

Preparación, caracterización y evaluación preliminar de pellets de base mineral para la remoción de arsénico en aguas

Preparation, characterization and preliminary evaluation of mineral based pellets for the removal of arsenic in waters

Edgardo Soto¹
María J. Gonzalez²
Lía Botto³

¹CINDECA-CONICET, FCE, UNLP. Calle 47 N° 257, La Plata, 1900, Argentina.

²INREMI-CICPBA, FCNyM, UNLP. 64 y 120, La Plata, 1900, Argentina.

³CEQUINOR- CONICET, FCE, UNLP. Boulevard 120 e/60 y 64 N° 1465, La Plata, 1900, Argentina.

marijogonzalez@quimica.unlp.edu.ar

RESUMEN

El arsénico, contaminante geogénico de aguas subterráneas, que afecta a gran parte del centro y norte del país, conduce a la grave patología hidroarsenismo crónico regional endémico (HACRE). Por su peligrosidad, la Organización Mundial de la Salud (OMS) ha fijado para su concentración un límite máximo de $10 \mu\text{g l}^{-1}$. Son numerosas las técnicas de tratamiento propuestas para su eliminación. La adsorción utilizando sistemas oxídicos conteniendo cationes trivalentes como Fe y Al, procede mediante el mecanismo de formación superficial de complejos M-O-As, destacándose por su simplicidad y bajo costo. En base a trabajos previos usando geo-adsorbentes constituidos por aluminosilicatos ricos en hierro (proceso “batch”), en esta comunicación se reporta como alternativa la formación de pellets conteniendo mezclas variables de mineral, materiales cementíceos (ligantes) y otros aditivos. En una primera etapa se procedió a la preparación y análisis de diferentes parámetros operativos que conduzcan a la eficiencia del proceso batch de adsorción (tamaño de pellets, proporción de los componentes, relación masa pellets/agua). La caracterización de las materias primas y de los productos resultantes así como la eficiencia de adsorción fue realizada usando diferentes técnicas de análisis como difracción de rayos X (DRX), medidas de superficie BET, microscopía electrónica SEM-EDS y análisis químico. Los pellets conteniendo 20% de cemento de aluminato cálcico fueron los más aptos para el proceso de remoción de As. Sin embargo, la relación masa/volumen debe ser cuidadosamente seleccionada para prevenir los problemas de pH final, turbidez y concentración final de Al.

Palabras Clave: adsorción de As, pellets de base mineral, ligantes cementíceos.

ABSTRACT

Arsenic pollution of groundwater, from geological origin, particularly affects Center and North of Argentina, leading to a pathology known as chronic arsenic poisoning or arsenism. Because

its toxicity, World Health Organization (WHO) has set a maximum limit of $10 \mu\text{g l}^{-1}$ for the As concentration. Although the literature reports a great number of removal techniques, the adsorption by means of oxide systems, containing Fe(III) and Al(III) active species, has prove to be an economic and reliable technique. Adsorption proceeds through the formation of M-O-As surface complexes. On the basis of previous works that use iron-rich aluminosilicates as adsorbents in batch process, this communication reports, as alternative process, the formation of pellets containing an active iron-rich clay mineral. Pellets were prepared from variable mixtures of mineral with binders (calcium aluminate cement and Portland cement) and other additives to increase strength and surface properties. In this first stage, it is reported the characterization of the raw materials and the pellets as well as the adsorption efficiency for removing arsenic. Different operating parameters that lead to the efficiency of the batch adsorption process (pellet size, proportion of the components, pellet-mass/water-volume ratio) were analyzed. The behavior was evaluated by using different analysis techniques such as X ray diffractometry (XRD), BET surface measurements, SEM-EDS electron microscopy and chemical analysis. The pellets containing 20% of calcium aluminate cement were the most suitable for the removal process. The ratio pellet-mass/water-volume must be carefully selected to prevent problems such as final pH, turbidity and Al(III) concentration in the treated water.

Keywords: As-adsorption, mineral based pellets, cement as binding.

INTRODUCCIÓN

Los sistemas acuosos subterráneos contaminados con arsénico han sido motivo de exhaustivos estudios tendientes a la remoción del contaminante [1-4]. Sales conteniendo hierro y aluminio trivalentes, así como sistemas oxídicos simples y complejos (incluyendo especies minerales ricas en hierro) han sido examinadas como estrategias de retención del arseniato (V), especie dominante en aguas oxidantes [4]. Cabe mencionar que la adsorción ha sido calificada como una de las técnicas más ampliamente difundidas para la eliminación de As y que

el empleo de fases conteniendo hierro en posiciones estructuralmente activas se sigue considerando como una técnica emergente para la remoción [1,3]. Los minerales de arcilla ricos en hierro suponen el recubrimiento de las especies laminares por sistemas Fe(III)-O de diferente estabilidad estructural [5,6]. Sin embargo, el uso de estos geomateriales como adsorbentes requiere de una etapa de sedimentación que se logra mediante el agregado de una sal de aluminio (III) [6]. No obstante la dependencia del proceso con el pH y la composición de las aguas [7], la adsorción presenta, como técnica, interesantes ventajas: elevada eficiencia de remoción, facilidad operativa y de mantenimiento, bajo costo y producción de un lodo de considerable estabilidad [1,8,9]. Particularmente, el proceso de quimisorción del arseniato sobre las fases oxídicas de hierro resulta altamente específico y la afinidad del As(V) hacia los grupos Fe-OH se manifiesta a través de la formación de complejos de esfera interna [10].

Por otra parte, se ha reportado la incorporación de medios adsorbentes en “pellets” de polímero para mejorar la permeabilidad y la estabilidad estructural [11]. En este sentido y en base a los resultados previos del empleo de mineral de arcilla rico en hierro, se ha analizado la posibilidad de preparar, caracterizar y analizar la eficiencia de la adsorción de pellets mecánicamente resistentes. Para tal fin se han empleado ligantes cementicios (cemento de aluminato de calcio y cemento Pórtland), para lograr piezas estables. Adicionalmente se analizan los efectos del pH sobre el sistema “pellet-agua”.

PARTE EXPERIMENTAL

Materiales y caracterización

El análisis químico por ICP-AES reveló para el mineral de arcilla un contenido de Fe_2O_3 del orden del 50%, en tanto que ese valor asciende a 70% en superficie, de acuerdo a los datos indicados por microscopía SEM-EDS. La relación $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ es ligeramente superior a 2. El valor de superficie específica fue de $12 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$. Mediante DRX se determinó que la mineralogía se encuentra dominada por la presencia de pirofilita (PDF 46-1308), illita (PDF 26-0911), caolinita

(80-0885), con cuarzo (PDF 87-2096) y hematita (PDF 88-2359) como especies subordinadas [6].

El cemento de aluminato de calcio (CAC), presentó un diagrama de DRX típico de aluminato monocálcico de fórmula CaAl_2O_4 (PDF 88-2477). La composición química obtenida mediante EDS coincidió con la teórica media del material comercial (31-35% de CaO y 69-65% de Al_2O_3). El cemento Pórtland (CP) reveló una composición mineralógica compleja en la que predomina el silicato tricálcico de fórmula $\text{Ca}_3(\text{SiO}_4)\text{O}$ (PDF 73-0599), y tiene una composición química, medida por EDS, comprendida en el rango de 18-25 % de SiO_2 , 55-70% de CaO, 4-6% de Al_2O_3 con óxidos minoritarios: 2-4% de Fe_2O_3 , 1-5% MgO y 1-3% SO_3 .

Preparación de pellets y ensayos de adsorción

Se prepararon pellets de CAC y de CP a fin de analizar su comportamiento y seleccionar el ligante a utilizar. Asimismo se obtuvieron pellets a partir de mezclas mineral+cemento seleccionado+carboximetil celulosa (CMC)+agua. La CMC al 2 %, en una relación 0,02 ml de CMC por g de mezcla, se empleó para fluidificar la pasta y generar mayor porosidad por calcinación. Las proporciones de cemento variaron entre 5 y 30 % en peso, empleando ~5 ml agua/g de sólido para formar una pasta adecuada para extrudar. Se prepararon pellets de diámetro 3,6 y 7,5 mm (relación L/D=1). Se secaron en estufa, se lavaron con agua y finalmente se trataron a 350°C (2h).

Los ensayos de adsorción se realizaron en “batch” sin agitación, a temperatura ambiente, empleando agua de pH 7,8 y concentración de As de 250 $\mu\text{g l}^{-1}$. Se evaluaron dos dosis de adsorbente: 0,13 y 0,02 g ml^{-1} y eventualmente se empleó una dosis intermedia de 0,06 g ml^{-1} . Se observó la resistencia del pellet en agua y se evaluó el efecto de la composición y del tamaño en el proceso de adsorción, empleando un tiempo de contacto de 24 h. Luego del tratamiento en el agua se determinaron concentración de As (EPA 7010), pH, turbidez (método nefelométrico) y concentración de Al (ICP-AES). La eficiencia en la remoción de As ($\%R_{em}$) se evaluó mediante la expresión:

$$\%R_{em} = [(C_{inicial} - C_{final})/C_{inicial}] \times 100 \quad (1)$$

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

El empleo de matrices cementíceas para procesos de solidificación/estabilización así como los procesos de hidratación de los cementos ha sido exhaustivamente estudiado [12,13]. Dado que la remoción del As es altamente dependiente del pH del medio, en una primera etapa se analizó el comportamiento de los pellets de los materiales individuales CAC y CP. La Tabla 1 muestra los resultados obtenidos empleando las dos dosis de adsorbente indicadas en la parte experimental. En la tabla se incluye el comportamiento del mineral en similares condiciones. Es de destacar que los pellets de cemento resultaron estables en agua, siendo imposible la estabilización para los pellets de mineral de arcilla, por lo que se utilizó material en polvo para los ensayos.

Se observa que los ligantes fueron, individualmente, eficientes para la remoción de As, llegando, con la mayor dosis ensayada, a obtenerse los valores requeridos por la legislación. Sin embargo, se observó un marcado incremento del pH. Las diferencias observadas entre CP y CAC se asocian a su composición química, vinculada a los valores porcentuales de Al_2O_3 y SiO_2 , con relaciones SiO_2/Al_2O_3 de 4-4,5 en el CP y de 0,2-0,3 en el CAC. Cabe recalcar que el calcio en el CP se encuentra particularmente asociado a la presencia de silicatos. Es también conocido que en ambos casos el proceso de hidratación conduce a fases amorfas del tipo $Al(OH)_3$, $Ca(Al(OH)_4)_2$ y/o silicatos cálcicos hidratados que se manifiestan como una capa hidroxídica gelatinosa que recubre las partículas, liberando en parte el calcio con elevación del pH del agua [13]. Los diferentes hidratos amorfos tienden a la formación de fases cristalinas por efecto de la temperatura [13].

Tabla 1. Datos de adsorción de As y pH empleando pellets de materiales individuales.

Pellet	Dosis adsorbente (g ml ⁻¹)	As (µg l ⁻¹)	pH
CAC	0,02	75	8,90
CAC	0,13	<10	10,30
CP	0,02	100	8,46
CP	0,13	10	9,64
Mineral	0,02	80	7,95
Mineral	0,13	<10	7,99

Ambos materiales cementíceos fueron efectivos en la remoción de As, sin embargo el CAC presenta valores de adsorción similares a los de la fase mineral. Asimismo presenta una menor complejidad mineralógica y la producción de fases cristalinas y amorfas ricas en aluminio, razones por las que se lo seleccionó como ligante para la preparación de pellets mineral+CAC+CMC+agua.

Para la preparación de los pellets se utilizaron proporciones de 5, 15, 20 y 30 % de CAC. Los pellets fueron identificados como M%CACd donde M% corresponde a la proporción de CAC y d al diámetro de las piezas en mm. Cabe destacar que los pellets con 5% de CAC fueron descartados debido a su baja resistencia mecánica.

En la Tabla 2 se muestran los datos de la superficie específica de los pellets. En general, se observa que el incremento en la proporción de ligante aumenta la superficie específica (S_{BET}) así como el volumen total de poros (VTP), disminuyendo el diámetro promedio de poro (DPP), comportamiento que se hace más evidente en los pellets de menor tamaño.

Tabla 2. Resultados de S_{BET} , DPP y VTP de los pellets preparados.

Pellet	S_{BET} (m ² g ⁻¹)	VTP (cm ³ g ⁻¹)	DPP (Å)
15%CAC3,6	28,49	0,058	81,00
15%CAC7,5	18,93	0,057	114,50
20%CAC3,6	28,74	0,066	120,15
30%CAC3,6	31,26	0,069	87,89
30%CAC7,5	27,91	0,071	102,35

La micrografía SEM-EDS mostrada en la Figura 1, correspondiente a pellets de material denominado 20%CAC3,6, muestra la textura típica de los pellets, evidenciando la formación de poros derivados del efecto del agregado de la CMC y de la calcinación a 350°C.

La composición química superficial (EDS) presenta un valor promedio de 22% en Fe_2O_3 , indicando la exposición superficial de sitios activos del mineral, si bien en un valor inferior al correspondiente a la mezcla física 80-20. Sin embargo, la relación SiO_2/Al_2O_3 de 1,1 revela claramente la contribución del CAC en la mezcla. En efecto, el contenido de CaO del 5,8% (procedente sólo del aporte del CAC) es superior al esperado de una mezcla física mineral-CAC en las proporciones indicadas. Así, los valores de SiO_2 (30,3%), Al_2O_3 (29,6%) y CaO sugieren la formación de nuevas fases superficiales asociadas a los procesos de hidratación (por lavado de los pellets), de calcinación y probablemente de reacción en superficie.

La Tabla 3 resume los resultados de la adsorción de As en los pellets de base mineral utilizando una dosis de 0,13 g ml⁻¹. Se aprecia claramente que los dos factores que determinan la eficiencia del pellet están dados por la proporción de CAC y el tamaño del pellet, observando que a mayor cantidad de cemento más pronunciado es el aumento del pH.

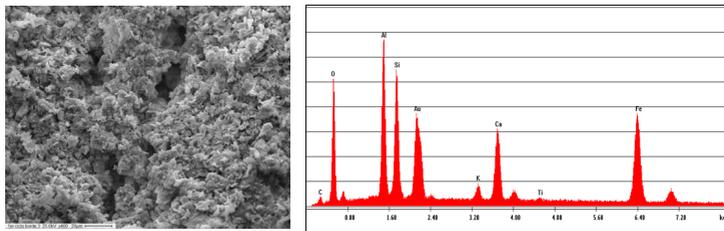


Figura 1. SEM-EDS de pellets 20%CAC3,6.

(El Au procede de la metalización de la muestra).

Tabla 3. Resultados de remoción de As empleando pellets con mineral.

Pellet	As ($\mu\text{g l}^{-1}$)	% Remoción As	pH
15%CAC3,6	25	90	9,33
15%CAC7,5	50	80	9,01
20%CAC3,6	10	96	9,47
30%CAC3,6	5	98	9,87
30%CAC7,5	30	90	9,61

Los resultados obtenidos indican que el material 20%CAC3,6 es el más eficiente para la remoción del As, dado que su uso conduce a valores adecuados a la normativa y produce un menor pH final. Al respecto, cabe mencionar que los valores de pH elevados favorecen la presencia del aluminio en solución como anión aluminato, de acuerdo al diagrama de estabilidad de las especies de Al vs pH. Por esa razón la concentración de Al en el agua tratada resultó muy superior a la establecida por la legislación ($0,2 \text{ mg l}^{-1}$).

Con el objeto de ajustar el valor de pH, se evaluó como alternativa la disminución de la dosis de adsorbente. Para ello se utilizó una dosis de $0,06 \text{ g ml}^{-1}$ de pellets 20%CAC3,6. Se observó el mantenimiento de la remoción de As en 96%, en tanto que se logró un valor de pH del orden del observado en el agua a tratar (7,5). De esta forma, los ensayos exploratorios empleando la mitad de la masa de pellets condujeron a una disminución de la alcalinidad sin que se modifique el equilibrio de adsorción de arsénico. Estos resultados se encuentran directamente vinculados al equilibrio ácido-base del sistema, por el cual una cantidad menor de CAC conduce a una menor generación de base. Asimismo, el pH resulta compatible con la precipitación del aluminio como fase sólida $\text{Al}(\text{OH})_3$, situación que se ve reflejada en un valor de Al en solución de $0,3 \text{ mg L}^{-1}$, próximo al establecido en la normativa. Sin embargo, los valores de turbidez del orden de 10 NTU, fueron superiores a los requeridos en el agua de consumo (3 NTU). Este comportamiento puede ser atribuido a la presencia de productos de hidratación en suspensión, situación que demanda de una etapa final de filtración para el logro de las condiciones que aseguren la calidad del agua.

CONCLUSIONES

Los datos preliminares muestran que el empleo de pellets de composición 20%CAC3,6, en una dosis de $0,06 \text{ g ml}^{-1}$, resultó promisorio para la adsorción del As, asegurando la resistencia del pellet, contribuyendo al proceso de remoción del contaminante y facilitando el acceso a los sitios activos del mineral y de las especies adsorbentes asociadas a la presencia del ligante. Las condiciones

mencionadas pueden vincularse con los procesos de equilibrio en solución (hidrolíticos y ácido-base del sistema), por los cuales una menor cantidad de CAC conduce a un valor de pH aceptable. Esta situación se ve también reflejada en un valor de Al en solución del orden del establecido en la normativa vigente.

Si bien la estrategia requiere de ajustes, el empleo de pellets de geo-adsorbentes se presenta como una alternativa útil para el tratamiento de volúmenes reducidos de agua, dado que evita la agitación y el agregado de coagulante, etapas requeridas en la adsorción mediante mineral molido. Sin embargo, el proceso requiere el ajuste de los valores de turbidez, dado que han sido superiores a los requeridos en el agua para consumo, y ello sugiere la necesidad de una etapa adicional que incluya el uso de un material filtrante.

REFERENCIAS

- D. Mohan, C. Pittman. “Arsenic removal from water/wastewater using adsorbents-A critical review”. Journal of Hazardous Materials. 142, 1-53. 2007.
- [N. Ricci Nicomel](#), [K. Leus](#), [K. Folens](#), [P. Van Der Voort](#), [G. Du Laing](#). “Technologies for arsenic removal from water: current status and future perspectives”. Journal of Environmental Research and Public Health. 13, 62-86. 2016.
- J. [Bundschuh](#), P. [Bhattacharya](#), O. [Sracek](#), M. [Mellano](#), A. [Ramírez](#), A [Storniolo](#), R. [Martín](#), J. [Cortés](#), M. [Litter](#), J. [Jean](#). “Arsenic removal from groundwater of the Chaco-Pampean plain (Argentina) using natural geological materials as adsorbents”. Journal Environmental Science Health A. 46, 1297-1310. 2011.
- P. Ravenscroft, H. Brammer, K. Richards. “Arsenic pollution: a global synthesis. Editorial Wiley-Blackwell, UK. 2009.
- I. [Botto](#), M. [González](#), D. [Gazzoli](#), E Soto. “Iron activation of natural aluminosilicates to remove arsenic from groundwater”. Journal of Environmental Science and Engineering A. 12, 744-752. 2013.
1. M. González. “Aluminosilicatos naturales y modificados

- como adsorbentes para la eliminación de contaminantes ambientales”. Tesis Doctoral FCE, UNLP. 2015.
2. D. Giles, M. Mohapatra, T. Issa, S. Anand, P. Sing. “Iron and aluminium based adsorption strategies for removing arsenic from water”. *Journal Environmental Management*. 92, 3011-3022. 2011.
- R. Singh, S. Singh, P. Parihar, V. Singh, S. Prasad. “Arsenic contamination, consequences and remediation techniques: a review”. *Ecotoxicology Environmental Safety*. 112, 247-270. 2015
- M. Jang , W. Chen, F. Cannon. “Preloading hydrous ferric oxide into granular activated carbon from arsenic removal”. *Environmental Science and Technology*. 42, 3369-3374. 2008.
- S. O’Reilly, D. Strawn, D. Sparks. “Residence time effects on arsenate adsorption/desorption mechanisms on goethite”. *Soil Science Society of America Journal*. 65, 67-77. 2001.
- M DeMarco, A. SenGupta, J. Greenleaf. “Arsenic removal using a polymeric/inorganic hybrid sorbent”. *Water Research*. 37, 164-176. 2013
- I. Navarro Blasco, A. Duran, R. Sirera, J. Fernández, J. Álvarez. “Solidification/stabilization of toxic metals in calcium aluminate cement matrix”. *Journal Hazardous Materials*. 260, 89-103. 2013.
- J. Rivas Mercury, A. De Aza, X. Turrillas, P. Pena. “Hidratación de los cementos de aluminatos de calcio”. *Boletín de la Sociedad Española de Cerámica y Vidrio*. 42, 269-276. 2011.