

Estudio de la remoción de arsénico en aguas con adsorbente compuesto celulosa esférica/akaganita.

Favot, Matías; Leone, Giuliana,

Instituto de Tecnología Celulósica- Facultad de Ingeniería Química - UNL

Área: Ingeniería. Sub-área: Ambiental

INTRODUCCIÓN

La contaminación por arsénico en aguas naturales es un problema a nivel mundial por las implicancias nocivas para el medio ambiente y la salud poblacional. Los compuestos de arsénico inorgánico son extremadamente tóxicos. Los síntomas de la exposición prolongada a altos niveles se observan principalmente en piel o la aparición de HACRE.

En Santa Fe la explotación del agua subterránea juega un papel muy importante, debido a que muchas localidades dependen de este recurso para consumo. El CAA en coincidencia con la OMS recomiendan 10 µg/L para agua de bebida. El Ente Regulador de Servicios Sanitarios de Santa Fe propuso no adoptar niveles menores a 30 µg/L. El cambio de concentración mediante el proceso de ósmosis inversa, empleado usualmente, requiere de una gran inversión económica. Entre los métodos alternativos se encuentran aquellos basados en adsorbentes naturales y/o sintéticos.

Guo, en su tesis doctoral, preparó un nuevo adsorbente basado en celulosa esférica y oxihidróxido de hierro. Utilizó un proceso de carga continua para distribuir en forma estable y homogénea la *akaganita* (β -FeOOH) dentro de las esferas y estudió su aplicación para la remoción de arseniato y arsenito de aguas subterráneas.

La celulosa esférica junto con las esponjas y membranas celulósicas son representativas de una gama de productos innovadores basados en celulosa, polímero orgánico más abundante de la naturaleza. Las ventajas de estos materiales son la porosidad, hidrofiliidad, posibilidades de modificación tanto química como morfológica, elasticidad, materia prima renovable y además son biodegradables y biocompatibles.

En este trabajo se presenta el desarrollo de un adsorbente compuesto de esferas de celulosa/*akaganita*. Las esferas se recubrieron con distintas cantidades de Fe bajo la forma cristalina de *akaganita*. Luego, se analizó mediante pruebas batch la capacidad de remoción de arsénico, relación agua:esferas e influencia de la cantidad de Fe/mL esferas, en aguas sintética y natural provenientes de localidades de Santa Fe, Argentina. Además se realizaron ensayos de laboratorio de remoción de arsénico en aguas sintéticas en mini-columnas de lecho fijo a temperatura y flujo constante.

PRINCIPALES OBJETIVOS

- Preparar y caracterizar el adsorbente compuesto celulosa esférica/oxihidróxido de hierro (*Akaganita*, β -FeOOH) para remoción de arsénico en aguas.
- Realizar pruebas batch utilizando aguas sintéticas y aguas subterráneas naturales.
- Lograr el escalonamiento de acuerdo a los resultados de las pruebas batch a ensayos en mini-columnas con aguas sintéticas.

METODOLOGÍA

Preparación del soporte

Las esferas de celulosa se formaron a partir de soluciones de rayón de viscosa, con diferentes grados de maduración y 4,42% de celulosa. La misma se llevó a cabo por goteo de la solución de viscosa con bomba de jeringa a un caudal de 30 ml/h.

La altura de caída se ajustó a 1,5 cm de la superficie del baño de coagulación y regeneración (H_2SO_4 12,5 % V/V y Na_2SO_4 anhidro 20 % P/V) a 25 °C.

Preparación del adsorbente compuesto

Las diferentes esferas de celulosa se recubrieron con oxihidróxido de hierro (*akaganita*) mediante un proceso de cargas sucesivas mediante el procedimiento de hidrólisis/precipitación en sucesivas etapas. A una solución acuosa de $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 0,37 M se agregó a caudal constante una solución de NaOH 1M como agente precipitante, a temperatura controlada (30 °C) y agitación continua (200 rpm) hasta pH final 5.

Se analizó el efecto de la maduración de la viscosa (índice de sal) en el comportamiento de las esferas durante el proceso de carga. Aquellas que presentan un IS 10 se recubrieron con 3 cargas y las preparadas con IS 7 se recubrieron con 3 y 6 cargas.

Pruebas batch de remoción de arsénico (As)

En los ensayos de adsorción batch se usaron soluciones de As (V) formuladas en el laboratorio (aguas sintéticas) y muestras de aguas subterráneas provenientes de distintas localidades de la Provincia de Santa Fe. En las formulaciones de aguas sintéticas se utilizó un patrón de ácido arsénico (H_3AsO_4 en 0,5M de HNO_3) con concentraciones de 150 y 1006 ppb. Las muestras de agua subterráneas contenían 1128, 693, 533, 220 y 184 ppb de concentraciones de As (V). Los ensayos batch, se realizaron con 1 mL de esferas y se analizó la variación en la relación agua:esferas de 50:1 a 25:1 con concentraciones de Fe de 53 y 117 mg /mL de esferas.

Pruebas en columna

Se utilizó una columna de 50 ml de capacidad con diámetro interno de 1,37 cm, la misma se llenó con 30 ml de esferas cargadas con *akaganita*. Se utilizaron dos muestras de adsorbentes compuestos con concentraciones de Fe de 53 y 117 mg/mL de esferas. Estos ensayos dinámicos se efectuaron con aguas sintéticas con concentraciones de As (V) de 200 y 1058ppb. Reproduciendo los resultados de las pruebas batch, se optó por la mejor condición de remoción de As con la relación agua:esferas de 25:1, por lo que el volumen pasado en cada ensayo fue de 750 ml. El caudal se definió de acuerdo al EBCT (Empty Bed Contact Time), el mismo fue de aproximadamente 325 ml/h.

PROCEDIMIENTOS ANALÍTICOS

Las esferas celulósicas fueron caracterizadas mediante análisis de imágenes de partículas húmedas por microscopía óptica. La distribución de tamaño se determinó estadísticamente a partir de sus diámetros. La *akaganita* se identificó mediante difracción de Rayos X. La cuantificación del contenido de hierro en el adsorbente se realizó por espectrofotometría a 510nm. La concentración de As no adsorbido se analizó por Espectrometría de Absorción atómica con generación de hidruro e inyección en flujo.

RESULTADOS

La determinación del tamaño y porosidad del soporte de celulosa con distintos índices de maduración se realizó por análisis de imagen midiendo muestras de 100 esferas húmedas. Para las esferas con índices de maduraciones de 10 y 7 se obtuvieron los diámetros promedios de $2946 \pm 12,4\mu\text{m}$ y $2454 \pm 6,3\mu\text{m}$ y las porosidades volumétricas de 94,2 % y 90,3% respectivamente.

La identificación del mineral de hierro depositado en el soporte de celulosa se llevó a cabo por difracción de rayos X, comparando los difractogramas correspondientes al patrón de *akaganita* y el cargado en la celulosa esférica.

En la Tabla 1 se observa que las partículas con índice de sal 7 y a medida que aumenta el número de cargas, el contenido de hierro aumenta manteniéndose la estructura de las esferas. Comparativamente, las esferas con índice de sal 10 soportaron solamente 3 cargas sucesivas, y en la cuarta carga se verifico la ruptura de importante cantidad de esferas.

En la Tabla 2 se muestran las pruebas batch de remoción de As en aguas sintéticas por 1 hora de tratamiento. Se observa que al aumentar el contenido de Fe en ambos absorbentes se produce una mayor remoción.

Analizando la relación agua esferas se observa que para baja concentración de As inicial el nivel de remoción de As es independiente de la misma. Pero al aumentar la concentración inicial (1006ppb) para alcanzar buenos niveles de remoción se debe disminuir la relación agua:esferas.

En la Gráfica 1 se muestra el comportamiento de las esferas utilizando en este caso aguas de origen natural. Se puede observar que las aguas subterráneas que contenían valores de As menores a 220ppb y tratadas con esferas con 117 mgFe/mL permiten obtener valores permitidos para el consumo humano.

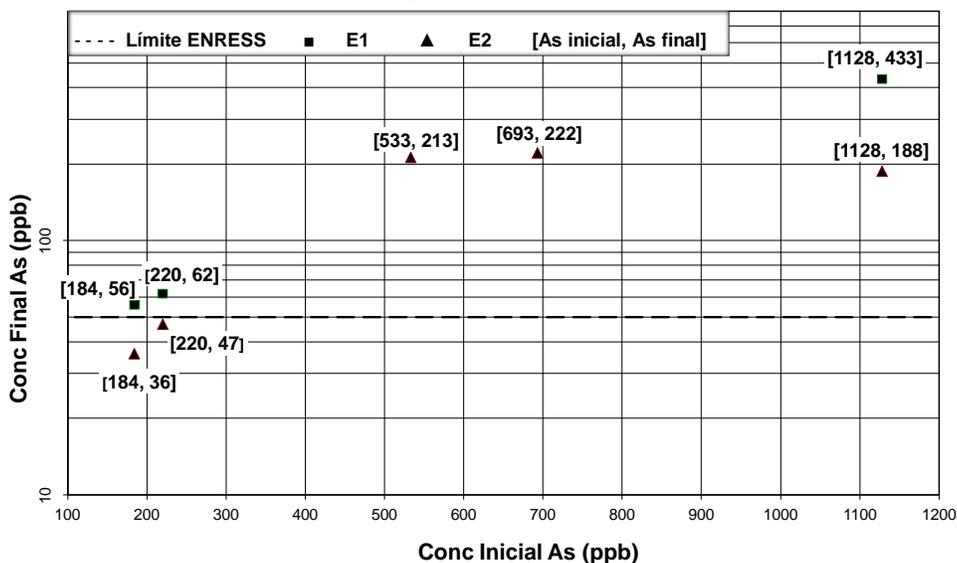
Mientras que estos valores no se alcanzan utilizando las esferas con 53mg/mL.

Tabla 1: Cantidad Fe en esferas en función del índice de sal y del número de cargas.

Nº de Cargas	mg Fe/ml esferas	
	Índice de sal	
	10	7
3	53	42
6	-	117

Tabla 2: Pruebas batch en aguas sintéticas con diferentes cargas de Fe y relaciones agua:esferas.

[Fe] mg/mL esferas	Relación agua:esferas	[As(V)] _{inicial} (ppb)	[As(V)] filtrado (ppb)
53	25:1	150	10
		1006	370
	50:1	150	10
		1006	626
117	25:1	150	10
		1006	212
	50:1	150	10
		1006	285



Gráfica 1: Pruebas batch en aguas naturales con diferentes cargas de Fe.

Prueba en columna con esferas cargadas de Fe con 53 mg/mL esferas

Se realizaron 6 pruebas con una concentración inicial promedio de 1058ppb, obteniéndose una concentración de As en el filtrado de agua sintética de 250ppb, es decir, la columna extrajo en promedio el 76 % del As presente en la solución.

Empleando la misma columna, se realizaron pruebas con una concentración inicial de 200ppb, con el fin de evaluar la saturación de los sitios adsorbentes de Fe en As. En la Tabla 3 se observa que hasta la novena prueba el valor de la concentración de As en el agua tratada no varía, mientras que a partir de la décima prueba se observa una disminución de la capacidad de adsorción de As(V).

Tabla 3: Pruebas de capacidad de adsorción en mini-columna con esferas cargadas con 53mg/mL

N° de volúmenes pasado	[As(V)] _{inicial}	[As(V)] _{filtrado}	% As(V) retenido
1 a 9	200	30	85
10	200	50	75
11	200	75	63
12	200	75	63

Prueba en columna con esferas cargadas de Fe con 117 mg/mL esferas

Se hicieron 6 pruebas con una concentración inicial de 275ppb, obteniéndose una concentración de As en el agua tratada promedio de 15ppb, es decir, la columna adsorbió en promedio el 94% del As presente en la solución.

CONCLUSIONES

En el marco del trabajo desarrollado se puede concluir:

Se pudo obtener un adsorbente compuesto de celulosa regenerada/oxihidróxido de hierro con distintas concentraciones de hierro depositado.

El adsorbente preparado con menor índice maduración permitió mayor cantidad de *akaganita* sin alteración de las esferas.

Cuando las concentraciones de As iniciales en las aguas fueron del rango de 200-300 ppm (valores normales de los pozos de la provincia), se lograron obtener concentraciones de As en las aguas tratadas que cumplen con los parámetros requeridos por el ENRESS.

La continuidad de este trabajo comprende la realización de ensayos batch para la determinación de las capacidades máximas de adsorción de cada esfera y el estudio del efecto matriz que se observa a la hora de comparar ensayos realizados con aguas sintéticas y aguas naturales.

Por otra parte se plantea evaluar la capacidad de regeneración del adsorbente saturado de arsénico proveniente de las pruebas en las mini-columnas.

BIBLIOGRAFÍA

- **Guo X., Chen F**, 2005. Removal of arsenic by bead cellulose loaded with iron oxyhydroxide from groundwater". Environ. Sci. Technol., 39(17), 6808-6818.
- **Olmos G., Taleb M. C. et al**, 2014. "Obtención de productos regenerados de celulosa a partir de solución de viscosa". 14° SAM-CONAMET / IBEROMAT.
- **Taleb M.C., Balbi M.C., Alconchel S.A., Maximino M.G.**, 2015. "Adsorbente celulosa/akaganita para remoción de arsénico en aguas subterráneas" 15° SAM- CONAMET / IBEROMAT.
- **Jianhai Z., Wein L., Qigang C., Wenpu L., Yanping L.**, 2012 "Adsorptive characteristics of akaganeite and its environmental applications:a review".Environmental Technology Reviews, 114-126.