

I-156 - ESTUDIO DE FACTIBILIDAD DE REMOCIÓN DE ARSÉNICO USANDO ARENA DE CARBONATOS

Lourdes Magaly Tziu Gómez

Ingeniero Químico Industrial por la Universidad Autónoma de Yucatán, México. Estudiante de Maestría en Ingeniería Ambiental de la Facultad de Ingeniería de la Universidad Autónoma de Yucatán.

Roger González Herrera

Doctor en Ciencias (Aguas Subterráneas) por la Universidad Nacional Autónoma de México; Instituto de Geofísica; Departamento de Recursos Naturales. Maestro en Ciencias (Ciencias de la Tierra) por la Universidad de Waterloo, Canadá; Departamento de Ciencias de la Tierra; Centro de de Investigaciones del Agua Subterránea de Waterloo. Ingeniero Civil por la Universidad Autónoma de Yucatán, México; Facultad de Ingeniería. Profesor Investigador de la Facultad de Ingeniería de la Universidad Autónoma de Yucatán.

Dirección: Facultad de Ingeniería de la UADY - Avenida Industrias No-Contaminantes x Periférico Norte - Tablaje Catastral 12685 - Mérida - 97000 - Yucatán - México - Tel: (52 - 999) 930 - 0550 - e-mail: lourdes_mtg@hotmail.com; gherrera@uady.mx

RESUMEN

La ingestión de arsénico por agua contaminada ocasiona impactos negativos a la salud que van desde enfermedades cutáneas hasta efectos carcinogénicos. A nivel mundial, se han reportado altas concentraciones de arsénico tanto por fuentes naturales como por origen antropogénico. Actualmente, existen numerosas técnicas para la remoción de arsénico en el agua, pero las más eficientes tienen altos costos y muchas veces implican tecnología o materias primas de importación. De ahí parte la necesidad de plantear soluciones de bajo costo y que utilicen materias primas de fácil obtención. El carbonato de calcio, posee la capacidad para eliminar algunos contaminantes como el arsénico o reducir su concentración, a través de la adsorción química. En este trabajo se hace uso de arena de playa de la península de Yucatán, México, la cual presenta una alta composición química de carbonato de calcio, para probar la eficiencia de remoción de arsénico en solución. Se llevaron a cabo ensayos de adsorción tipo Batch, en los cuales se estudió la influencia de la relación sólido-líquido y el tiempo de contacto sobre el porcentaje de remoción, y se ajustaron las isoterms de adsorción correspondientes. Se demostró que el tiempo de contacto entre la arena y el arsénico en solución tiene un efecto significativo sobre la eficiencia de remoción de arsénico y la isoterma de adsorción que mejor ajusta los resultados obtenidos con la arena es la de Langmuir.

PALABRAS CLAVE: Remoción de arsénico, carbonatos, adsorción, Batch, Yucatán.

INTRODUCCIÓN

En muchos lugares, el agua subterránea representa la principal fuente de abastecimiento, siendo fundamental para el desarrollo de la sociedad. Pero cuando ésta se encuentra contaminada con especies inorgánicas como el arsénico el problema del abastecimiento se magnifica.

El arsénico es un metaloide presente en la naturaleza cuya principal fuente natural son las rocas provenientes de la actividad volcánica, aunque también es introducido por actividades antropogénicas como la agricultura, empleándose como agentes contra parásitos y hierbas no deseadas, los subproductos de la minería y la fundición de metales no ferrosos, procesamiento y quema de combustibles fósiles, conservadores para madera, así como la disposición final e incineración de residuos municipales e industriales, provocando que se deposite arsénico gradualmente en el suelo y contaminando así las aguas subterráneas (Wang y Mulligan 2006).

Aún cuando es posible que cantidades muy pequeñas de algunos compuestos de arsénico tengan un efecto benéfico, como indican algunos estudios en animales, los compuestos de arsénico, y en especial los inorgánicos, se consideran venenos muy potentes. La toxicidad aguda varía notablemente según el compuesto, dependiendo de su valencia y solubilidad en los medios biológicos.

A las enfermedades asociadas con la ingestión de arsénico a través del agua se les denomina como hidroarsenicismo crónico regional endémico (Narváez 2009). Los riesgos a la salud a los que se expone un ser

humano que consume agua con excesivo contenido de arsénico durante un tiempo prolongado son: alteraciones cardíacas, vasculares y neurológicas, lesiones hepáticas y renales, repercusiones en el aparato respiratorio y lesiones cutáneas que avanzan progresivamente hasta las neoplasias (Rodríguez y Echeverría 2008).

Existen diferentes opciones para la remoción de arsénico del agua, entre los que destacan los procesos de membrana como la ósmosis inversa; tratamientos electroquímicos como la electrodiálisis y electrocoagulación; el intercambio iónico y la adsorción. Todos presentan ventajas y desventajas, pero un problema que presentan los procesos más eficientes son los altos costos asociados con la inversión, operación y mantenimiento.

Así, la necesidad de disminuir los niveles de arsénico en los lugares en los que las fuentes de abastecimiento se encuentran contaminadas y la necesidad de encontrar procesos más eficientes y de bajo costo requieren opciones novedosas para buscar solución a estas problemáticas. Estudios anteriores proponen que la roca caliza cuya composición química es de aproximadamente un 50% de carbonato de calcio, posee la capacidad para adsorber arsénico del agua. En la península de Yucatán, México, la arena superficial de la orilla de la playa presenta partículas uniformes, propiamente sin finos, lo cual le proporciona una alta permeabilidad y cuya composición química muestra un predominio de carbonato de calcio (99%) y un pequeño porcentaje de óxido férrico (Alonzo et al. 2006).

En esta investigación se llevó a cabo el estudio de la factibilidad del uso del material calizo yucateco como medio adsorbente de arsénico aprovechando sus características mencionadas.

MATERIALES Y MÉTODOS

Para llevar a cabo los ensayos Batch se emplean muestras de arena proveniente de Puerto Morelos, Quintana Roo en México. Este material inicialmente recibe un tratamiento que consiste en secado y tamizado; la primera etapa, la de secado, se lleva a cabo en un horno a 105 ± 5 °C durante 24 horas y el tamizado se realizó empleando una malla No. 40 (0.424 mm).

Posteriormente, la caracterización de la arena tuvo lugar por medio de análisis físico-químicos, determinando permeabilidad, humedad, pH, conductividad, sulfatos y cloruros. Finalmente, los ensayos Batch consistieron en pruebas donde se colocó en un recipiente el material calizo junto con la solución que contiene arsénico, se mantuvo agitación en forma continua y uniforme por un tiempo determinado, y se determinó la concentración final en la solución mediante la técnica de absorción atómica.

CARACTERIZACIÓN DE LA ARENA

- Granulometría

Se realizó un análisis de la distribución granulométrica de la arena, que comprendió los siguientes pasos: secado, disgregación, cuarteo, determinación del coeficiente de uniformidad y determinación del coeficiente de concavidad. Estos dos últimos definidos por las ecuación (1) y la ecuación (2) respectivamente. En estas ecuaciones: D_{10} = diámetro por debajo del cual queda el 10% del material, en peso; D_{30} = diámetro por debajo del cual queda el 30% del material, en peso. D_{60} = diámetro por debajo del cual queda el 60% del material, en peso.

$$C_u = \frac{D_{60}}{D_{10}} \quad \text{Ecuación (1)}$$

$$C_c = \frac{(D_{30})^2}{D_{60} \cdot D_{10}} \quad \text{Ecuación (2)}$$

- Coeficiente de permeabilidad

Se aplicó el Método de Carga Constante según la Norma ASTM D 2434-68 (2006) para obtener el coeficiente de permeabilidad.

- Humedad

Se tomó una cantidad de arena previamente cribada en un tamiz malla No. 40 y se registró su peso húmedo inicial, posteriormente se colocó en una charola y se llevó a un horno a 105 ± 5 °C durante 24 horas. Transcurrido este tiempo, se pesó de nuevo la arena para registrar el peso seco final. Se usó la ecuación (3) para calcular la humedad de la arena expresada en porcentaje.

$$\% \text{ Humedad} = \frac{\text{Peso Húmedo} - \text{Peso Seco}}{\text{Peso Seco}} * 100 \quad \text{Ecuación (3)}$$

- pH y conductividad eléctrica

Se determinaron los valores de pH y conductividad eléctrica usando un equipo multiparamétrico marca ThermoOrion modelo Star (pH/CE/Temperatura) previamente calibrado.

- Sulfatos

Se realizó la determinación de sulfatos por el método turbidimétrico, empleando un espectrofotómetro a una longitud de onda de 420 nm. Se calculó la concentración de sulfatos en la arena empleando la ecuación (4). En la que el dato de mg SO_4^{2-} representa la lectura directa del espectrofotómetro utilizado.

$$\frac{\text{mg}}{\text{L}} \text{ SO}_4^{2-} = \frac{\text{mg SO}_4^{2-} * 1000}{\text{mL muestra}} \quad \text{Ecuación (4)}$$

- Cloruros

Se realizó la determinación de cloruros por el método de Mohr. Para calcular la concentración de cloruros en la arena se empleó la ecuación (5). Donde: A= mL de AgNO_3 en la titulación de la muestra, B= mL de AgNO_3 en la titulación del blanco, N= Normalidad del AgNO_3 .

$$\frac{\text{mg}}{\text{L}} \text{ Cl}^- = \frac{(A-B) * N * 35450}{\text{mL de muestra}} \quad \text{Ecuación (5)}$$

ENSAYOS BATCH

Para llevar a cabo estas pruebas, se colocaron en vasos de precipitado de 1 L cierta cantidad de arena: 10, 20 y 30 gramos de arena previamente secada en estufa y 100 mL de una solución preparada de arsénico de 0.5 mg/L, posteriormente se pusieron en agitación y se tomaron muestras a los tiempos de 30, 60, 120 y 180 minutos de agitación, el resultado es una solución turbia y para separar la fase sólida de la líquida se colocaron las soluciones en una centrífuga modelo ROTINA 380 marca Hettich Zentrifugen, a una velocidad de 4000 rpm durante 15 minutos.

La temperatura a la que fueron realizadas estas pruebas fue de 26 ± 0.5 °C.

Una vez que se tuvieron separadas las fases sólida (arena) y líquida (solución arsenical) resultantes de las pruebas Batch, se digirieron las muestras líquidas colocando 5 mL de cada una de las muestras junto con 20 mL de agua destilada, 1 mL de HNO_3 , 3 mL de HCl y 1 mL de HF en los tubos de digestión de teflón del digestor MARS. Posteriormente, las muestras fueron digeridas bajo las siguientes condiciones de operación: 1600 W de potencia y dos rampas de 13 minutos cada una a una temperatura de 150 °C.

Las muestras sólidas se secaron a 105 ± 5 °C durante 24 horas y luego se digirieron colocando 0.8 grs. de cada una de las muestras junto con 10 mL de HNO_3 y 30 mL de HCl en los tubos de digestión.

Finalmente se analizaron con espectrometría de absorción atómica para determinar la concentración de arsénico siguiendo el procedimiento publicado por el Manual de Métodos Estándar para el Análisis de Aguas y Aguas Residuales publicado por APHA-AWWA-WPCF.

El diseño experimental de las pruebas Batch consistió en un análisis de varianza factorial para evaluar el efecto de dos factores sobre el porcentaje de remoción de arsénico en la solución (variable respuesta), los factores evaluados fueron:

- Tiempo de contacto entre la arena y la solución de arsénico.
- Relación sólido/líquido (arena/solución).

Se estableció el factor tiempo de contacto entre la arena y la solución de arsénico con 4 niveles y el factor relación S/L con 3 niveles, como se aprecia en la tabla 1.

Tabla 1. Factores del diseño experimental.

RELACIÓN S/L	TIEMPO DE CONTACTO Y AGITACIÓN (MIN)
10/100	30
20/100	60
30/100	120
---	180

Para realizar el ANOVA se empleó el software STATGRAPHICS CENTURION XV de la compañía StatPoint Inc. Se consideraron las interacciones entre los factores y un nivel de confianza de 95.0 %.

Las isothermas de adsorción que se obtuvieron a partir de los ensayos Batch, siguieron el modelo lineal (Ecuación 6), el de Freundlich (Ecuación 7) y el de Langmuir (Ecuación 8).

$$C_s = K \cdot C_m \quad \text{Ecuación (6)}$$

$$C_s = K C_m^N \quad \text{Ecuación (7)}$$

$$\frac{C_m}{C_s} = \frac{1}{\alpha\beta} + \frac{C_m}{\beta} \quad \text{Ecuación (8)}$$

En la ecuación (6): K se llama constante de adsorción, coeficiente de distribución o coeficiente de partición, y su importancia radica en que representa la máxima capacidad de adsorción del material adsorbente. En la ecuación (7): K y N son constantes. En la ecuación (8): α = constante de adsorción relacionada con la energía de vinculación (L/ μ g) y β = máxima cantidad del soluto que puede ser adsorbido por el sólido (μ g/g).

RESULTADOS Y DISCUSIONES

Los resultados de la caracterización de la arena se presentan a continuación.

La figura 1 contiene los resultados obtenidos del análisis granulométrico.

De la figura 1 puede observarse que casi el total de las partículas de la arena de Puerto Morelos pasan las mallas # 10 (2 mm) y 20 (0.84 mm), el 89 % pasa la malla # 40 (0.426 mm) y el 10 % pasa la malla # 200 (0.074 mm). Y se tiene aproximadamente 0.18 % de arena gruesa, 10 % de arena media, y 89 % de arena fina.

Los valores de los coeficientes de uniformidad y de curvatura indican que se tiene una arena altamente uniforme y con granulometría constante. Los cálculos se presentan en las ecuaciones 9 y 10.

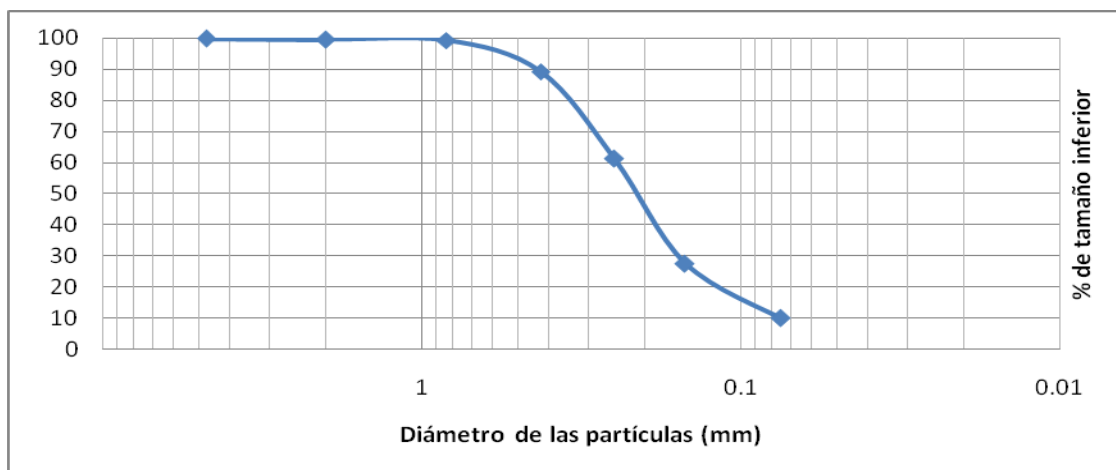


Figura 1. Análisis granulométrico.

$$\text{Coeficiente de uniformidad} = \frac{0.25}{0.075} = 3.333$$

Ecuación (9)

$$\text{Coeficiente de curvatura} = \frac{(0.18)^2}{0.25 \cdot 0.075} = 1.728$$

Ecuación (10)

Estos valores en los coeficientes de uniformidad y curvatura, indican que se tiene una arena altamente uniforme y con granulometría constante.

El coeficiente de permeabilidad calculado fue de 0.0418 cm/s (4.18×10^{-4} m/s).

En cuanto a los análisis fisicoquímicos, la humedad de la arena fue de 6 %, el pH de la arena registró un valor de 7.76, la conductividad eléctrica de 129.8 μ S/cm, la concentración de sulfatos fue de 419.2 mg/L SO_4^{2-} y la concentración de cloruros fue de 136.20 mg/L Cl^- .

Los resultados de los ensayos Batch se aprecian en la tabla 2 y los resultados del análisis ANOVA se resumen en la tabla 3.

Tabla 2. Porcentajes de remoción de arsénico.

RELACIÓN S/L	10/100	20/100	30/100
TIEMPO (MIN)			
30	14.22210286	18.24850286	17.13097
60	18.52788571	17.64043429	19.69472
120	19.79332571	23.68825143	34.79783
180	22.55428571	32.62850286	37.96965

Tabla 3. Resultados del análisis ANOVA.

FUENTE	SUMA DE CUADRADOS	GL	CUADRADO MEDIO	RAZÓN-F	VALOR-P
EFFECTOS PRINCIPALES					
A:Rel SL	148.759	2	74.3793	4.22	0.0718
B:Tiempo	406.027	3	135.342	7.67	0.0178
INTERACCIONES					
AB	105.818	6	17.6364	1.00	0.5000
RESIDUOS	0.0	0			
TOTAL (CORREGIDO)	660.604	11			

Según el análisis ANOVA únicamente el factor Tiempo de contacto tiene un efecto estadísticamente significativo sobre la remoción de arsénico en las pruebas Batch con un 95.0% de nivel de confianza. Y analizando individualmente cada factor, los valores con los que se obtuvo una mejor remoción de arsénico fueron el tiempo de contacto de 180 minutos y la relación sólido líquido de 30/100.

En la figura 2 se muestra la gráfica de las isothermas de adsorción obtenidas para el modelo lineal, de Freundlich y de Langmuir empleando una relación arena-solución de 30/100 en las pruebas Batch. Puede observarse que la isoterma que mejor se ajusta a los datos obtenidos es la isoterma de Langmuir.

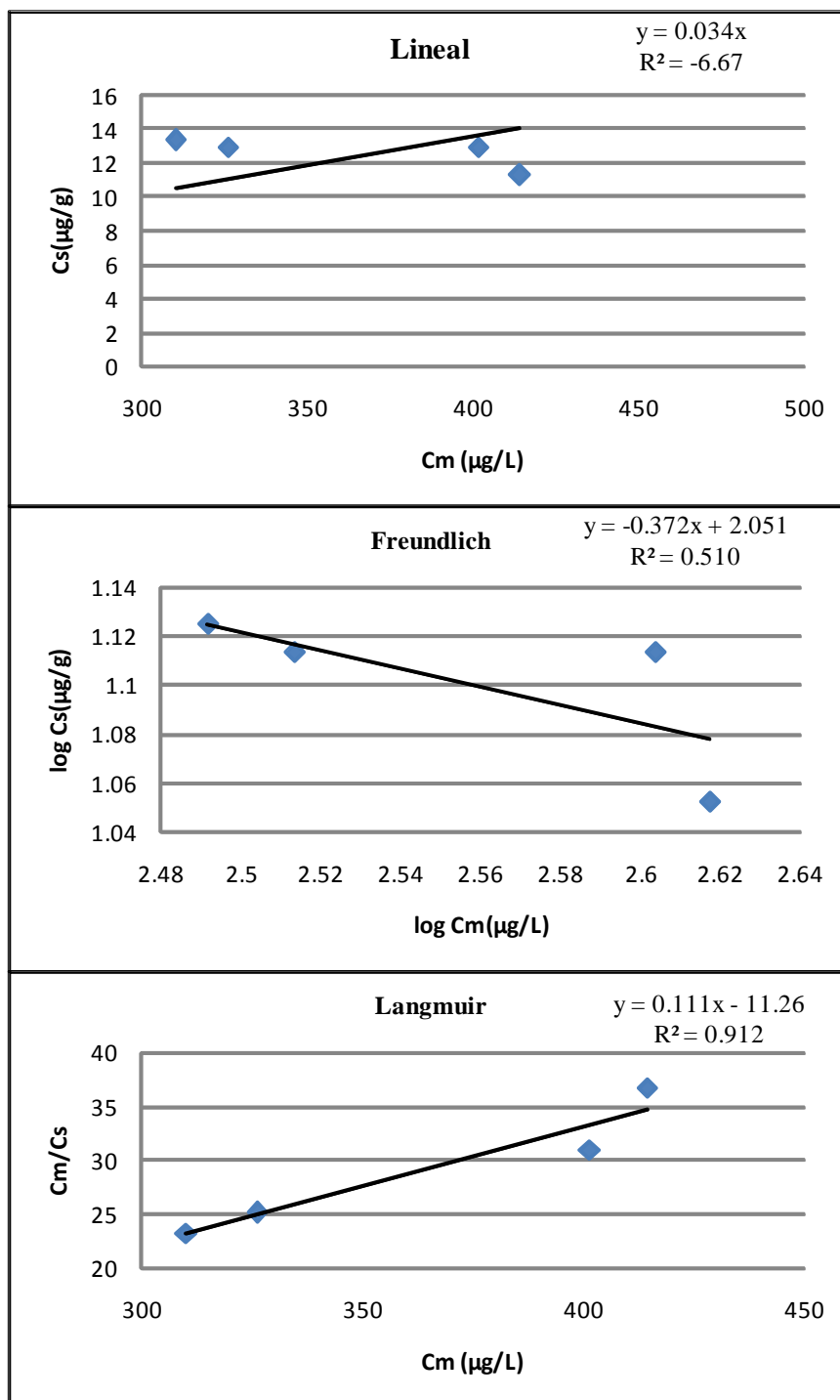


Figura 2. Isothermas de adsorción de arsénico en arena. Concentración inicial de arsénico = 0.5 mg/L y 30 gramos de arena en 100 mL de solución.

CONCLUSIONES

Con base a los resultados obtenidos es el trabajo puede concluirse que:

El tiempo de contacto entre la arena y el arsénico en solución tiene un efecto estadísticamente significativo sobre la eficiencia de remoción del arsénico. Siendo el tiempo de contacto de 180 minutos con el que se obtuvo una mayor remoción.

El modelo de isoterma que mejor se ajustó a los datos obtenidos en las pruebas Batch es el modelo de Langmuir.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. ALONZO, S., VINAJERA, R., RODRIGUEZ, R. Granulometría de dos tipos predominantes de suelo del estado de Yucatán. *Ingeniería*, 10(3), 61-68. 2006.
2. CARBONELL, A., BURLÓ, F., MATAIX, J. Arsénico en el sistema suelo-planta. Significado ambiental. Ed. Universidad de Alicante, España. 1995.
3. FLORES, E., ARMIENTA, A., MICETE, S., VALLADARES, M. Tratamiento de agua para consumo humano con alto contenido de arsénico: Estudio de un caso en Zimapán Hidalgo-México. *Información Tecnológica*, 20(4), 85-93. 2009.
4. HOSSAIN, M., ISLAM, M. Experimental and numerical modeling of arsenic transport in Limestone. *Energy Sources. Part A*, (30), 1189-1201. 2008.
5. KIM, M., NRIAGU J., HAACK S. Carbonate ions and arsenic dissolution by groundwater. *Environmental Science & Technology*, 34(15), 3094-3100. 2000.
6. MÉNDEZ, M., ARMIENTA, A. Arsenic phase distribution in Zimapán mine tailings, México. *Geofísica Internacional*, 42(1), 131-140. 2003.
7. NARVÁEZ, D. Evaluación de zeolitas sintetizadas a partir de residuos de carbón, en la remoción de arsénico en agua para consumo humano. Tesis de maestría, Instituto Politécnico Nacional, México, D.F. 2009.
8. RODRÍGUEZ, R., Y ECHEVERRÍA, M. Reducción de arsenico en agua. Uso de un método doméstico. Seminario Agua. Editorial de la Universidad Tecnológica Nacional, Argentina. 2008.
9. WANG, S., MULLIGAN, C. Occurrence of arsenic contamination in Canada: Sources, behavior and distribution. *"Science of the total environment"*, (366), 701-721. 2006.