

## REMOCIÓN DE ARSÉNICO MEDIANTE LA APLICACIÓN DE ARCILLAS NATURALES

Heredia Angélica<sup>1</sup>, Gómez Avila Jenny<sup>1</sup>, Sandra Mendoza<sup>2</sup>, Burgos Gómez Jhan<sup>3</sup>,  
Garay Fernando<sup>3</sup>, Crivello Mónica<sup>1</sup>

1: CITEQ-CONICET.

Facultad Regional Córdoba.

Universidad Tecnológica Nacional.

Maestro Marcelo López esq. Cruz Roja Argentina, X5016ZAA, Córdoba, Argentina.

angelicaheredia@gmail.com

2: Facultad Regional Reconquista.

Universidad Tecnológica Nacional.

Calle 44 N° 1000, Acceso Parque Industrial, (3560) Reconquista, Santa Fe, Argentina

smendoza@frrq.utn.edu.ar

3: INFIQC-CONICET, Departamento de Físico Química.

Facultad de Ciencias Químicas.

Universidad Nacional de Córdoba.

Pabellón Argentina, Ciudad Universitaria. X5000HUA Córdoba, Argentina.

fsgaray@gmail.com@gmail.com

**Resumen.** *La contaminación natural de matrices acuosas por la presencia de arsénico (As) es una preocupación para gran parte de nuestro territorio debido su alta toxicidad para la salud humana. La presencia de hierro en arcillas naturales de diferentes zonas de nuestro país le confiere a estos materiales características apropiadas para el tratamiento de agua contaminada con As. En este trabajo se estudió la capacidad de remoción de As (III) mediante arcillas naturales de Misiones (Puerto Iguazú) y Córdoba (Saldán). Las arcillas se caracterizaron por DRX, Área superficial, MP-AES, UV-VisRDS y SEM. Los materiales se lavaron y calcinaron a 450 °C antes de ponerlos en contacto con la solución. Mediante análisis elemental se observó la presencia en mayor proporción de Fe, Si, Ti, Al, Na, entre otros. El estudio de remoción se llevó a cabo en un filtro de 1,5 cm de diámetro con un lecho filtrante de 0,8 g de arcilla dispuesto en tres secciones separadas por partículas de vidrio de granulometría 20/30 MESH. La solución de As (III) de concentración 170 ppb se puso en contacto con el sólido a una velocidad de escurrido aproximada de 11 ml/min durante 5 horas. Se tomaron muestras a distintos tiempos y se analizaron mediante tiras reactivas MQuant®. En todos los casos la remoción de As superó el 50%, siendo la arcilla de Saldán la de mayor capacidad con un porcentaje de 70% de remoción a las 4 hs de filtrado. La presencia de los óxidos de hierro, el área superficial y la morfología de los materiales favorecen la interacción con el As y su remoción de la matriz acuosa.*

**Palabras clave:** Arcillas naturales, Arsénico, Remediación

## 1. INTRODUCCIÓN

El agua superficial o subterránea puede estar contaminada o sufrir amenazas de contaminación por procesos naturales o humanos. En los últimos años, con el progreso de la humanidad y el aumento de la población, las exigencias ambientales están siendo cada vez menos satisfechas, lo que se traduce entre otras cosas en la reducción de la cantidad y calidad del agua disponible. Los elevados niveles de oxianiones encontrados en diferentes fuentes de agua superan los límites establecidos por el código alimentario, constituyendo un serio riesgo para la salud humana (Halajnia et al. 2013, Qiu et al. 2014, Ashekuzzaman et al. 2014, Paikaray et al. 2013). Muchos de estos compuestos son tóxicos, bioacumulables y altamente carcinógenos por una exposición prolongada o una dosis elevada (Theiss et al. 2014, Hilal et al. 2011). Argentina está incluida en las regiones de mayor concentración de As del mundo generando Hidroarsenismo Crónico Regional Endémico (HACRE) o “la enfermedad de Bell Ville”, la cual se desarrolla progresivamente en diversos órganos y sistemas principalmente la piel. El As se encuentra distribuido en el acuífero Pampeano y sectores del acuífero Puelche en concentraciones entre  $0,02 \text{ mg.L}^{-1}$  hasta  $2,00 \text{ mg.L}^{-1}$  (Nicolli et al. 1989), el límite de As establecido por la OMS para el agua de consumo es  $10 \text{ }\mu\text{g.L}^{-1}$ .

Los óxidos de Fe incluido el óxido férrico hidratado amorfo ( $\text{FeOOH}$ ), goethita ( $-\text{FeOOH}$ ), y hematita ( $-\text{Fe}_2\text{O}_3$ ), han sido ampliamente estudiados en varias formas para la eliminación de arsénico de agua debido a su afinidad con el arsénico (Tang et al. 2011).

El objetivo de este trabajo es la evaluación de arcillas naturales de Misiones (Puerto Iguazú) y Córdoba (Saldán) en la remoción de arsénico, debido a la disponibilidad y bajo costo de los compuestos de Fe en suelos de dichas regiones de nuestro país. Se pretende el desarrollo de un filtro de uso domiciliario empleando arcillas naturales, y de esta manera contribuir con soluciones técnicas y mejorar la calidad de vida en las zonas afectadas.

## 2. MATERIALES Y MÉTODO

### 2.1. Caracterización de los materiales

Las arcillas naturales fueron caracterizadas por Difracción de Rayos X (XRD) mediante un difractómetro X`pert (PANalytical) a una velocidad de barrido de  $2/3 \text{ min}$  en  $2\theta$ . Los patrones de difracción se identificaron por comparación con los incluidos en el paquete de software PCPDFWIN del Centro Internacional de Difracción de Datos (ICDD).

Los espectros de UV-Vis con reflectancia difusa (UV-Vis DRS) se registraron utilizando un espectrómetro Jasco V-650 en el intervalo de longitud de onda de  $200\text{-}900 \text{ nm}$ . También se usó un Spectrolon como patrón de reflectancia.

La superficie específica (SSA) se determinó mediante el método Brunauer-Emmett-Teller (BET), que se registró con un instrumento Micromeritics Pulse ChemiSorb 2700.

El contenido de metales se llevó a cabo mediante espectroscopía de emisión atómica con plasma de microondas (MP-AES) en un equipo Agilent 4200 instrument (Agilent, USA). Previo al análisis elemental, las muestras fueron digeridas por ácido en un horno microondas (SCP Science, Canada).

Las imágenes de microscopía de barrido electrónico (SEM) fueron obtenidas con un acelerador de voltaje de  $20 \text{ kV}$  usando un equipo JSM-6380 LV (JEOL, Japan) con Supra 40 (Carl Zeiss, Germany).

## 2.2. Remoción de As

El material se preparó previamente mediante el lavado con agua destilada para eliminar restos de materia orgánica luego se secó en estufa a 90 °C. Finalmente el material se calcinó en atmosfera de aire a 450 °C por 9 horas.

El estudio de remoción se llevó a cabo mediante el pasaje de la solución de As (III) de 170  $\mu\text{g.L}^{-1}$  a través de un filtro de 1,5 cm de diámetro y 0,8 g de arcilla. El lecho filtrante se dispuso en dos secciones de arcilla separadas entre sí por partículas de vidrio de granulometría 20/30 MESH. La solución de 170 ppb de As (III) escurrió a través del lecho filtrante con una velocidad aproximada de 12 ml/min. El contenido de As (III) fue analizado mediante el test colorimétrico con tiras reactivas MQuant®.

## 3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

### 3.1 Análisis elemental y área superficial

En la tabla 1 se muestran los resultados de área superficial mediante el método BET y los contenidos de metales mediante MP-AES. Se adoptó como nomenclatura SA y PI para las muestras de Saldan y Puerto Iguazú respectivamente. Seguido del nombre de la muestra se agregó la letra F para las aquellas evaluadas en el filtro.

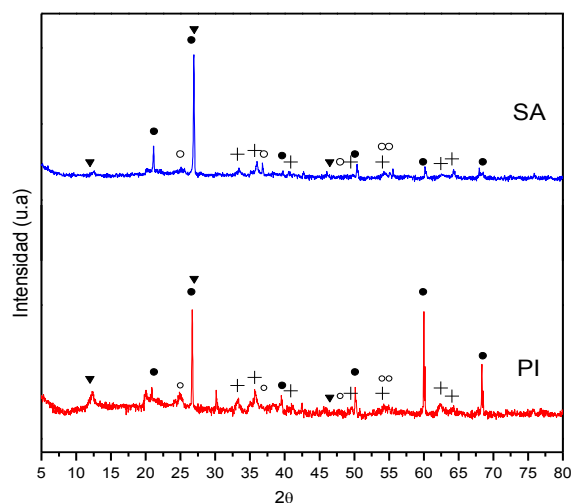
**Tabla 1.** Área superficial por método BET y contenido de metales en porcentaje en peso por MP-AES.

MUESTRAS	ÁREA SUPERFICIAL [ $\text{m}^2\text{g}^{-1}$ ]	% W/W						
		Fe	Al	Ti	Na	Ca	Si	K
SA	23	16.08	5.36	3.79	1.11	0.42	0.5	0.28
PI	45	14.91	9.94	2.33	1.79	0.48	0.21	0.30

Se observa que el Fe, Al y Ti se encuentran en mayor porcentaje en peso (w/w), entre el 2.33 y 16.08 % en ambas muestras, mientras que la presencia de Na, Ca, Si y K varía entre el 0.28 y 1.79 %. Las áreas superficiales no presentaron valores elevados, pero la arcilla de Puerto Iguazú tiene un valor que duplica el correspondiente a la muestra de Saldán.

### 3.2 Difracción de RX

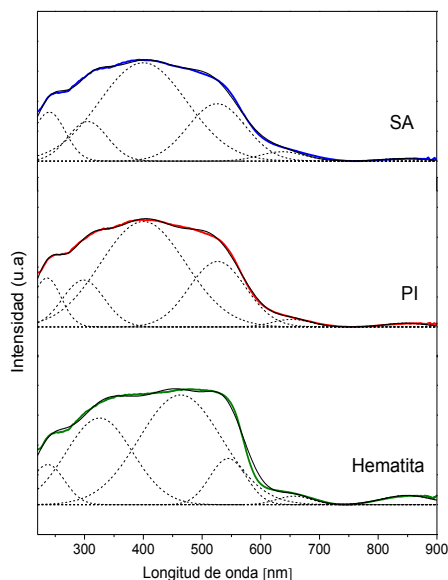
En la Figura 1 se presentan los difractogramas de las muestras calcinadas antes de ser expuestas a la solución de As (III). Se puede observar que los sólidos presentan un orden y cristalinidad en su estructura. Se evidencia la presencia de fase hematita  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , cuarzo  $\text{SiO}_2$  y anatasa  $\text{TiO}_2$ . También se observa un oxi-hidroxi de Fe presente como lepidocrocita ( $\gamma$ - $\text{FeOOH}$ ). No se detectó fase cristalina de  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , lo que indica que el Al estaría presente como alúmina amorfa.



**Figura 1.** DRX de arcillas Naturales.  $\gamma$ -FeOOH ( $\blacktriangledown$ ), Hematita  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  (+),  $\text{SiO}_2$  ( $\bullet$ ),  $\text{TiO}_2$  ( $\circ$ ).

### 3.3 Espectroscopia de UV-Vis con reflectancia difusa

Para analizar la naturaleza de las especies de Fe (III) se utilizó la espectroscopia de UV-Vis con reflectancia difusa como se muestra en la Figura 2. Los espectros fueron deconvolucionados en subbandas gaussianas asignadas a la transferencia de carga  $\text{Fe}^{+3} \leftarrow \text{O}$ . Las bandas por debajo de los 250 nm es atribuida a iones  $\text{Fe}^{+3}$  aislados (Pérez-Ramírez et al. 2004) en entornos tetraédricos. Las bandas entre 300 y 500 nm pueden ser asignadas a la contribución de las transiciones d-d del  $\text{Fe}^{+3}$  en entorno tetraédrico (Berlier et al. 2002) y en  $\text{Fe}^{+3}$  octaédrico en pequeños clusters y agregados de partículas (Pérez-Ramírez et al. 2004). Las bandas observadas a mayores longitudes de onda son atribuidas a partículas grandes de  $\alpha$ - $\text{Fe}_2\text{O}_3$ . La presencia de esta especie fue corroborada por DXR. Se puede observar similitudes en las bandas indicadas en la fase hematita (Fig. 2) y las muestras de Saldan y Puerto Iguazú, lo que indica la presencia de partículas de gran tamaño de  $\alpha$ - $\text{Fe}_2\text{O}_3$ .



**Figura 2.** UV-Vis DRS de arcillas naturales y hematita.

### 3.4 Microscopía de barrido electrónico

En la figura 3 se puede observar la morfología de las arcillas calcinadas, ambas muestras presentan partículas segregadas y formando agrupaciones o clusters de distintos tamaños. La muestra de puerto Iguazú presenta partículas de mayor tamaño que las observadas en la muestra de Saldán.

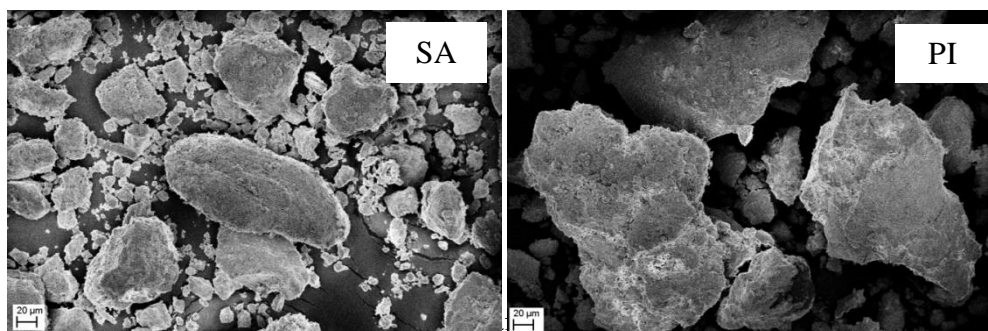


Figura 3. SEM de arcillas calcinadas.

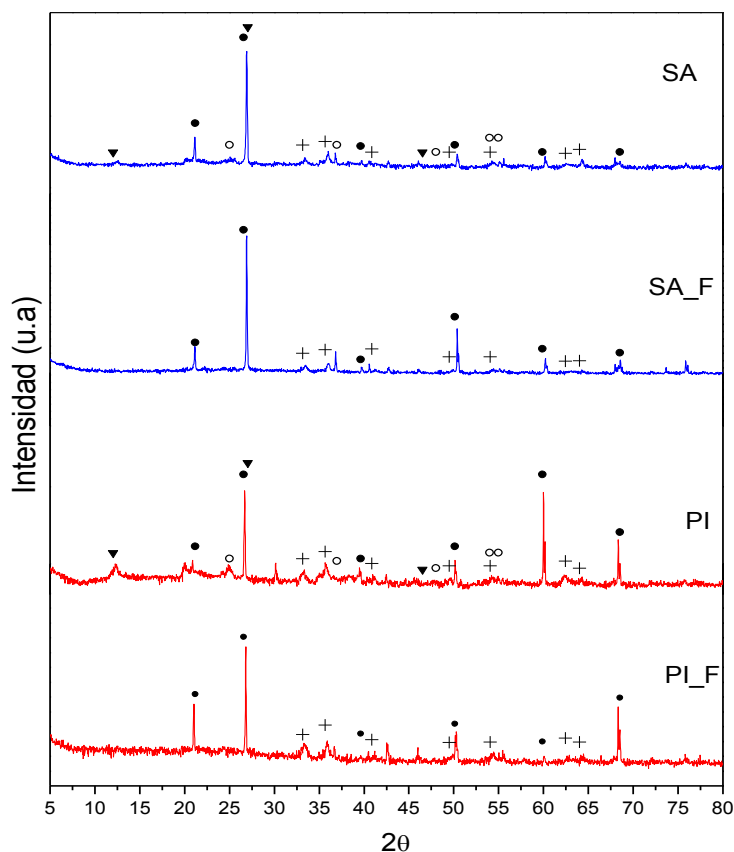
### 3.5 Remoción de As.

La remoción de As(III) evaluada para las arcillas calcinadas a 450 °C se llevó a cabo mediante la toma de muestra a distintos tiempos de filtrado hasta alcanzar una concentración de equilibrio después de las 4 horas de análisis. Como se muestra en la tabla 2, la arcilla de Saldán removió el 70% de As(III) mientras que la arcilla de Puerto Iguazú el 56%. La alta capacidad de remoción de la muestra de Saldán concuerda con el mayor contenido de Fe<sup>+3</sup> y sus óxidos, los cuales forman complejos estables con los aniones arsenito (Mukherjee et al. 2007).

Tabla 2. Capacidad de remoción de las arcillas naturales después de 4 horas de filtrado.

MUESTRAS	CONCENTRACION INICIAL [µgL <sup>-1</sup> ]	CONCENTRACION FINAL [µgL <sup>-1</sup> ]	% DE REMOCION DE As(III)
SA	170	51	70
PI	170	75	56

Los materiales luego de ser evaluados en el filtro se secaron en estufa a 90 °C y se analizaron por DRX. En la figura 4 se puede observar que las muestras mantienen su estructura cristalina y la presencia de las fases hematita y dióxido de silicio luego de ser expuestas a la solución de As, mientras que las fases lepidocrocita  $\gamma$ -FeOOH y anatasa TiO<sub>2</sub> no permanecen después del proceso de remoción de As(III); esto puede ser atribuido a la lixiviación de los metales al medio de filtración. La baja concentración de Ti (2.33-3.79%) y a la solubilidad del  $\gamma$ -FeOOH podrían favorecer la pérdida de estos metales después de su uso.



**Figura 4.** DRX de las muestras antes y después de ser evaluadas en la remoción As(III).  $\gamma$ -FeOOH ( $\blacktriangledown$ ), Hematita  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  (+),  $\text{SiO}_2$  ( $\bullet$ ),  $\text{TiO}_2$  ( $\circ$ ).

#### 4. CONCLUSIONES

En el presente trabajo se pudo llegar a las siguientes conclusiones:

- Se detectó la presencia de fases  $\gamma$ -FeOOH, Hematita  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , Cuarzo  $\text{SiO}_2$  y Anatasa  $\text{TiO}_2$  en las arcillas de Saldán y Puerto Iguazú.
- Por MP-AES se identificaron los metales Fe, Al, Si, Ti, Ca, Na y K de los cuales solo el Fe, Ti y Si presentaron fases cristalinas detectables por DRX.
- El  $\text{Fe}^{+3}$  se encuentra aislado en entornos tetraédricos y octaédricos formando pequeños clusters y partículas agregadas.
- Ambos materiales removieron más del 50% de la concentración de As(III) después de las 4 horas de filtrado. La arcilla de Saldán tuvo el mejor desempeño con una remoción del 70 %.
- El mayor contenido de Fe en la muestra de Saldán favorece la interacción del anión

- arsenito en la superficie del material durante el proceso de remoción.
- Los buenos resultados obtenidos con materiales naturales de bajo costo, resultan prometedores para el desarrollo de un filtro de uso domiciliario, lo que permitiría mejorar la calidad de vida en las zonas afectadas por la presencia de As.

## 5. BIBLIOGRAFÍA

- Ashkuzzaman, S.M., Jia-Qian Jiang. (2014). Study on the sorption–desorption–regeneration performance of Ca-, Mg and CaMg-based layered double hydroxides for removing phosphate from water. *Chem. Eng. J.* 246, 97–105.
- Berlier, G., Spoto, G., Fiscaro, P., Bordiga, S., Zecchina, A., Giamello, E., Lamberti, C. (2002). Coordination and oxidation changes undergone by iron species in Fe-silicalite upon template removal, activation and interaction with N<sub>2</sub>O: an in situ X-ray absorption study. *Microchem. J.* 71, 101–116.
- Halajnia, A., Oustan, S., Najafi Khataee A.R., Lakzian, A. (2013). Adsorption–desorption characteristics of nitrate N, phosphate and sulfate on Mg–Al layered double hydroxide. *App. Clay Sci.* 80–81, 305–312.
- Hilal, N., Kim, G.J., Somerfield, C. (2011). Boron removal from saline water: A comprehensive review. *Desalination* 273, 23–35.
- Mukherjee, P., Chatterjee, D., Jana, J., Maity, P., Goswami, A., Saha, H., Sen, M., Nath, B., Shome, D., Joyti Sarkar, M., Bagchi, D. (2007). Household water treatment option: removal of arsenic in presence of natural Fe-containing groundwater by solar oxidation. *Trace Metals and other Contaminants in the Environment*. Bhattacharya P, Mukherjee A. B, Bundschuh J, Zevenhoven R, Loeppert RH (eds). vol 9. Elsevier B.V, pp 603–622.
- Nicolli, H., Suriano, J., Gomez Peral, M., Ferpozzi, L., Baleani, O. (1989). Groundwater Contamination with Arsenic and Other Trace Elements in an Area of the Pampa, Province of Córdoba, Argentina. *Environ. Geol. Water Sci.* 14, 3-16.
- Paikaray, S., Hendry, M., Essilfie-Dughan, J. (2013). Controls on arsenate, molybdate, and selenate uptake by hydrotalcite-like layered double hydroxides. *Chem. Geol.* 345, 130–138.
- Pérez-Ramírez, J., Kumar, M., Brückner, A. (2004). Reduction of N<sub>2</sub>O with CO over FeMFI zeolites: influence of the preparation method on the iron species and catalytic behavior. *J. Catal.* 223, 13–27.
- Qiu, X., Sasaki, K., Hirajima, T., Ideta, K., Miyawaki, J. (2014) Sorption of borate onto layered double hydroxides assembled on filter paper through in situ hydrothermal crystallization. *Appl. Clay Sci.* 88–89, 134–143.
- Tang, W., Li, Q., Gao, S., Shang, J. (2011). Arsenic (III, V) removal from aqueous solution by ultrafine  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> nanoparticles synthesized from solvent thermal method. *J. Hazard Mater.* 192, 131-138.

Theiss, F., Couperthwaite, S., Ayoko, G., Frost, R. (2014). A review of the removal of anions and oxyanions of the halogen elements from aqueous solution by layered double hydroxides. *J. Colloid. Interface. Sci.* 417, 356–368.