

Remoción de arsénico en agua mediante materiales de bajo costo y segura disposición final

Jorge Martín Meichtry¹, Elizabeth Graciela De Seta^{1,2}, Fernando Damián Reina¹, Fernando Isaac Mugarabí¹ y Esteban José Domingo^{1,3}

Universidad Tecnológica Nacional, Facultad Regional Buenos Aires, Departamento de Ingeniería Química¹, UDB-Química², Departamento Ingeniería Civil³, Medrano 951 (C1179AAQ), Ciudad Autónoma de Buenos Aires, Argentina

meichtry@cnea.gov.ar

Recibido el 13 de mayo de 2015, aprobado el 1° de julio de 2015

Resumen

Se estudió la capacidad de remoción de arsénico mediante adsorción y/o co-precipitación empleando materiales económicos como arcilla natural y hierro cerovalente (Fe(0)) comercial, microparticulado y como viruta. Se realizaron experimentos de remoción de As(III) y As(V) presente en soluciones acuosas ($[As]_0 = 5 \text{ mg L}^{-1}$, pH 7), empleando concentraciones variables de arcilla y Fe(0); para el caso de la arcilla, se estudió la cinética de remoción y el efecto del pH ($5,5 \leq \text{pH} \leq 8,5$). También se estudió la lixiviación del As retenido en los residuos generados, los cuales fueron sometidos previamente a distintos tratamientos térmicos. Se determinó que son necesarias concentraciones de 2,5% m/v de arcilla o 0,05% m/v de Fe(0) para lograr una remoción $\geq 95\%$ para ambas especies de As. Los estudios de remoción con arcilla indicaron que la cinética de adsorción de As(III) y As(V) respondió a un comportamiento bi-exponencial y que la remoción de As(V) por arcilla es mayor a valores ácidos, mientras que la presencia de materia orgánica (ácido cítrico) disminuye la remoción. En todos los casos, se observó una lixiviación despreciable para As(V), mientras que para As(III) es inferior al 3% del As total removido.

PALABRAS CLAVE: ARSÉNICO – REMOCIÓN - ARCILLAS NATURALES – HIERRO CEROVALENTE - LIXIVIACIÓN DE ARSÉNICO

Abstract

The objective of this work was to study the arsenic removal capacity of low cost materials, such as natural clay or zerovalent iron (Fe(0)), both as microparticulated material or as iron wool. Removal experiments for As(III) and As(V) ($[As]_0 = 5 \text{ mg L}^{-1}$, pH 7) with varying concentrations of clay and Fe(0) were performed. For clay, the kinetics of removal and the effect of pH ($\text{pH} \leq 5.5 \leq 8.5$) was studied. As leaching of the solid wastes generated and previously subjected to different heat treatments was also studied.

The results obtained indicate that concentrations of 2.5% m/v for clay or 0.05% m/v for both Fe(0) materials are required for As removals higher than 95% for both As(V) and As(III). The studies of arsenic removal with clay indicated that the adsorption kinetic fitted a bi-exponential model and that As(V) removal was higher at low pH values, while it was inhibited in the presence of organic matter (citric acid). In all cases, a negligible As(V) leaching was observed, whereas for As(III) it was less than 3% of total As removed.

KEYWORDS: ARSENIC – REMOVAL- NATURAL CLAYS - ZERO VALENT IRON - ARSENIC LEACHING

Introducción

Por razones geológicas naturales el agua subterránea puede contener elevadas concentraciones de arsénico inorgánico, haciéndola no apta para el consumo humano. Esta situación se presenta en diversas zonas de la República Argentina y afecta especialmente a regiones rurales o núcleos de población dispersa, no conectada a redes de agua potable. El agua es la principal ruta de exposición de las personas al arsénico, ya sea a través de la ingesta directa o a través de alimentos cultivados con esta agua.

El arsénico es acumulable en el organismo por exposición crónica, pudiendo ocasionar Hidroarsenicismo Crónico Regional Endémico (HACRE) así como también diversos tipos de cáncer. La concentración máxima permisible para arsénico en agua, establecida por la Organización Mundial de la Salud y el Código Alimentario Argentino, es de $10 \mu\text{g L}^{-1}$ (OMS, 2008), (CAA, 2007).

Existen diversos procesos para lograr el abatimiento de arsénico. La elección de uno de ellos dependerá de distintos factores: concentración de arsénico y de otros iones en el agua, tipo de fuente, geografía del lugar, disponibilidad y costo de los insumos, población a servir, etc. Entre los métodos aplicables en estos casos a la remediación de As (Litter y colaboradores, 2010) pueden mencionarse: a) procesos de coagulación-precipitación con sales de aluminio o hierro; b) adsorción con carbón activado, alúmina activada, arena, arcillas y compuestos de hierro (incluyendo el Fe cerivalente), siendo estos últimos los más eficientes; c) resinas de intercambio iónico; d) filtración por membranas (especialmente útil cuando el As se encuentra en forma particulada) y ósmosis inversa (Sharma y Sohn, 2009) (Newcombe y Moller, 2006) (Noubactep y colaboradores, 2010)

En áreas rurales se vienen desarrollando sistemas de abatimiento de arsénico utilizando arcillas naturales logrando remociones mayores al 95% (De Esparza, Wong de Medina, 1998). Estos tratamientos tienen la ventaja de su bajo costo y simplicidad de aplicación, pero requieren grandes dosis de arcilla para reducir la concentración de arsénico a valores iguales o inferiores a los recomendados por la OMS, lo que a su vez implica la generación de grandes cantidades de residuos sólidos que luego deben ser dispuestos; la estabilidad del arsénico

retenido en estos residuos resulta fundamental para determinar alternativas para su disposición final, ya que una lixiviación mayor a los límites fijados implica que los residuos deberán disponerse como residuos peligrosos.

Este trabajo estudió la remoción de As(V) y As(III) de diversas matrices acuosas, mediante procesos de adsorción y co-precipitación con materiales económicos, como arcillas naturales y hierro cerivalente. Además se estudió el efecto en la remoción de diversas variables experimentales como la acidez (pH) del medio y la presencia de materia orgánica, empleando ácido cítrico (Cit) como compuesto modelo. Se modeló la capacidad de remoción de los distintos materiales así como también la cinética de adsorción de As(V) y As(III) en arcilla. Por último, se evaluó la estabilidad de los residuos sólidos generados por el uso de arcilla naturales mediante estudios de lixiviación de arsénico.

Parte experimental

Materiales y métodos

La arcilla natural (laterita) utilizada en los experimentos fue extraída de la Provincia de Misiones; previo a su utilización fue procesada en mortero y tamizada en un filtro de malla 20 (tamaño de partícula inferior a 0,84 mm).

Se emplearon dos materiales de hierro cerivalente (Fe(0)): 1) hierro microparticulado ($\mu\text{Fe}(0)$) de alta pureza (>99,8%), con un tamaño de partícula comprendido mayoritariamente (> 95%) entre malla 20 (0,84 mm) y malla 200 (0,074 mm); 2) viruta de hierro comercial ($\nu\text{Fe}(0)$).

Los reactivos empleados fueron de calidad analítica; y el Agua destilada, empleada para preparar las soluciones conteniendo As a tratar, de baja conductividad.

En los experimentos realizados durante tres horas o menos se empleó agitación, provista mediante un agitador orbital con calefacción Ferca. Para tiempos mayores a tres horas no se usó agitación en los experimentos.

Caracterización de la arcilla

La composición de la arcilla se determinó mediante análisis elemental por ICP-OES, previa

disolución empleando un horno digestor de microondas ANTON PAAR Multiwave 3000 según el procedimiento descrito en las normas *US-EPA 3051 y 3052* (Agazzi y Pirola, 2000); los principales elementos involucrados en la remoción de As se cuantificaron por el método de estándar externo, con un espectrómetro de emisión óptica por plasma inductivamente acoplado (ICP-OES) marca PERKIN ELMER modelo Optima 2000 DV.

Además se realizó un estudio de caracterización de la arcilla mediante Calorimetría Diferencial de Barrido (DSC), empleando un equipo Q20 marca TA Instruments. Para ello se pesó aprox. 2 mg de muestra en cápsula hermética y se realizó una corrida a 10 °C/min, con atmósfera de N₂, con un flujo de 50 ml/min, desde temperatura ambiente hasta 550 °C.

La fracción de sólidos volátiles de la arcilla se determinó mediante calcinación de la muestra a 700 °C durante 5 horas en aire, con un horno eléctrico marca ORL, modelo H 701 L.

Ensayos de remoción de As

Con el objeto de evaluar la capacidad de remoción de As(V) de una solución acuosa, se realizaron experimentos con concentración inicial de As(V) constante y concentraciones variables de arcilla, $\mu\text{Fe}(0)$, $\nu\text{Fe}(0)$, y mezclas de arcilla y $\mu\text{Fe}(0)$, en erlenmeyers de 250 ml. 200 ml de solución de As (concentración= 5 mg L⁻¹) se colocaron en un Erlenmeyer y se ajustó al pH requerido empleando soluciones concentradas de HCl o NaOH (0,1 M); una vez ajustado el pH, se tomó una muestra (valor inicial) y finalmente se agregó la masa necesaria de material como sólido, determinada previamente mediante pesada, bajo fuerte agitación. Se tomaron muestras periódicas de 5 mL, las cuales fueron filtradas a través de un filtro de nitrato de celulosa (0,22 μm de poro) y 25 mm de diámetro, para analizar el grado de remoción de As(V) y/o As total. Los ensayos se realizaron a temperatura ambiente, entre 16 y 20 °C y el tiempo de reacción empleado fue de 24 h para la arcilla y 168 hs para el Fe(0) y las mezclas de arcilla y Fe(0).

Una vez determinada la concentración mínima necesaria de material absorbente para lograr una remoción mayor al 95% del As inicialmente presente, se estudió el efecto del pH de la

solución a tratar ($5,5 \leq \text{pH} \leq 8,5$) en la remoción de As(V) y As(III).

En los experimentos empleando arcillas, una vez finalizado el ensayo se separó el sólido mediante solución y luego fue sometido a ensayos de desorción.

Cuantificación de As y Fe

La cuantificación de arsénico y hierro disueltos en las soluciones tratadas, luego del período de exposición a los mismo, se realizó mediante espectrofotometría de absorción molecular (espectrofotometría UV-Visible), con un espectrofotómetro de doble haz Shimadzu, modelo UV-1700, equipado con celdas de cuarzo de 1 cm de paso óptico.

La técnica empleada en la determinación de As(V) se basó en la norma ISO 6878-1 para la determinación de fosfatos en agua (Afnor, 1997) modificada por Lenoble y colaboradores (2003). La determinación de As(III) se realizó mediante determinación de As total por oxidación previa del As(III) con permanganato de potasio (KMnO₄), según Lenoble y colaboradores (2003).

La concentración de Fe(II) se determinó por formación del complejo con o-fenantrolina (Schilt, 1969). La concentración de Fe(III) se realizó por formación del complejo con el anión tiocianato (Woods, 1941).

Estudio de desorción de As

Los residuos sólidos obtenidos luego del tratamiento de As(V) y As(III) con arcilla fueron sometidos a distintos tratamientos térmicos: 1) secado en estufa a 30 °C por 168 h; 2) secado en estufa a 100 °C por 168 h, y 3) calcinación en horno a 700 °C por 5 h. A continuación, estas muestras fueron sometidas a experimentos de lixiviación consistentes en la suspensión en agua destilada a pH 7 de una concentración de 4 % m/v de arcilla durante 7 días a temperatura ambiente (16 – 20 °C) y bajo agitación. Luego se tomaron muestras y se analizó la concentración de As(V) y As(III) empleando los métodos descritos anteriormente.

Resultados y discusión

Caracterización de la arcilla

La concentración de los elementos aluminio y

Elemento	% p/p	% p/p como óxido
Aluminio $\lambda = 396,153 \text{ nm}$; $r = 0,999947$	$9,26 \pm 0,01$	17,50 % Al_2O_3
Hierro $\lambda = 238,204 \text{ nm}$; $r = 0,999995$	$3,98 \pm 0,01$	5,69 % Fe_2O_3

Tabla 1. Composición química de la arcilla

hierro, principales elementos constitutivos de la arcilla involucrados en la remoción de As (*De Vitre y colaboradores, 1991; Sullivan y Alle, 1996*), se muestran en la Tabla 1.

Las concentraciones de Al y Fe en la muestra de arcilla misionera (laterita) empleada como material adsorbente, son de igual orden a las obtenidas para muestras de suelos misioneros en otros estudios geológicos relacionados con el abatimiento de arsénico, donde predominan la caolinita y beidellita (ambos minerales ricos en Al_2O_3) como componente mayoritario, junto a óxidos de silicio, hierro y otros constituyentes menores (Fernandez Turiel y colaboradores, 2005).

Los sólidos volátiles, determinados por pesada antes y después de la calcinación a $700 \text{ }^\circ\text{C}$ constituyen el 7% m/m del total de la muestra.

El termograma correspondiente a la arcilla empleada como material adsorbente (Figura 1) presenta 2 endotermas característicos. El primero, que se extiende entre los 50 y a $100 \text{ }^\circ\text{C}$, es debido a la evaporación de la humedad adsorbida. En segundo, con máximo en $506.62 \text{ }^\circ\text{C}$ se debe

a la deshidroxilación de los grupos hidroxilo de la arcilla, según Escalera Mejia (2013), confirmando la presencia de óxidos de Al.

Capacidad de remoción

El análisis de la capacidad de remoción de As(V) empleando arcilla, hierro cerivalente o su mezcla se realizó empleando distintas concentraciones de estos materiales siguiendo el procedimiento descrito en la sección experimental. A continuación, la mezcla se dejó bajo agitación y se tomaron muestras periódicas hasta que no se observaron cambios en la concentración de As en muestras sucesivas. Se consideró a dicha concentración la correspondiente al equilibrio del sistema. Para las muestras de arcilla esta concentración de equilibrio se alcanzó a las 24 h, mientras que para las muestras de Fe(0) este tiempo fue de 168 h. Los resultados obtenidos se indican en la Figura 2.

Se puede apreciar que para una remoción de As(V) $\geq 95\%$ se requiere [arcilla] $\geq 2,5\%$, [$\mu\text{Fe}(0)$] $\geq 0,05\%$ y [$\nu\text{Fe}(0)$] $\geq 0,5\%$, por lo que puede concluirse que el material más eficiente es el $\mu\text{Fe}(0)$. En todos los casos se ob-

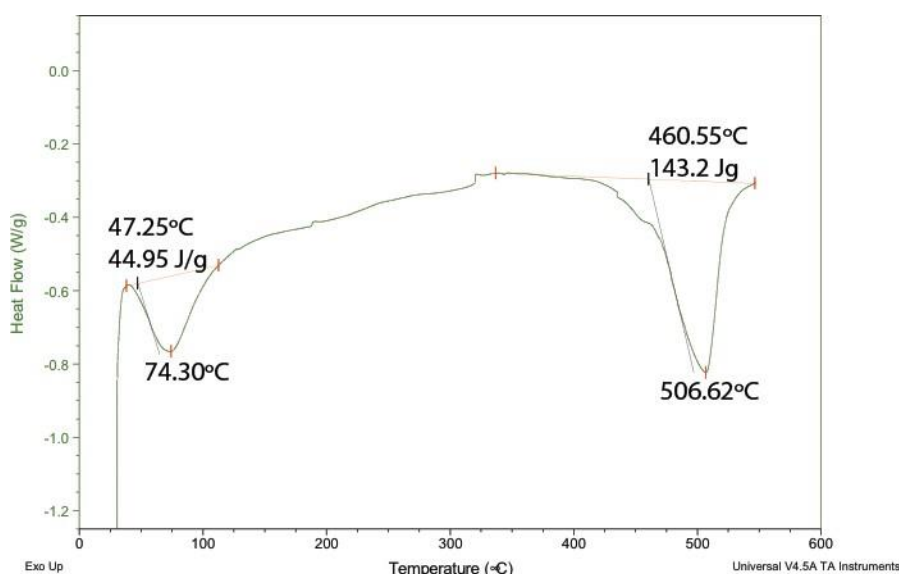


Fig. 1. Calorimetría Diferencial de Barrido (DSC) de arcilla misionera

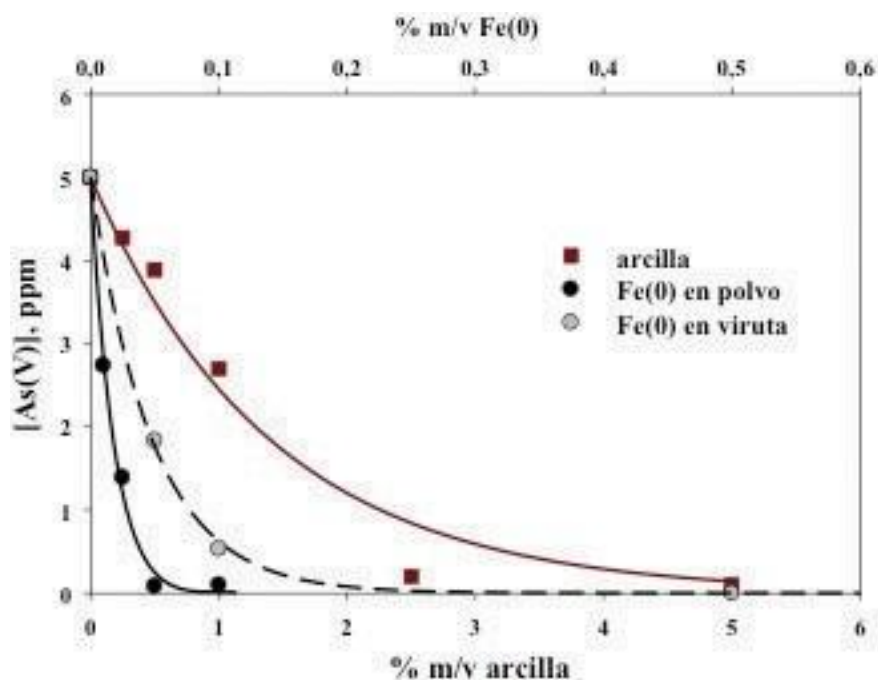


Fig. 2. Efecto de la masa de adsorbente en la concentración de As(V) en solución.

Condiciones: $[As(V)]_0 = 5 \text{ mg L}^{-1}$, pH 7 (cte.), $T = 20 \text{ }^\circ\text{C}$. Tiempo de reacción: 24 h para arcilla, 168 h para $\mu\text{Fe}(0)$ y $\nu\text{Fe}(0)$. Líneas sólidas: ajuste de los resultados experimentales a la ecuación (1)

servó una relación entre la concentración de As(V) remanente en solución y la concentración de material utilizado, la cual se ajustaba según la ecuación (1):

$$[As(V)]_s = [As(V)]_R \times \exp^{-\alpha \cdot \%m/v} + [As(V)]_\infty \quad (1)$$

Donde:

$[As(V)]_s$ representa la concentración de As(V) en solución,

$[As(V)]_R$ la concentración de As(V) removable por adsorción,

α es una constante de primer orden que indica la eficiencia de cada adsorbente y $[As(V)]_\infty$ representa al As(V) no removable por adsorción.

Los parámetros de ajuste de los resultados de la Figura 2 con la ecuación (1) se muestran en

la Tabla 2.

Para todos los materiales estudiados, $[As(V)]_\infty = 0$ y $[As(V)]_R = 5 \text{ mg L}^{-1}$, lo que indica que con una concentración de material adecuada es posible lograr una remoción de As(V) mayor o igual a 95%. También se observa que el mayor valor de α corresponde a $\mu\text{Fe}(0)$, indicando que este material es casi 100 veces más eficiente que la arcilla para remover As(V). Debe considerarse que la remoción de As(V) empleando Fe(0) tiene lugar en sus productos de corrosión, siendo este proceso el limitante en la velocidad de remoción (Morgada y Litter, 2010); el tiempo de reacción obtenido (168 h) no implica necesariamente un tiempo de residencia del proceso, ya que es posible obtener una corrosión previa del Fe(0).

Adsorbente	$[As(V)]_R$ mg L^{-1}	$[As(V)]_\infty$ mg L^{-1}	$\alpha, (\% \text{ m/v})^{-1}$	R^2
arcilla	$5,0 \pm 0,1$	0	$0,71 \pm 0,09$	0,971
$\mu\text{Fe}(0)$	$5,0 \pm 0,2$	0	57 ± 3	0,995
$\nu\text{Fe}(0)$	$5,0 \pm 0,1$	0	$20,9 \pm 0,8$	0,999

Tabla 2. Parámetros de ajuste de la ecuación (1) a los datos de la Figura 1

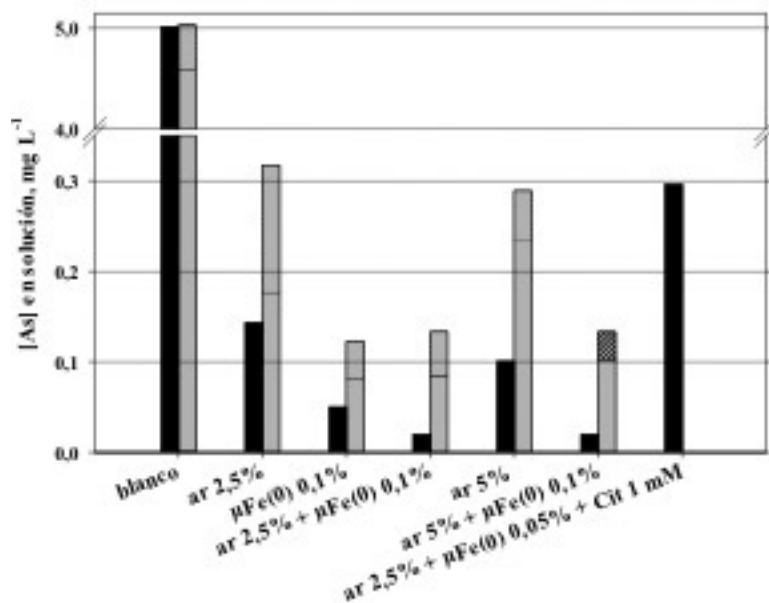


Fig. 3. Capacidad de remoción de As de la arcilla y de Fe(0) microparticulado

Condiciones: $[As(V)]_0 = 5 \text{ mg L}^{-1}$, pH 7 (cte.), $T = 20 \text{ }^\circ\text{C}$. Tiempo de reacción: 168 h. As(V), 648 hs As(III). Barras negras: experimentos con As(V); barras grises: experimentos con As(III) (barras grises lisas representan el As(III) remanente, la barra gris a rayas representa el As(V) en solución formado por oxidación de As(III)).

A continuación, se realizaron ensayos de remoción de As(V) y As(III) combinando arcilla y $\mu\text{Fe}(0)$ en las concentraciones óptimas obtenidas anteriormente; también se analizó el posible efecto de la presencia de materia orgánica empleando ácido cítrico como compuesto modelo; la concentración de As corresponde al valor de pseudo-equilibrio (168 y 648 hs de reacción para As(V) y As(III), respectivamente). Los resultados se indican en la Figura 3.

Tal como se mostró en la Figura 2 y en la Tabla 2, las mayores remociones se alcanzan con $\mu\text{Fe}(0)$, llegándose a valores por debajo del límite de detección en el caso de As(V); su combinación con arcilla no aumenta de forma significativa la remoción total. La arcilla sola es efectiva en remover As, pero su capacidad es inferior y requiere una masa de adsorbente significativamente mayor. Se observa una transformación parcial del As(III) a As(V), posiblemente debido a la acción del O_2 del aire. En ningún caso se detectó la presencia de Fe en solución, ya sea como Fe(II) o Fe(III).

Cinética de adsorción de As en arcilla

Los estudios cinéticos para evaluar la veloci-

dad de remoción de As(V) y As(III) en diferentes concentraciones de arcilla demuestran que la evolución temporal de la concentración de As en solución se ajusta a un modelo biexponencial, según la ecuación (2)

$$[As]_s = A_1 \times \exp^{-t/t_1} + A_2 \times \exp^{-t/t_2} + [As]_\infty \quad (2)$$

Donde:

$[As]_s$ representa la concentración de As en solución,

A_1 y A_2 representan el As removido por los procesos 1 y 2,

t_1 y t_2 son los tiempos característicos de los procesos 1 y 2, y

$[As]_\infty$ representa al As no removible por adsorción.

Este modelo propone la existencia de dos tipos distintos de sitios de adsorción de As, uno que adsorbe más rápidamente, definido como proceso 1, y otro más lento definido como proceso 2.

Los resultados obtenidos se muestran en la Tabla 3 y en la Figura 4.

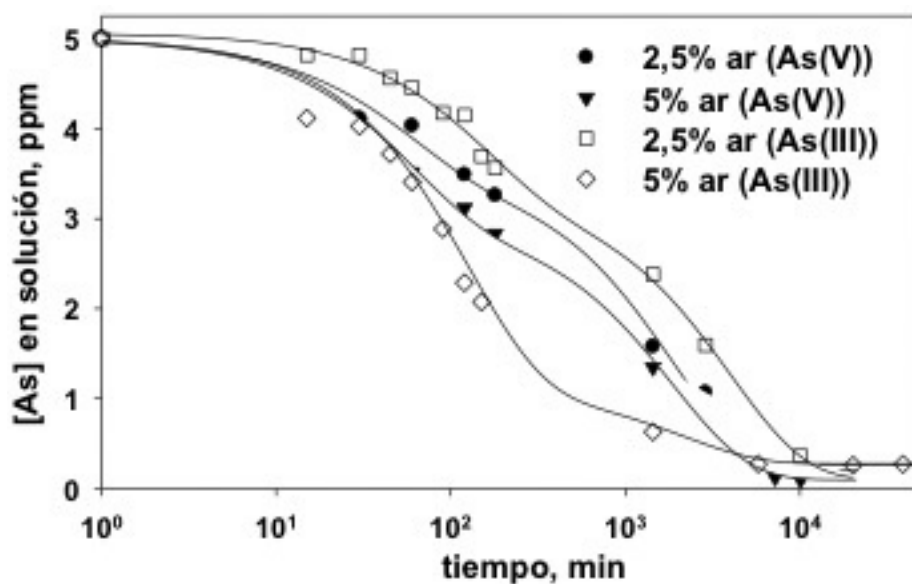


Fig. 4. Cinética de adsorción de As(V) y As(III) en arcilla

Condiciones: $[As(V)]_0 = 5 \text{ mg L}^{-1}$, pH 7 (cte.), $T = 20 \text{ }^\circ\text{C}$.

Experimento	$A_{1,}$ mg L^{-1}	$t_{1,}$ min	$A_{2,}$ mg L^{-1}	$t_{2,}$ min	$[As]_{\infty,}$ mg L^{-1}	R^2
2,5% arc (As(V))	$1,5 \pm 0,3$	56 ± 25	$3,3 \pm 0,3$	1860 ± 310	$0,2 \pm 0,1$	0,996
5% arc (As(V))	$2,1 \pm 0,2$	57 ± 25	$2,8 \pm 0,1$	1890 ± 310	$0,10 \pm 0,05$	0,991
2,5% arc (As(III))	$1,8 \pm 0,2$	150 ± 46	$3,2 \pm 0,26$	4005 ± 1334	$0,10 \pm 0,26$	0,997
5% arc (As(III))	$3,9 \pm 0,7$	122 ± 32	$0,82 \pm 0,1$	1972 ± 950	$0,28 \pm 0,12$	0,996

Tabla 3. Parámetros de ajuste de la ec. (2) a los datos de la Figura 3

Los mismos se ajustan a la ecuación 2, donde se aprecian claramente dos procesos con tiempos característicos t_1 y t_2 , que difieren en más de 1 orden de magnitud. Asimismo se observa que al incrementarse la concentración de arcilla aumenta la proporción del As removido por el proceso rápido (A_1). Estos resultados indican que puede asumirse que existen 2 tipos de sitios en la arcilla, uno más fácilmente accesible asociado con el proceso 1, y otro menos accesible asociado con el proceso 2.

Los valores de t_1 son mayores para As(III), lo que puede relacionarse con una menor afinidad de esta especie por los óxidos de Al y Fe de la arcilla, haciendo más lento el proceso de adsorción.

Debe destacarse que, para todas las condiciones estudiadas, los valores de t_1 obtenidos indican que, utilizando una concentración de arcilla adecuada, podría lograrse en 3 h un

tratamiento apropiado de un agua conteniendo 1 mg L^{-1} de As (concentración máxima de As en la gran mayoría de las fuentes de agua normalmente utilizadas), independientemente de la especie química de As.

Procesos equivalentes de adsorción de As(V) en suelos han sido reportados previamente por Zhang y Selim (2005) y Smith y Naidu (2009), con una etapa inicial rápida que es seguida de un proceso notoriamente más lento. Zhang y Selim asignan este comportamiento a la presencia de múltiples equilibrios con tres sitios de adsorción distintos, lo que resulta en un modelo cinético más complejo que la ecuación (2); por su parte, Smith y Naidu no ajustan sus resultados experimentales a ningún tipo de cinética. La decisión de emplear el modelo cinético de la ecuación (2) se justifica por su mayor simplicidad y excelente ajuste a los resultados experimentales obtenidos.

Los valores de A_{∞} , si bien son superiores al

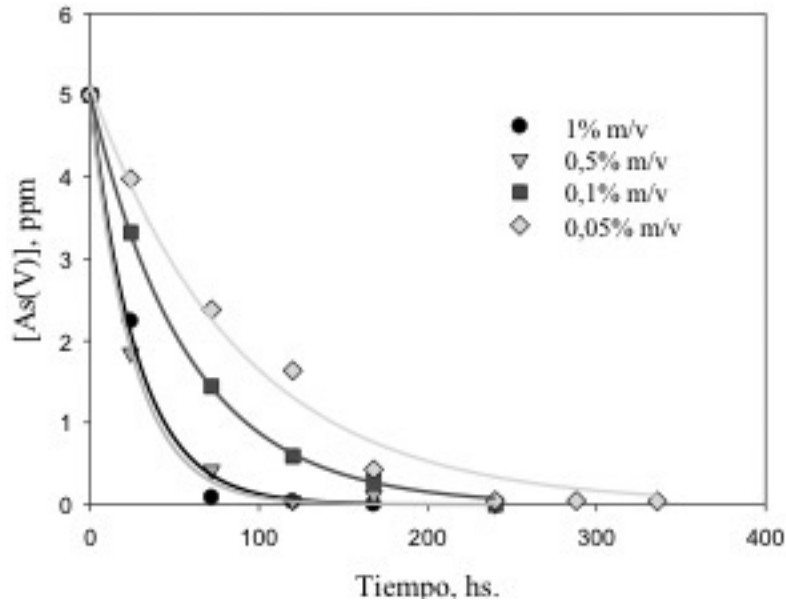


Fig. 5. Cinética de adsorción de As(v) con $\mu\text{Fe}(0)$

Condiciones experimentales: $[\text{As}(\text{V})]_0 = 5 \text{ mg L}^{-1}$, pH 7, $T = 20 \text{ }^\circ\text{C}$ (cte.), con agitación orbital.

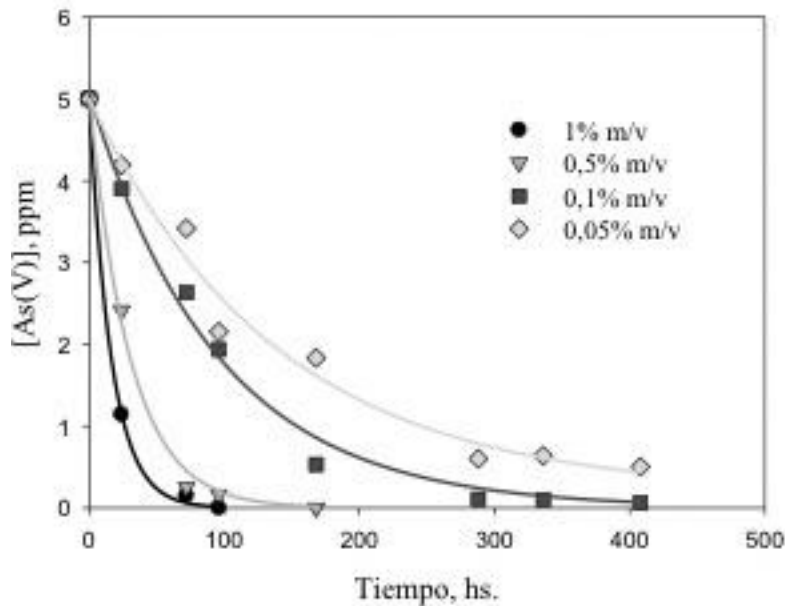


Fig. 6. Cinética de adsorción de As(V) con viruta de Fe(0) comercial

Condiciones experimentales: $[\text{As}(\text{V})]_0 = 5 \text{ mg L}^{-1}$, pH 7, $T = 20 \text{ }^\circ\text{C}$ (cte.), con agitación orbital.

límite recomendado por la OMS, se encuentran dentro del error de la técnica analítica empleada; debe mencionarse que también es posible un aporte de P(V) de la arcilla por desplazamiento de este anión de parte del As(V) (Violante y Pigna, 2002) produciendo un error por exceso en la determinación de As(V) y As total.

Cinética de la remoción de As(V) con Fe(0)

Los estudios cinéticos para evaluar la velocidad

de remoción de As(V) con diferentes concentraciones de $\mu\text{Fe}(0)$ y $v\text{Fe}(0)$ demuestran que la evolución temporal de la concentración de As en solución se ajusta a un modelo monoexponencial, según la ecuación (3)

$$[\text{As}]_S = A_1 \times \exp^{-t/t_1} + [\text{As}]_\infty \quad (3)$$

Los parámetros de la ecuación (3) tienen el mismo significado que los de la ecuación (2). Los resultados de los experimentos cinéticos

Experimento	A ₁ mg L ⁻¹	t ₁ min	[As(V)] _∞ mg L ⁻¹	R ²
0,05% μFe(0)	5,0	90 ± 6	0	0,985
0,10% μFe(0)	5,0	58 ± 1	0	1
0,5% μFe(0)	5,0	30 ± 1	0	0,999
1% μFe(0)	5,0	23 ± 1	0	0,998
0,05% vir Fe(0)	4,8 ± 0,1	140 ± 30	0,2 ± 0,1	0,972
0,10% vir Fe(0)	5,0	96 ± 5	0	0,992
0,5% vir Fe(0)	5,0	30 ± 2	0	0,996
1% vir Fe(0)	5,0	16,0 ± 0,5	0	1

Tabla 4. Parámetros de ajuste de la ecuación (3) a los datos de las Figuras 5 y 6

pH inicial	pH final	[As(V)] remanente, mg L ⁻¹
5,5	5,80	0,87
6,4	6,44	1,58
7,0	6,85	1,56
8,5	7,40	1,94

Tabla 5. Efecto del pH en la remoción de As(V) por tratamiento con arcilla

se muestran en las Figuras 5 (para μFe(0)) y 6 (para vFe(0)), utilizando diferentes concentraciones de Fe(0). En la Tabla 4 se muestran los ajustes de estos resultados a la ecuación (3).

En ambos casos la remoción es rápida y su velocidad aumenta con la masa de hierro utilizada como material adsorbente.

Excepto para vFe(0) 0,05%, para ambos materiales se observa una remoción completa de As(V) en todas las condiciones experimentales estudiadas. A bajas concentraciones de Fe(0) (≤0,10 %), se observa que la remoción es más rápida con μFe(0) (menor t₁), lo que puede asociarse con la mayor área superficial de este material; a altas concentraciones de Fe(0) esta ventaja desaparece, y los materiales presentan velocidades de remoción similares.

La Tabla 5 muestra los resultados obtenidos

al evaluar el efecto del pH en la capacidad de la arcilla, a una concentración de 2,5%, para remover As(V) luego de 24 h de reacción.

Se evidencia mayor remoción a menor pH, es decir, en medio ácido, posiblemente debido al efecto de una mayor atracción electrostática entre el anión H₂AsO₄⁻ presente mayoritariamente a 5,5 < pH < 6,0, y a los grupos oxohidróxidos metálicos de la arcilla (Fe, Al) responsables de la remoción de As por adsorción (Litter y colaboradores, 2010). Este efecto del pH en la remoción de As(V) en montmorillonita, caolinita e illita, minerales normalmente presentes en arcillas, ha sido reportado previamente (Goldberg, 2002). Puede destacarse que la arcilla contribuye a neutralizar el pH del agua tratada.

En la Tabla 6 se muestran los resultados de experimentos equivalentes realizados con As(III) y la concentración de As(V) formado a partir de la oxidación parcial del As(III).

pH inicial	pH final	[As(III)] remanente, mg L ⁻¹	[As(V)] remanente, mg L ⁻¹
5,5	5,4	2,47	0,04
7,0	6,0	2,65	0,04
8,5	6,1	2,93	0,12
10,3	7,9	2,98	0,26

Tabla 6. Efecto del pH en la remoción de As(III) por tratamiento con arcilla

La dependencia de la capacidad de adsorción de As(III) con el pH sigue la misma tendencia observada para As(V), con una disminución en el As(III) adsorbido al aumentarse el pH, lo cual también puede asignarse a menor afinidad entre la superficie con carga eléctrica crecientemente negativa de los óxidos y el As(III) (neutro a valores de pH inferiores a 9,2 (Bundschuh y colaboradores, 2008).

Se observa también una mayor concentración de As(V) remanente a pH alcalinos, lo cual puede relacionarse con la desorción por adsorción competitiva de iones hidróxido del As(V) formado de la oxidación del As(III) adsorbido en la arcilla (Jackson y Miller, 2000); la posible oxidación del As(III) por el oxígeno disuelto puede descartarse debido a la lenta cinética de esta reacción (Bundschuh y colaboradores, 2008), (Smedely y Kinniburgh, 2002).

Estabilidad del As(V) adsorbido en los materiales

Los resultados obtenidos en los ensayos de desorción del As adsorbido en las arcillas, se muestran en la Tabla 7, donde los valores de % de lixiviado se expresan como concentración

de la especie As(V).

La desorción de As(V) en las muestras secadas a 30 y 100 °C es prácticamente despreciable mientras que en las muestras calcinadas se detecta un mayor porcentaje desorbido. Este aumento podría atribuirse a una modificación superficial en la arcilla y/o a la desorción de especies de P(V) procedentes de la materia orgánica calcinada, las cuales interfieren en la técnica analítica empleada (Lenoble, 2003). Se observa también, que la desorción en las muestras de residuo arcilloso con As(III) es mayor y se encuentra mayoritariamente liberado como As(V).

Conclusiones

Se caracterizó la arcilla empleada como adsorbente, identificando aluminio y hierro como material activo en la remoción del arsénico.

Los modelos de capacidad de remoción de As(V) en función de masa de adsorbente obtenidos para arcilla, $\mu\text{Fe}(0)$ y $v\text{Fe}(0)$ permitieron determinar que el $\mu\text{Fe}(0)$ es el material más efectivo.

Tratamiento	Muestra con As(V)	% de As lixiviado	Muestra con As(III)	% de As lixiviado
Secado a 30 °C durante 7 días	2,5% m/v	0,42	2,5% m/v	3,70 77% como As(V)
	5% m/v	0,42	5% m/v	6,69 87% como As(V)
Secado a 100 °C durante 7 días	2,5% m/v	0,21	2,5% m/v	1,49 76% como As(V)
	5% m/v	0,35	5% m/v	3,15 94% como As(V)
Calcinación a 700 °C durante 3 horas	2,5% m/v	4,4	2,5% m/v	9,10 55% como As(V)
	5% m/v	21	5% m/v	11,12 98% como As(V)

Tabla 7. Estudio de desorción de As de arcilla

Estudios similares realizados con As(III) indican que su remoción es menos eficiente que la de As(V) necesiéndose de una oxidación previa a As(V) para completar el proceso.

El comportamiento de tipo bi-exponencial observado en la cinética de adsorción en arcilla para ambas especies de arsénico podría estar asociado a dos tipos de sitios de adsorción. Se evidencia, además, un período de inducción inicial para el caso de As(III), que podría deberse a la necesidad de una oxidación parcial previa a la adsorción. La remoción de As(V) y As(III) de soluciones acuosas empleando arcilla misionera

es mayor al aumentar la acidez del agua tratada, posiblemente debido a una mayor afinidad de estas especies por los óxidos que constituyen los componentes activos de la arcilla.

La desorción de As de arcillas empleadas previamente para adsorber As(V) de soluciones acuosas es despreciable. No así en arcillas con As(III) adsorbido en etapas de abatimiento de soluciones acuosas, donde la concentración de As por desorción es elevada. Más estudios son necesarios para evaluar si la especie desorbida de la arcilla calcinada es As(V) o P(V).

Referencias

- AFNOR, (1997). Determination de la concentration en phosphate - Ammonium molybdate spectrometric method. Norma ISO 6878-1:1986, Tomo 3, 265–290, París, Francia.
- AGAZZI, A.; PIROLA, C., (2000). Fundamentals method and future trends of environmental microwave sample preparation. *Microchemical Journal* 67, 337-341
- BUNDSCHUH, J. ; PEREZ CARRERA, A. y LITTER, M.I., (2008). Distribución del arsénico en las regiones Ibérica e Iberoamericana. IBEROARSEN CYTED (Ed.). ISBN: 13 978-84-96023-61-1
- CAA (Código Alimentario Argentino), (2007). Modificación de los Artículos 982 y 983, Buenos Aires, Argentina.
- DE ESPARZA, M. L. y WONG DE MEDINA, M., (1998). Abatimiento de arsénico en aguas subterráneas para zonas rurales. XXVI Congreso Interamericano de Ingeniería Sanitaria y Ambiental, CEPIS/OPS. Disponible en: <http://www.bvsde.paho.org/acrobat/percca02.pdf>
- DE VITRE, R. ; BELZILE, N. y TESSIER, A., (1991). Speciation and adsorption of arsenic on diagenetic iron oxyhydroxides. *Limnol. Oceanog.* 36, 1480–1485;
- ESCALERA MEJIA, E., (2013). "Characterization of Some Natural and Synthetic Materials With Silicate Structures". Luleå University of Technology, Department of Engineering Sciences and Mathematics. Printed by Universitetstryckeriet, Luleå. ISSN: 1402-1757, ISBN 978-91-7439-553-2
- FERNÁNDEZ TURIEL, J. L.; PARADA M. A. y GIMENO TORRENTE, D., (2005). Arsénico en aguas: origen, movilidad y tratamiento. Taller. II Seminario Hispano latinoamericano sobre temas actuales de hidrología subterránea IV. Congreso Hidrogeológico Argentino, Río Cuarto. Argentina. Ed. Galindo, 182 pp. ISBN 9870500587.
- GOLDBERG, S., (2002). Competitive adsorption of arsenate and arsenite on oxides and clay minerals. *Soil Sci. Soc. Am. J.* 66, 413–421.
- HOLL, W. y LITTER M., (2010). "Ocurrencia química del arsénico en aguas. Sumario de tecnologías de remoción de arsénico de aguas. IBEROARSEN CYTED (Ed.). Distribución del arsénico en las regiones Ibérica e Iberoamericana. ISBN: 978-84-96023-74-1.
- JACKSON, B. P. y MILLER, W. P., (2000). Effectiveness of Phosphate and Hydroxide for Desorption of Arsenic and Selenium Species from Iron Oxides. *Soil Sci. Soc. Am. J.* 64, 1616–1622.
- LENOBLE, V.; DELUCHAT, V.; SERPAUD, B. y BOLLINGER, J.C., (2003). Arsenite oxidation and arsenate determination by the molybdene blue method. *Talanta* 61, 267–276.
- LITTER, M. I.; MORGADA, M. E. y BUNDSCHUH, J., (2010). Possible treatments for arsenic removal in Latin American waters for human consumption. *Environ. Pollut.* 158, 1105-1118;
- LITTER, M. I.; SANCHA, A. M. y INGALLINELLA, A. M., (2010). Tecnologías Económicas para el Abatimiento de Arsénico en Aguas. IBEROARSEN, CYTED (ed.), Argentina; Bhattacharya, P., Welch, A. H., Stollenwerk, K. G., McLaughlin, M. J., Bundschuh, J., Panaullah, G., 2007. Arsenic in the environment: Biology and Chemistry. *Sci. Total Environ.* 379, 109–120.
- MORGADA, M. E. y LITTER M., (2010). "Tecnologías fotoquímicas y solares para la remoción de arsénico de soluciones acuosas. Estado de arte". IBEROARSEN CYTED (Ed.). Distribución del arsénico en las

regiones Ibérica e Iberoamericana. ISBN: 978-84-96023-74-1.

NEWCORBE, R. L. y MÖLLER, G., (2006). Arsenic Removal from Drinking Water: A Review. Blue Water Technologies, Inc. Hayden, ID.

NOUBACTEP, C.; CARÉ, S.; TOGUE-KAMGA, F.; SCHÖNER, A. y WOAFO, P., (2010). Extending service life of household water filters by mixing metallic iron with sand. *CLEAN – Soil, Air and Water* 38, 951–959.

OMS (Organización Mundial de la Salud), (2008). *Guidelines for Drinking-water Quality*, 3ra ed. WHO (ed.), Ginebra, Suiza.

RAMOS R. (2010). "Fundamentos de adsorción en sistemas líquido sólido" IBEROARSEN CYTED (Ed.). *Distribución del arsénico en las regiones Ibérica e Iberoamericana*. ISBN: 978-84-96023-74-1.

SCHILT, A. A., (1969). *Analytical applications of 1,10-phenanthroline and related compounds*, 1ra ed. Pergamon (ed.), Oxford, Gran Bretaña.

SHARMA, V. K. y SOHN, M., (2009). Aquatic arsenic: Toxicity, speciation, transformations, and remediation, *Environ. Intern.* 35, 743–759.

SMEDLEY, P. L. y KINNIBURGH, D. G. (2002). A review of the source, behavior and distribution of arsenic in natural waters. *Appl. Geochem.* 17, 517–568.

SMITH, E. y NAIDU, R., (2009). Chemistry of inorganic arsenic in soils: kinetics of arsenic adsorption–desorption. *Environ. Geochem. Health* 31, 49–59.

SULLIVAN, K.A. y ALLE, R.C., (1996). Diagenetic cycling of arsenic in Amazon shelf sediments. *Geochim. Cosmochim. Acta* 60, 1465–1477.

VIOLANTE, A. y PIGNA, M., (2002). Competitive sorption of arsenate and phosphate on different clay minerals and soils. *Soil Sci. Soc. Am. J.* 66, 1788–1796.

WOODS, J.T. y MELLON, M. G., (1941). Thiocyanate method for iron. A spectrophotometric study. *Ind. Eng. Chem. Anal. Ed.* 13, 551–554.

ZHANG, H. y SELIM, M., (2005). Kinetics of arsenate adsorption - desorption in soils. *Environ. Sci. Technol.* 39, 6101–6108.