

TRATAMIENTO DE AGUA PARA REMOCIÓN DE ARSÉNICO MEDIANTE ADSORCIÓN SOBRE ZEOLITA NATURAL ACONDICIONADA

María de Lourdes Rivera Huerta y Martín Piña Soberanis
Instituto Mexicano de Tecnología del Agua
Paseo Cuauhnáhuac 8532, Col. Progreso, Jiutepec, Morelos C.P. 62550
Tel: 01 777 3194299; Fax 01 777 3194381; e-mail: rivera@tlaloc.imta.mx

RESUMEN

La presencia de arsénico en las fuentes de abastecimiento de agua es indeseable por sus efectos negativos a la salud. Este trabajo presenta el empleo de un medio adsorbente que consiste de zeolita natural (*clinoptilolita*) recubierta con óxidos de hierro, a partir de cloruro férrico, para remover arsénico de aguas naturales.

La fijación de los óxidos de hierro en la superficie del material filtrante resulta en un medio de contacto efectivo para remover arsénico, que combina las ventajas de un filtro convencional con las de un medio adsorbente, proporcionando un tratamiento en continuo, de bajo costo y relativamente fácil de operar. Además, la zeolita natural con propiedades de intercambio de cationes es un excelente soporte de estos óxidos.

En laboratorio se utilizó agua con un contenido de arsénico de 0.5 mg/L, tratándose hasta 212 L/L de lecho, obteniendo una concentración final inferior al límite máximo permisible (0.045 mg/l) establecido en la modificación a la norma NOM127-SSA1-1994.

INTRODUCCIÓN

La exposición crónica a través de la ingestión de agua contaminada con arsénico ocasiona lesiones cutáneas características tales como alteraciones de la pigmentación, hiperqueratosis palmoplantar e hiperqueratosis papular. Algunos estudios indican que el arsénico inorgánico se asocia con cáncer de piel y de órganos internos cuando es ingerido (Byrd, *et al*, 1996; Bates, 1992; Cebrian, *et al*, 1983), además de enfermedades neurológicas y cardiovasculares.

Debido a los problemas de salud antes mencionados se ha modificado la Norma Oficial Mexicana NOM 127-SSA1-1994 en cuanto a la concentración máxima permisible de arsénico en el agua de bebida. Esta modificación programa una disminución anual de 0.005 mg/l, partiendo de un valor de 0.05 mg/L en el año 2000 hasta alcanzar 0.025 mg/L en el 2005.

En el territorio nacional se han identificado concentraciones de arsénico que rebasan el límite permisible vigente en fuentes de abastecimiento de agua en los estados de Baja California Sur, Chihuahua, Coahuila, Durango, Guanajuato, Hidalgo y Morelos (Carrillo, 1996; Martínez, 1998; Información proporcionada por las Gerencias Regionales de la CNA).

En el agua los estados de oxidación más comunes del arsénico son As(V), o arsenato, y As(III), o arsenito. El As (V) prevalece en aguas superficiales mientras que es más probable encontrar especies de As(III) en aguas subterráneas anaerobias. En el intervalo de pH natural del agua las especies de As(V) se encuentran cargadas negativamente y las de As(III) son eléctricamente neutras.

Las eficiencias de remoción para As(V) son mucho mejores que la remoción de As(III), debido a sus propiedades eléctricas. Así, para incrementar la eficiencia de remoción cuando está presente el As(III) es necesaria su preoxidación a especies de As(V), lo que se logra con la aplicación de cloro, aunque puede utilizarse también permanganato de potasio (KMnO_4) u ozono (O_3).

Las tecnologías usuales para remoción de este contaminante son coagulación-filtración, intercambio iónico, adsorción en alúmina activada y ósmosis inversa. Si bien cualquiera de ellas tiene alta eficiencia también tienen limitaciones en términos de sus altos costos de inversión y mantenimiento, el requerimiento de personal calificado para la operación de las plantas y la generación de desechos tóxicos.

Por ejemplo la coagulación-filtración es un proceso de tratamiento efectivo para la remoción de As(V), sin embargo el tipo y la dosis de coagulante, así como el pH del agua afectan su eficiencia, por lo que este tipo de tratamiento se recomienda únicamente para sistemas grandes en las que el agua contenga otros contaminantes que puedan ser removidos mediante coagulación. El tratamiento con alúmina activada tiene altas eficiencias pero presenta el inconveniente del costo y la disponibilidad del material además de los riesgos que representa el manejo de ácidos y bases; mientras que los procesos de membrana y de intercambio iónico requieren de pretratamiento. Como resultado permanece el interés por el desarrollo de nuevas técnicas para remover arsénico de aguas naturales que sean aplicables a las condiciones de nuestro país.

Los óxidos de hierro son excelentes adsorbentes de una gran variedad de especies químicas, incluyendo iones metálicos (Breeuwsma and Lyklema, 1973; Kinniburgh *et al*, 1975) aniones inorgánicos (Hingston, 1981) y algunos compuestos orgánicos (Tipping, 1981). El inconveniente principal para usar óxidos de hierro puros en polvo para remover arsénico está asociado a la dificultad de separar estos óxidos de hierro saturados con arsénico de la fase acuosa y la regeneración o disposición de los lodos resultantes. Otra alternativa es su uso en forma granular empacado en columnas aunque tiene la limitante de ser un material con un alto peso específico que dificulta su manejo si se requiere fluidificar el lecho para su operación o limpieza.

En un esfuerzo para salvar estos problemas algunos investigadores han desarrollado medios artificialmente acondicionados con óxidos de hierro utilizando como soporte carbón activado, sílica gel y arena con el fin de obtener un material sorbente para remover aniones y cationes metálicos de desechos industriales o de agua natural (Joshi and Chaudhuri, 1996; Viraraghavan *et al* 1999). Estos materiales han mostrado tener alta capacidad de adsorción pero su desventaja principal es la dificultad del acondicionamiento.

Por otro lado, la zeolita natural con sus propiedades de intercambio de cationes puede ser un excelente soporte del recubrimiento de óxidos de hierro. Los objetivos de este trabajo son: 1) desarrollar un procedimiento para preparar medios acondicionados artificialmente con una cubierta de óxidos de hierro tomando como base zeolita natural tipo clinoptilolita, el material obtenido debe poseer una buena capacidad de adsorción de arsénico; 2) encontrar los parámetros de operación de un lecho de este material y 3) identificar un método de regeneración del mismo.

DESARROLLO EXPERIMENTAL

Preparación de la zeolita recubierta con óxidos de hierro

La zeolita, clinoptilolita, utilizada es originaria de un yacimiento de Etna, Oaxaca, el material granular se seleccionó mediante tamizado para obtener una muestra cuyos diámetros estuvieran entre 0.86 y 1.3 mm (malla 14x20). El material ya separado se lavó con agua desionizada para eliminar el polvo, se escurrió el exceso de agua y se secó en una superficie extendida.

Se utilizaron dos tipos de acondicionamiento combinados con tres sales de hierro (nitrato férrico $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$, cloruro férrico $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ y sulfato ferroso $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$) para lograr una película de óxidos de hierro sobre la zeolita natural, obteniéndose seis muestras diferentes de zeolita preparada.

El acondicionamiento tipo 1 consistió en poner en contacto la zeolita natural, durante dos horas, con una solución de hierro (1 mg Fe/mL) preparada con alguna de las sales antes mencionadas con el fin de permitir el intercambio de cationes de la zeolita (Na^+ , K^+ y Ca^{2+}) por los iones Fe^{2+} y Fe^{3+} de la solución. Posteriormente se enjuagó la zeolita y se sumergió en una solución de hipoclorito de sodio durante una hora. Finalmente se retiró el sobrenadante y se secó la zeolita a temperatura ambiente.

El acondicionamiento tipo 2 consistió en la precipitación de óxidos de hierro sobre el mineral, mediante evaporación a 100°C de una solución de compuestos de hierro. Una vez frío el material se lavó con agua desionizada y se secó a temperatura ambiente. Este procedimiento también fue probado con los tres reactivos antes mencionados con la variante que la concentración usada fue 0.5 M de hierro.

Los seis materiales obtenidos se analizaron para determinar su potencial electrocinético, pZ, a diferentes valores de pH, con el fin de conocer su carga superficial; y se determinó el contenido de hierro en la superficie del medio.

Pruebas de adsorción de arsénico

Para las pruebas de adsorción se utilizó una solución con una concentración de arsénico de 0.5 mg/L preparada con agua desionizada y arsenato de sodio, $\text{Na}_2\text{HAsO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$.

Con el propósito de evaluar la habilidad para adsorber arsénico de los materiales acondicionados con óxidos de hierro se realizó un plan experimental con cada uno de ellos. El diseño de experimentos utilizado es del tipo factorial 2^k , es decir k factores con dos niveles cada uno de ellos. La finalidad de utilizar esta herramienta es considerar la información que se conoce sobre los factores que influyen en el fenómeno de adsorción de arsénico sobre los óxidos metálicos, de tal forma de tomar en cuenta como cambia la respuesta del experimento con las variaciones de tales factores para seleccionar el material que arroje los resultados más convenientes de remoción.

Los valores susceptibles de ser estudiados se obtuvieron de experiencias anteriores en laboratorio sobre el proceso de adsorción en óxidos metálicos y de una revisión documental sobre la química del arsénico en medio acuoso. De acuerdo a la información encontrada en dichos trabajos: el pH del agua, la cantidad de sorbente y el tiempo de contacto del sorbente (zeolita acondicionada) con la solución que contiene el sorbato (arsénico) son algunos de los factores más importantes que pueden favorecer la transferencia del arsénico de la fase acuosa a la fase sólida.

El parámetro que se estableció como indicador de la eficiencia de adsorción fue el porcentaje de arsénico inicial adsorbido en cada prueba.

Para estudiar los tres factores mencionados:

A = Potencial hidrógeno, pH

B = Masa de zeolita acondicionada (g/L)

C =Tiempo de contacto del agua con el sorbente (horas)

con dos niveles cada uno, es necesario realizar $2^3 = 8$ experimentos. Los niveles de cada factor se muestran en la tabla 1.

Tabla 1. Dominio experimental 2^3

Factor	Nivel	
Acondicionamiento tipo1	-1	+1
A = Potencial hidrógeno, pH	6.0	8.0
B = Masa de zeolita (g/L)	5.0	15.0
C = Tiempo (horas)	0.16	1.0
Acondicionamiento tipo 2		
A = Potencial hidrógeno, pH	5.5	7.0
B = Masa de zeolita (g/L)	1.0	5.0
C = Tiempo (horas)	0.16	1.0

Por otro lado, las pruebas en línea se realizaron en una columna circular de acrílico de 1 pg de diámetro interno, figura 1, empacada con un lecho de 0.40 m de zeolita recubierta de óxidos de hierro, colocado sobre una capa de soporte de gravilla de sílice para la distribución uniforme de flujo. El tamaño de la zeolita empacada varió entre 0.5 y 0.86 mm para evitar los efectos de pared en el flujo a través del lecho. La solución sintética de arsénico fue preparada en un tanque y alimentada a la columna con una bomba peristáltica. Se eligió un tiempo de retención hidráulico de cinco minutos en el lecho.

Se tomaron muestras a diferentes horas de operación de la columna a una profundidad de 21 y 40 cm del lecho, para observar la evolución de la concentración de arsénico en el agua tratada con respecto al tiempo. La operación del sistema se detuvo cuando la concentración de arsénico en el efluente alcanzó la saturación del medio (concentración de entrada igual a concentración de salida). Las muestras colectadas fueron analizadas para determinación de pH y cuantificación de hierro y arsénico totales.



Figura 1. Adsorción en línea con un lecho de zeolita recubierta de óxidos de hierro

Regeneración del medio adsorbente

Para mantener un funcionamiento efectivo del medio adsorbente es necesario determinar el proceso de regeneración adecuado. El proceso de adsorción puede revertirse incrementando la concentración de iones OH^- en el sistema. Así, se eligió una solución de hidróxido de sodio (NaOH) 0.2 N como regenerante ya que el ion sodio Na^+ no se adsorbe sobre los óxidos de hierro.

Parámetros monitoreados y métodos analíticos

Los parámetros monitoreados en las pruebas fueron las concentraciones de arsénico, pH y en algunos casos hierro.

La concentración de arsénico de las muestras de agua fue analizada en el momento del experimento usando un método semicuantitativo. Los valores que pueden ser leídos con este método son 0, 0.1, 0.5, 1.0, 1.7 y 3.0 mg/L. Parte de las muestras se separaron y preservaron con ácido nítrico (HNO₃) concentrado a pH menor o igual a 2 para analizarse posteriormente mediante espectrofotometría de absorción atómica (generación de hidruros).

Las concentraciones de hierro total fueron medidas usando un espectrofotómetro Hach Drel 2000 con el método colorimétrico de la 1-10 fenantrolina (Ferrover).

La determinación de pH se realizó con un potenciómetro ORION modelo 420.

RESULTADOS

Los resultados de la determinación de pZ de los materiales muestran que el acondicionamiento tipo 2 cambia la carga superficial de la zeolita, de negativa a positiva, a ciertas condiciones de pH. El punto de carga cero para los materiales tratados con nitrato y cloruro férrico se encuentran aproximadamente a valores de pH = 8.2, es decir a valores menores que éste su carga superficial es positiva, encontrando el máximo en el intervalo de 5.0 y 6.0.

La superficie de la zeolita acondicionada con sulfato ferroso muestra también valores de pZ positivos, el pH correspondiente al punto de carga cero es 6.0, alcanzando su carga positiva más alta a valores de pH entre 4.8 y 5.0. Es importante resaltar que el intervalo de pH con el que puede trabajarse con los óxidos de hierro está limitado por su solubilidad en medios ácidos, por lo que no es conveniente trabajar con valores inferiores a pH = 5.0 para evitar la disolución de la cubierta.

En la Tabla 2 se presentan las eficiencias de remoción de arsénico de los diferentes materiales preparados a partir de los dos métodos de acondicionamiento y las tres sales de hierro. Los resultados toman en cuenta la variación de pH de la solución, masa de zeolita y tiempo de contacto que se mencionan en la Tabla 1.

Esta información fue la base para seleccionar como el mejor medio sorbente a la zeolita recubierta por el acondicionamiento tipo 2, empleando cloruro férrico.

Tabla 2 Eficiencias de remoción de arsénico de los materiales probados

Acondicionamiento	Nitrato férrico	Cloruro férrico	Sulfato ferroso
Tipo 1	30-50%	0-20%	0-40%
Tipo 2	60-100%	90-100%	0-100%

El material seleccionado se utilizó en un lecho granular para realizar pruebas de remoción de arsénico en continuo. En la Figura 2 se muestra la concentración de arsénico, monitoreada a 21 cm y 40 cm de profundidad del lecho con respecto al volumen acumulado tratado; mientras que la Figura 3 la misma concentración de arsénico contra el tiempo de operación. Las curvas graficadas en estas figuras se denominan curvas de saturación. Con base en estas curvas es posible estimar el tiempo de fuga o de ruptura, es decir cuando la concentración del contaminante en el efluente alcanza el límite de 0.045 mg/L y el agua producida a partir de ese momento deja de cumplir la calidad requerida por la norma NOM-127-SSA1.

La literatura (Metcalf, *et al* 1979; Benefield, *et al* 1982) recomienda llevar a cabo la prueba hasta obtener una concentración constante en el efluente, es decir, hasta la saturación completa del medio para poder estimar la máxima capacidad de adsorción del lecho respecto al contaminante de interés en este caso el arsénico. En el estado de saturación todo el material sorbente está agotado, por lo que entre las dos fases dentro de la columna ya no procede la transferencia de arsénico, resultando en una concentración constante en el efluente de la columna.

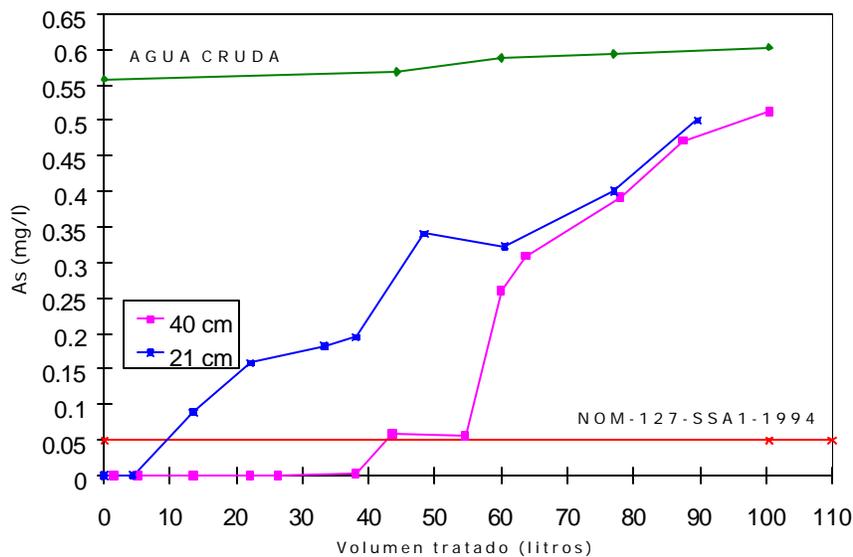


Figura 2. Concentración de arsénico en el efluente respecto al volumen tratado

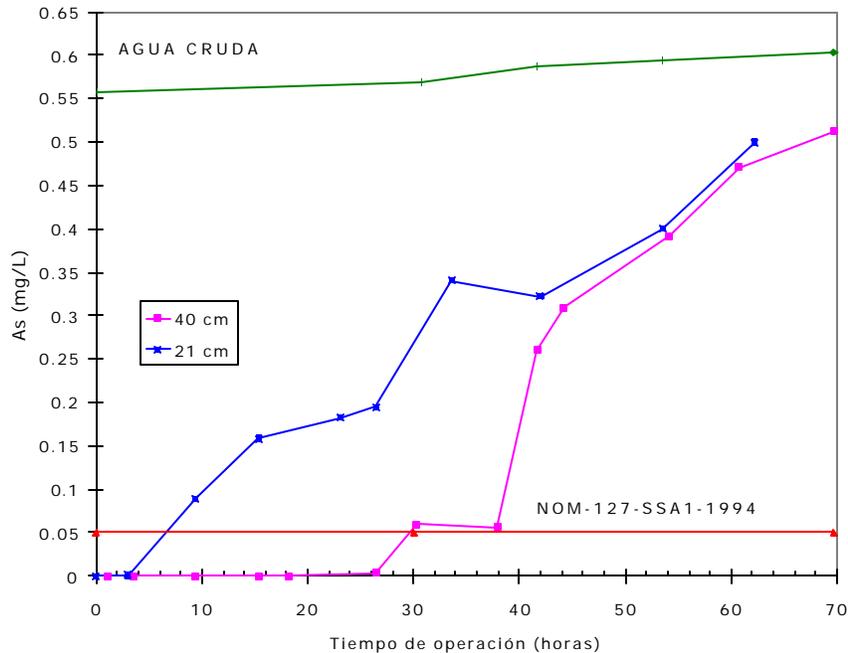


Figura 3. Concentración de arsénico en el efluente respecto al tiempo de operación

El interés práctico de este tipo de pruebas es conocer: a) el volumen procesado hasta la fuga del contaminante y b) la naturaleza de la curva de saturación entre el punto de ruptura y el de saturación del lecho. De los resultados obtenidos en esta prueba, Figura 2, se puede obtener con certeza el primer parámetro. El tiempo de fuga ocurre a las 29.5 horas de operación lo que significa que el sistema ha tratado 43.05 litros que equivalen a 212.4 volúmenes de lecho. Por otro lado después de 70 horas de operación no se llegó a la saturación del lecho, en este tiempo se han procesado 102.1 litros o lo que es lo mismo 504 volúmenes de lecho.

Los resultados obtenidos muestran que durante las 72 horas de operación se adsorbieron 39.81 mg de As en todo el lecho. El lecho está compuesto por 202 mL o 190.5 g de zeolita acondicionada. Considerando que en este tiempo no se ha alcanzado la saturación se puede decir que este medio ofrece una capacidad de adsorción de arsénico mayor a $39.81 \text{ mg de As} / 190.5 \text{ g} = 0.21 \text{ mg de As/g}$.

Con el fin de evaluar la eficiencia del proceso de regeneración se realizaron dos ciclos de operación con una interrupción para efectuar la regeneración del medio sorbente. La Figura 4 muestra la concentración de arsénico en el efluente respecto al volumen acumulado de agua tratada, durante dos ciclos de operación. La duración del primer y segundo ciclo fue de 70 y de 33.2 horas respectivamente, y los volúmenes totales producidos en cada ciclo fueron 102.1 y 47.8 litros. Como se puede apreciar las concentraciones de As del agua tratada durante el segundo ciclo de operación son mayores en comparación con los obtenidos en el primer ciclo.

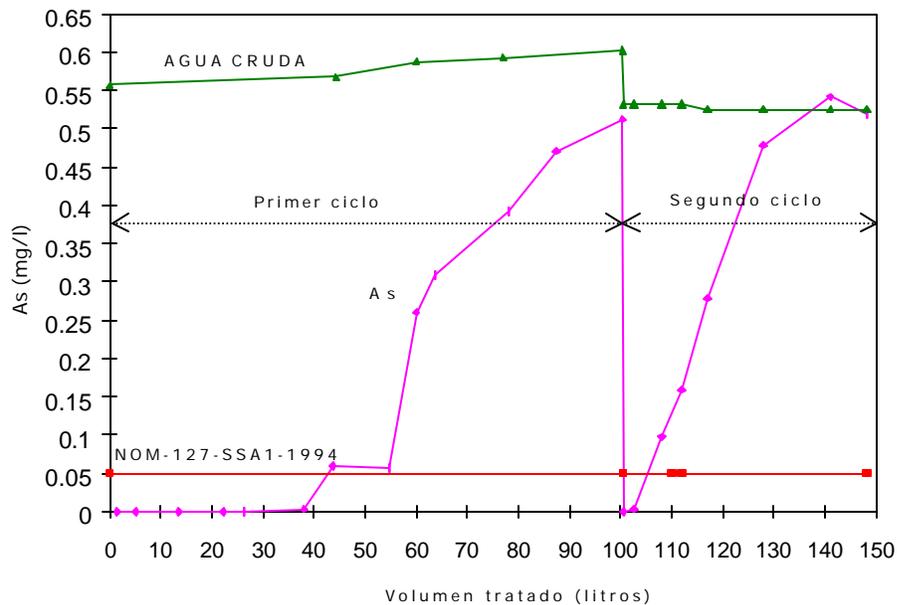


Figura 4. Concentración remanente de arsénico en el primer y segundo ciclo

Calculando la cantidad de arsénico removido durante el segundo ciclo se tiene que el lecho fue capaz de adsorber 8.36 mg de arsénico, es decir, sólo el 20% de lo que se retuvo en el mismo durante el primer ciclo.

CONCLUSIONES

Los mejores resultados de remoción de arsénico fueron obtenidos con las zeolitas acondicionadas mediante evaporación de soluciones de hierro en presencia del medio granular, en especial cuando se usan sales de hierro III.

Este método es capaz de fijar una capa de óxidos de hierro que modifica las características superficiales de la zeolita, transformando su carga eléctrica superficial neta a valores positivos. Dicha característica favorece la adsorción de especies de arsénico (negativas) mediante interacciones electrostáticas.

De acuerdo a los resultados de pZ de los sólidos adsorbedores y su eficiencia de remoción de arsénico se puede observar que el mecanismo primordial de adsorción de arsénico en las zeolitas acondicionadas con óxidos de hierro es el que se lleva a cabo mediante interacciones electrostáticas.

Del análisis de la influencia de factores (pH, masa de zeolita y tiempo de contacto) sobre la eficiencia de remoción de arsénico, sobresale el efecto que causa el cambio de pH. Valores de pH ácidos entre 5.5 y 6.5, producen las mayores eficiencias de tratamiento.

La experimentación en línea con un lecho de zeolita recubierta con óxidos de hierro, por evaporación de una solución de cloruro férrico, mostró que es posible tratar 212 litros de agua por cada litro de lecho empacado, produciendo agua cuya concentración de arsénico es inferior al límite máximo permisible (0.040 mg/L) establecido en la NOM127-SSA1-1994 de agua para uso y consumo humano. La concentración de arsénico en el agua cruda fue de 0.5 mg/l.

El proceso no requiere más de 4 minutos de tiempo de contacto del agua con el lecho para llevar a cabo la transferencia del arsénico de la fase acuosa a la fase sólida (sorbente).

El procedimiento de regeneración con NaOH 0.2 N sólo pudo desorber el 20% del arsénico retenido en el lecho. Es necesario estudiar el comportamiento del lecho cuando se usan soluciones más concentradas de NaOH durante la regeneración.

REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. Bates, N.; Goeden, H.; Hertz-Piccioto, I.; Duggan, H.; Wood, R.; Kosnett, M. and Smith, M. (1992). *Cancer risk from arsenic in drinking water*. Environmental Health Perspectives., 97, 259.
2. Benefield, L; Judkins, J. Weand, B. (1982) *Process Chemistry for Water and Wastewater Treatment*, Prentice Hall, Inc, USA, pg. 377-383.
3. Breeuwsma, A. and Lyklema, J. (1973). *Physical and Chemical Adsorption of Ions in the electrical Double Layer on Hematite ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$)*. Jour. Colloid Interface Sci., 43(2), 437.
4. Byrd, M.; Daniel, L.; Roegner, M.; Griffiths, J.; Lamm, S.; Grumski, K.; Wilson, R. and Lai, S. (1996). *Carcinogenics risk of inorganic arsenic in perspective*. Int. Arch. Occup. Environ. Health., 68, 484.
5. Carrillo, A. (1996) *Environmental geochemistry of the San Antonio-El Triunfo mining area, Baja California Peninsula, México*. Ph. D. Thesis. Departament of Geology and Geophysics, University of Wyoming, USA. Unpublished, 193 pag.
6. Cebrian, M, Albores, A. (1994). *Chronic arsenic poisoning in the North of Mexico*. Human Toxicology., 2, 121.
7. Diario Oficial de la Federación (2000). *Modificación a la Norma Oficial Mexicana NOM-127SSA1-1994, Salud ambiental. Agua para uso y consumo humano. Límites permisibles de calidad y tratamiento a que debe someterse el agua para su potabilización. Diario Oficial de la Federación*.
8. Hingston, F. (1981). *A Review of Anion Adsorption*. Chapter 2 en M. Anderson and A. Rubin. Adsorption of Inorganics at Solid-Liquid Interface. Ann Arbor Science Publishers, Inc., USA.
9. Joshi, A and Chaudhuri, M. (1996). *Removal of arsenic from Ground Water by Iron Oxide-Coated Sand*. Jour. of Env. Eng., 122(8), 769.
10. Kinniburgh, D; Syers, J. and Jackson, M. (1975). *Specific Adsorption of Trace Amounts of Calcio and Strontium by Hydrous Oxides of Iron and Aluminium*. Soil Sci. Soc. Am. Proc., 39, 464.
11. Martínez, F. M. (1998). *Contenido de arsénico en el agua subterránea de la zona minera de San Antonio, Baja California Sur. Relación con los yacimientos minerales y obras mineras*. Tesis Profesional. Departamento de Geología Marina, U.A.B.C.S. La Paz, B.C.S. México Inédita, 63 pág.

12. Metcalf & Eddy (1979) Wastewater Engineering Treatment, Disposal, Reuse. Mc Graw Hill Book Company, pg 283-284.
13. Tiping, E. (1981). *The adsorption of Aquatic Humic Substances by Iron Oxides*. *Acta, Geochim. Cosmochim*, 45(2), 191.
14. Viraraghavan, T; Subramanian, K. S. and Aruldoss, J.A. (1999). *Arsenic in Drinking Water Problems and Solutions*. *Wat. Sci. Tech.*, 40(2), 69.