

RESIDUOS VOLCANICOS MODIFICADOS CON SALES DE HIERRO (III) PARA SU EMPLEO EN LA REDUCCION DEL CONTENIDO DE ARSENICO EN AGUAS

VOLCANIC WASTES MODIFIED WITH IRON (III) SALTS TO REDUCE THE ARSENIC CONTENT IN WATER.

María José Gonzalez^{1/2}, Laura Coccaro², María Elena Canafoglia², Irma Lía Botto²

¹Instituto de Recursos Minerales (INREMI-CICPBA), FCNyM, UNLP, 64 y 120, La Plata, Argentina. marijo@inremi.unlp.edu.ar

²Centro de Química Inorgánica (CEQUINOR-CCT La Plata), FCE, UNLP, 47 y 115 La Plata, Argentina.

RESUMEN

Trabajos previos sobre aluminosilicatos naturales modificados con hierro (III) sirvieron de base para abordar el estudio de la factibilidad de empleo de material de la erupción del Complejo volcánico Puyehue-Cordón Caulle (junio 2011) para su uso en la eliminación de arsénico en aguas. El material volcánico (MV) fue modificado mediante la formación superficial "in situ" de oxi-hidróxido férrico ($\text{Fe}_5\text{HO}_8 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$), obteniendo contenidos de hierro adicionales máxicos del orden de 5 %. El material MV y el MV modificado (Fe-MV) fueron caracterizados mediante diferentes técnicas fisicoquímicas (XRD, análisis químico ICP-AES, SEM-EDS, BET y Raman "microprobe"). En Fe-MV se observó un incremento de la superficie específica y de las concentraciones de Fe superficiales (30 y 50 % en vesículas). Se analizaron condiciones operativas de adsorción como la relación adsorbente/agua, tiempo de contacto, efecto de la agitación y sedimentación, uso de coagulante para acelerar la sedimentación y pH. Los estudios cinéticos (medidos a partir de la disminución del contenido de As y turbidez del agua tratada) revelaron una disminución de As de $0,500 \text{ mg L}^{-1}$ a menos de $0,010 \text{ mg L}^{-1}$ en un rango de pH comprendido entre 3 y 9. Las condiciones operativas seleccionadas fueron: dosis de adsorbente de 40 g por litro, agitación a 150 rpm durante 60 min y posterior sedimentación durante 23 h. Los resultados sugieren que los residuos de la erupción modificados con Fe(III) resultan una alternativa interesante para su empleo como adsorbente para la eliminación de arsénico debido a su efectividad y bajo costo.

Palabras Clave: As en agua, adsorción, material volcánico, oxi-hidróxido férrico

ABSTRACT

Previous works on modified iron (III)-aluminosilicates were the basis for the study of the feasibility of volcanic material from the eruption of Puyehue-Cordón Caulle (June 2011) to apply in the removal of arsenic in water. The volcanic material (MV) was modified by the surface formation "in situ" of ferric oxy-hydroxide ($\text{Fe}_5\text{HO}_8 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$), obtaining additionally a bulk iron content of 5 %. The MV and Fe-MV samples were characterized by various physicochemical techniques (XRD, chemical analysis by ICP-AES, SEM-EDS, BET and Raman microprobe). An increase of surface area and concentrations of Fe in surface (30 - 50 % in vesicles) was observed in the Fe-MV samples. Operating conditions of adsorption

process such as adsorbent/water ratio, contact time, effect of agitation and sedimentation, use of coagulant and the pH, were analyzed. Kinetic studies (measured from the decrease of the content of As and the turbidity of the treated water) revealed a decrease of As from 0,500 mg L⁻¹ to less than 0,010 mg L⁻¹ at the pH range between 3 and 9. Selected conditions: dose of adsorbent of 40 g L⁻¹, stirring at 150 rpm for 60 min with a subsequent sedimentation time of 23 h. The results suggest that Fe(III) modified volcanic residues are an interesting alternative for use as adsorbents for the removal of arsenic due to their effectiveness and low cost.

Keywords: As in water, adsorption, volcanic material, ferric oxy-hydroxide

INTRODUCCIÓN

El consumo de agua que contiene arsénico en dosis que superen la recomendada por la OMS (0,010 mg L⁻¹) es considerado un problema de alto riesgo sanitario, debido a las patologías crónicas asociadas a la ingesta del elemento. Por este motivo, las estrategias tecnológicas para la remoción de As en aguas subterráneas, basadas en el empleo de materiales geológicos de bajo costo como adsorbentes del contaminante, están siendo ampliamente desarrolladas [1, 2]. Trabajos previos sobre tratamiento de aluminosilicatos naturales (arcillas, zeolitas) con Fe (III) han demostrado que la asociación fase amorfa de hierro-aluminosilicato, incrementa notablemente la potencialidad del sistema para la eliminación de As. Pequeños incrementos en el contenido de hierro son suficientes para aumentar el rendimiento operacional del adsorbente, a partir de un aumento en la superficie específica y una disminución en el tamaño de poros, aspectos asociados a la presencia de una fase estructuralmente desordenada precursora de hematita [3, 4].

Estos estudios sirvieron de base para abordar el análisis de la factibilidad de empleo de material volcánico procedente de la erupción del Complejo volcánico Puyehue-Cordón Caulle (junio 2011) para su uso en la eliminación de As en aguas. En ese contexto pareció interesante modificar el residuo de la erupción mediante tratamiento con sales de Fe(III) tendiendo a la formación “in situ” de oxi-hidróxido férrico (ferrihidrita) de fórmula Fe₅HO₈.4H₂O, de modo de obtener contenidos de hierro adicionales al presente originalmente. La modificación química fue analizada mediante la aplicación de diferentes técnicas como XRD, análisis químico másico (ICP-AES), microscopía electrónica SEM-EDS, espectroscopia Raman “microprobe” y estudios de superficie BET. Asimismo, la factibilidad de uso en la remoción de As fue evaluada mediante la realización de estudios cinéticos y de adsorción analizando comparativamente el comportamiento del material original y el modificado químicamente.

PARTE EXPERIMENTAL

El material volcánico procedente del sector NO de Villa La Angostura (Neuquén) fue secado en estufa a 60 °C y tamizado, seleccionando para los ensayos la fracción entre 0,105 y 1,68 mm. El material volcánico original (MV) fue modificado mediante tratamiento con sales de Fe(III) según la técnica descrita por Schwertmann y Cornell [5] para la obtención de ferrihidrita, utilizando solución de FeCl₃.6H₂O en medio de KOH 1M (relación Fe⁺³/OH⁻=1/3), ajustando el pH a 7. La muestra modificada Fe-MV fue lavada hasta la eliminación total de cloruros y secada en estufa. Las muestras original y modificada fueron caracterizadas mediante diferentes técnicas fisicoquímicas de análisis (Difracción por rayos X, análisis químico por plasma inductivamente acoplado ICP, microscopía electrónica de barrido SEM-EDS, superficie específica BET y espectroscopia Raman “microprobe”).

Los estudios cinéticos y de adsorción se llevaron a cabo en “batch” empleando un equipo Jar test a temperatura ambiente (20 ± 2°C). La calidad del agua se siguió a través de los valores de As y de turbidez, trabajando con agua preparada en el laboratorio a partir de una solución

patrón de $\text{Na}_2\text{HAsO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ ($1 \text{ g}_{\text{As}} \text{ L}^{-1}$). Se trabajó con agua que contiene valores de As del orden de $0,500 \text{ mg L}^{-1}$. Se evaluaron diversos parámetros para optimizar las condiciones de trabajo analizando el efecto del tiempo de contacto con agitación a 150 rpm, el tiempo de sedimentación, la relación adsorbente/agua, así como el eventual empleo de coagulante (PAC) para acelerar la sedimentación. El efecto del pH se evaluó en el rango entre 3 y 9, ajustando el mismo con NaOH o HCl 0,1M. La turbidez, expresada en unidades nefelométricas de turbidez (NTU), se midió en un turbidímetro Hanna HI 93703. La determinación de As se realizó mediante absorción atómica con horno de grafito (método EPA 3015 A/7010). La cantidad de As adsorbida en el sólido se calculó como porcentaje de remoción de As según la relación:

$$\% \text{Re} = (C_o - C_e) / C_o \times 100 \quad (1)$$

donde: C_o y C_e son las concentraciones inicial y final de As en mg L^{-1} , respectivamente. Las isotermas de adsorción de Langmuir se realizaron empleando MV y Fe-MV como adsorbentes, bajo las condiciones operativas que surgen de la optimización, empleando un amplio rango de concentraciones iniciales de As (desde 0,450 hasta $18,3 \text{ mg L}^{-1}$). Los datos experimentales fueron linealizados siguiendo la siguiente expresión de Langmuir:

$$C_e / q_e = 1/b q_{\text{max}} + C_e / q_{\text{max}} \quad (2)$$

donde: q_e (mg g^{-1}) es la capacidad de adsorción y C_o y C_e son las concentraciones inicial y de equilibrio en mg L^{-1} . La constante q_{max} es la capacidad máxima de adsorción.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

El estudio mineralógico de MV y Fe-MV por XRD (no mostrado) determinó el predominio de fase amorfa en ambos materiales. La tabla 1 presenta los resultados del análisis químico másico de MV y Fe-MV. Se observa un incremento en el contenido de hierro del orden del 5 % por efecto de la activación.

Tabla 1. Análisis químico por ICP de elementos mayoritarios (% óxidos)

%	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	Na ₂ O	K ₂ O	TiO ₂	MnO	P ₂ O ₅	LOI
MV	65,9	14,43	6,98	3,14	1,13	4,99	2,28	0,80	0,15	0,16	0,04
FeMV	62,0	13,95	11,68	3,07	1,00	4,38	2,41	0,73	0,14	0,15	0,49

LOI: pérdida de peso por ignición a 1000 °C

La figura 1.a muestra la morfología de un fragmento pumíceo de la fracción MV seleccionada, observándose un detalle a mayor magnificación en la Figura 1.b.

La micrografía de la figura 2 muestra el material activado Fe-MV, en el que se observa una distribución heterogénea del hierro en superficie y vesículas, según se confirma por los datos químicos EDS (en % de elemento) mostrados en la tabla 2 y figura 2, revelando que la activación conduce a valores del orden del 30 al 50 % de hierro, particularmente depositado en vesículas. En la misma figura se incluye un espectro Raman “microprobe” que revela la presencia de la especie de hierro hidratada que tapiza la superficie, con señales de baja resolución en las zonas de $\sim 370 \text{ cm}^{-1}$, 500 cm^{-1} y 700 cm^{-1} [6]. Las muy débiles líneas en la zona alta del espectro entre 990 cm^{-1} y 1400 cm^{-1} pueden ser asignadas a la presencia de fases de aluminosilicatos asociados.

Las medidas de área específica (BET) confirman que el proceso de activación conduce a un incremento del área superficial (MV $0,76 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$, Fe-MV $4,94 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$) acompañado por una

disminución del diámetro medio de poro (107 Å y 45 Å respectivamente), favoreciendo la presencia de sitios activos para la adsorción del arseniato.

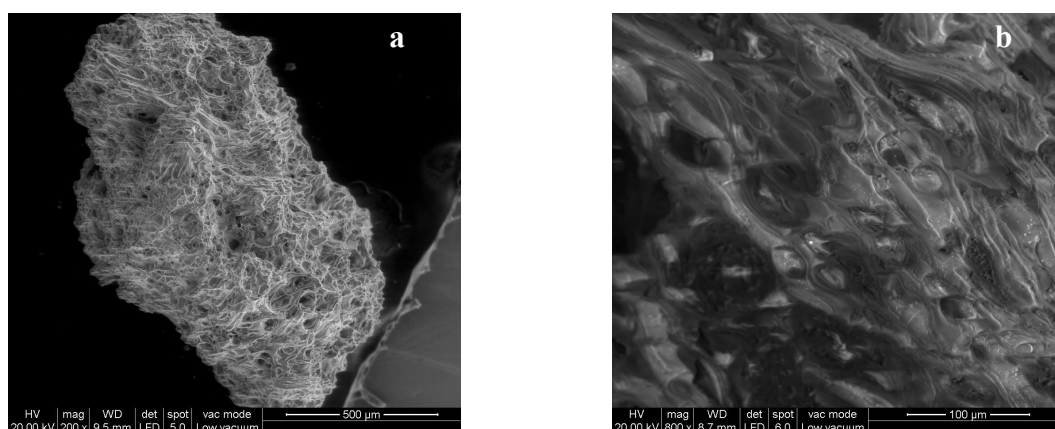


Figura 1. Micrografías SEM de muestra MV: a) x200 y b) x800

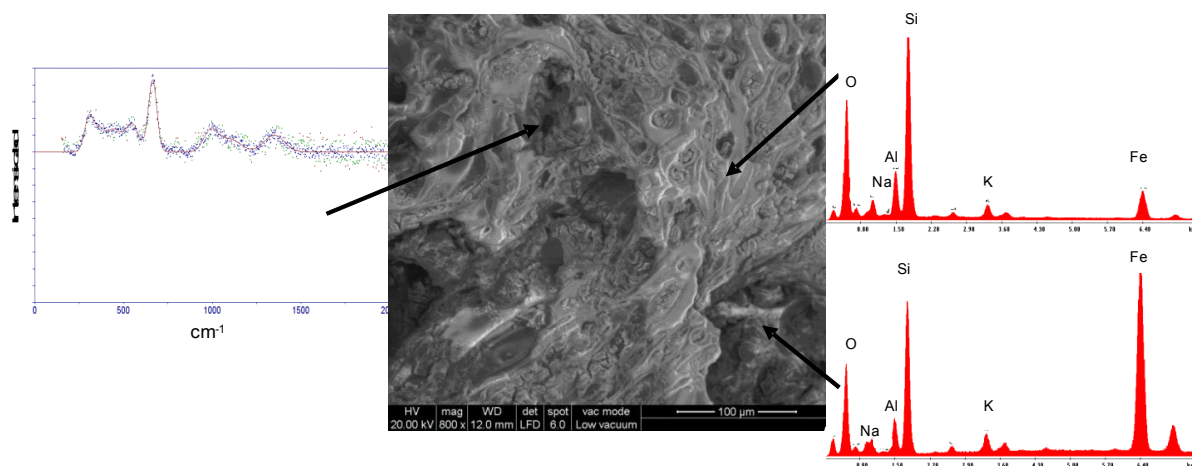


Figura 2. Micrografía SEM de Fe-MV (x 800). Espectro Raman y análisis EDS puntuales

Tabla 2. Análisis químico superficial por EDS

%	Na	Mg	Al	Si	K	Ca	Ti	Fe
MV	8,1	0,7	15,7	60,7	1,9	2,7	0,8	9,4
Fe-MV (superficie)	6,9	0,5	12,4	47,7	4,4	1,9	0,2	26,0
Fe-MV (vesículas)	5,9	0,4	8,1	24,1	1,4	0,5	0,1	59,5

La figura 3.a representa la cantidad de As adsorbida (porcentaje retenido %Re) vs dosis de adsorbente Fe-MV empleando dos procesos en función del tiempo de contacto: a) 1 hora a 150 rpm y b) 24 horas totales, que incluye 1 hora a 150 rpm y 23 h de reposo. En el primer caso la cantidad de As adsorbida cumple con la recomendación de la OMS a partir de 70 g L⁻¹ de adsorbente, obteniendo valores de retención del elemento superiores al 97,78%. Para el tratamiento b) se obtienen valores del orden del 98% a partir de una dosis menor (40 g L⁻¹), proceso favorecido por el tiempo de sedimentación.

De la figura 3.b, (turbidez vs dosis de adsorbente) surge que empleando el proceso a (agitación solamente), los valores de turbidez superan ampliamente el límite permitido de 3

NTU. Sin embargo, el procedimiento que incluye 23 h de reposo posteriores a la agitación, conduce a valores sólo ligeramente superiores al estipulado por la legislación.

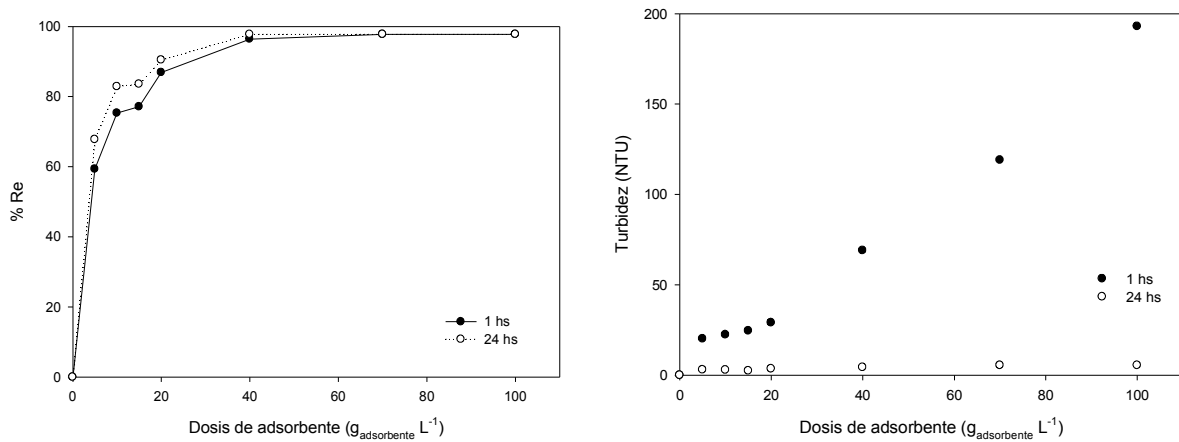


Figura 3. a) Remoción de As y b) turbidez vs dosis de Fe-MV para los dos tiempos de contacto. Condiciones experimentales: $[As] = 0,450 \text{ mg L}^{-1}$, $\text{pH} = 7,75$

El efecto del pH fue evaluado a través de la realización de ensayos de adsorción fijando las variables optimizadas (dosis de adsorbente 40 g L^{-1} y 24 h de contacto) y variando el pH entre 3 y 9, empleando una concentración inicial de As $0,519 \text{ mg L}^{-1}$. En todos los casos el valor de As al finalizar el tratamiento fue menor $0,010 \text{ mg L}^{-1}$, indicando que la adsorción es independiente del pH en el rango mencionado. Es de destacar, que independientemente del pH inicial, los valores finales de pH tienden a la neutralidad (6,85-7,92).

En las figuras 4 a y b se muestran los resultados de la isoterma de adsorción de Langmuir para FeMV, en tanto que en la tabla 3 se presentan comparativamente los valores de las constantes obtenidas para MV y FeMV. El valor de q_{max} obtenido es mucho mayor para la muestra activada demostrando la mayor eficiencia del adsorbente.

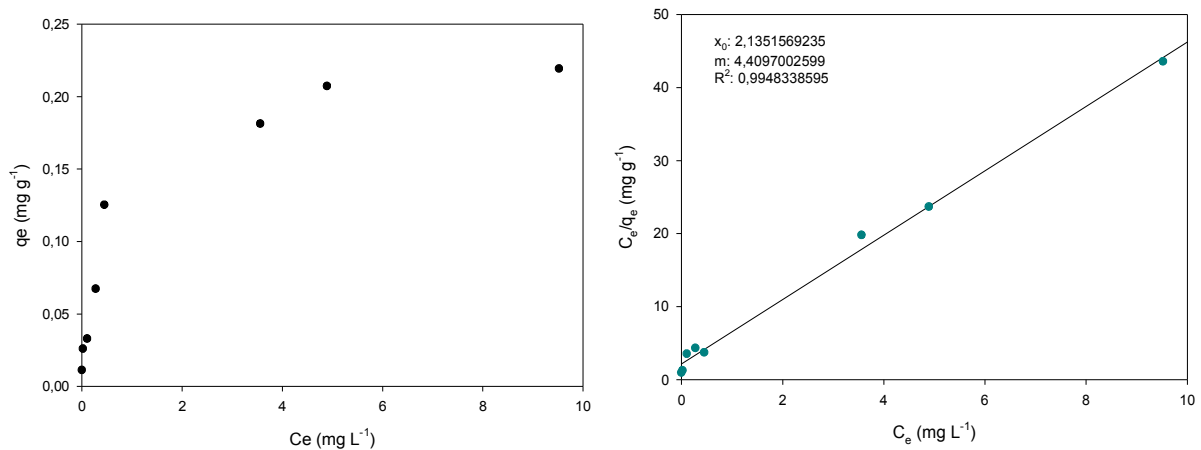


Figura 4. a) Isoterma de Langmuir de Fe-MV y b) ajuste de datos a base de la ecuación de Langmuir linealizada. Condiciones experimentales: adsorbente 40 g L^{-1} , $\text{pH} 7,75$, tiempo 24 h.

Si bien los valores de turbidez son sólo ligeramente superiores a 3 NTU para el tratamiento a mayor tiempo, es necesario complementar el proceso con un tratamiento de coagulación/sedimentación, empleando policloruro de aluminio (PAC), en la dosis reportada [2]. Bajo las condiciones experimentales óptimas y con una concentración de As inicial de $0,530 \text{ mg L}^{-1}$, se hizo uso de una solución de PAC de $5,778 \cdot 10^{-3} \text{ mg}_{\text{Al}} \text{ L}^{-1}$. Para evaluar la calidad del agua, finalizado el tratamiento se determinó la turbidez y las concentraciones de As, Fe y Al. Los valores obtenidos fueron 1,87 NTU y concentración de As, Fe y Al menores a $0,010 \text{ mg L}^{-1}$.

Tabla 3. Constantes de la isoterma de Langmuir para MV y Fe-MV

Adsorbente	$q_{\text{max}} (\mu\text{g}_{\text{As}} \text{ g}_{\text{ad}}^{-1})$	$b (\text{L mg}_{\text{As}})$	R^2
MV	93,33	0,197	0,924
FeMV	226,77	2,065	0,995

CONCLUSIONES

El material volcánico modificado con hierro mostró ser efectivo en la remoción de As en agua logrando concentraciones finales inferiores a $0,010 \text{ mg L}^{-1}$ en el rango de pH comprendido entre 3 y 9. El trabajo permitió optimizar parámetros operacionales como dosis de adsorbente (40 g L^{-1}), tiempo de contacto y condiciones de agitación (60 min y 150 rpm) resaltando que una posterior etapa de sedimentación (23 h) incrementa la eficiencia del procedimiento. En similares condiciones el material MV resulta insuficiente para alcanzar los valores de As requeridos por la legislación vigente. El agregado de una pequeña cantidad de policloruro de aluminio acelera la sedimentación y contribuye a la obtención de valores de la turbidez menores a 3 NTU. Los resultados obtenidos demuestran la efectiva eliminación de As utilizando como adsorbente el material volcánico modificado con sales de Fe (III), representando una alternativa promisoriosa y de bajo costo.

AGRADECIMIENTOS

Este trabajo se ha realizado en el marco del PICT 20112186 (ANPCyT).

REFERENCIAS

1. J. Bundschuh, P. Bhattacharya, O. Sracek, M. Mellano, A. Ramírez, A. Storniolo, R. Martin, J. Cortés, M. Litter, J. Jean. Arsenic removal from groundwater of the Chaco-Pampean Plain (Argentina) using natural geological materials as adsorbents. *Journal of Environmental Science and Health, Part A* 46, 1297-1310, 2011.
2. E. Soto, M.J. González, H. Thomas, I. Schalamuk, I.L. Botto. Eliminación de Arsénico en aguas subterráneas: diseño tecnológico para su aplicación en zonas rurales. *AUGMDOMUS* 5, 109-119, 2013.
3. I.L. Botto, M. J. González, D. Gazzoli, E. Soto. Tratamiento de minerales laminares con Hierro (III): estudio comparativo en la remoción de Arsénico en aguas. *Actas de las XI Jornadas Argentinas de Tratamiento de Minerales*, Neuquén, Argentina, 109-114, 2012.
4. I.L. Botto, M.J. González, D. Gazzoli, E. Soto. Iron Activation of Natural Aluminosilicates to Remove Arsenic from Groundwater. *Journal of Environmental Science and Engineering A*. En prensa.
5. U. Schwertmann, R. Cornell. *Iron Oxides in the Laboratory: Preparation and Characterization*. Second, Completely Revised and Extended Edition. Weinheim, Germany, Ed. WILEY-VCH, 2000.

XII Jornadas Argentinas de Tratamiento de Minerales

6. M. Hanesch. Raman spectroscopy of iron oxides and (oxy) hydroxides at low laser power and possible applications in environmental magnetic studies. *Geophysic Journal International*, 177, 941-948, 2009.