

Imagen de [jemastock](#) en [freepik](#)

Cinética de la adsorción de fluoruro y arsénico usando nano-fibras de alúmina

Kinetics of the fluoride and arsenic adsorption using alumina nanofibers

Adrián Zamorategui-Molina^{1*}, Norma Leticia Gutiérrez-Ortega¹, Julio Del Ángel-Soto²

RESUMEN

En muchos países del mundo, incluido México, la presencia de elementos tóxicos, como el arsénico y flúor por encima de los niveles máximos permitidos en el agua potable (0.01 mg/L y 1.5 mg/L), respectivamente está generando problemas a la salud, como el cáncer y la fluorosis esquelética, respectivamente. El objetivo de este trabajo fue determinar la cinética del proceso de adsorción del fluoruro y arsénico en soluciones sintéticas, utilizando gamma alúmina ($\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$) para establecer si el proceso se desarrolla espontáneamente. Se sintetizó $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ nano-fibrilar, con alta área superficial ($352\text{ m}^2/\text{g}$), por precipitación homogénea, y se secó por espray. El nanomaterial adsorbente obtenido se usó para eliminar el fluoruro y el arsénico total de soluciones sintéticas. La morfología de la nano-fibra de $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ mesoporosa se analizó usando microscopía electrónica de transmisión y de barrido. El área superficial se determinó por adsorción-desorción a pH 7 de nitrógeno. Las isothermas de adsorción del proceso de remoción coincidieron con el modelo de Langmuir para ambos elementos. La $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ eliminó hasta 96 % de iones flúor y 92 % de arsénico total a pH 5, mientras que a pH 7 se alcanzó una remoción del 90 % y 94.2 % de fluoruro y arsénico, respectivamente. La cinética de remoción siguió el modelo de pseudo-segundo orden, y el parámetro de equilibrio adimensional y la energía libre estándar de Gibbs confirmaron que el proceso se desarrolló espontáneamente. La gamma alúmina nano-fibrilar permitió la remoción natural y espontánea de arsénico y fluoruro presente en las soluciones utilizadas en este estudio.

PALABRAS CLAVE: nano-fibras, Langmuir, cinética, energía libre.

ABSTRACT

In many countries of the world including Mexico, the presence of toxic elements such as arsenic and fluoride on the maximum levels permitted in drinking water (0.01 mg/L and 1.5 mg/L) is causing health problems such as cancer and skeletal fluorosis, respectively. For this reason, the objective of this work was to determine the kinetics of adsorption process of the fluoride and arsenic in synthetic water using gamma alumina ($\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$) and to determine whether the process develops spontaneously. Nanofiber $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ with high surface area was synthesized by homogeneous precipitation and spray dry method. This adsorbent nanomaterial was used to remove fluoride and total arsenic from synthetic water. Nanofiber morphology of the mesoporous $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ was analyzed by transmission and scanning electron microscopy. The high surface area ($352\text{ m}^2/\text{g}$) was determined by nitrogen adsorption-desorption. The adsorption isotherms of the removal process concur by the Langmuir model for both toxic elements. $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ removes up to 96 % of fluoride ions and 92 % of total arsenic at pH5, while a removal of 90 % and 94.2 % at pH7 of fluoride and arsenic, respectively, is achieved. The removal kinetics follows the pseudo-second order model, and the dimensionless equilibrium parameter and Gibbs standard free energy confirm that the process is performed spontaneously. The gamma nano-fibrillar alumina is a good material for the natural and spontaneous removal of arsenic and fluoride present in synthetic water used in this study.

KEYWORDS: nanofibers, Langmuir, kinetics, free energy.

*Correspondencia: zamorategui@ugto.mx/Fecha de recepción: 5 de abril de 2018/Fecha de aceptación: 22 de febrero de 2019/Fecha de publicación: 29 de julio de 2019

¹Universidad de Guanajuato, División de Ingenierías, av. Juárez 77, Centro, Guanajuato, Guanajuato, México, C. P. 36000. ²Universidad de Guanajuato, División de Ciencias Naturales y Exactas.

INTRODUCCIÓN

En varios países se ha informado sobre la presencia de altas concentraciones de arsénico (As) y flúor (F) en el agua potable extraída de fuentes subterráneas, y se sabe que pueden ser peligrosos para la salud humana. Entre los países se encuentran: Canadá, EE. UU., México, Chile, Argentina, Japón, China, India, Bangladesh, Taiwán, Polonia y Nueva Zelanda (Jadhav y col., 2015). Los problemas de As inorgánico están relacionados con su movilización bajo condiciones naturales. Algunas actividades, como la minería, la quema de combustibles fósiles y productos agroquímicos, como los herbicidas o aditivos a base de As producen una alta contaminación de las aguas superficiales y subterráneas (Singh y col., 2015; Varga y col., 2017). En el agua subterránea, la concentración de F varía con el tipo de roca por la que fluye. Este mineral se encuentra en el agua de mar, ríos y manantiales, en ciertos tallos de hierbas y en huesos y dientes de animales (Kanduti y col., 2016; Alconada-Magliano y col., 2017). Las aguas superficiales tienden a contener concentraciones más bajas de As en comparación con el agua subterránea, porque esta última está en contacto con depósitos de este y otros elementos tóxicos (Smedley y col., 2002).

La calidad del agua superficial o subterránea que se utiliza con fines domésticos, industriales o agrícolas, está en función de las influencias humanas y la composición química del suelo y el subsuelo. De acuerdo con las directrices de la Organización Mundial de la Salud (WHO, por sus siglas en inglés: World Health Organization) (WHO, 2011) la concentración de F en el agua potable no debe exceder 1.5 mg/L y para la concentración de As, se ha adoptado el valor límite de 10 ppb (0.01 mg/L). Hoy en día, es necesario prestar mayor atención a los posibles daños futuros a la salud humana y al impacto ambiental causado por el F y el As presente en el agua usada para consumo humano (Jiang y col., 2013; Chhatwani y col., 2016).

Entre las técnicas utilizadas para la eliminación de As y F del agua potable extraída de

pozos, se encuentran el tratamiento biológico, la nano-filtración, coagulación, técnica de adsorción, proceso de membrana, técnicas de oxidación y desalinización como ósmosis inversa, electrodiálisis, intercambio iónico y precipitación química. También se han usado algunos compuestos de hierro y minerales naturales (caolinita, hematita y feldespato) para la adsorción de As y F. Así mismo, se ha investigado la adsorción de elementos tóxicos del agua de pozo utilizando adsorbentes de bajo costo, como alúmina activada, carbón activado, quitosano, óxidos metálicos y otros adsorbentes (Saha y Sarkar, 2012; Rajasulochana y col., 2016; Singh y col., 2016).

La adsorción de iones de F y As es un proceso que se lleva a cabo en la superficie activa del material adsorbente, como los óxidos metálicos, entre los cuales, han adquirido importancia la alúmina activada y el óxido/hidróxido férrico. Sus superficies poseen grupos hidroxilo que están sujetos a reacción de protonación en contacto con el agua, y el grado de protonación o desprotonación depende de las propiedades de la superficie, como el potencial zeta (pZ) y su punto isoeléctrico (PIE), donde la carga neta es igual, debido al fenómeno de protonación o desprotonación. Para valores de pH por debajo del PIE, la superficie está predominantemente protonada y posee una carga neta positiva. En contraste, para un pH más alto que el pH del PIE, la superficie está predominantemente desprotonada y posee una carga negativa (Franks y Ganz, 2017).

Los aspectos cinéticos y termodinámicos del proceso de adsorción implican conocer su funcionamiento y mecanismos para su implementación. La cinética de adsorción permite determinar la capacidad de eliminación del lecho fijo del adsorbente en un sistema de flujo continuo, semicontinuo o discontinuo (Batch). Además, en base al análisis cinético del adsorbente, puede establecerse la velocidad de eliminación del soluto, que está relacionado con el tiempo de residencia requerido para completar el proceso de adsorción. Por lo tanto,

esto permite escalar un equipo de adsorción para algunas aplicaciones. La adsorción de iones de elementos tóxicos se ha estudiado en términos de la isoterma de adsorción de Langmuir, Freundlich y Temkin, permitiendo la evaluación de la capacidad efectiva del adsorbente. La velocidad de adsorción inicial y la constante de velocidad del proceso de adsorción se pueden evaluar utilizando modelos cinéticos. En función de la capacidad del adsorbente, estos modelos cinéticos consideran las ecuaciones de pseudo primer orden de Lagergren y pseudo segundo orden, que concuerdan con la fisisorción y la quimisorción, respectivamente, y la ecuación de Elovich (Ho, 2006; Qiu y col., 2009).

El objetivo de este trabajo fue estimar la cinética del proceso de adsorción de ion fluoruro (F^-) y arsénico (As), presente en el agua potable, utilizando gamma alúmina con morfología de nano-fibra, para evaluar si el proceso se desarrolla espontáneamente, en base a los valores de la energía libre de Gibbs.

MATERIALES Y MÉTODOS

La $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, con morfología nano-fibrilar y de alta área superficial, se sintetizó por precipitación homogénea, usando el método de secado por spray, como se describe a continuación. Se precipitó sulfato básico de aluminio (SBA) utilizando una mezcla de una solución de sulfato de aluminio 0.311 molar y una solución de bisulfito amónico con una densidad de 1.3 g/mL. La mezcla se calentó hasta alcanzar la temperatura de 90 °C, que se mantuvo durante 30 min con agitación constante a 350 rpm. El SBA se secó durante 10 h a 110 °C en horno (Torrero, HSM-101, Aguascalientes, México), obteniendo un polvo blanco muy fino. Para producir pseudoehmita (PB), el SBA se neutralizó en solución de amoníaco a 70 °C con agitación constante de 350 rpm por 30 min. La PB $\text{AlO}(\text{OH})$ se filtró y se lavó con suficiente agua destilada, y después de eso, se secó por spray a 170 °C (Mini Spray Dry Yamato, ADL31-A, Tokio, Japón). Finalmente, la PB se trató térmicamente a 450 °C para obtener

el polvo de gamma alúmina (Zamorategui y col., 2012; Baneshi y col., 2014).

La identificación de fase y la cristalinidad del SBA, PB y $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ se analizaron por difracción de rayos X (XRD, por sus siglas en inglés: X-ray diffraction), usando el difractómetro Siemens (DRX, D500, Karlsruhe, Alemania) en el rango de 5° a 80°, con radiación de cobre monocromática $\text{CuK}\alpha$. La caracterización de la textura se realizó aplicando la técnica de adsorción/desorción de gas nitrógeno a la temperatura del nitrógeno líquido (77.4 K), utilizando el equipo ASAP 2010 (Micromeritics Instrument Corp., USA). El área de superficie específica y la distribución del tamaño de poro se determinaron mediante los métodos Brunauer-Emmett-Teller (BET) y Barret-Joyner-Hallenda (BJH), respectivamente. La Microscopía Electrónica de Transmisión (TEM) (Philips Tecnai F-20, Oregón, USA) se usó para establecer el tamaño y la morfología de las nano-fibras, y se utilizó la Microscopía Electrónica de Barrido con Emisión de Campo (FE-SEM) (JEOL JSM 7600F, Tokio, Japón) acoplada a un detector (QUANTAXEDS, Bruker, Berlín, Alemania) microanálisis de rayos X, para determinar la morfología y composición química de las nano-fibras aglomeradas. El tamaño de partícula y la magnitud de la repulsión/atracción electrostática, entre partículas (pZ), se analizaron en suspensiones acuosas al 5 %, en volumen del sólido, en solución de KCl 10 mM, utilizando la técnica electroacústica, usando el Acousto Sizer II (ESA, Colloidal Dynamics, USA).

Se usó una solución patrón de F (1 000 mg/L) para preparar las diluciones con agua desionizada a concentraciones conocidas, y el F remanente en el agua tratada final se midió con un electrodo selectivo de este ion (Orion, modelo SA 720, Thermo Scientific Orion, Beverly, USA). La solución estándar de As utilizada se obtuvo comercialmente (H_3AsO_4 en HNO_3 0.5 mol/L 1 000 mg/L As Certipur®). Para determinar la concentración de As remanente en el agua tratada se empleó la es-

pectrometría de emisión óptica por plasma acoplado inductivamente (ICP-OES, por sus siglas en inglés: Inductively coupled plasma optical emission spectrometry).

El proceso de adsorción por lotes se realizó utilizando una relación de adsorbente-solución, de 10 g/L, es decir, 0.5 g de material adsorbente en 50 mL de las diluciones preparadas (soluciones sintéticas), con concentraciones iniciales por encima de los límites máximos establecidos por la OMS, desde 5 mg/L, hasta concentraciones de 200 mg/L de F^- y As en agua desionizada. La cantidad de adsorbente seleccionada se utilizó con el objetivo de manejar las mismas unidades de concentración de los dos contaminantes y con base en la capacidad de remoción reportada por algunos autores, expresada en mg/g de adsorbente (Mohan y Pittman, 2007; Zaspalis y col., 2007; Chakraborty y col., 2010; Nicomel y col., 2015). El experimento se llevó a cabo a pH 5 y 7, ajustado con ácido clorhídrico (0.1 M). Además, la temperatura (28 °C) del sistema se controló con un calentador 9106A11B. (Illinois, USA) manteniéndose con agitación magnética constante a 300 rpm. Con base en pruebas preliminares de la capacidad de remoción del

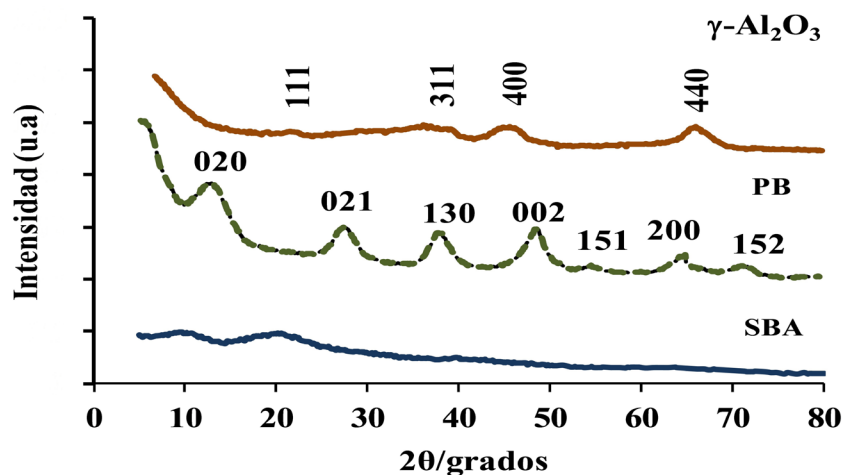
adsorbente en estudio, para alcanzar el equilibrio, las soluciones se mantuvieron a pH y temperatura constante por un periodo de 24 h durante el proceso de adsorción. Por último, las soluciones tratadas se filtraron para determinar las concentraciones finales de los iones fluoruro y arsénico.

Para determinar el pH óptimo del proceso de remoción máxima del fluoruro y arsénico en solución, la adsorción de iones en equilibrio se llevó a cabo con diferentes valores de pH (de 4 a 12), usando concentraciones iniciales de F^- y As de 10 mg/L, en medio acuoso. Lo anterior debido a que, en medios muy ácidos, a pH por debajo de 4 y medios muy básicos a pH superior a 12, el material adsorbente se ve afectado estructuralmente y se disuelve (Franks y col., 2007).

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Análisis XRD y de Espectroscopía por Energía Dispersiva de Rayos X (XEDS, por sus siglas en inglés: Energy-dispersive X-ray spectroscopy)

La Figura 1 muestra el difractograma de rayos X del SBA obtenido por precipitación homogénea, en él no se observan picos de XRD considerables, lo que indica que esto corresponde



■ Figura 1. Patrón de difracción de rayos X (XRD) del sulfato básico de aluminio (SBA), pseudoboehmita (PB) y $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ (u.a., unidades arbitrarias).

Figure 1. X-ray diffraction (XRD) pattern of the Basic Aluminum Sulfate (BAS), Pseudoboehmite (PB) and $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ (a.u., arbitrary units).

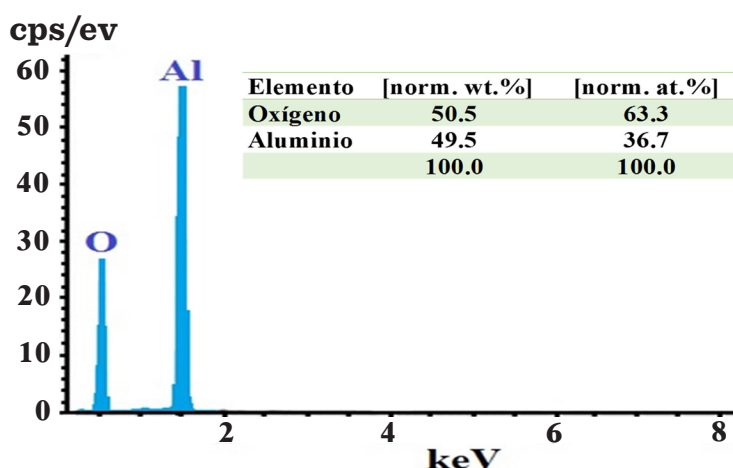
a un material amorfo con nula cristalinidad, concordando con la estructura amorfa reportada en otros estudios (Jiménez-Becerril y col., 2011). La precipitación homogénea garantiza la síntesis de precursores amorfos, como el SBA y la PB, para obtener gamma alúmina, con un área superficial específica alta y baja cristalinidad (Satoshi y col., 2001).

Con respecto a la PB, los ángulos de difracción (2θ), correspondientes a los planos cristalinos de la PB (020, 021, 130, 002, 151, 200 y 152), concuerdan muy bien con los reportados en el JCPDS No. 21-1307. Los picos de difracción anchos y con poca altura indican que el material tiene baja cristalinidad, con posibilidades de generar una gran área superficial. Además, los ángulos de difracción (2θ) de la $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ correspondientes a los planos 311, 400 y 440 son consistentes con aquellos reportados en el JCPDS No. 10-0425 para la $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, y el patrón de difracción de rayos X del SBA presenta un bajo grado de cristalización, debido a los picos anchos y de baja intensidad (Jokanović y col., 2009; Hu y col., 2015; Shokati-Poursani y col., 2015).

La cristalización de un material aumenta la agregación de partículas, y esto origina una proporcionalidad inversa entre el área superficial y la cristalinidad del material, en consecuencia, hay una disminución del área es-

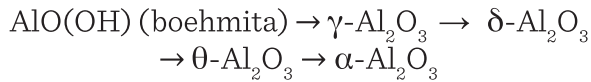
pecífica de la superficie. Es muy importante controlar la morfología y evitar el desarrollo de estructuras cristalinas durante el proceso de síntesis de materiales, para obtener una gran área de superficie en los adsorbentes, ya que esta propiedad está relacionada con sus propiedades fisicoquímicas o energía superficial, que induce una mayor capacidad de adsorción (Coria, 2011).

La Figura 2 muestra el espectro XEDS correspondiente a la composición química elemental de la $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$. En el FE-SEM, se utilizó un detector de EDS para separar los rayos X característicos de diferentes elementos en un espectro de energía, y el *software* del sistema EDS se utilizó para analizar el espectro de energía, con el fin de determinar la abundancia de elementos específicos. El detector EDS contiene un cristal que absorbe la energía de los rayos X entrantes por ionización. La absorción de rayos X convirtió la energía de los rayos X individuales en voltajes eléctricos de tamaño proporcionales, y así, los impulsos eléctricos corresponden a los rayos X característicos del elemento. Los resultados emitidos por el *software* revelaron que el 50.5 % en peso, o 63.3 % atómico, corresponde a oxígeno y el 49.5 % en peso (36.7 % atómico) es de aluminio. Este resultado se debe al hecho de que la $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ es una de las fases de transición más termodinámicamen-



■ Figura 2. Espectro de energía dispersiva de rayos X (EDS) del $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$.
Figure 2. Energy dispersive X-ray spectrum (EDS) of the $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$.

te estables del corindón ($\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$) teniendo 52.93 % en peso de aluminio y 47.07 en peso de oxígeno. Como se sabe, la ruta de transformación del oxi-hidróxido de aluminio bohemítico bohemita y la secuencia de formación de las fases de transición se pueden representar de la siguiente manera (Lamouri y col., 2016).



Tamaño de partícula y morfología analizada mediante microscopía electrónica

La Figura 3a, tomada por FE-SEM muestra aglomerados porosos, con un tamaño de 0.4 micrómetros, aproximadamente, y presentan estructuras muy amorfas, conformadas por nano-fibras, que ocasionan grandes huecos o porosidades por su acomodo de forma irregular. Esta porosidad genera alta área superficial en la alúmina, favoreciendo sus propiedades como material adsorbente. Esta observación concuerda muy bien con los picos bajos y amplios, observados en los resultados de XRD, lo que indica una estructura con poca cristalina y con posibilidades de generar alta área superficial. La Figura 3b, tomada por TEM, muestra a las nano-fibras con una longitud de 100 nm y 4 nm de diámetro aproximadamente (Kabir y col., 2007). La morfología nano-fibrilar favorece la formación de mesoporos, por la dificultad de acomodarse simé-

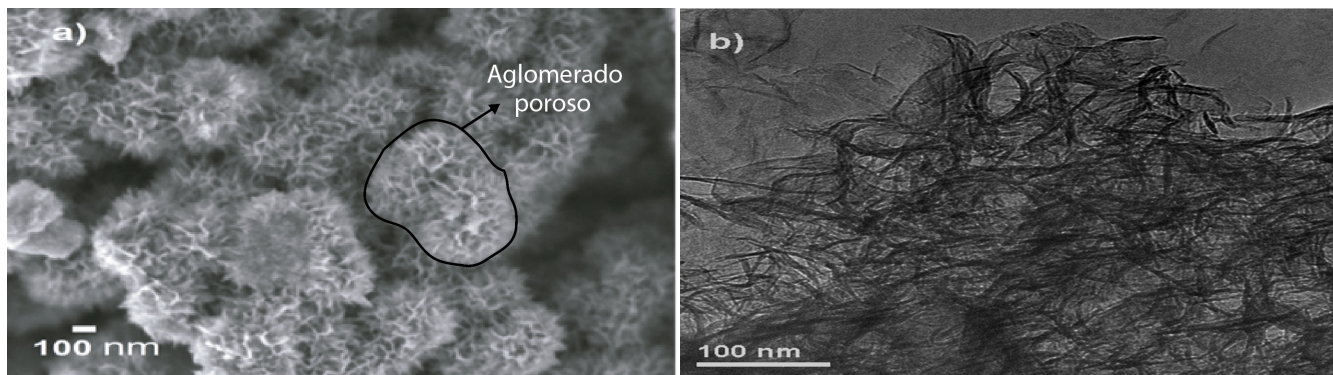
tricamente en los aglomerados, formando además porosidades irregulares que permiten una buena adsorción superficial y complican el proceso de desorción.

Isoterma de adsorción/desorción de N_2 y distribución del diámetro de poro

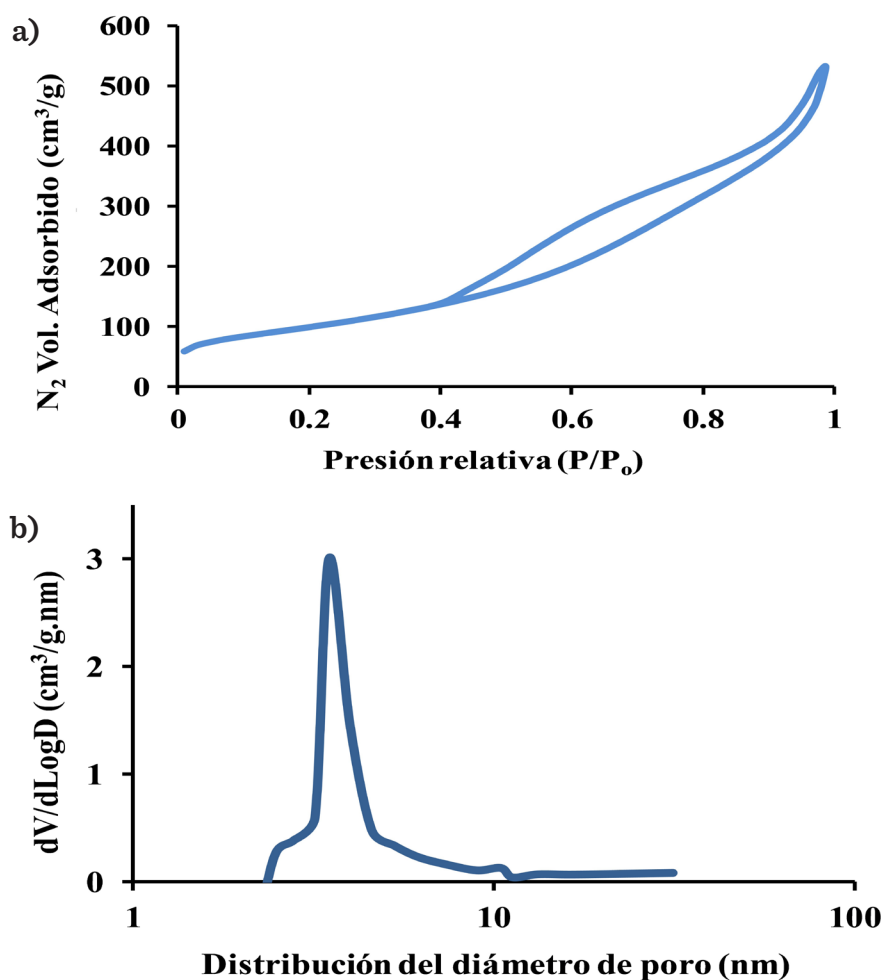
La isoterma de adsorción-desorción de N_2 , a 77 K, en la $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ nano-fibrilar, se muestra en la Figura 4a. La $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ presenta una isoterma tipo IV, según la definición IUPAC, que es característica de un material mesoporoso (Kim y col., 2007), lo cual coincide con las imágenes obtenidas por FE-SEM (Figura 3a), donde se observan mesoporos generados por las nano-fibras y distribuidos irregularmente en los aglomerados. La isoterma de forma irregular con el ciclo de histéresis tipo E confirma que los poros en el aglomerado tienen una forma irregular, conocidos como tipo tintero. La nano-fibra sintetizada por precipitación homogénea y técnica de secado por espray presentó 352 m^2/g de superficie específica, calculada por el método BET; y la distribución promedio del diámetro de poro (7.8 nm) (Figura 4b), el volumen de poro de (0.749 8 cm^3/g) y diámetro máximo de poro (4.14 μm) se determinaron usando el método de BJH (Siahpoosh y col., 2016).

Potencial zeta y tamaño de aglomerado

La Figura 5 muestra el perfil del pZ típico de la $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ y la variación del tamaño del aglo-



■ Figura 3. Micrografía de las nano-fibras de $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$: a) FE-SEM y b) TEM.
Figure 3. a) FE-SEM and b) TEM micrograph of nanofiber $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$.

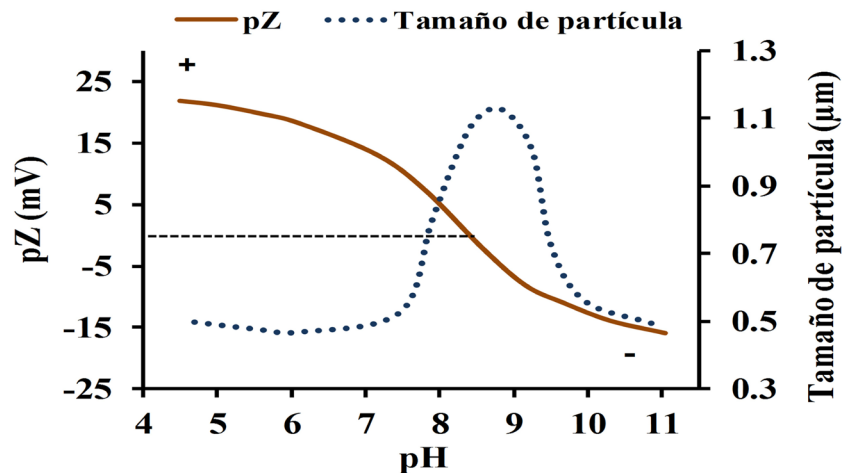


■ Figura 4. a) Isotherma de adsorción-desorción de N₂ y b) diámetro de poro de la γ -Al₂O₃.
Figure 4. a) N₂ adsorption-desorption isotherm and b) Pore diameter of the γ -Al₂O₃.

merado de las nano-fibras, de acuerdo con el cambio de pH. Los cambios en la carga superficial de la partícula reflejan el PIE, donde las cargas positiva y negativa son iguales, y las nano-fibras se aglomeran drásticamente. Se encontró que el PIE tenía un pH de 8.7, y esto es consistente con otros datos reportados (Parida y col., 2009; Anielak y Grzegorzczuk-Nowacka, 2011; Avci y col., 2016). El conocimiento del comportamiento de las nano-fibras de γ -Al₂O₃, en medio acuoso, es muy importante para definir el pH óptimo en el proceso de adsorción y evitar la liberación de algunas especies de aluminio en el agua, por su grado de solubilidad. Como se ha informado, la γ -Al₂O₃ tiene una solubilidad determinada en agua y esto depende del pH de la solución, la temperatura y otras especies ióni-

cas. La solubilidad aumenta significativamente a medida que el pH disminuye por debajo de pH 4 o cuando el pH aumenta por arriba de pH 10. La γ -Al₂O₃ es más estable en el rango de pH 5 y 9.5, aproximadamente, y el proceso de adsorción puede conducir a mejores resultados en este intervalo de pH, con menos especies de aluminio en la solución (Franks y col., 2007).

El pZ en la dispersión de γ -Al₂O₃ es moderadamente alto, ya sea por debajo o por arriba del PIE, es decir, para partículas con carga positiva y negativa, respectivamente. Estos cambios en la zona de mayor potencial pueden mejorar el proceso de adsorción. Además, por debajo de pH 7, la suspensión tiene un tamaño de aglomerado pequeño, lo que



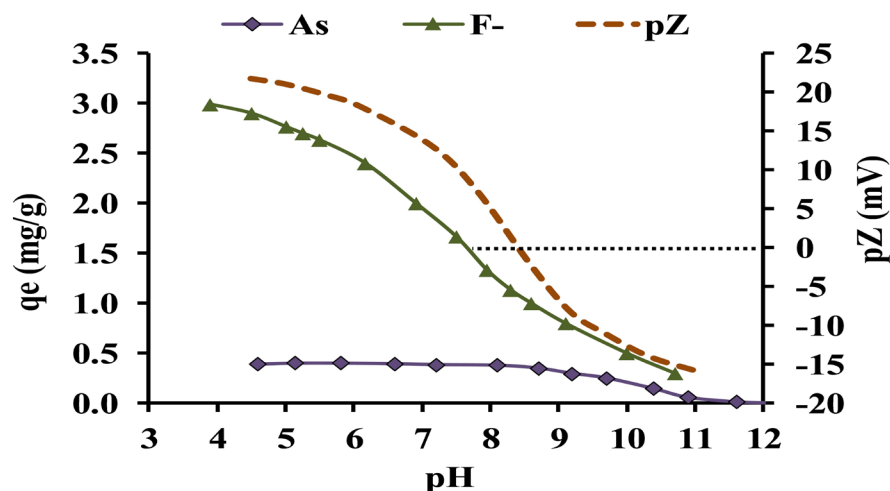
■ Figura 5. Efecto del pH sobre el potencial zeta (pZ) y el tamaño de partícula de la $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$.
Figure 5. Effect of the pH on the Zeta potential (pZ) and the $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ particle size.

concuera con los valores máximos del pZ obtenidos a estos valores de pH. El tamaño del aglomerado aumenta drásticamente desde pH 7.5, alcanzando su valor máximo en el PIE, que denota una alta floculación, porque las fuerzas de repulsión electrostáticas disminuyen a medida que se vuelven comparables o iguales a las fuerzas de atracción de Van der Waals entre partículas y se neutralizan. Finalmente, el tamaño del aglomerado disminuye a un pH aproximado de 10, ya que las partículas adquieren mayor carga negativa, generando defloculación por arriba del PIE, produciendo una dispersión estable. Por lo antes mencionado, la variación del pZ, debido a la carga superficial generada sobre la partícula a diferentes valores de pH, es particularmente importante en el proceso de adsorción, ya que cada material adsorbente tiene un PIE característico que define el rango de pH donde tiene mayor capacidad de adsorción. De esta manera, la superficie activa de $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ que está compuesta de átomos que tienen enlaces vacíos o vacantes, puede reaccionar con algunos iones positivos o negativos en medios acuosos ácidos o básicos. La $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ es un material sólido, anfótero, que puede reaccionar tanto como un ácido o como una base, debido al tipo de coordinación del catión de aluminio con el grupo hidroxilo de la superficie (Carre y col., 2008).

Efecto del pH sobre el proceso de adsorción

La Figura 6 muestra el comportamiento de la adsorción y el perfil de pZ con respecto a la variación del pH. Como se mencionó, las cargas superficiales del adsorbente son afectadas con la variación del pH, y con ello el proceso de adsorción se ve afectado. La máxima capacidad de remoción del F y el As total se observan a bajo pH (pH 5), muy lejos del PIE (pH 8.7), y la capacidad mínima se observa a pH alto (pH 10). Este comportamiento de la eliminación puede atribuirse al hecho de que, a un pH bajo, el adsorbente tiene una carga superficial positiva, que promueve mayores atracciones electrostáticas con la carga negativa del F^- y las especies de As. Por el contrario, a pH alto, después del PIE, el cambio de carga superficial (positivo a negativo), en el adsorbente, disminuye la atracción electrostática.

El proceso de adsorción continúa ligeramente después del PIE, debido a los sitios ácidos remanentes (cargas positivas internas) en la estructura de la alúmina, sin embargo, se observa que la capacidad de adsorción se reduce drásticamente. Con respecto a la adsorción de As, esta permanece casi constante para un pH inferior a 8, y luego disminuye significativamente para condiciones de pH mayores. Para pH inferior a 8, la carga superficial



■ Figura 6. Efecto del pH de la solución sobre la adsorción del fluoruro y arsénico.
Figure 6. Effect of the solution pH on the fluoride and the total arsenic adsorption.

de $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ es positiva, y las especies de As predominantes poseen carga negativa: H_2AsO_4^- y HAsO_4^{2-} , que son atraídas por la carga superficial positiva del adsorbente (Nordstroma y col., 2017). Finalmente, como se ha publicado (Rathore y Mondal, 2017) el proceso de adsorción depende del pH, y la adsorción máxima se obtiene en la zona con pZ alto, alrededor de pH 5. Por lo tanto, el mejor valor de pH para la adsorción concuerda con las condiciones estables de pH para $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ nano-fibrilar, como se muestra en las Figuras 5 y 6.

Isoterma de adsorción de Langmuir

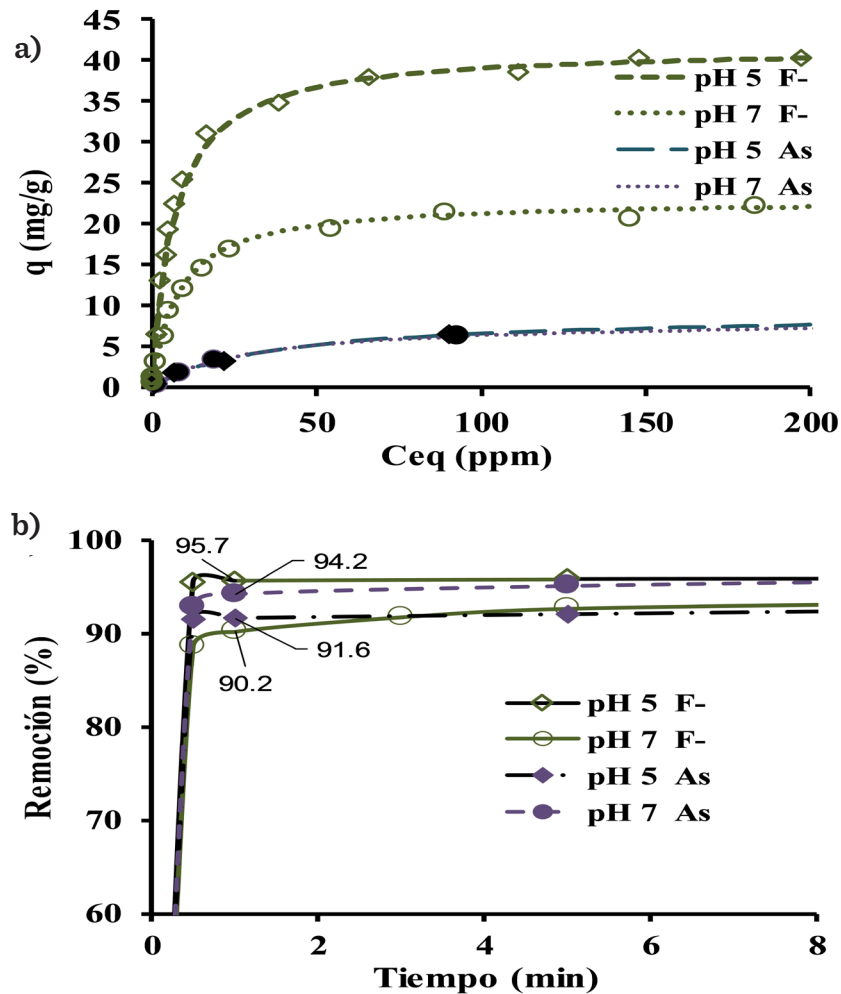
Es muy importante seleccionar el material adsorbente adecuado y conocer su máxima capacidad de adsorción, así como su comportamiento fisicoquímico. La adsorción puede ser un fenómeno fisicoquímico (reversible o irreversible) con base en la naturaleza de las fuerzas y enlaces entre la superficie adsorbente y las moléculas que se adsorben. Se atribuye principalmente a la interacción de los grupos hidroxilo de la superficie de la alúmina con los iones, átomos o moléculas, a través de diversos mecanismos, tales como reacciones donador-receptor de electrones y/o formación de complejos metálicos en la superficie del óxido (Kundu y col., 2007 y Yang y col., 2017).

Se han estudiado algunos modelos de isotermas (Langmuir, Freundlich, Temkin y Dubinin-Radushkevich) para comprender cómo interactúa el adsorbato con el adsorbente, y establecer la correlación más adecuada para las condiciones de equilibrio en el proceso de adsorción (Habuda-Stanić y col., 2014). Las isotermas de adsorción del F y el As sobre la alúmina nano-fibrilar se muestran en la Figura 7a, concordando en ambos casos con la ecuación de Langmuir, y con los resultados reportados por otros investigadores (Mohan y Pittman, 2007; Jain y Agarwal, 2017) que se representa como:

$$q_e = K_L \cdot Q_{\max} C_e / (1 + K_L C_e) \quad (1)$$

Dónde:

q_e es la cantidad de F o As adsorbido por gramo de adsorbente, K_L es la constante de Langmuir (L/mg), Q_{\max} es la cantidad máxima de F o As por unidad de peso del adsorbente para formar una monocapa completa en la superficie (mg/g) y C_e es la concentración de F o As que queda en solución. Se observa que la tendencia de la isoterma de F es más pronunciada que la observada para el As, y con un cambio más pronunciado en la forma de la isoterma. Esto es indicativo de que ambos procesos de adsorción son diferentes, como se observó en los resultados obtenidos en el efecto del pH sobre



■ Figura 7. a) Isotermas de Langmuir y b) Influencia del tiempo de contacto en la eficiencia de remoción de fluoruro y arsénico.

Figure 7. a) Langmuir isotherms and b) Influence of contact time on removal efficiency of the fluoride and arsenic.

el proceso de adsorción. La Tabla 1 resume los parámetros de la ecuación de Langmuir a pH 5 y pH 7.

Como ya se mencionó, la adsorción del F⁻, usando γ -Al₂O₃ mesoporosa, depende del pH inicial de la solución, y esto se puede ver en la Figura 7a, donde la capacidad de adsorción máxima de 41.6 mg/g se obtiene a pH 5, en comparación con 22.9 mg/g obtenido a pH 7. Por otro lado, como se discutió anteriormente, la adsorción de As total permanece casi constante a pH por debajo de 8 (Figura 6). Además, estos resultados concuerdan con la máxima capacidad de remoción de fluoruro a pH 5 y de arsénico a pH 7 (Tabla 1; Figura 7b),

encontrándose que la γ -Al₂O₃ nano-fibrilar presenta mayor capacidad (41.6 mg/g), comparada con lo reportado de 1.566 mg/g a pH 5 para el fluoruro, y mayor capacidad (9.84 mg/g) de remoción de As, comparada con lo reportado de 0.090 9 mg/g (Das y col., 2013; Habuda-Stanić y col., 2014; Jadhav y col., 2015). Chinnakoti hace una evaluación comparativa de la capacidad de adsorción de fluoruro con alúmina con tamaño de nanopartícula y otras reportadas, indicando que la alúmina con tamaño de nanopartícula tenía mayor capacidad de adsorción de 32 mg/g, comparada con las reportadas, sin embargo, menor que la obtenida en este estudio de 41.6 mg/g. Esta capacidad de remoción indica que la cantidad

■ Tabla 1. Resumen de los parámetros de la ecuación de Langmuir (pH 5 y 7).

Table 1. Summary of the Langmuir equation parameters (pH 5 and 7).

Muestra (pH 5)	K_L (L/mg)	Q_{max} (mg/g)	R^2 (Corr.)	Ecuación de Langmuir
Flúor	0.158	41.6	99.2	$q_e = (0.158) \cdot (41.6 C_e) / (1 + 0.15 C_e)$
Arsénico	0.036	8.36	97.78	$q_e = (0.036) \cdot (8.36 C_e) / (1 + 0.036 C_e)$
Muestra (pH 7)	K_L (L/mg)	Q_{max} (mg/g)	R^2 (Corr.)	Ecuación de Langmuir
Flúor	0.128	22.9	99.4	$q_e = (0.128) \cdot (22.9 C_e) / (1 + 0.128 C_e)$
Arsénico	0.035	9.84	99.3	$q_e = (0.035) \cdot (9.84 C_e) / (1 + 0.035 C_e)$

de F removido depende de la cantidad de adsorbente utilizado en el proceso de adsorción. En este caso de estudio, un gramo de γ - Al_2O_3 nano-fibrilar, por litro de solución, permite tratar el agua con concentración máxima de 22.9 mg/L de F para reducir su contenido por debajo del límite máximo permisible recomendado por la OMS (1.5 mg/L) a pH 7. En el caso del As, para reducir su concentración por debajo del límite máximo permisible por la OMS (0.01 mg/L), se requiere que el agua a tratar tenga concentraciones de hasta 10 mg/L, con base en la capacidad máxima de adsorción de la γ - Al_2O_3 (9.84 mg/g) a pH 7.

La influencia del tiempo de contacto en la eficiencia de eliminación de F^- y As con γ - Al_2O_3 a pH 5 y 7, se muestra en la Figura 7b. Se usaron soluciones de 50 mg/L de fluoruro y 10 mg/L de soluciones de As sobre la base del límite máximo establecido en la OMS. Como se puede ver, la tasa máxima de eliminación del contaminante se logró durante el primer minuto, y la eliminación máxima se observó para el F^- en ese momento (95.7 %) a pH 5, en comparación con lo que se observa para el As (91.6 %) a pH 5, y el porcentaje de eliminación a pH 7 fue 90.2 % para F y 94.2 % para As. Este tiempo de un minuto para la remoción del 94.2 % de As a pH7, es mucho menor comparado con los 60 min reportados para la remoción del 97 % de As al mismo pH (Jain y Agarwal, 2017).

Los resultados indican que la adsorción de F^- y As, presentes en las soluciones usadas en este estudio, pueden eliminarse fácilmente, utili-

zando nano-fibras de alúmina activada (γ - Al_2O_3). De hecho, como se puede ver en la Figura 7a, la capacidad máxima para el As total es menor que la obtenida para el fluoruro, debido a que, durante el proceso de adsorción, la concentración de As presente en la solución satura más rápido la carga superficial del material adsorbente. Pero sobre la base del límite máximo establecido en la OMS, este resultado se encuentra dentro del límite para el As (0.01 mg/L). Sin embargo, la isoterma de Langmuir no predice el mecanismo de adsorción de F^- y As, siendo necesario analizar el modelo cinético del proceso de adsorción.

Cinética de adsorción

Se examinó el mecanismo que controla el proceso de adsorción, usando los modelos cinéticos de pseudo primero y pseudo segundo orden en su forma linealizada. Las concentraciones iniciales de F y As utilizadas para el estudio de la cinética de adsorción fueron 50 mg/L y 0.5 mg/L, respectivamente. Se analizaron las concentraciones finales o remanentes durante el proceso de adsorción de los contaminantes. Como se ha reportado, la ecuación simple de velocidad de adsorción, de pseudo primer orden de Lagergren, se representa como (Das y col., 2013; Zhang y col., 2014):

$$\ln(q_e - q_t) = \ln q_e - k_1 t \quad (2)$$

Dónde:

q_e y q_t (ambos en mg/g) son la cantidad de F^- y de As adsorbidos por unidad de masa de alúmina en equilibrio y tiempo t (min), respectivamente, y k_1 es la constante de veloci-

dad (min). El gráfico lineal de $\ln(q_e - q_t)$, frente al tiempo, se muestra en la Figura 8a, y los parámetros se resumen en la Tabla 2.

El modelo cinético lineal de pseudo segundo orden tiene la ecuación:

$$t/q_t = 1/h + t/q_e \quad (3)$$

Dónde:

$q_t = q_e^2 \cdot k_2 \cdot t / (1 + q_e \cdot w k_2 \cdot t)$ es la cantidad de adsorbato sobre la superficie del adsorbente en cualquier momento (mg/g), k_2 es la constante de velocidad de pseudo segundo orden (mg/g·min), q_e es la cantidad de contaminante adsorbido en equilibrio (mg/g) y la tasa de adsorción inicial, $h = k_2 \cdot q_e^2$ (mg/g·min). El valor de q_e (1/pendiente), k_2 (pendiente²/intersección) y h (1/intersección), de la ecuación de pseudo segundo orden, se obtuvo experimentalmente, trazando t/q_t contra t para la adsorción de F^- y As a 301 K. Los parámetros obtenidos para el modelo cinético de pseudo segundo orden se resumen en la Tabla 2.

La gráfica de t vs. t/q_t de la ecuación (3) genera una línea recta con un coeficiente de correlación (R^2) de 1, que es el valor de correlación máximo alcanzable, lo que establece la aplicabilidad del modelo de pseudo segundo orden, en ambos casos de adsorción de F^- y As (Figura 8b), indicando un predominio del proceso de quimisorción (Ho, 2006). Este resultado concuerda con lo reportado por otros

autores para la cinética de pseudo segundo orden (Kamble y col., 2010; Jain y Agarwal, 2017).

Parámetro de equilibrio adimensional (RL)

Para predecir la eficiencia del proceso de adsorción, el parámetro de equilibrio adimensional se determinó mediante la siguiente ecuación (Samarghandi y col., 2009; Kumar y Tamilarasan, 2017):

$$RL = 1 / (1 + KLCo) \quad (4)$$

Dónde:

RL es un factor de separación adimensional

Co es la concentración inicial (mg/L)

KL es la constante de Langmuir (L/mg)

Para los valores $0 < RL < 1$, la isoterma de Langmuir es favorable, y si el valor de RL es > 1 la isoterma es desfavorable, como consecuencia, la adsorción es desfavorable. Los valores obtenidos de RL se resumen en la Tabla 3. Este valor < 1 , concuerda con los resultados reportados por otros autores (Chinnakoti y col., 2017; Jain y Agarwal, 2017). En ambos casos, los valores de RL son < 1 , indicando una adsorción favorable a pH 5 y pH 7 para el F y el As total. Sin embargo, la adsorción del F^- es más favorable, porque los valores de RL son más pequeños que los valores obtenidos para la adsorción de As total.

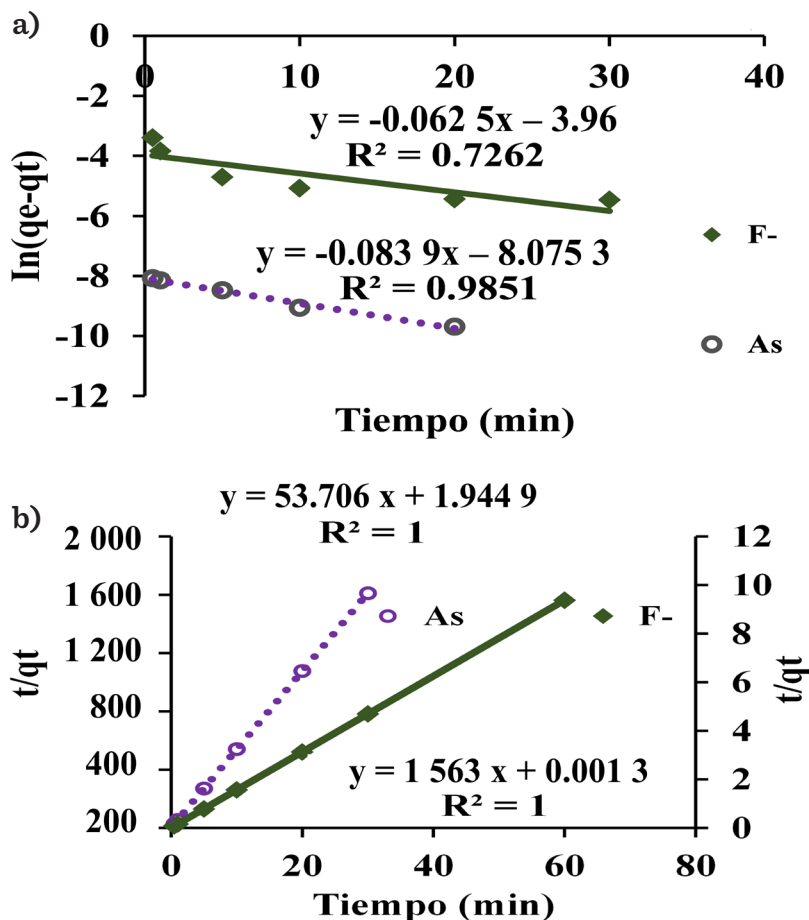
El cambio de energía libre estándar (ΔG°)

La energía libre estándar de Gibbs es un pará-

■ Tabla 2. Parámetros cinéticos de pseudo primer y pseudo segundo orden a pH 5.

Table 2. Pseudo-first and pseudo-second-order kinetic parameters to pH 5.

Parámetros de la cinética de pseudo primer orden					
Co (mg/L)	Masa (g)	k_1	R^2	Ion	
50	0.3	0.143 9	0.726 2	F^-	
0.5	1	0.109 9	0.985 1	As	
Parámetros de la cinética pseudo segundo orden					
Co (mg/L)	q_e (mg/g)	k_2 (g/mg·min)	h (mg/g·min)	R^2	Ion
50	6.398	0.918 4	769.2	1	F^-
0.5	0.018 7	1 435.44	0.514 1	1	As



■ Figura 8. Cinética de adsorción de fluoruro y arsénico a 301 K a pH 5: a) seudo primer orden y b) seudo segundo orden.

Figure 8. Adsorption kinetics of fluoride and arsenic at 301 K at pH 5: a) pseudo first order and b) pseudo second order.

metro termodinámico que permite estimar la viabilidad del proceso de adsorción. Permite discernir si un proceso es espontáneo o no. Los valores negativos de ΔG° implican un proceso espontáneo, mientras que los valores positivos significan que es necesario aportar energía al sistema, ya que el sistema no puede evolucionar por sí mismo. La energía libre de Gibbs puede calcularse usando la siguiente ecuación:

$$\Delta G^\circ = -RT \ln K_L \quad (5)$$

Dónde:

R es la constante universal de los gases (8.314 J/mol·K),

T es la temperatura en Kelvin

K_L es la constante de la isoterma de Langmuir (L/mol) (Kamble y col., 2010; Das y col., 2013).

Utilizando el peso molar de cada contaminante, la constante de Langmuir se usó en las unidades correspondientes (L/mol) para evaluar la energía libre. Los valores calculados de ΔG° se resumen en la Tabla 3. El valor negativo de -19.52 kJ/mol, calculado de la ΔG° a pH 7 y 28 °C, para la adsorción del F⁻, es mayor negativamente que -2.52 kJ/mol, reportado por Kamble y col. (2010) a pH 7 y 30 °C, indicando que el proceso es más favorable usando alúmina nano-fibrilar en las mismas condiciones de pH 7 en un proceso de adsorción por lotes y una temperatura de 30 °C. En contraste, los valores de la adsorción de F

■ Tabla 3. Parámetro adimensional RL y el cambio de la energía libre (ΔG°) a pH 5 y 7.
Table 3. RL parameter and the standard free energy change (ΔG°) to pH 5 and 7.

Ion	C ₀ (mg/L)	pH	K _L (L/mg)	T (K)	ΔG° (kJ/mol)	R _L
Flúor	50	5	0.158	301	-20.05	0.110 4
Flúor	50	7	0.128	301	-19.52	0.135 2
Arsénico	0.5	5	0.036	301	-19.94	0.982 0
Arsénico	0.5	7	0.035	301	-19.87	0.982 8

son ligeramente más negativos que los obtenidos para la adsorción de As a pH 5. Estos resultados son consistentes con la isoterma de Langmuir, el valor del parámetro RL y el efecto del pH de la solución sobre la adsorción de F⁻ y As total, lo que indica que, en ambos casos, el proceso de adsorción es de naturaleza espontánea, pero la adsorción de F⁻ es más favorable. Esto significa que la γ -Al₂O₃ nano-fibrilar tiene mayor capacidad para eliminar el F⁻ a pH 5 y 7 que la obtenida para la remoción del As total.

CONCLUSIONES

La γ -Al₂O₃ nano-fibrilar, con alta área superficial como adsorbente (352 m²/g), es un buen candidato para aplicarse en el proceso de remoción de F⁻ y As, por su capacidad de adsorción a pH entre 5 y 7, y por desarrollarse de forma natural el proceso de adsorción. Este nanomaterial puede eliminar hasta 96 % de F⁻ en agua potable a pH 5, y 90 % a pH 7,

y remueve 92 % y 94.2 % del As total a pH 5 y 7, respectivamente. La correlación de los datos de equilibrio se ajustó a la isoterma de adsorción de Langmuir y el proceso de adsorción siguió un modelo cinético de pseudo segundo orden, que se relaciona con la adsorción química en la monocapa. Además, el valor de RL mostró un proceso de adsorción favorable. En ambos casos, el proceso de adsorción se lleva a cabo de forma espontánea, pero fue más eficiente para la eliminación del F⁻, como lo indican los valores ligeramente más negativos obtenidos para la energía libre de Gibbs.

AGRADECIMIENTOS

Los autores agradecen al Laboratorio de Investigación y Caracterización de Minerales y Materiales (LICAMM), del departamento de Minas, por su apoyo en la caracterización de las nano-fibras de γ -Al₂O₃.

REFERENCIAS

- Alconada-Magliano, M. M., Damiano, F., Carrillo-Rivera, J. J., and Fagundo-Castillo J. R. (2017). Arsenic and fluoride in water in northwestern Buenos Aires: their association with natural landscape elements. *Journal of Geography and Regional Planning*. 10(2): 8-27.
- Anielak, A. M. and Grzegorzczuk-Nowacka, M. (2011). Significance of Zeta Potential in the Adsorption of Fulvic Acid on Aluminum Oxide and Activated Carbon. *Polish Journal of Environmental Studies*. 20(6): 1381-1386.
- Avcı, G., Akhlaghi, O., Ustbas, B., Ozbay, C., Menciloglu, Y. Z., and Akbulut, O. (2016). A PCE-based rheology modifier allows machining of solid cast green bodies of alumina. *Ceramics International*. 42(3): 3757-3761.
- Baneshi, J., Haghghi, M., Jodeiri, N., Abdollahifar, M., and Ajamein, H. (2014). Homogeneous precipitation synthesis of CuO-ZrO₂-CeO₂-Al₂O₃ nanocatalyst used in hydrogen production via methanol steam reforming for fuel cell applications. *Energy Conversion and Management*. 87: 928-937.
- Carre, S., Gnep, N. S., Revel, R., and Magnoux, P. (2008). Characterization of the acid-base properties of transition aluminas by model reaction. *Applied Catalysis A: General*. 348(1): 71-78.
- Chakraborty, D., Rahman, M. T., Das, B., Murrill, M., Dey, S., Mukherjee, S., and Quamruzzaman, Q. (2010). Status of groundwater arsenic contamination in Bangladesh.

- A 14-year study report. *Water Research*. 44(19): 5789-5802.
- Chhatwani, R., Acharya, A., and Alim, I. (2016). Isotherm studies of equilibrium sorption of fluoride onto calcium alginate beads. *Asian Journal of Agriculture & Life Sciences*. 1(2): 9-14.
- Chinnakoti, P., Chunduri, A. L. A., Vankayala, R. K., Patnaik, S., and Kamiseti V. (2017). Enhanced fluoride adsorption by nano crystalline α -alumina: adsorption kinetics, isotherm modeling and thermodynamic studies. *Applied Water Science*. 7(5): 2413-2423.
- Coria, I. D. (2011). Variación de las propiedades superficiales a altas temperaturas en óxidos de metales de transición soportados en alumina, para su utilización en reacciones catalíticas que involucren adsorción de gases. *Invenio*. 14(26): 141-154.
- Das, B., Devi, R. R., Umlong, I. M., Borah, K., Banerjee, S., and Talukdar, A. Kr. (2013). Arsenic (III) adsorption on iron acetate coated activated alumina: thermodynamic, kinetics and equilibrium approach. *Journal of Environmental Health Sciences & Engineering*. 11(1): 42.
- Franks, G. V. and Ganz, Y. (2007). Charging behavior at the alumina-water interface and implications for ceramic processing. *Journal of the American Ceramic Society*. 90(11): 3373-3388.
- Habuda-Stanić, M., Ergović, M. R., and Flanagan, A. (2014). A review on adsorption of fluoride from aqueous solution. *Materials*. 7(9): 6317-6366.
- Ho, Y. S. (2006). Review of second-order models for adsorption systems. *Journal of Hazardous Materials*. 136(3): 681-689.
- Hu, F., Wu, X., Wang, Y., and Lai, X. (2015). Ultrathin γ - Al_2O_3 nanofibers with large specific surface area and their enhanced thermal stability by Si-doping. *RSC Advances*. 5(67): 54053-54058.
- Jadhav, S. V., Bringas, E., Yadav, G. D., Rathod, V. K., Ortiz, I., and Marathe, K. V. (2015). Arsenic and fluoride contaminated groundwaters: A review of current technologies for contaminants removal. *Journal of Environmental Management*. 162: 306-325.
- Jain, A. and Agarwal, M. (2017). Kinetic equilibrium and thermodynamic study of arsenic removal from water using alumina supported iron nano particles. *Journal of Water Process Engineering*. 19: 51-59.
- Jiang, J. Q., Ashekuzzaman, S. M., Jiang A., Shari-fuzzaman, S. M., and Chowdhury, S. R. (2013). Arsenic contaminated groundwater and its treatment options in Bangladesh. *International Journal of Environmental Research and Public Health*. 10(1): 18-46.
- Jiménez-Becerril, J., Sosa, I. G., and Rivero, I. A. (2011). Synthesis of basic aluminum sulfate assisted by microwave heating. *Ceramics International*. 37(8): 3627-3630.
- Jokanović, V., Jokanović, B., Marković-Todorović, B., and Marković, Z. (2009). Synthesis and characterization of hydrothermally obtained colloidal pseudoboehmite/boehmite. *Journal of Optoelectronics and Advanced Materials*. 11(2): 164-168.
- Kabir, Md. E., Saha, M. C., and Jeelani, S. (2007). Effect of ultrasound sonication in carbon nanofibers/polyurethane foam composite. *Materials Science and Engineering A*. 459(1-2): 111-116.
- Kamble, S. P., Deshpande, G., Barve, P. P., Rayalu, S., Labhsetwar, N. K., Malyshev, A., and Kulkarni, B. D. (2010). Adsorption of fluoride from aqueous solution by alumina of alkoxide nature: Batch and continuous operation. *Desalination*. 264(1-2): 15-23.
- Kanduti, D., Sterbenk, P., and Artnik, B. (2016). Fluoride: A review of use and effects on health. *Materia socio-medica*. 28(2): 133-137.
- Kim, S. M., Lee, Y. J., Jun, K. W., Park, J. Y., and Potdar, H. S. (2007). Synthesis of thermo-stable high surface area alumina powder from sol-gel derived boehmite. *Materials Chemistry and Physics*. 104(1): 56-61.
- Kumar, M. and Tamilarasan, R. (2017). Kinetics, equilibrium data and modeling studies for the sorption of chromium by Prosopis juliflora bark carbon. *Arabian Journal of Chemistry*. 10(2): S1567-S1577.
- Kundu, S., Chowdhury, I. H., Sinha, P. K., and Naskar, M. K. (2017). Effect of organic acid-modified mesoporous alumina toward fluoride ions removal from water. *Journal of Chemical & Engineering Data*. 62(7): 2067-2074.
- Lamouri, S., Hamidouche, M., Bouaouadja, N., Belhouchet, H., Garnier, V., Fantozzi, G., and Trelkat, J. F. (2016). Control of the γ -alumina to α -alumina phase transformation for an optimized alumina densification. *Boletín de la Sociedad Española de cerámica y vidrio*. 56(2): 47-54.
- Mohan, D. and Pittman, C. U. Jr. (2007). Arsenic removal from water/wastewater using adsorbents - A critical review. *Journal of Hazardous Materials*. 142(1-2): 1-53.
- Nicomel, N. R., Leus, K., Folens, K., Van-Der-Voort, P., and Laing, G. D. (2015). Technologies for arsenic removal from water: current status and future perspectives. *International Journal of Environmental Research and Public Health*. 13(1): 62.
- Nordstroma, D. K., Zhub, X., McCleskeya, R. B., Königsbergerc, L. C., and Königsbergerc, E. (2017). Thermodynamic properties of aqueous arsenic species and scorodite solubility. *Procedia Earth and Planetary Sciences*.

ce. 17: 594-597.

Parida, K. M., Pradhan, A. C., Das, J., and Sahu, N. (2009). Synthesis and characterization of nano-sized porous gamma-alumina by control precipitation method. *Materials Chemistry and Physics*. 113(1): 244-248.

Qiu, H., Lv, L., Pan, B. C., Zhang, Q. J., Zhang, W. M., and Zhang, Q. X. (2009). Critical review in adsorption kinetic models. *Journal of Zhejiang University-Science A*. 10(5): 716-724.

Rajasulochana, P. and Preethy, V. (2016). Comparison on efficiency of various techniques in treatment of waste and sewage water – a comprehensive review. *Resource-Efficient Technologies*. 2(4): 175-184.

Rathore, V. K. and Mondal, P. (2017). Competitive adsorption of arsenic and fluoride onto economically prepared aluminum oxide/hydroxide nanoparticles: Multicomponent isotherms and spent adsorbent management. *Industrial & Engineering Chemistry Research*. 56(28): 8081-8094.

Saha, S. and Sarkar, P. (2012). Arsenic remediation from drinking water by synthesized nano-alumina dispersed in chitosan-grafted polyacrylamide. *Journal of Hazardous Materials*. 227-228: 68-78.

Samarghandi, M. R., Hadi, M., Moayedi, S., and Askari, F. B. (2009). Two-parameter isotherms of methyl orange sorption by pinecone derived activated carbon. *Iranian J Environ Health Sci Eng*. 6(4): 285-294.

Shokati-Poursani, A., Nilchi, A., Hassani, A. H., Shariat, M., and Nouri, J. (2015). A novel method for synthesis of nano-c-Al₂O₃: study of adsorption behavior of chromium, nickel, cadmium and lead ions. *International Journal of Environmental Science and Technology*. 12(6): 2003-2014.

Siahpoosh, S. M., Salahi, E., Hessari, F. A., and Mobarsherpour, I. (2016). Synthesis of γ -alumina with high-surface-area via sol-gel method and their performance for the removal of nickel from aqueous solution. *Bulletin de la Société Royale des Sciences de Liège*. 85: 912-934.

Singh, R., Singh, S., Parihar, P., Singh, V. P., and Prasad, S. M. (2015). Arsenic contamination, consequences and remediation techniques: A review. *Ecotoxicology and Environmental Safety*. 112: 247-270.

Singh, J., Singh, P., and Singh, A. (2016). Fluoride ions vs removal technologies: A study. *Arabian Journal of Chemistry*. 9(6): 815-824.

Satoshi, S., Contreras, C., Juarez, H., Aguilera, A., and Serrato, J. (2001). Homogeneous precipitation and phase transformation of mullite ceramic precursor. *International Journal of Inorganic Materials*. 3(7): 625-632.

Smedley, P. L. and Kinniburgh, D. G. (2002). A review of the source, behaviour and distribution of arsenic in natural waters. *Applied geochemistry*. 17(5): 517-568.

Varga, A., Raucsik, B., and Szakmány, G. (2017). Origin of natural arsenic and antimony contents in the permian to lower triassic siliciclastic rocks of the western Mecsek mountains, SW Hungary. *Carpathian Journal of Earth and Environmental Sciences*. 12(1): 5-12.

WHO, World Health Organization (2011). Guidelines for drinking water quality. Fourth edition, WHO Press, Geneva. [En línea]. Disponible en: http://whqlibdoc.who.int/publications/2011/9789241548151_eng.pdf. Fecha de consulta: 15 de mayo de 2017.

Yang, L., Yang, M., Xu, P., Zhao, X., Bai, H., and Li, H. (2017). Characteristics of nitrate removal from aqueous solution by modified steel slag. *Water*. 9(10): 757.

Zamorategui, A., Soto, J. A., and Sugita, S. (2012). The effect of drying methods on the textural properties of the pseudoboehmite synthesized by homogeneous precipitation. *Advances and Applications in Mechanical Engineering and Technology*. 4(4): 1-17.

Zaspalis, V., Pagana, A., and Sklari, S. (2007). Arsenic removal from contaminated water by iron oxide sorbents and porous ceramic membranes. *Desalination*. 217(1-3): 167-180.

Zhang, N., Yang, X., Yu, X., Jia, Y., Wang, J., Kong, L., ..., and Liu, J. (2014). Al-1,3,5-benzenetricarboxylic metal-organic frameworks: A promising adsorbent for defluoridation of water with pH insensitivity and low aluminum residual. *Chemical Engineering Journal*. 252: 220-229.