

Estudio cinético de la remoción de arsénico en un reactor electroquímico tipo filtro prensa

Kinetic study of arsenic removal in a filter press type electrochemical reactor

L. Castruita,—Ávila¹, A. M. García—Lara², J.E. Camporredondo—Saucedo²,
C. F. Sifuentes—Barrera², M. Garza—García³.

*1 Profesor Investigador de la Facultad de Ingeniería Mecánica y Eléctrica,
Barranquilla s/n C.P 25750 Monclova, Coah. México.*

2 Profesor Investigador de la Facultad de Metalurgia, Carr. 57 km. 4.5, C.P.25750, Monclova, Coah. México.

*3 Profesor Investigador Escuela Superior de Ingeniería "Lic. Adolfo López Mateos"
Blvd. Adolfo López Mateos s/n, C.P 26800, Nueva Rosita, Coahuila, México.
E-mail: castruita_laura@hotmail.com*

Recibido 23/01/2011, Aceptado 05/05/2011

RESUMEN

El arsénico (As) es un elemento ampliamente distribuido en la naturaleza y de elevada toxicidad para los seres vivos. La presencia de arsénico en el agua subterránea (AN) utilizada para bebida humana o animal es uno de los problemas sanitarios más importantes a nivel mundial. Sin embargo, las poblaciones más afectadas viven en áreas rurales donde la problemática se ve agravada por factores desfavorables de orden socioeconómico, culturales y sanitarios. El AN en diversas áreas de La Comarca Lagunera (México) presenta concentraciones de As superiores a la norma establecida por la Organización Mundial de la Salud (OMS) para agua de bebida ($10 \mu\text{g L}^{-1}$). Este hecho es muy importante ya que los acuíferos constituyen la principal fuente de abastecimiento a la población. En consecuencia, una amplia gama de tratamientos ha sido desarrollada para remover arsénico de agua modelo (AM) y natural subterránea (AN). Sin embargo, entre ellos, el proceso de electrocoagulación (EC) presenta ventajas importantes sobre los otros procesos debido a que es un método eficiente para el tratamiento de una gran variedad de aguas naturales y residuales. El equipo requerido es compacto y fácil de operar, el proceso evita el uso de reactivos, y por lo tanto no se presentan problemas de neutralización por exceso de químicos evitando que se de una contaminación secundaria. Por esta razón, en este trabajo la remoción de arsénico del agua modelo (AM) y del agua natural subterránea (AN) extraída de la Comarca Lagunera, fue llevada a cabo por el proceso EC. Los experimentos fueron desarrollados inicialmente en un reactor electroquímico filtro prensa tipo batch. De los resultados obtenidos en el reactor, se encontró que la eficiencia de remoción de arsénico se logra a un tiempo de tratamiento inferior de 10 min operado a una densidad de corriente de 15 A m^{-2} y un flujo volumétrico de 7.64 L min^{-1} .

Palabras clave: Arsénico, Electrocoagulación, Remoción, Neutralización, Reactor Electroquímico.

ABSTRACT

Arsenic (As) is a widely distributed element in nature, and is highly toxic for living beings. The presence of arsenic in underground water (GW) used for human or animal consumption is one of the most important sanitation problems at a global level. However, most of the communities that are affected are usually in rural areas, where the problem is worsened by unfavorable socioeconomic, cultural and sanitation factors. The GW in different areas of La Comarca Lagunera (México) presents As concentrations that are above the standard established by World Health Organization (WHO) for drinking water ($10 \mu\text{g L}^{-1}$). This is an important fact because aquifers are the main supply source for many populated areas. By consequence, a variety of treatment processes have been developed for arsenic removal from model water (MW) and underground water (GW). Nevertheless, among them, the electrocoagulation (EC) process presents important advantages over others due to the low sludge amount produced and the lack of chemical reagents needed, consequently, there is no problem of neutralizing excess chemicals

and no possibility of secondary pollution. Moreover, it is an efficient method for the treatment of many natural waters and wastewaters. The equipment required is compact and easy to operate. For this reason, in this work the removal of As from underground water (GW) extracted from La Comarca Lagunera, was performed by the electrocoagulation EC process. Experiments were developed in a batch electrochemical reactor type filter press. According to results obtained in these four reactors, the highest As removal efficiency was achieved at the shortest treatment time (10 min), employing the reactor at a current density value of 15 A m^{-2} and flow rate of 7.64 L min^{-1} .

Key words: Arsenic, Electrocoagulation, Removal, Neutralizing, Electrochemical Reactor.

1. Antecedentes

La presencia de agua contaminada por arsénico adquiere mayor trascendencia en regiones con una importante actividad agrícola y ganadera, ya que el agua no sólo es utilizada para el abastecimiento de núcleos de población sino también como agua de riego y para bebida del ganado [1,2].

Varios estudios han demostrado que el consumo durante periodos prolongados de agua rica en arsénico puede resultar en efectos adversos tales como cáncer de piel, lesiones dérmicas, neuropatías y vasculopatías periféricas (enfermedad del pie negro) y diversos tipos de cáncer (pulmón, riñón, hígado y vejiga) [1-4].

Basándose en un estudio realizado en 1986 por la Agencia de Protección Ambiental de los Estados Unidos (US Environmental Protection Agency, USEPA) sobre evaluación de riesgo, la Organización Mundial de la Salud (OMS), en las Normas de Calidad para el Agua Potable (1993) ha reducido el valor máximo permisible de arsénico en agua de $50 \mu\text{g L}^{-1}$ a $10 \mu\text{g L}^{-1}$ [4-5].

En la Comarca Lagunera el valor promedio de arsénico encontrado en el agua de acuerdo a los estudios realizados a finales de los años noventa fue 8 veces superior al de la norma de la OMS y 60 veces más alto que el valor encontrado en las zonas no afectadas, en donde se tienen valores inferiores a $9 \mu\text{g L}^{-1}$ [6]. Estudios recientes han revelado que la sobreexplotación es la causa principal de que el agua ahora haya incrementado su contenido en arsénico, por lo que aseveran que si no se encuentra una solución inmediata los pequeños pueblos rurales podrían verse afectados notablemente [7], de ahí la necesidad de buscar una solución efectiva a dicho problema [8,9].

Aunque existe una gran diversidad de metodologías para la remoción de contaminantes en el agua, para la elección del método debe considerarse la concentración de As inicial y otras impurezas presentes, así como el costo del

equipo, la accesibilidad del material y reactivos, tiempo de procesamiento, mantenimiento del reactor y porcentaje de remoción del arsénico, entre otros factores. En base a lo antes dicho, para este trabajo de investigación se optó trabajar con un reactor electroquímico, ya que además de ser un proceso muy simple, ofrece otras ventajas como: i) promueve la formación de partículas pequeñas que se mueven fácilmente dentro del campo eléctrico formado entre ánodo y cátodo, facilitando de esta forma su coagulación [10], ii) produce una cantidad de lodos mínima, debido al alto contenido de sólidos hidrofóbicos generados [11,12], iii) es un proceso viable para tratar pequeños o grandes volúmenes de agua [13], iv) las eficiencias de corriente en sistemas bien diseñados podrían ser superiores al 90% [14,15] y v) el tiempo de proceso y los costos de operación son bajos [16,17].

2. Metodología

2.1 Equipo experimental

El electrolizador está constituido de dos módulos unitarios montados en un arreglo filtro-prensa. La celda consta de dos cátodos y un ánodo, un elemento calefactor (resistencia para calentar agua hasta $100 \text{ }^\circ\text{C}$), un contenedor de agua a tratar con capacidad de 5 litros, un termómetro y una fuente de poder para suministrar la corriente al proceso. El flujo de agua se recircula continuamente con un flujo de 7.64 L min^{-1} a través de una bomba sumergible.

Los electrodos en el electrolizador están constituidos de placas de acero al carbono AISI 1018 aproximadamente cuadradas, de $15.2 \times 14.8 \times 0.635 \text{ cm}$. Los cátodos se perforaron al centro con geometría circular de 1.90 cm diámetro (Figura 1(a)) y los ánodos en los cuatro extremos, dejando huecos de la misma dimensión (Figura 1(b)). El contacto eléctrico de los electrodos se realizó en dos secciones del borde de las placas, con el propósito de proveer una adecuada distribución de corriente. Previo al ensamblaje, los electrodos fueron pulidos con papel abrasivo de carburo de silicio de granulometría 80 con el fin de eliminar contaminantes como aceite, polvo y óxido.

En cada cámara de reacción, se crearon líneas de flujo turbulento (Figura 2), por cambio frecuente en la velocidad del agua. Pasando por las cuatro aperturas de las esquinas (Figura 1(b)) el líquido encuentra un pasaje grande y puede fluir de forma relativamente lenta, sin embargo, cuando subsecuentemente pasa por la abertura central (Figura

1(a)) encuentra una entrada relativamente pequeña y su velocidad incrementa de forma notable. Este flujo turbulento mejora la eficiencia de remoción de arsénico en la EC y ayuda a limpiar los electrodos de los precipitados y flóculos acumulados durante el proceso, de tal forma que el mantenimiento físico a los electrodos es esporádico [18].

Figura 1. Perforaciones en cátodos (a) y ánodos (b).
Figure 1. Drilling on cathode (a) and anode (b).

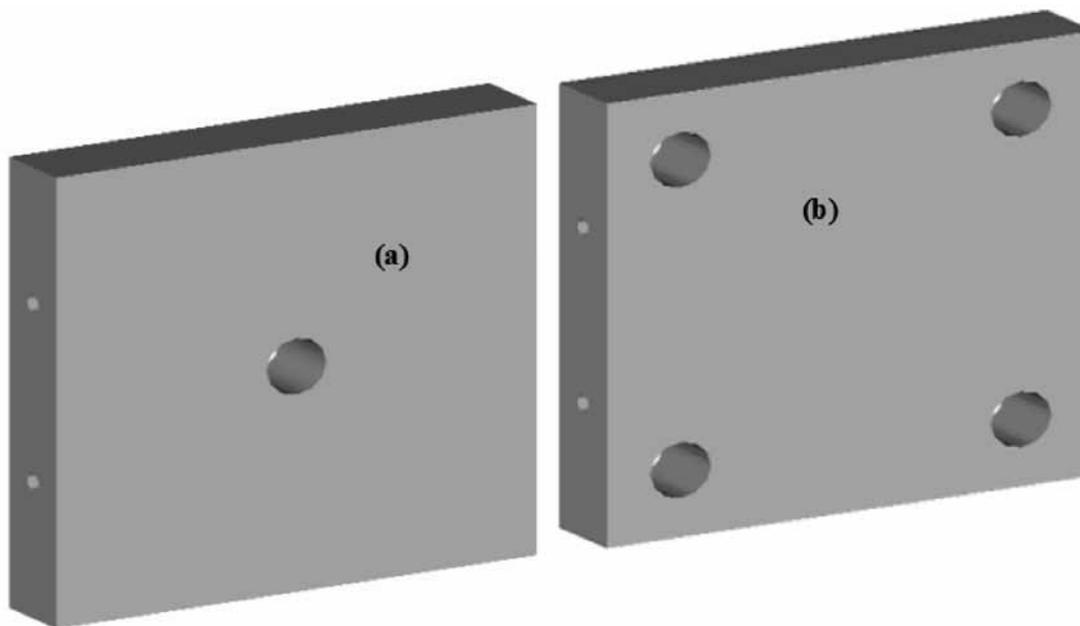
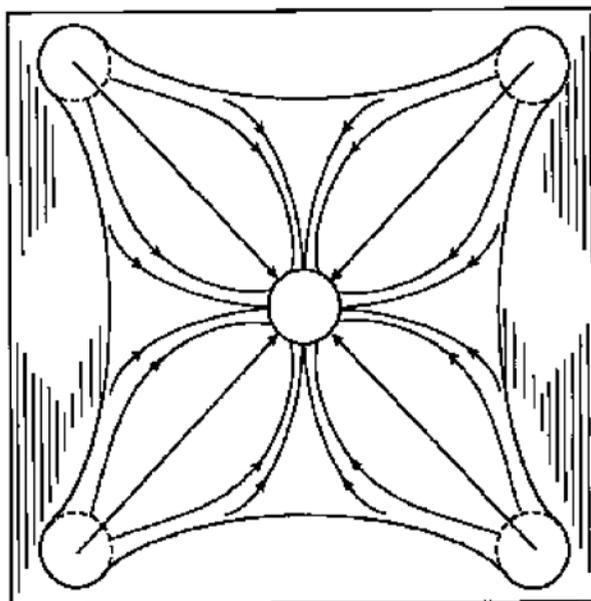


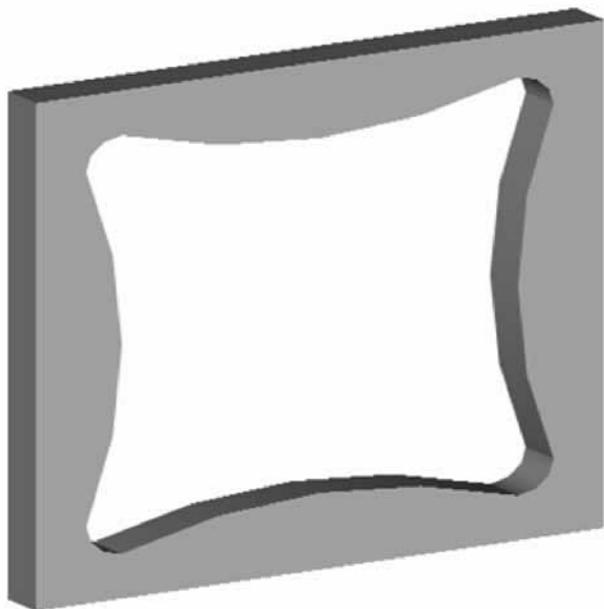
Figura 2. Distribución de las líneas de flujo durante el proceso.
Figure 2. Distribution of flow lines in the process.



Para evitar filtración de agua entre las placas (cámaras de tratamiento) se utilizaron empaques de neopreno de 0.635 cm de espesor (Figura 3).

Figura 3. Geometría de los empaques utilizados en los electrolizadores A y B.

Figure 3. Geometry of the packing used in electrolyzers A and B.



En estas experiencias, la concentración de arsénico (C_{As}) en el agua fue de 200 mg L^{-1} , el tiempo (t), el gasto del proceso (Q), la densidad de corriente (i) y la temperatura (T) se mantuvieron constantes, a un valor de 60 min y 7.64 L min^{-1} , 1.50 mA cm^{-2} y $20 \text{ }^\circ\text{C}$ respectivamente.

2.2 Análisis de Laboratorio

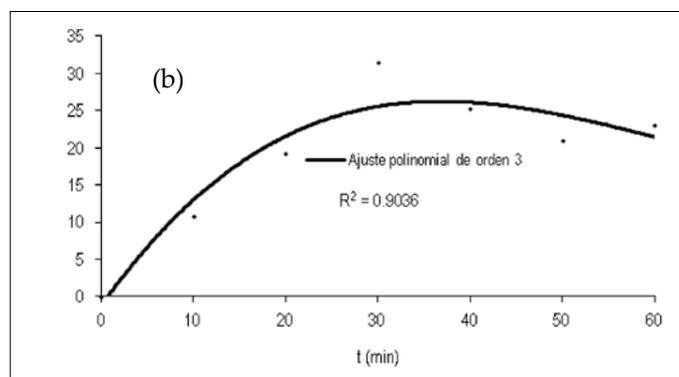
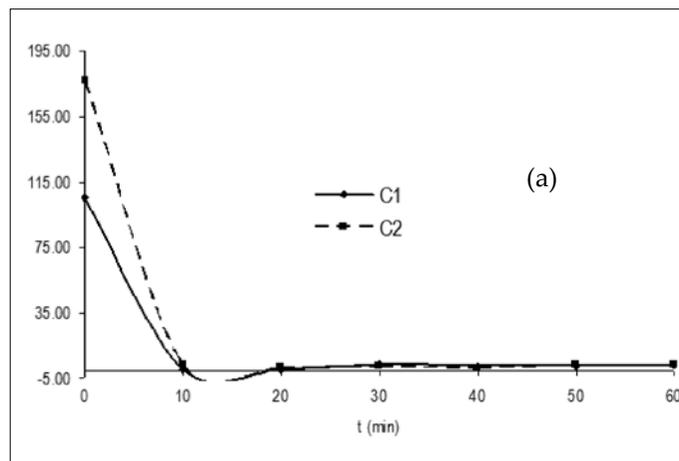
El agua modelo o sintética a tratar se preparó a partir de una solución de arsenato de sodio (Na_2HAsO_4) concentrada de $100 \text{ } \mu\text{g L}^{-1}$ y a la cual se le adicionó 1 g L^{-1} de NaCl para incrementar su conductividad. Por otra parte, el agua natural se extrajo de pozos localizados en la región de La Laguna. Un análisis químico realizado al agua natural indica que su concentración de arsénico es de $\sim 120 \text{ } \mu\text{g L}^{-1}$.

3. Resultados y Discusión

Independientemente de la concentración inicial de la solución, la cinética de remoción del arsénico V fue muy similar en las dos electrolisis realizadas. La Figura 4(a) muestra que para las concentraciones iniciales de arsénico $C_1 = 105.20 \text{ mg L}^{-1}$ y $C_2 = 176.60 \text{ } \mu\text{g L}^{-1}$, el inicio de la cinética de remoción de este elemento es muy rápida. A los 10 min de transcurrido el proceso C1 decrece hasta una concentración de $\sim 0.30 \text{ } \mu\text{g L}^{-1}$, después se mantiene casi constante, variando entre 2.40 y $3.50 \text{ } \mu\text{g L}^{-1}$ aproximadamente.

Figura 4. (a) Remoción de arsénico V en función del tiempo, (b) Variación de la concentración de hierro en la solución durante el tratamiento EC realizado a 1.5 mA/cm^2 y $20 \text{ }^\circ\text{C}$.

Figure 4. (a) Removal of arsenic V in function of time, (b) Change in iron concentration in the solution for the EC treatment performed at 1.5 mA/cm^2 and $20 \text{ }^\circ\text{C}$.



Los pequeños valores de concentraciones de arsénico obtenidos en los primeros 20 min se atribuyen a que las muestras se extrajeron de la superficie del líquido, la cual ha tenido un mayor tiempo de tratamiento dado que la retroalimentación se envía a la parte superior del contenedor, mientras que después de 20 min, el muestreo se llevó en cuatro distintos puntos, de aquí que las variaciones en la concentración no sean tan marcadas. En el caso de la concentración inicial de arsénico C2, el decremento durante los primeros 10 min alcanzó un valor aproximadamente de $3.40 \text{ } \mu\text{g L}^{-1}$. En ambas pruebas se encontró que los porcentajes de remoción de arsénico fueron de $\sim 98\%$.

La Figura 4(b) muestra un incremento inicial importante en la concentración de hierro con el tiempo, el cual puede atribuirse al inicio de la recirculación del agua dentro del electrolizador, produciendo un ataque del hierro, sin embargo a tiempos mayores de 20 min los valores tienden a

estabilizarse debido a que a largos tiempos de proceso, el hierro se dispersa en la solución provocando una mejor homogenización. Los valores en el primer experimento varían entre 21.40 y 31.50 $\mu\text{g L}^{-1}$, mientras que la concentración inicial de arsénico de 176.60 $\mu\text{g L}^{-1}$ fluctúa entre 91.20 y 112.70 $\mu\text{g L}^{-1}$. El aumento de la concentración de hierro en el segundo experimento con respecto al primero, se atribuye a que en el segundo se tienen productos de corrosión almacenados en las cámaras de reacción, provenientes del experimento anterior, aunque se realice un lavado de los mismos. Los símbolos marcados en la gráfica 4(b) indican los datos obtenidos experimentalmente, mientras que la línea sólida, los obtenidos a través de la ecuación de ajuste: $C_{\text{Fe}} = 2 \times 10^{-3}(t)^3 - 3.42 \times 10^{-2}(t)^2 + 1.74t - 1.26$, la cual cuenta con un coeficiente de variabilidad de 0.90, indicándonos que el ajuste teórico es aceptable en comparación con los resultados obtenidos experimentalmente en las pruebas con C1 (Tabla 1).

Tabla 1. Comparación entre la concentración de hierro experimental (C_{Exp}) y la predicha (C_{Pred}) por la ecuación polinomial de orden 3.

Table 1. Comparison between experimental iron concentration (C_{Exp}) and predicted (C_{Pred}) by the polynomial equation of order 3.

t	C_{Exp}	C_{Pred}
0	0	-1.2667
10	10.8	12.9983
20	19.2	21.6233
30	31.5	25.8083
40	25.2	26.7533
50	20.4	25.6583
60	21.4	23.7233

Los datos obtenidos a cada 10 min para las pruebas con concentración C1 y C2 se resumen en la Tabla II.

Tabla 2. Resultados de tratamientos EC preliminares llevados a cabo en el electrolizador.

Table 2. Preliminary results of EC treatments carried out in the electrolyzer.

t (min)	$C_0 \approx 100 \mu\text{g L}^{-1}$		$C_0 \approx 180 \mu\text{g L}^{-1}$	
	C($\mu\text{g L}^{-1}$)	CFe($\mu\text{g L}^{-1}$)	C($\mu\text{g L}^{-1}$)	CFe($\mu\text{g L}^{-1}$)
0	105.20	0	176.60	0
10	0.30	10.80	3.40	303.00
20	0.20	19.20	1.60	238.20
30	3.50	31.50	2.10	98.50
40	2.40	25.20	1.30	99.50
50	2.40	20.40	2.90	91.20
60	2.90	21.40	3.10	112.70
X(%)	97.24		98.27	

Por último podemos decir que la concentración de arsénico final en ambas pruebas fue inferior a la marcada por la OMS.

4. Conclusiones

- Mediante el método de electrocoagulación empleando el reactor A se logró reducir a $<3 \mu\text{g L}^{-1}$ la concentración de arsénico V en una solución que inicialmente tenía $\sim 180 \mu\text{g L}^{-1}$.
- A los valores de los parámetros de proceso empleados, de 1.5 mA cm^{-2} y temperatura de 20 °C, resulta factible un tiempo de proceso inferior a 10 min, ya que este tiempo es suficiente para cumplir los estándares de calidad marcados por la OMS, que dictan como máximo una concentración de 10 $\mu\text{g L}^{-1}$.
- No obstante que los electrodos no se pulieron después de la primera electrolisis, los grados de remoción de arsénico obtenidos en los dos experimentos son análogos, esto se atribuye a que la turbulencia creada entre los electrodos es suficiente para evitar que se formen precipitados en los mismos.

5. Referencias

- [1] Viraraghavan, T., Subramanian, K.S. and Aruldoss, J.A. "Arsenic in drinking water: Problems and solutions", *Wat. Sci. Tech.*, 40(1999) 69-76.
- [2] Ratna Kumar, P., Chaudhari, S., Khilar, K.C., Mahajan, S.P. "Removal of arsenic from water by electrocoagulation", *Chemosphere.*, 55(2004) 1245-1252.
- [3] Farrell, J., Wang, J. and Conklin M. "Electrochemical and Spectroscopic Study of Arsenate Removal from Water Using Zero-Valent Iron Media", *Environ. Sci. Technol.*, 35(2001) 2026-2032.
- [4] Bard, A., Faulkner, L. "Electrochemical methods: Fundamental and applications", John Wiley & Sons, Canada, 1980.
- [5] National Research Council (U.S.), "Arsenic in drinking Water: 2001 update", Washington, 2001.
- [6] Welch, A.H., Stollenwerk, K.G. "Arsenic in ground water: Geochemistry and occurrence", Kluwer academic publishers, New York, 2003.
- [7] Masschelein, W.J. "Unit process in drinking water treatment". Marcel Dekker, Inc., New York, 1992.
- [8] Brewster, M.D. "Method for arsenic removal from wastewater", US Patent No. 5,368,703, Nov. 29, (1994), 205/508.

- [9] Hernández Navarro, L. "La Laguna: nueva guerra del agua", Artículo del periódico La jornada, 10 de noviembre de 2004.
- [10] Proa Villarreal, E. "Sube nivel de arsénico en agua de la Laguna". Artículo del periódico El Universal, 8 de mayo de 2005.
- [11] Marshall, R.J. and Walsh, F.C. "A review of some recent electrolytic cell designs". *Surface Technology* 24(1985) 45-77.
- [12] Gabe, D.R. and Walsh, F.C. "Enhanced mass transfer at the rotating cylinder electrode: III. Pilot and production plant experience", *J. Appl. Electrochem.*, 15(1985) 807-824.
- [13] Walsh, F.C. and Gabe, D.R. "Controlled-Potential electrodeposition of metals at a rotating cylinder electrode (the ECO-cell)", *Surf. Tech.* 12(1981) 25-37.
- [14] Ziegler, D.P., Dubrovsky, M. and Evans, J.W. "A preliminary investigation of some anodes for use in fluidized-bed electrodeposition of metals", *J. Appl. Electrochem.*, 11(1981) 625-637.
- [15] Wendt, H. and Kreysa, G. "Electrochemical Engineering: Science and Technology in Chemical and Other Industries", Springer, Germany (1999).
- [16] Vik, E.A., Dale, A.C., Eikum, A.S., Gjessing, E.T. "Electrocoagulation of potable water". *Water Res.*, Vol. 18(1984) 1355-1360.
- [17] Bisang, J.M., Bogado, F., Rivera, M.O. and Dorbessan, O.L. "Electrochemical removal of arsenic from technical grade phosphoric acid", *J. Appl. Electrochem.*, (2004).
- [18] Scott, K. "Electrochemical Reaction Engineering", Academic Press, Londres, 1991.