



TRATAMIENTO DE AGUAS CONTENIENDO As CON UN GEOADSORBENTE. EVIDENCIAS DE LA INTERACCIÓN SUPERFICIAL DEL As REMOVIDO.

WATER TREATMENT FOR As REMOVING BY MEANS OF A GEOADSORBENT. EVIDENCE OF THE ARSENIC-SURFACE INTERACTION.

González, Ma. José¹; Lick, Ileana D.²; Botto, Irma L.³

¹ INREMI, CICIPBA-UNLP, 64 esq. 120, La Plata, ²CINDECA, CONICET-CICIPBA-UNLP, 47 N°257, La Plata, ³CEQUINOR, CONICET-CICIPBA-UNLP, Bv. 120 N°1465, La Plata,

marijogonzalez@quimica.unlp.edu.ar

Resumen

Se reportan los resultados del uso de la técnica de Reducción a Temperatura Programada (TPR) para detectar indirectamente la presencia del As y su interacción con un geoadsorbente obtenido a partir de mineral de arcilla pirofilita modificado con hierro. El trabajo constituye una alternativa emergente de remoción del contaminante. La cantidad de Fe agregada (~4 % como Fe₂O₃), resulta efectiva para remover un contenido máximo de As de ~278 µg/g de material cuantificado por ICP-ES pero imposible de detectar por análisis mineralógico (DRX) y morfológico (SEM-EDS). Se presentan datos de la caracterización de pirofilita, del producto modificado químicamente y agotado con posterioridad al tratamiento de remoción del contaminante. La técnica de TPR resulta una alternativa útil para visualizar los sitios activos de hierro e indirectamente la presencia del As y la interacción FeO-As de la fase precursora que, a nivel superficial, inmoviliza al contaminante evitando el retorno al ambiente.

Palabras clave: arsénico, geoadsorbente, Reducción a Temperatura Programada.

Introducción

Los mecanismos básicos de movilización del As en los acuíferos dependen del entorno geoquímico, en particular la mineralogía del sedimento y el carácter redox del medio, factores que determinan la estabilidad de las especies oxídicas de hierro, responsables de la adsorción del contaminante. Sobre esa base, las tecnologías de remoción de As en agua a partir de su adsorción sobre especies minerales ricas en hierro, constituyen uno de los procesos emergentes más utilizados por su simplicidad y bajo costo. En ese contexto se vienen desarrollando estrategias de tratamiento de eliminación de As empleando como geoadsorbentes algunos aluminosilicatos ricos en Fe o modificados químicamente con sales de hierro (1). Sin embargo en estos procesos no resulta simple inferir acerca del As adsorbido, debido a que, tanto por su bajo contenido másico como por la complejidad del sistema, el elemento retenido no puede determinarse mediante estudios mineralógicos, estructurales o morfológicos. Recientemente, se ha podido establecer mediante la técnica de TPR una relación entre las características del sitio estructural del Fe y las posibilidades de adsorción, estudiando la accesibilidad del sitio activo al gas reductor en especies oxídicas de hierro (oxihidróxidos de baja cristalinidad, óxidos cristalinos y especies minerales ricas en hierro) (2).

En esta comunicación se reportan los resultados preliminares de la aplicación de la técnica de TPR para revelar, en forma indirecta, la presencia del arsénico adsorbido así como la fuerza de su interacción superficial con el Fe activo. El estudio se basa en el análisis de la reducibilidad del Fe en mineral de arcilla pirofilita modificado y agotado, comparando el comportamiento del mineral original, modificado con hierro y con posterioridad al tratamiento de adsorción del As (geoadsorbente agotado). El estudio se complementa con la aplicación de algunas técnicas fisico-químicas de caracterización.

Materiales y Métodos

El geoadsorbente utilizado se preparó a partir de mineral de arcilla pirofilita procedente de Arroyo Auquén. El material fue denominado Py1 empleando un tamaño de partícula menor a 1

mm. (1) El tratamiento químico con solución de Fe(III) para la precipitación superficial de ferrihidrita nanoscópica, según la técnica de Schwertmann y Cornell (3) condujo a un material identificado como Py2. La composición química en elementos mayoritarios del material original y modificado se muestra en la Tabla 1.

Tabla 1. Análisis químico de elementos mayoritarios (ICP-AES).

%	Py1	Py2
SiO ₂	67,10	63,71
Al ₂ O ₃	26,39	25,87
Fe ₂ O ₃	0,44	4,24
CaO	0,15	0,10
MgO	0,11	0,10
Na ₂ O	0,22	0,11
K ₂ O	0,11	0,21
Cr ₂ O ₃	0,01	0,01
TiO ₂	0,28	0,27
MnO	0,01	0,01
P ₂ O ₅	0,04	0,09
SrO	0,01	0,01
BaO	0,01	0,01
LOI	5,12	5,26

Los ensayos de remoción de As, realizados en un equipo Jar Test sobre la base de un procedimiento previamente informado (1), demostraron la efectividad del proceso mediante el empleo del geoadsorbente Py2, indicando que las concentraciones de As final en el agua tratada resultaron inferiores a 10 µgAs L⁻¹. El material permitió una retención máxima de 277,70 µg As por gramo de material. El geoadsorbente agotado fue denominado con la sigla Py3. El mismo fue secado en estufa a 60°C y caracterizado mediante técnicas de análisis estructural y por microscopía electrónica (DRX, SEM-EDS). Adicionalmente se utilizó la microscopía Raman utilizando la radiación de 488 nm. Los ensayos de reducción por la técnica de TPR se realizaron en un reactor de lecho fijo, calefaccionado con un horno eléctrico provisto de controlador-programador, alimentado con una mezcla gaseosa de H₂/N₂ 10:90 desde temperatura ambiente a los 500°C identificando el consumo de hidrógeno y utilizando una rampa de temperatura de 10°C/min.

Resultados

La mineralogía del material Py1 se encuentra constituida mayoritariamente por la especie pirrofilita (PDF 46-1308) con cuarzo asociado (PDF 87-2096), no evidenciando cambios estructurales con la modificada químicamente (Py2) y el geoadsorbente agotado (Py3). El comportamiento, resulta similar al observado en otros sistemas naturales estudiados (1). Este resultado en muestras minerales modificadas puede atribuirse a la baja concentración de Fe incorporado (3,8 % expresada como Fe₂O₃), como así también a la inhibición del crecimiento cristalino del oxihidróxido férrico causada por los minerales de arcilla (4). Cabe señalar que pese al bajo contenido de hierro, la actividad del adsorbente es muy efectiva debido a la disponibilidad de los sitios de hierro (1).

La Figura 1 a) muestra una imagen SEM de una partícula del geoadsorbente agotado (Py3), evidenciando en la Figura 1 b) una distribución homogénea del Fe que corresponde a 6,4 % expresado como Fe₂O₃ según análisis de EDS. Sin embargo la técnica no resultó efectiva para verificar la presencia del As.

Los espectros Raman sugieren la presencia de As en el geoadsorbente agotado, como se indica en la Figura 2, observándose pequeñas bandas típicas de la especie arseniato en la zona de 800 cm⁻¹ en el barrido de la matriz del alúmino-silicato recubierto en especies oxídicas de hierro (bandas por debajo de 500 cm⁻¹) (5).

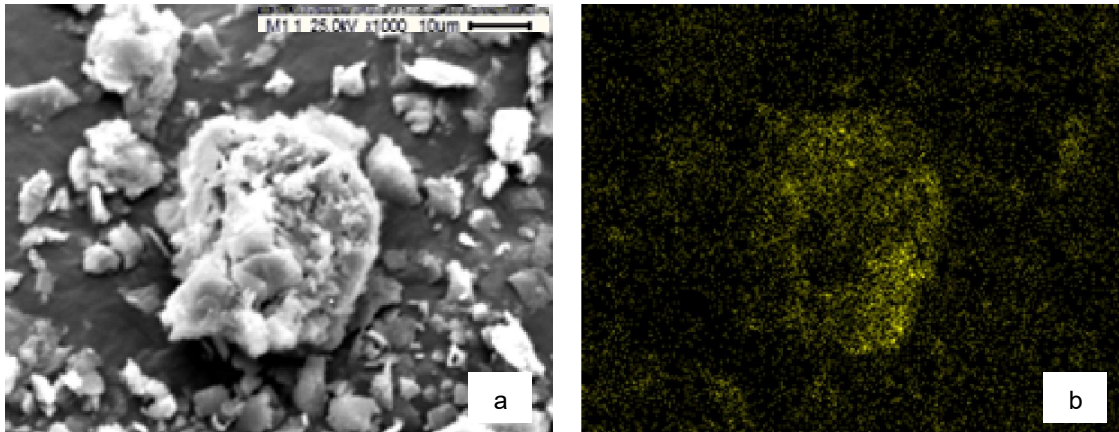


Figura 1. a) Micrografía SEM de Py3 y b) Mapeo de Fe.

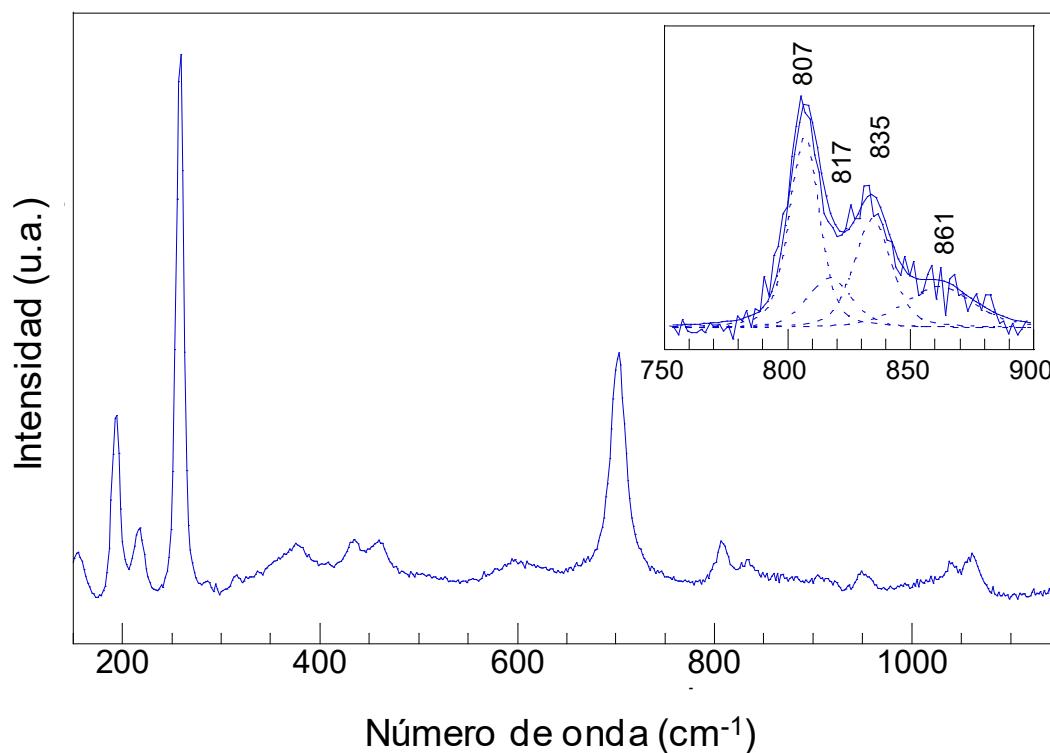
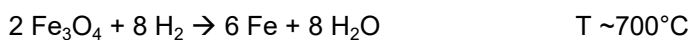
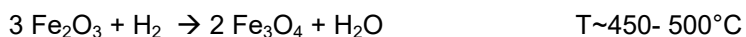


Figura 2. Espectro Raman de Py3.

La Figura 3 muestra comparativamente el comportamiento por TPR de Py1, Py2 y Py3, registrado hasta una temperatura de 500°C, rango de interés para analizar la primera de las dos señales de TPR que se asocian a la disponibilidad del Fe(III), simbolizada para la hematita por las siguientes ecuaciones



Sin embargo, la reducibilidad es altamente dependiente de la forma estructural del hierro, factor que determina su actividad. Se ha reportado la secuencia de reducibilidad ferrihidrita>goetita>hematita (óxido termodinámicamente más estable), con una señal para la ferrihidrita de más de 150°C por debajo de la correspondiente a la hematita (2).

En relación a la Figura 3, se observa que la muestra original, Py1, no muestra señal de reducción Fe(III)-Fe(II), debido al bajo contenido másico de hierro mostrado en la Tabla 1. Para

la muestra Py2, químicamente modificada (análisis másico y superficial como Fe_2O_3 de 4,24 y 6,4 % respectivamente) el proceso de reducción del Fe (III) se visualiza a través de la señal cuyo máximo se localiza en 371°C , indicando la presencia de oxihidróxido amorfo superficial. En Py3 se observa un corrimiento de esta señal de reducción del Fe (ancha y menos intensa que la anterior) hacia mayor temperatura (410°C), efecto atribuido a la interacción entre los sitios del Fe activos y el As adsorbido. El comienzo de ambas señales a igual temperatura (del orden de los 300°C) indica un exceso de Fe en relación al As (alta relación Fe/As), condiciones similares a las presentadas en los acuíferos y requeridas para definir la movilidad del As en las aguas (6).

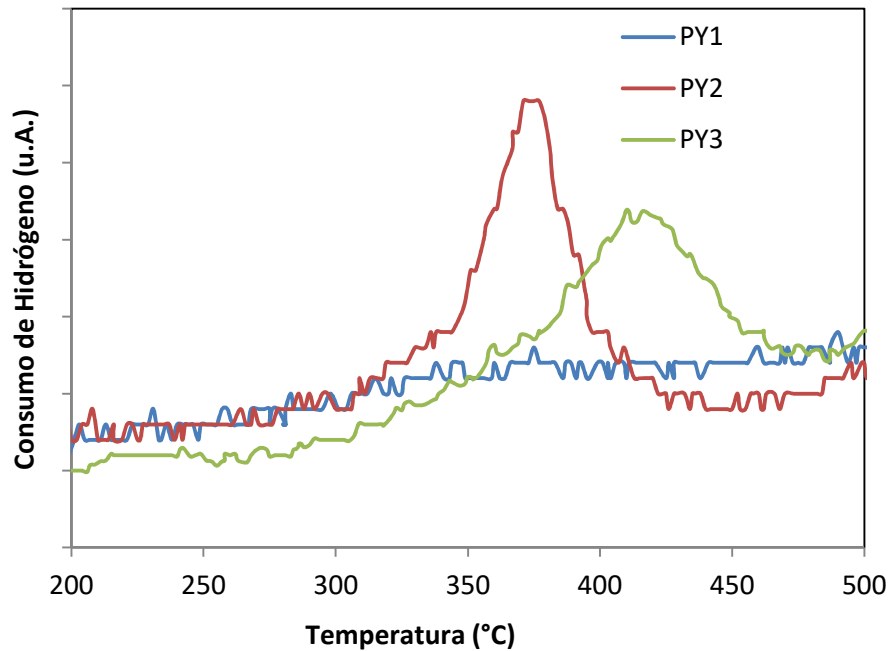


Figura 3. Diagramas de reducción a temperatura programada (TPR) de Py1, Py2 y Py3.

Conclusiones

La técnica de TPR resulta una alternativa útil para visualizar los sitios activos de hierro en el geoadsorbente e indirectamente la presencia del As. La fuerza del enlace (FeO-As) se manifiesta a través de un corrimiento de la señal de TPR a mayor temperatura. Así, la interacción entre los sitios activos del hierro y el As adsorbido a nivel superficial, inmoviliza en forma definitiva al contaminante evitando su retorno al ambiente.

Bibliografía

1. **Botto, I.L., González, M.J., Gazzoli, D. y Soto, E.**, 2013. Iron activation of natural aluminosilicates to remove arsenic from groundwater. *Journal of Environmental Science and Engineering A*. 12: 744-752.
2. **Botto, I.L., Tuti, S., González, M.J., y Gazzoli, D.**, 2016. Correlation between iron reducibility in natural and iron-modified clays and its adsorptive capability for arsenic removal. *Advances in Materials Physics and Chemistry*, 6: 129-139.
3. **Schwertmann, U. y Cornell, R.**, 2000. *Iron Oxides in the Laboratory: Preparation and Characterization*. Second, Completely Revised and Extended Edition. Weinheim, Germany, Ed. WILEY-VCH,
4. **Celis, R., Cornejo, J. y Hermosin, M.**, 1998. Textural properties of synthetic clay-ferrihydrite associations. *Clay Minerals* 33: 395-407.
5. **Muller, K., Ciminelli, V., Dantas, M. y Willscher, S.**, 2010. A comparative study of As(III) and As(V) in aqueous solutions and adsorbed on iron oxy-hydroxides by Raman spectroscopy. *Water Research*, 44: 5660-5672.
6. **Ravenscroft, P., Brammer, H. y Richards, K.**, 2009. *Arsenic pollution. A global synthesis* cap 3, Wiley & Blackwell, UK. ISBN 978-1-405-18602-5