

Comunicación Técnica

Estudio de un método alternativo para la purificación de arsénico del agua

Valquiria Campos

Departamento de Geología Ambiental. Instituto de Geociências, Universidade de São Paulo. Rua Kyoto, 98-Jardim Japão, São Paulo, Brasil. CEP: 02131-010; E-mail: vcampos@usp.br

Recibido el 26 de febrero del 2003; aceptado el 16 de junio del 2003

Resumen. En áreas agrícolas, el uso indiscriminado de agroquímicos, compromete la calidad ambiental. El uso continuo de fertilizantes sintéticos y pesticidas eleva la concentración de las sustancias tóxicas del suelo, con la consecuente contaminación de los acuíferos. Fue cuantificada la presencia de arsénico en aguas en una zona rural de São Paulo. La lana de acero fue eficiente en la remoción de arsenito y arsenato del agua. La recuperación ocurre en ppm durante los primeros minutos de contacto. La principal ventaja del proceso, se debe al bajo precio y la aplicación domiciliar. La capacidad de la adsorción es debido a los procesos electroquímicos arsénico-hierro.

Palabras clave: Agua, purificación, arsenito, arsenato, adsorción.

Abstract. Traditional agriculture faces not only environmental contamination by pesticides but also through synthetic fertilizers containing polluting elements, the continued application could compromise or limit the use of the water, especially for human consumption. Ingestion of inorganic arsenic from drinking water is known to cause cancer. This study investigates the concentration of arsenic in a relevant rural zone in São Paulo State. Based on data from the experiments, the steel-wool filter is the most important for residential application. Removal of As (V) and As (III) to parts per million (ppm) level within 15 min is fairly common. The adsorption capacity of the steel-wool is due to electrochemical reactions of iron-arsenic.

Keywords: Water, purification, arsenite, arsenate, adsorption.

Introducción

Las actividades humanas modifican el crecimiento y la distribución natural de arsénico. Estos disturbios provienen de los procesos como la combustión de carbón, la fundición, el refinamiento de metales, la producción de acero, la incineración de basura, minería y agricultura [1].

Al cambiar las condiciones químicas del medio como el pH, el potencial redox y la actividad microbiana, el arsénico adquiere diferentes estados de oxidación +5, +3, 0 y -3, (H_2AsO_4^- , H_3AsO_3 , As y AsH_3 , respectivamente). El arsenato, es la especie predominante del arsénico en las aguas superficiales, no obstante, algunos microorganismos pueden reducirlo a arsenito y otras especies.

El arsénico presenta un alto grado de toxicidad y al mezclarse con aguas naturales puede ser ingerido por especies vivas, causando efectos dañinos a la salud humana [2]. En 1984, la World Health Organization [3] informó de los efectos clínicos dañinos del arsénico, al ser ingerido afectando los sistemas respiratorio, gastrointestinal, cardiovascular y nervioso. De acuerdo a la International Agency for Research on Cancer [4], el arsénico se clasifica como una sustancia carcinogénica del grupo 1. La toxicidad del arsénico para el organismo humano puede variar según el tipo de exposición (aguda o crónica), la vía de absorción y el tiempo total de exposición. De acuerdo a la US Environmental Protection Agency el concentración del arsénico en agua no debe excederse a $50 \mu\text{g L}^{-1}$, pero que es necesario reducir el contenido de arsénico en agua para $10 \mu\text{g L}^{-1}$. Existe una literatura de métodos y patentes para eliminar el arsénico en el agua. La investigación sobre

arsénico se incrementó notablemente después de los accidentes de Bangladesh y del Oeste de Bengala, donde cerca de setenta y seis millones de personas consumen agua que contiene una gran concentración de arsénico (50 a $3\,500 \mu\text{g L}^{-1}$). La filtración doméstica aplicada en el tratamiento del agua para consumo, es un proceso simple cuyo precio varía de acuerdo con el medio filtrante utilizado (carbón activado, arena, resinas, carbonatos de calcio, magnesio, entre otros). El uso de filtrador es una medida preventiva, principalmente, en las residencias que se abastecen de agua directamente de los pozos. Para la purificación del agua doméstica el método filtrante más ampliamente utilizado es el carbón activado de origen vegetal, proveniente de la cáscara de coco. Estudios realizados en el área de Jundiaí, en el Estado de São Paulo, han revelado contenidos importantes de arsénico en las aguas naturales (0.13 a $0.17 \mu\text{g L}^{-1}$), la aplicación intensiva de pesticidas y fertilizantes resulta una práctica común local. De esta forma, buscando atender a las necesidades de estos sitios desprovistos de abastecimiento de agua potable, Campos [5] estudió un método alternativo para la purificación del arsénico en el agua. La lana de acero fue utilizada como medio filtrante para la eliminación de arsénico (III) y (V). El presente trabajo tiene como objetivo verificar el efecto de la concentración, potencial redox y pH de las reacciones de adsorción y precipitación de arsénico en la lana de acero. Las interpretaciones se derivan de los resultados de experimentos en laboratorio y en cálculos termodinámicos.

Materiales y Métodos

Con el objetivo de verificar la capacidad de retención de arsénico se realizaron estudios experimentales, consistentes en la introducción de masas conocidas de lana de acero junto con soluciones conteniendo diferentes concentraciones de arsénico, observándose el comportamiento aniónico después de pocos minutos de contacto.

En el estudio experimental del eliminación del arsénico en agua para consumo humano, se utilizó lana de acero del Bombril S.A., como material adsorbente fácilmente obtenido en el comercio. La solución de arsenito fue preparada con trióxido del arsénico (As_2O_3) y la solución de arsenato con pentóxido del arsénico (As_2O_5), ambos disueltos en NaOH. Estas sales de arsénico son moderadamente solubles en agua, no obstante, se disuelven fácilmente en medio alcalino, produciendo H_3AsO_3 y H_2AsO_4^- . Las análisis del arsénico fueron realizados por espectrofotometría de absorción atómica (Varian AA220FS) con generación de hidruros VGA-76 y límite de detección de $0.005 \mu\text{g L}^{-1}$. Para la determinación de los elementos totales fue utilizado ICP-MS (Perkin Elmer ELAN 6000). Los resultados analíticos representan valores medios de tres determinaciones. Los análisis de la morfología de superficie de los materiales fueron hechos en un microscopio electrónico (modelo 440i de la Léo), en el Laboratorio de Microscopía Electrónica de Barrido del Instituto de Geociencias de la Universidade de São Paulo. Los análisis microscópicos de As se hicieron antes y después del tratamiento químico.

Resultados y Discusión

La masa del material adsorbente fue fijado en un gramo para 50 mL de solución, con precisión hasta el cuarto decimal. Las mezclas fueron dejadas en reposo y como control fueron leídos los pH inicial y final (5.20 a 6.72) con Eh 0.21 a 0.34 V. Las reacciones posibles del sistema arsénico y lana de acero, se presentan con cálculos termodinámicos y con la rapidez de

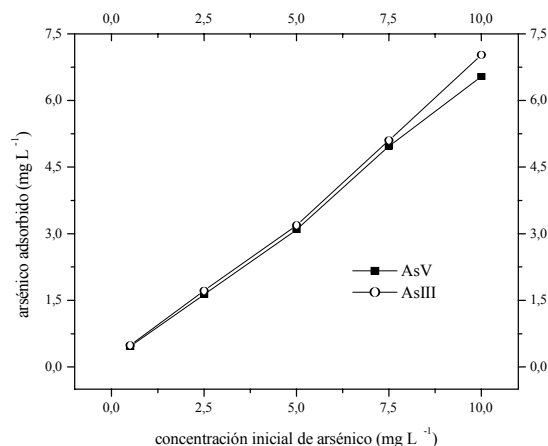


Fig. 1. Proyección de las concentraciones de arsénico adsorbidos en lana de acero después del equilibrio (retención de arsénico y concentración inicial).

cada reacción. Se efectuaron pruebas a temperatura ambiente, utilizando inicialmente disoluciones de As con concentraciones de 0.5; 2.5; 5.0; 7.5 y 10 mg L^{-1} . Las disoluciones de partida, después de 15 min de contacto con el material, fueron filtradas y enviadas a análisis químicos. El comportamiento de este material, respecto a la eliminación de arsénico de la solución, fue significativo, frente a la variación de la concentración, tomando en cuenta el tiempo de contacto pre-establecido de 15 min. Esta serie de experimentos fue repetida con aniones arsenato y arsenito, observándose un comportamiento similar para ambos, o sea, la retención gradual del arsénico por la lana de acero. El análisis total de las soluciones finales (aguas que fueron sometidas al tratamiento) no detectó otros metales que limitasen el uso de la agua para el consumo. Los resultados obtenidos se presentan en la Fig. 1.

Posteriormente, se realizaron ensayos sobre la base de los datos suministrados por Renzoni [6], que reportan niveles de As en el suelo de 0.2 a 40 mg g^{-1} , observándose que el aumento de la concentración sigue un crecimiento de la retención de arsénico por la lana de acero.

La estabilidad química del hierro en agua no es invariable, ya que en el momento de la inmersión de la lana de acero, ocurrirá cierta contaminación del agua con iones Fe^{2+} . Por este motivo, se ha considerado que el nivel de contaminación de cualquier sustancia considerada "pura" es de 10^{-6} M [7].

El mecanismo de reacción entre el arsénico y la lana de acero es un proceso catódico, o sea, de reducción del arsénico que ocurre, gracias a los electrones que surgen de la reacción anódica del hierro. Las reacciones electroquímicas para arsénico y hierro se presentan a continuación [8]:

serie electroquímica	E°/V
(1) $\text{Fe}^{2+}_{(\text{aq})} + 2 \text{e}^- \leftrightarrow \text{Fe}_{(\text{s})}$	-0.44
(2) $\text{AsO}_4^{3-}_{(\text{aq})} + 2\text{H}_2\text{O}_{(\text{l})} + 2 \text{e}^- \leftrightarrow \text{AsO}_2^-_{(\text{aq})} + 4 \text{OH}^-_{(\text{aq})}$	-0.71
(3) $\text{H}_3\text{AsO}_4_{(\text{aq})} + 2\text{H}^+_{(\text{aq})} + 2 \text{e}^- \leftrightarrow \text{HAsO}_2_{(\text{aq})} + 2 \text{H}_2\text{O}_{(\text{l})}$	+0.56
(4) $\text{AsO}_2^-_{(\text{aq})} + 2\text{H}_2\text{O}_{(\text{l})} + 3 \text{e}^- \leftrightarrow \text{As}_{(\text{s})} + 4 \text{OH}^-_{(\text{aq})}$	-0.68
(5) $\text{HAsO}_2^-_{(\text{aq})} + 3\text{H}^+_{(\text{aq})} + 3 \text{e}^- \leftrightarrow \text{As}_{(\text{s})} + 2\text{H}_2\text{O}_{(\text{l})}$	+0.24

La relación entre potencial de óxido-reducción se verifica mediante aplicación de la ecuación de Nernst (ecuación 1) a 25°C , para cada una de las reacciones descritas, obteniéndose así, reacciones globales sumando los pares (1)+(2); (1)+(3); (1) + (4); (1) + (5). La energía libre de Gibbs (ΔG) fue obtenida mediante la ecuación 2 y se presenta en la Tabla 1.

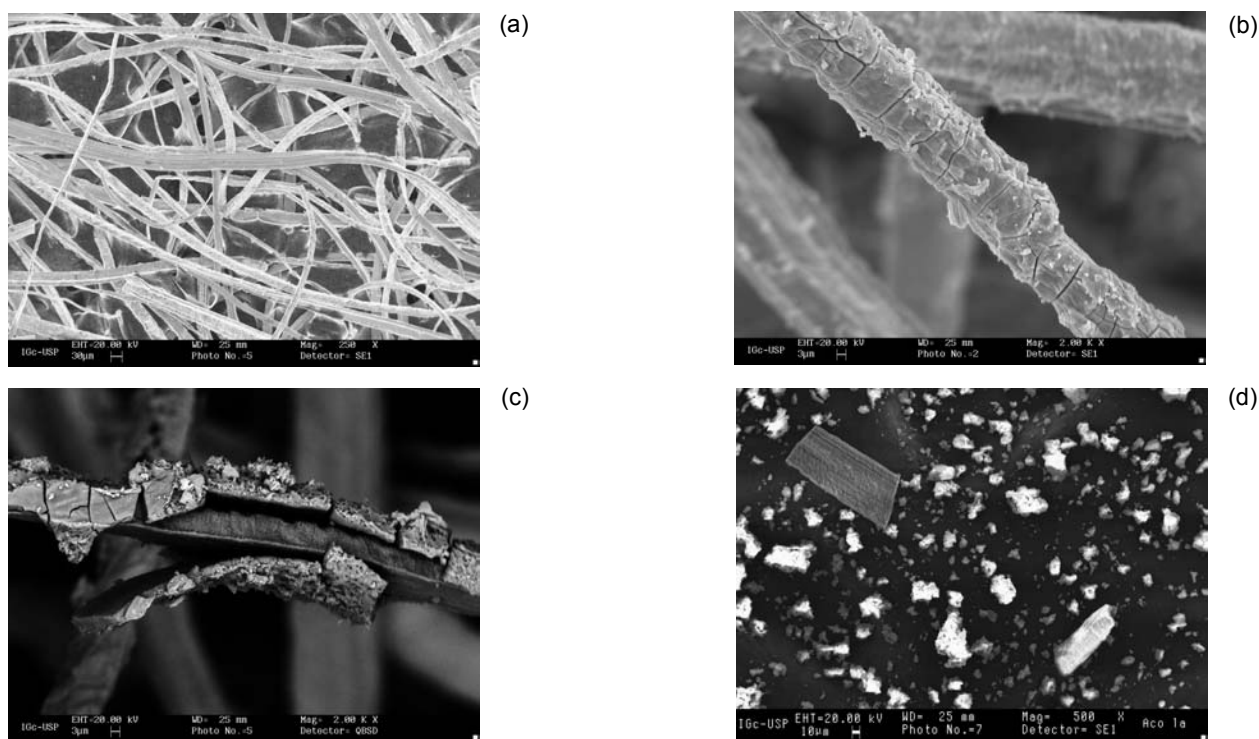
$$(E_e = E^\circ + (0,059 / z) \log ([\text{ox}] / [\text{red}])) \quad (1)$$

$$\Delta G = -z F E_e \quad (2)$$

Para observar el compartimiento de la lana de acero frente a la concentración de arsénico fueron realizados ensayos utilizando una solución saturada de diácido arsenato de potasio. El pH de la solución fue de 4.45 con Eh de 0.49 V; el tiempo de contacto pre-establecido fue de 7, 15 y 30 días. El material fue separado por filtración y enviado para su examen con microscopía electrónica de barrido constatándose la aparición de tres fases: en la primera se observó una capa cubriendo los

Tabla 1. Reacciones globales de los pares Fe / As, seguido de la energía libre de Gibbs de las respectivas reacciones.

n°	Reacción global	ΔG (KJ.mol ⁻¹)
(6)	$\text{Fe}_{(s)} + \text{AsO}_4^{3-}{}_{(aq)} + 2 \text{H}_2\text{O}_{(l)} \rightleftharpoons \text{Fe}^{2+} + \text{AsO}_2^-{}_{(aq)} + 4 \text{OH}^-{}_{(aq)}$	+153.36
(7)	$\text{H}_3\text{AsO}_4{}_{(aq)} + \text{Fe}_{(aq)} + 2 \text{H}^+{}_{(aq)} \rightleftharpoons \text{HAsO}_2{}_{(aq)} + \text{Fe}^{2+} + 2 \text{H}_2\text{O}_{(l)}$	-154.64
(8)	$3\text{Fe}_{(s)} + 2\text{AsO}_2^-{}_{(aq)} + 4 \text{H}_2\text{O}_{(l)} \rightleftharpoons 3 \text{Fe}^{2+} + 2\text{As}_{(s)} + 8 \text{OH}^-{}_{(aq)}$	+960.50
(9)	$3\text{Fe}_{(s)} + 2\text{HAsO}_2^-{}_{(aq)} + 6\text{H}^+{}_{(aq)} \rightleftharpoons 3 \text{Fe}^{2+} + 2\text{As}_{(s)} + 4 \text{H}_2\text{O}_{(l)}$	-903.18

**Fig. 2.** Micrografías electrónicas de barrido de lana de acero, después del contacto con solución saturada de arsénico: (a) material de partida (lana de acero), (b) 7 días de contacto, (c) 15 días de contacto y (d) 30 días de contacto.

hilos; la segunda, con 15 días de contacto, presentó despegamiento de tal capa y en la tercera, después de 30 días de contacto, la desintegración del material de partida (Fig. 2). Los difractogramas de rayos X muestran la aparición de la fase amorfa. Se verificó que el aumento del tiempo de contacto aumenta la cantidad del material amorfo. En 7 días de contacto con la solución saturada de arsénico, se observa la formación de una película adherente al metal. A pesar de no haber estudios de la estequiometría química del material formado, al parecer, se trata de la formación de espécimen amorfo de arsenato de hierro $\text{FeAsO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ por las condiciones experimentales y por la coloración verdosa del precipitado. De acuerdo con diagrama Eh-pH para sistema As- H_2O , se tiene predominio de especies $\text{Fe}(\text{OH})_3$ y H_2AsO_4^- :



Estos datos revelan que la lana de acero es muy resistente a la presencia de concentración de arsénico (solución saturada

con 12 g de arsénico para 50 mL), en pH extremadamente bajos, desintegrándose en 30 días de contacto.

Conclusión

La lana de acero fue probada como filtro de purificación de agua debido a su bajo valor y la facilidad de adquisición en establecimientos comerciales. El uso de hierro en forma de lana de acero probó ser un método eficiente para la retención de arsénico, además de ser de fácil aplicación en los filtros caseros. El arsénico es retenido en la lana de acero a través de adsorción, y la magnitud de este proceso depende de varios factores, dentro de los cuales se incluye el Eh-pH de la solución en equilibrio y la cantidad de elemento en la solución. La lana de acero tiene capacidad de adsorción mayor que otros productos, por ejemplo, zinc y aluminio, por lo que presenta un potencial de remediación de compuestos inorgánicos de agua. El cálculo de la energía libre de Gibbs indica las posibi-

lidades de transformaciones dentro del sistema arsénico-lana de acero. Las reacciones de óxido-reducción ocurren simultáneamente en el proceso de adsorción del arsénico en la superficie.

Cuando la lana de acero fue sometida al tratamiento químico con concentración mínima de arsénico, en la forma de H_2AsO_4^- y H_3AsO_3 , se observó el fenómeno de adsorción. En disoluciones con alta concentración de arsénico, ocurrieron reacciones de disolución del material de partida y precipitación del material amorfo. En solución saturada en condiciones fuertemente oxidantes, el arsénico fue co-precipitado como As (V).

Es importante resaltar la alta capacidad de adsorción de la lana de acero para este elemento contaminante. Los mecanismos de reacción dependen de la concentración, Eh y pH de las soluciones. El adsorción del arsenito fue ligeramente más eficiente.

Agradecimientos

Al apoyo financiero de la "Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de São Paulo"-FAPESP (proceso de nº 97/07129-4), por los recursos concedidos. Al Químico Nilton Pereira Alves de Quimlab, en São José dos Campos, por el apoyo técnico.

Referencias

1. Chilver, D. C.; Peterson, P. J. *Lead, Mercury, Cadmium and Arsenic in the Environment*. John Wiley & Sons, New York. **1987**, 347 p.
2. Gorby, S. M. *Arsenic in Human Medicine*. In Nriagu, J. O. *Arsenic in environmental*. John Wiley & Sons, New York. **1994**, 430 p.
3. World Health Organization. Guidelines for drinking water quality. Geneva, WHO, **1984**, 13-21.
4. International Agency for Research on Cancer. Monographs on the evaluation of the carcinogenic risk of chemical to man: some metals and metallic compounds. IARC: Lyon, **1980**, 2 Vols.
5. Campos, V. *Environmental Geology* **2002**, *42*, 81-82.
6. Renzoni, A.; Mattei, N.; Lari, L.; Fossi, M. C. Cancer risks from arsenic in drinking water. In: Smith, A. *Contaminants in the environment*. Lewis Publishers, Florida. **1994**, 394p.
7. Wolyneć, S.; Técnicas eletroquímicas em corrosão. *Programa de Graduação em Engenharia Metalúrgica e de Materiais – PMT 781*. São Paulo, EPUSP, **1998**; 112 p.
8. Lide, D. R.; *Handbook of Chemistry and Physics*. New York, CRC Press, **1996**.