cost adsorbent in a sustainable decentralized filtration system to remove arsenic from groundwater in Vietnam", *Sci. Total Environ.*, vol. 699, article 134267, Jan 2020, <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2019.134267>.
- [16] Z. Li, L. Wu, S. Sun, J. Gao, H. Zhang, Z. Zhang y Z. Wang, "Disinfection and removal performance for Escherichia coli, toxic heavy metals and arsenic by wood vinegar-modified zeolite", *Ecotox. Environ. Safe.*, vol. 174, pp. 129-136, Jun. 2019. <https://doi.org/10.1016/j.ecoenv.2019.01.124>
- [17] T. Yang, C. Han, H. Liu, L. Yang, D. Liu, J. Tang y Y. Luo, "Synthesis of Na-X zeolite from low aluminum coal fly ash: Characterization and high efficient As(V) removal", *Adv. Powder Technol.*, vol. 30, n.º 1, pp. 199-206, Jan. 2019. <https://doi.org/10.1016/j.apt.2018.10.023>
- [18] R. Soni y D. P. Shukla, *Chemosphere*, vol. 219, pp. 504-509, Mar. 2019. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2018.11.203>
- [19] J. Ayala y B. Fernández, "Industrial waste materials as adsorbents for the removal of As and other toxic elements from an abandoned mine spoil heap leachate: a case study in Asturias", *J. Hazard. Mater.*, vol. 384, article 121446, Feb. 2020. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2019.121446>
- [20] R. Uribe, "Investigaciones de materias primas minerales no metálicas en el Ecuador", *Revista Politécnica*, vol. 36, pp. 36-44, Sep. 2015.
- [21] L. Machiels, R. Snelling, F. Morante, J. Elsen y C. Paredes, "Mineralogía cuantitativa de los depósitos de zeolitas en la costa del Ecuador", *Revista Tecnológica ESPOL*, vol. 19, n.º 1, pp. 41-48, Oct. 2006.
- [22] M. Rakibuddin y H. Kim, "Sol-gel derived Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> quantum dot decorated silica composites for effective removal of arsenic (III) from water", *Mater. Chem. Phys.*, vol. 240, article 122245, Jan. 2020. <https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2019.122245>
- [23] V. Manirethan, K. Raval y R. M. Balakrishnan, "Adsorptive removal of trivalent and pentavalent arsenic from aqueous solutions using iron and copper impregnated melanin extracted from the marine bacterium", *Environ. Pollut.*, vol. 257, article 113576, Feb. 2020. <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2019.113576>
- [24] P. Webb, C. Orr, J. Oliver y S. Yunes, *Analytical methods in fine particle technology*, Norcross, USA: Micromeritics Instrument Corporation, 1997.
- [25] B. Casentini, M. Gallo y F. Baldi, "Arsenate and arsenite removal from contaminated water by iron oxides nanoparticles formed inside a bacterial exopolysaccharide", *J. Environ. Chem. Eng.*, vol. 7, n.º 1, article 102908, Feb. 2019. <https://doi.org/10.1016/j.jece.2019.102908>  
[The postprint version is attached where the](#)

[observations are indicated.doi.org/10.1016/j.jece.2019.102908](https://doi.org/10.1016/j.jece.2019.102908)

- [26] A. D. J. Montes-Luna, N. C. Fuentes-López, Y. A. Perera-Mercado, O. Pérez-Camacho, G. Castruita de León, S. García-Rodríguez y M. García-Zamora, "Caracterización de clinoptilolita natural y modificada con Ca<sup>2+</sup> por distintos métodos físico químicos para su posible aplicación en procesos de separación de gases", *Superficies y Vacío*, vol. 28, n.º 1, pp. 5-11, Mar. 2015.
- [27] V. Inglezakis y S. Pouloupoulos, "Adsorption and Ion Exchange", en *Adsorption, Ion Exchange and Catalysis*. Amsterdam: Elsevier Science, 2006, pp. 243-353.
- [28] Y. Murillo, L. Giraldo y J. C. Moreno, "Determinación de la cinética de adsorción de 2,4-dinitrofenol en carbonizado de hueso bovino por espectrofotometría UV-Vis", *Rev. Colomb. Quim.*, vol. 40, n.º 1, pp. 91-103, May 2011.
- [29] N. García Asenjo, "Una nueva generación de carbones activados de altas prestaciones para aplicaciones medioambientales", tesis de doctorado, Uni . Oviedo, Oviedo, España, 2014. [En línea]. Disponible: <http://hdl.handle.net/10261/103330>
- [30] R. Soni y D. P. Shukla, *Data Brief*, vol. 22, pp. 871-877, 2019, Feb. 2019. <https://doi.org/10.1016/j.dib.2019.01.004>
- [31] M. Khatamian , N. Khodakarampoor, M. Saketoskoui y N. Kazemian, "Synthesis and characterization of RGO/zeolite composites for the removal of arsenic from contaminated water", *RSC Advances*, vol. 45, n.º 5, pp. 35352-35360, Apr. 2015. <https://doi.org/10.1039/c5ra02949j>
- [32] M. B. Baskan y A. Pala, "Removal of arsenic from drinking water using modified natural zeolites", *Desalination*, vol. 281, pp. 396-403, Oct. 2011. <https://doi.org/10.1016/j.desal.2011.08.015>