



**UNIVERSIDAD NACIONAL DE LA PLATA**

**FACULTAD DE CIENCIAS EXACTAS**

**DEPARTAMENTO DE QUÍMICA.**

---

**Trabajo de Tesis Doctoral:**

**“Desarrollo de estrategias tecnológicas para la remoción de arsénico en aguas subterráneas mediante el empleo de geomateriales: aspectos vinculados al diseño y escalado.”**

---

**Tesista: Ing. Químico Edgardo Luis Soto**

**Director/a: Dra. Irma Lía Botto**

**Codirector/a: Dr. Horacio Jorge Thomas**

**Año: 2018**

## **Agradecimientos**

*La realización de este trabajo no hubiera sido posible sin la ayuda y apoyo de muchas personas e instituciones, a las cuales me gustaría expresar mi más sincero agradecimiento.*

*En primer lugar, a la Dra. Irma L. Botto (CEQUINOR-CONICET-UNLP) directora de éste trabajo. Lía muchísimas gracias por tu inestimable ayuda, apoyo, dedicación y paciencia, pero, ante todo, por la confianza depositada en mí durante estos años. Recordaré siempre esas tardes discutiendo éste trabajo, y aun cuando se presentaban dificultades, había siempre una luz en el camino para seguir trabajando. Al Dr. Horacio J. Thomas CONICET-CIC-UNLP), co-director de éste trabajo por animarme siempre y por sus oportunas ideas ofrecidas.*

*A la Facultad de Ciencias Exactas de la Universidad Nacional De La Plata por haber aceptado ésta propuesta de Tesis Doctoral.*

*A la Unidad PlaPiMu-LaSeiSic(CIC-PBA-UNLP) donde realicé el presente trabajo, al CINDECA, (CONICET- UNLP) mi lugar de trabajo, en el cual pude usar el equipamiento para hacer las mediciones. Al CETMIC,(CONICET-CIC-UNLP) a través de su director y personal e obtenido materiales para ensayar, a todos les estoy muy agradecido.*

*A mis compañeros de la Unidad PlaPiMu-LaSeiSic y del Cindeca por el constante apoyo que me brindaron durante todo éste tiempo.*

*Finalmente, a mi esposa Marta, que me corrigió con alguna severidad este trabajo. A mi hijo Pablo, mi nuera María Laura y a mis amigos.*

*A mi madre* (in memoriam)

A Celia

“Se vuoi fare un passo avanti,  
devi perdere l’equilibrio per un attimo”.

Massimo Gramellini

## INDICE GENERAL

	Página
Resumen.....	1
Hipótesis y Objetivos.....	2
<b>Capítulo 1</b>	
1. Marco Conceptual.....	4
1.1. Consideraciones generales.....	4
1.2. Algunos aspectos de la química y la hidrogeoquímica del arsénico.....	10
1.2.a. Generalidades.....	10
1.2.b. El arsénico en el ambiente.....	12
1.2.c. Aspectos generales sobre la hidrogeoquímica del arsénico.....	12
1.2.d. Adsorción y desorción de arsénico en los acuíferos.....	20
1.2.d.1. Comentarios acerca de los sistemas oxídicos conteniendo hierro, aluminio o manganeso.....	24
1.2.d.2. Comentarios acerca de los sistemas laminares constituidos por minerales de arcilla y micas.....	25
1.3. Consideraciones geográficas, geológicas y climáticas respecto a los acuíferos contaminados en Argentina.....	27
1.4. Consideraciones Toxicológicas.....	31
1.5. Connotaciones socio-sanitarias del consumo de agua conteniendo arsénico.....	32
Referencias.....	34
<b>Capítulo 2</b>	
2. Alternativas tecnológicas de remoción de arsénico.....	41
2.1. Tratamientos convencionales.....	43
2.2. Procesos de adsorción y adsorbentes comunes.....	46
2.2.a. Alúmina activada.....	47
2.2.b. Adsorbentes en base al empleo de oxihidróxido de hierro sintético...	48
2.2.c. Adsorbentes en base al empleo de sedimentos y/o minerales de arcilla.....	45
2.2.d. Otros materiales adsorbentes.....	50

	<b>Página</b>
2.3. Método del hierro zerovalente zvi).....	51
2.4. Procesos de membrana.....	51
2.5. Intercambio iónico.....	52
2.6. Alternativas de remoción de mayor complejidad.....	53
2.6.a. Nanofiltracion.....	53
2.6.b. Microfiltración y ultrafiltración.....	53
2.7. Métodos electrolíticos.....	54
2.8. Fitofiltración.....	54
2.9. Remoción de arsénico in situ.....	54
2.9.a. Generalidades.....	54
2.9.b. Algunos aspectos relativos a la limpieza del acuífero.....	55
2.10. Conclusiones de la revisión y perspectivas futuras.....	56
2.10.1. Estructura y propiedades de minerales de arcilla.....	58
2.10.1.a. Consideraciones generales.....	58
2.10.1.b. Consideraciones respecto a las características de los minerales de arcilla aptos para su empleo como geoadsorbentes.....	66
Referencias.....	67

### **Capítulo 3**

3. Materiales y Métodos.....	80
3.1. Materiales.....	80
3.1.1. Mineral de arcilla.....	80
3.1.2. Otros materiales y aditivos empleados.....	80
3.1.3. Preparación de los extrudados.....	82
3.2. Técnicas de caracterización.....	83
3.2.1. Estudios de superficie (BET).....	83
3.2.1.a. Medidas de superficie específica y distribución de tamaño de poros.....	85
3.2.2. Análisis granulométrico.....	86
3.2.3. Difracción por rayos x (xrd).....	86

	<b>Página</b>
3.2.4. Microscopía electrónica (sem-eds).....	86
3.2.5. Determinación de punto de carga cero (zpc).....	87
3.2.6. Métodos espectroscópicos.....	89
3.2. 6.a. Análisis químico por icp-aes-ms del mineral de arcilla.....	89
3.2.6.b. Espectroscopía vibracional (FTIR-RAMAN).....	90
3.3. Ensayos de remoción de As.....	91
<b>Anexo</b>	
1. Método BET: adsorción de gases por sólidos.....	97
1.1. Isotermas. Tipos de isotermas de adsorción.....	99
1.2. La teoría BET y su aplicabilidad.....	101
2. Difracción por rayos x (DRX).....	105
Referencias.....	108
<b>Capítulo 4</b>	
4. Parte Experimental. Comportamiento físico-químico de los materiales. Resultados obtenidos con los materiales individualmente.....	110
4.1. Introducción.....	110
4.2. Caracterización físico-química del mineral de arcilla.....	110
4.2.1. Análisis químico másico.....	110
4.2.2. Análisis por Difracción por RX.....	112
4.2.3. Microscopia electrónica SEM-EDS.....	114
4.3. Caracterización físico-química de los aglutinantes.....	117
4.4. Comportamiento de los materiales individuales en la adsorción de Arsénico.....	124
4.4.1. Comportamiento del cemento de aluminato de calcio (CAC).....	127
4.4.2. Comportamiento del cemento Pórtland (CP).....	135
4.5. Ensayos de adsorción comparativos del empleo de extrudados de cementos (CAC y CP) y de mineral de arcilla. Efecto del incremento de volumen de líquido. Selección del aglutinante.....	140
4.5.1. Efecto de la variación en la relación sólido/líquido(de 0,13 a 0,02)...	140

	Página
4.5.2. Efecto de la masa de cemento de aluminato de calcio.....	141
4.6. Conclusiones.....	147
Referencias.....	149

## Capítulo 5

### 5. Parte Experimental II. Preparación de Extrudados y Ensayos de Adsorción.

5.1. Introducción.....	151
5.2. Efecto de la proporción de CAC y USO de CMC.....	152
5.2.1. Preparación de extrudados de arcilla con 5% CAC.....	152
5.2.2. Preparación de extrudados de arcilla con 15% CAC.....	152
5.2.3. Preparación de extrudados de arcilla con 30% CAC.....	154
5.3. Efecto del tamaño del extrudado .....	158
5.3.1. Preparación de extrudados E15ACMC3.....	158
5.3.2. Preparación de extrudados E15ACMCP6 .....	159
5.3.3. Preparación de extrudados E20ACMC3P6 .....	161
5.3.4. Preparación de extrudados E30ACMC3P6 .....	162
5.4. Ensayos de Adsorción.....	164
5.5. Ciclos de Adsorción para las muestras E20ACMC3P6 y E15ACMC3P6.....	169
5.5.1. E20ACMC3P6.....	169
5.5.2. E15ACMC3P6.....	172
5.6. Conclusiones.....	181

## Capítulo 6

6. Estudios a nivel Planta Piloto: Resultados preliminares del análisis de escalado de plantas de tratamiento de 2.000 a 20.000 l/día mediante el empleo de material. ferruginoso en polvo .....	183
6.1. Introducción .....	183
6.2. Características del modelo .....	186
6.2.1. Análisis dimensional para el diseño del modelo: características geométricas.....	188

	<b>Página</b>
6.2.2. Análisis dimensional para el diseño del modelo: características técnicas.....	190
6.3. Datos experimentales y cálculos.....	192
6.4. Parámetros operacionales.....	196
6.5. Conclusiones.....	198
Referencias.....	199
<b>Capítulo 7</b>	
7. Conclusiones Finales.....	201

---

## INDICE DE FIGURAS

	Página
<b>Figura 1.1.</b> Distribución mundial de aguas subterráneas afectadas por la presencia de arsénico.....	5
<b>Figura 1.2.</b> Arsénico en el mundo.....	6
<b>Figura 1.3.</b> Arsénico en el mundo.....	7
<b>Figura 1.4.</b> Situación en la República Argentina.....	7
<b>Figura 1.5.</b> Situación planteada en el ámbito de la Provincia de Buenos Aires Superficie Total 307.000 Km <sup>2</sup> .....	9
<b>Figura 1.6.</b> A) Distribución de aguas contaminadas con arsénico en la República Argentina. B) Situación en la Pcia. Bs. As.....	10
<b>Figura 1.7.</b> Complejos de superficie Fe-O-As.....	15
<b>Figura 1.8.</b> Diagrama Eh pH para los oxoaniones de arsénico.....	17
<b>Figura 1.9.</b> Diagrama Eh pH para los oxoaniones de arsénico, indicando las formas con que el arsénico se encuentran en los acuíferos de Argentina.....	18
<b>Figura 1.10.</b> Porcentaje de oxo-especies vs. pH para a) As(V) y b) As(III).....	18
<b>Figura 1.11.</b> Valores de PZC de algunas especies presentes en los acuíferos.....	24
<b>Figura 1.12.</b> Evaluación de riesgo en función de la concentración de As según lineamientos de OMS.....	33
<b>Figura 2.1.</b> Diferentes procedimientos para remoción de arsénico en aguas.....	43
<b>Figura 2.2.</b> a) Tetraedro aislado de geometría Td. b) Disposición de los tetraedros formando un retículo hexagonal (tetraedros unidos por tres vértices). c) Octaedro aislado: un átomo de aluminio, magnesio o hierro coordinado a 6 oxígenos u oxidrilos. d) Condensación de los octaedros generando una capa de disposición octaédrica. e) Unión entre capas tetraédricas y octaédricas.....	59
<b>Figura 2.3.</b> Representación esquemática de los diferentes tipos de silicatos laminares. a) Silicatos laminares 1:1. b) Silicatos laminares 2:1. c) Silicatos laminares 2:1:1.....	62
<b>Figura 3.1.</b> Valores de referencia de kit de arsénico.....	94
<b>Figura 3.2.</b> Esquema de las fuerzas de cohesión en un sólido y en un sólido con un gas adsorbido.....	97
<b>Figura 3.3.</b> Tipos de isothermas I al VI.....	101
<b>Figura 3.4.</b> Las isothermas II y IV muestran sombreado el intervalo susceptible de ser medido mediante el método BET.....	102
<b>Figura 3.5.</b> Partícula con superficie detectada mediante adsorción.....	102

<b>Figura 3.6.</b> a) la ley de Bragg muestra la diferencia de camino óptico b) disposición atómica en un sólido.....	106
<b>Figura 3.7.</b> Cono de difracción.....	107
<b>Figura 4.1.</b> Diagrama de XRD del mineral de arcilla.....	113
<b>Figura 4.2.</b> SEM-EDS de: a) mineral de arcilla (se observa la presencia de caolinita) b) cristal de hematita.....	114
<b>Figura 4.3.</b> Diagrama EDS típico del mineral de arcilla.....	115
<b>Figura 4.4.</b> Espectro FTIR del mineral de arcilla.....	116
<b>Figura 4.5.</b> Espectro Raman del mineral de arcilla.....	117
<b>Figura 4.6.</b> Diagrama de XRD del cemento de aluminato de calcio (CAC).....	117
<b>Figura 4.7.</b> Diagrama de XRD del cemento Portland (CP).....	118
<b>Figura 4.8.</b> Microscopias SEM de Cemento Aluminato de Calcio (CAC).....	120
<b>Figura 4.9.</b> Microscopias SEM de Cemento Portland (CP).....	121
<b>Figura 4.10.</b> Espectro EDS de CAC.....	122
<b>Figura 4.11.</b> Espectro EDS de CP.....	123
<b>Figura 4.12.</b> Adsorción de arsénico por parte del mineral de arcilla en una proporción sólido/líquido= 1/10.....	125
<b>Figura 4.13.</b> Variación del pH de la solución durante la primera hora de tratamiento hidratación con y sin agitación para el CAC.....	128
<b>Figura 4.14.</b> Especies de Al(III) en función del pH.....	129
<b>Figura 4.15.</b> Variación del pH con el tiempo de tratamiento durante el segundo ciclo de tratamiento del CAC.....	131
<b>Figura 4.16.</b> Representación de variación del pH vs tiempo de tratamiento, para el CAC.....	132
<b>Figura 4.17.</b> Representación de variación del pH vs ciclos de tratamiento, para el CAC.....	133
<b>Figura 4.18.</b> As ret. /unidad masa vs pH en los ciclos analizados, para el CAC.....	134

	Página
<b>Figura 4.19.</b> Variación del pH vs tiempo de contacto para cada ciclo utilizando CP.....	137
<b>Figura 4.20.</b> Retención de arsénico en los tres ciclos de tratamiento, para el CP.....	138
<b>Figura 4.21.</b> Relación entre pH, arsénico retenido y número de ciclos efectivos, para el CP.....	139
<b>Figura 4.22.</b> Porcentaje de retención de arsénico vs masa de CP.....	143
<b>Figura 4.23.</b> Concentración de aluminio en solución vs masa de CP.....	144
<b>Figura 4.24.</b> pH vs masa CP.....	144
<b>Figura 4.25.</b> Potencial Z para el CAC.....	145
<b>Figura 4.26.</b> Potencial Z para el cemento Pórtland.....	146
<b>Figura 4.27.</b> Potencial Z para el mineral de arcilla.....	146
<b>Figura 5.1.</b> Representación del volumen de poros diferencial Vs. ancho de poro (según el Modelo de Horvath-Hawazoe), para el extrudado E15ACMC.....	154
<b>Figura 5.2.</b> Representación del volumen de poros diferencial Vs. El ancho del poro (Modelo de Horvath-Hawazoe), para el extrudado E30ACMC.....	156
<b>Figura 5.3.</b> Isotermas de adsorción E15ACMC y E30ACMC.....	157
<b>Figura 5.4.</b> Representación del área de poros Vs el diámetro de poros, extrudados E15ACMC y E30ACMC.....	158
<b>Figura 5.5.</b> Isotermas de adsorción de los distintos extrudados.....	164
<b>Figura 5.6.</b> Retención As Vs Diámetro extrudado, para extrudados E30AC3P6 y E30ACMC.....	166
<b>Figura 5.7.</b> Retención de As vs diámetro de los extrudados.....	166
<b>Figura 5.8.</b> Retención de As vs diámetro de la totalidad de los extrudados.....	167
<b>Figura 5.9.</b> Porcentaje de aluminato vs pH final, de la totalidad de los extrudados....	168
<b>Figura 5.10.</b> Diámetro de los extrudados vs pH final, para el total de los extrudados...	168
<b>Figura 5.11:</b> Porcentaje Re de As Vs número de ciclos de tratamiento muestra E20ACMC3P6.....	171
<b>Figura 5.12.</b> pH final del tratamiento en función del número de ciclos de tratamiento muestra E20ACMC3P6.....	171

<b>Figura 5.13.</b> concentración de As en el agua tratada (en ppb) vs el número de ciclos muestra E20ACMC3P6.....	172
<b>Figura 5.14.</b> Porcentaje Re de As Vs número de ciclos de tratamiento muestra E15ACMC3P6.....	174
<b>Figura 5.15.</b> pH final del tratamiento en función del nro de ciclos muestra E15ACMC3P6.....	174
<b>Figura 5.16.</b> Concentración de As en el agua tratada vs el número de ciclos, muestra E15ACMC3P6.....	175
<b>Figura 5.17.</b> pH vs número de ciclos para los dos tratamientos seleccionados.....	176
<b>Figura 5.18.</b> As retenido en los dos tratamientos seleccionados. E20AC3P6.....	177
<b>Figura 5.19.</b> Valores de pH durante los ciclos de tratamientos.....	180
<b>Figura 5.20.</b> Concentración de arsénico vs número de ciclos.....	180
<b>Figura 6.1.</b> Equipo experimental de eliminación de As en aguas con las condiciones que se indican en la tabla 6.1. En el tanque 1 ocurre el proceso de adsorción, en el tanque 2 se completa la sedimentación y el tanque 3 corresponde al almacenamiento del agua en condiciones de consumo (10 µg/l, <3 NTU)..	184
<b>Figura 6. 2.</b> A) Planta experimental ubicada en Escuela N°1 Paraje La Viruta. Punta Indio Provincia de Buenos Aires. B. Planta de tratamiento con capacidad de tratamiento de 2000 litros/día instalada.....	185
<b>Figura 6.3.</b> Diseño del modelo.....	187
<b>Figura 6.4.</b> Diseño del Prototipo. Detalle del sistema de agitación.....	187

---

## INDICE DE TABLAS

	Página
<b>Tabla 1.1.</b> Algunas especies minerales conteniendo arsénico.....	14
<b>Tabla 1.2.</b> Propiedades de “sorption” de algunas especies minerales.....	23
<b>Tabla 1.3.</b> Capacidad de retención de algunos minerales. Efecto de la presencia de fosfato.....	27
<b>Tabla 1.4.</b> LD 50 para algunos compuestos de arsénico.....	31
<b>Tabla 3.1.</b> Parámetros determinados en el agua de red siguiendo la metodología descrita en Standar Methods.....	96
<b>Tabla 4.1.</b> Datos químicos por ICP-AES (elementos mayoritarios, expresados como % óxidos).....	111
<b>Tabla 4.2.</b> Elementos traza determinados por ICP MS.....	112
<b>Tabla 4.3.</b> Datos químicos globales obtenidos por análisis SEM-EDS.....	115
<b>Tabla 4.4.</b> Valores EDS de CAC (las dos primeras columnas indican los porcentajes de óxidos mayoritarios).....	122
<b>Tabla 4.5.</b> Valores EDS de CP (las dos primeras columnas indican los % de óxidos mayoritarios).....	123
<b>Tabla 4.6.</b> Datos y resultados del primer ciclo de tratamiento utilizando extrudados de CAC.....	129
<b>Tabla 4.7.</b> Variación del pH con el tiempo del CAC.....	130
<b>Tabla 4.8.</b> Relación entre remoción de arsénico y pH final de la solución durante 6 ciclos de tratamiento del CAC.....	132
<b>Tabla 4.9.</b> As ret. /unidad masa vs pH en los ciclos analizados de 24 hs del CAC....	133
<b>Tabla 4.10.</b> Variación del pH con el tiempo de contacto y concentración de arsénico utilizando extrudados de CP.....	136
<b>Tabla 4.11.</b> Resultados del proceso de retención de As para el CP.....	136
<b>Tabla 4.12.</b> Valores finales de pH y retención de arsénico en la serie de tres Ciclos para el CAC.....	138
<b>Tabla 4.13.</b> Resultados comparativos obtenidos trabajando con una relación sólido/líquido de 0,02.....	140
<b>Tabla 4.14.</b> Resultados obtenidos: pH, conc. de As y de Al para diferentes masas de CAC después de 24 horas de tratamiento con agua arsenical de 250 µg/l.....	142
<b>Tabla 5.1.</b> Tabla completa de las mediciones en extrudados .....	165
<b>Tabla 5.2.</b> Tratamiento de adsorción para la Muestra E20ACMC3P6.....	170

<b>Tabla 5.3.</b> Tratamiento de Adsorción para la muestra E15ACMC3P6.....	173
<b>Tabla:5.4.</b> Resultados del tratamiento de 10 gr. De extrudados en las condiciones experimentales del ensayo 5.5.1 muestra E20AC3P6.....	179
<b>Tabla 6.1.</b> Concentración de arsénico, aluminio y turbidez para los distintos tiempos de agitación.....	198

---

## **Resumen**

En el marco de un proyecto dirigido al estudio de estrategias de tratamiento para eliminar arsénico en aguas subterráneas conteniendo valores superiores a las establecidas por la OMS (10 ppb), se viene analizando el comportamiento de adsorbentes basados en el uso de aluminosilicatos laminares ricos en hierro procedentes de depósitos nacionales. El objetivo principal de éste trabajo de Tesis Doctoral está dirigido al diseño de un sistema simple y de bajo costo para la remoción de arsénico utilizando geomateriales. En ese contexto la actividad también se ha abocado a la búsqueda y preparación de nuevos materiales adsorbentes, así como a la obtención y factibilidad de uso de nuevos medios filtrantes y al diseño de un modelo para escalado que pueda ser aplicado para el tratamiento de volúmenes mayores de agua conteniendo el elemento tóxico.

La tarea se ha basado en la experiencia existente surgida de la realización de ensayos a nivel de laboratorio en una tesis doctoral aprobada en el año 2015 y de actividades a nivel de planta piloto que han dado lugar a diseños básicos de tratamientos y consecuentemente la instalación de plantas experimentales con capacidad de tratamiento de hasta 2000 litros/día. Habiendo participado activamente en el diseño, construcción e instalación de dichas plantas, se planteó como objetivo la necesidad de evaluar la preparación de otros sistemas alternativos o formas de manejo del material adsorbente para la remoción del contaminante, y en tal sentido se prepararon extrudados de material ferruginoso rico en minerales de arcilla y especies oxídicas de hierro para que colocados eventualmente en un filtro puedan ser utilizados para la eliminación de arsénico en zonas rurales o periurbanas de muy baja densidad poblacional, ya sea que se encuentran suficientemente aisladas de núcleos urbanos y no pueden ser asistidos con el suministro de agua de red o bien que no se justifique la instalación de plantas de tratamiento de un volumen mayor de agua, resultando de utilidad las diseñadas con capacidad de hasta 2000 l/día (escuelas, barrios, caseríos, etc.).

Asimismo, con el fin de ampliar la capacidad de atención de la problemática de la contaminación de aguas subterráneas se ha trabajado en un modelo a escala y, utilizando los conceptos de Diseño por Análisis Dimensional, se obtuvo y trasladó la información obtenida precedentemente para el diseño del correspondiente prototipo con capacidad de 20.000 litros/día. Se presentan los cálculos que fundamentan el desarrollo, habiendo probado su aptitud a pequeña escala. Dicho prototipo de 20 mil litros se encuentra en etapa avanzada de construcción en las instalaciones de la Unidad PlaPiMu-LaSeiSic

La actividad general se ha realizado con la ayuda de diferentes técnicas de análisis, para la caracterización de los geomateriales y de los productos obtenidos de la mezcla de la especie mineral con aditivos adecuados, permitiendo la selección de estos últimos y evaluado la performance de los citados sistemas. Se utilizaron técnicas fisicoquímicas como difracción por RX, espectroscopia FTIR, análisis químicos de diferente índole (para la caracterización composicional de sólidos y aguas), estudios por microscopía electrónica (SEM-EDS), medidas del potencial Z, estudios de superficie y porosimetría (BET), distribución de tamaño de poros, así como ensayos químicos y térmicos diferentes tendientes al logro de materiales duraderos y adecuados al proceso.

En la búsqueda de soluciones a un grave problema socio-sanitario que afecta a más de 10 millones de personas en América latina y a un elevado número de pobladores

de la planicie Chaco Pampeana Argentina, región en la que la única fuente de agua para consumo es de origen subterráneo conteniendo valores de arsénico muy superiores a los sugeridos por las normativas vigentes, el estudio constituye la base de una contribución interesante, que, según diseño, podría dar lugar a su aplicación en forma de Bach o en forma continua para la atención, a diferentes escalas, de una problemática de alto riesgo para la salud humana.

En el capítulo 1 se hace referencia al marco conceptual del problema, describiendo en el capítulo 2 las alternativas de remoción reportadas en la literatura, algunas de las cuales ensayadas a escala de laboratorio y otras, en menor proporción, implementadas en diferentes zonas afectadas del mundo. En general se observa que no existe una solución universal dados los innumerables factores que determinan la efectividad de los procesos.

El capítulo 3 se encuentra referido a los materiales y métodos empleados en tanto que los capítulos 4 y 5 abordan la parte experimental evaluando la preparación y el comportamiento de adsorción de los materiales empleados en la formación de los extrudados (en forma individual y en forma conjunta): materia prima mineral (arcilla ferruginosa), aditivos aglomerantes para mejorar la resistencia de los extrudados (cemento de aluminato de calcio CAC y cemento Pórtland CP) y/o eventualmente arena) y para las propiedades de superficie (carboxi metil celulosa CMC).

El capítulo 6 hace referencia a los cálculos que permiten el escalado de las plantas basadas en el empleo del mineral de arcilla en forma de polvo, señalando los resultados preliminares del estudio.

Las conclusiones y perspectivas del estudio se indican en el capítulo 7.

**Hipótesis:** Considerando que son numerosas las personas de la planicie Chaco-Pampeana que no cuentan con un adecuado suministro de agua potable, lo que las obliga a recurrir al empleo del agua subterránea contaminada con proporciones variables de arsénico, para satisfacer sus necesidades hídricas de consumo diario, se plantean alternativas de tratamiento para la adsorción del contaminante en base al proceso desarrollado en el grupo de trabajo que hace uso de minerales del tipo alúminosilicatos ferruginosos como materia prima para el desarrollo de geo-adsorbentes extrudados.

**Objetivos:**

- 1.** Analizar la posibilidad de formación de extrudados resistentes mecánicamente, en base al empleo de mineral de arcilla ferruginosa.
- 2.** Analizar el empleo de aditivos como ligantes para el logro de los materiales que fueran mencionados en el inciso anterior, que además presenten propiedades de superficie aptas para el proceso de adsorción.
- 3.** Evaluar el efecto de distintos parámetros que influyen en la capacidad de adsorción de los extrudados.
- 4.** Analizar condiciones básicas de escalado de 2000 a 20000 litros/día de tratamiento de agua contaminada a partir del empleo de la técnica desarrollada precedentemente utilizando mineral en polvo.

# ***Capítulo 1***

---

## ***Marco conceptual***

## 1. Marco Conceptual.

### 1.1. Consideraciones generales.

El arsénico es un no metal, de número atómico 33, masa atómica 74,9216 y símbolo As, ubicado en el grupo 15 (VA) de la tabla periódica junto con el nitrógeno, fósforo, antimonio y bismuto. Dicho elemento fue descubierto en el 1250 (aproximadamente) por el alemán Alberto Magno. Su nombre deriva del griego *arsenikon*, los romanos lo llamaron "*oropimente*".

Los estados de oxidación en los que puede presentarse el arsénico son -3; 0; +3 y +5 (especies arsina, elemental, arsenito y arseniato), siendo éste último el estado más estable como oxoanión.

El arsénico, empleado en la antigüedad con fines diversos (medicina, tinturas, etc.) fue más famoso por su empleo como veneno (Meharg, 2005). Sus aplicaciones comprenden la fabricación del bronce, pirotecnia, como dopante para la fabricación de transistores y semiconductores, etc. Algunos de sus compuestos se han usado como insecticidas agrícolas y raticidas: arseniato blanco (trióxido de arsénico), verde París (arseniato de calcio) y arseniato de plomo. El arseniuro de galio se usa en la construcción de láseres ya que convierte la electricidad en luz coherente. Además, se usa en la industria del vidrio.

Hoy es reconocido como uno de los mayores **peligros ambientales del mundo**, constituyendo un riesgo para la salud de los seres vivos, amenazando la vida de varios cientos de millones de personas en diferentes zonas del planeta. En efecto, desafortunadamente, en muchas regiones del mundo el arsénico se encuentra presente en aguas subterráneas accesibles como únicas fuentes para consumo humano. La polución natural, que afecta a más de 70 países en el mundo, es observada en diferentes condiciones geográficas, geológicas y climáticas (Ravenscroft et al, 2009).

En América Latina alrededor de diez millones de personas dependen del consumo de agua conteniendo el tóxico elemento. Si bien la gravedad del problema no ha sido aún evaluada en su totalidad, ha sido claramente detectado en países como Argentina, Bolivia, Chile, México y Perú, determinando el origen

geogénico de la presencia del tóxico (Smedley et al, 2002; Fernández-Turiel et al, 2005; Bundschuh et al, 2009). La exposición crónica a la ingesta de agua conteniendo arsénico puede llevar a problemas funcionales del riñón y el hígado, dañar los pulmones y la vejiga, interrumpir el sistema vascular periférico e incluso producir hipertensión. Se ha reportado que el consumo de agua con valores del orden de 100 ppb o 100 µg/litro, en forma continua durante períodos de 2-10 años, producen graves afecciones neurológicas, dermatológicas y carcinogénicas (Ravenscroft et al, 2009). Sobre la base del riesgo asociado al consumo de agua conteniendo arsénico, los efectos acumulativos que se traducen en síntomas bien evidenciados en adultos por la duración de la exposición (por ej. se ha constatado que aproximadamente el 40 % de algunas poblaciones asiáticas se encuentran afectadas), y atendiendo a los avances en las técnicas que facilitan su detección, la OMS documentó que el arsénico inorgánico es un agente carcinógeno de alto riesgo y estableció como límite máximo de concentración el valor de 10 µg/L o 10 ppb (OMS). La patología producida por exposición de la población a la ingestión prolongada de agua que contenga sales de arsénico fue definida como Hidroarsenicismo Crónico Regional Endémico (HACRE). El mapa con la distribución de las zonas afectadas se muestra en la Figura 1.1.

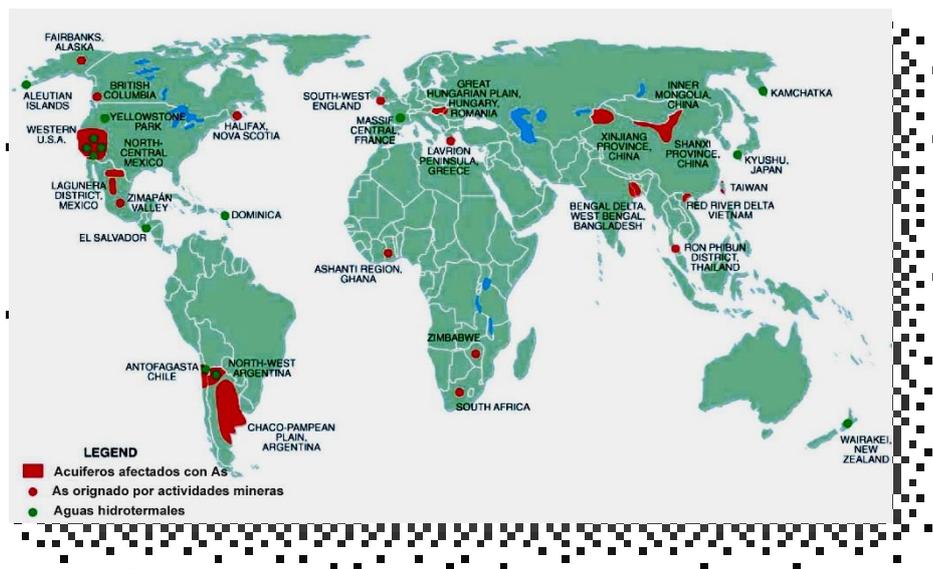


Figura 1.1. Distribución mundial de aguas subterráneas afectadas por la presencia de arsénico (Smedley, 2002).

A continuación (figuras 1.2 y 1.3) se incluyen mapas informativos respecto a la distribución de aguas conteniendo arsénico, número de pobladores afectados en el mundo, según diferentes autores. Resulta evidente que los límites impuestos en el tiempo y el pasaje de 50 a 10  $\mu\text{g/L}$  amplió el grado de vulnerabilidad a nivel mundial. Las figuras revelan los riesgos sanitarios que conlleva el uso para consumo humano.

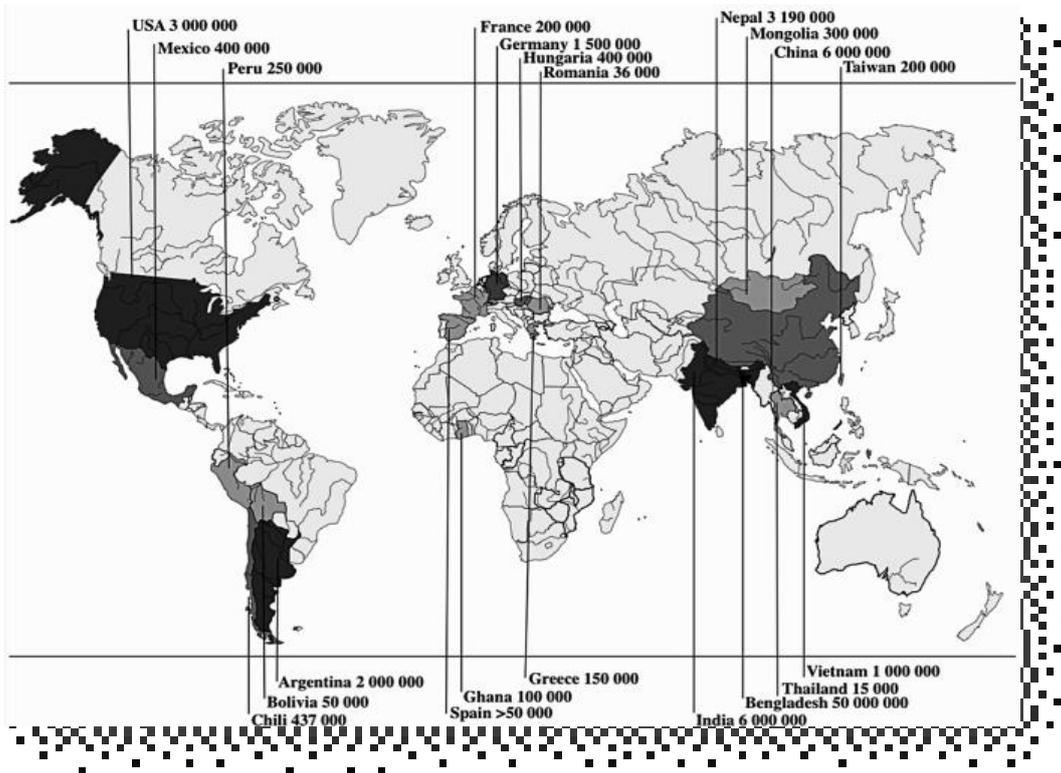


Figura 1.2. Arsénico en el mundo. (Fuente: arsenico.cimav.edu.mx/2013/).

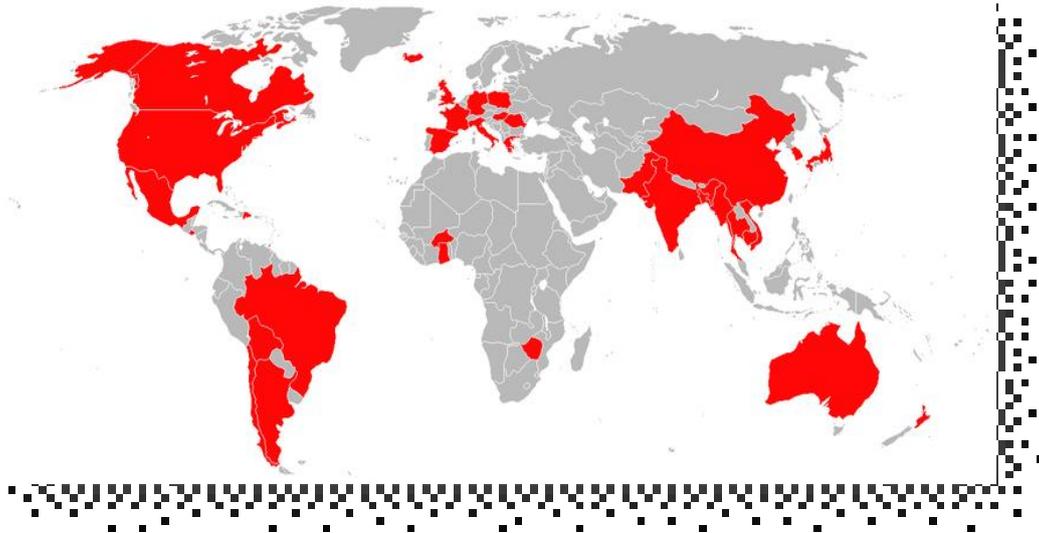


Figura 1.3. Arsénico en el mundo

Las Figuras 1.1, 1.2 y 1.3 corresponden a mapas reportados en literatura mostrando regiones afectadas por la presencia de arsénico en aguas subterráneas (Smedley and Kinniburgh, 2002; Appleyard et al 2006; Smedley et al, 2007). La Figura 1.4 corresponde específicamente a los puntos de la República Argentina en los que se ha reportado la presencia de aguas subterráneas contaminadas. (INDEC. Censo Nacional de Población Hogares y Viviendas, 2001).

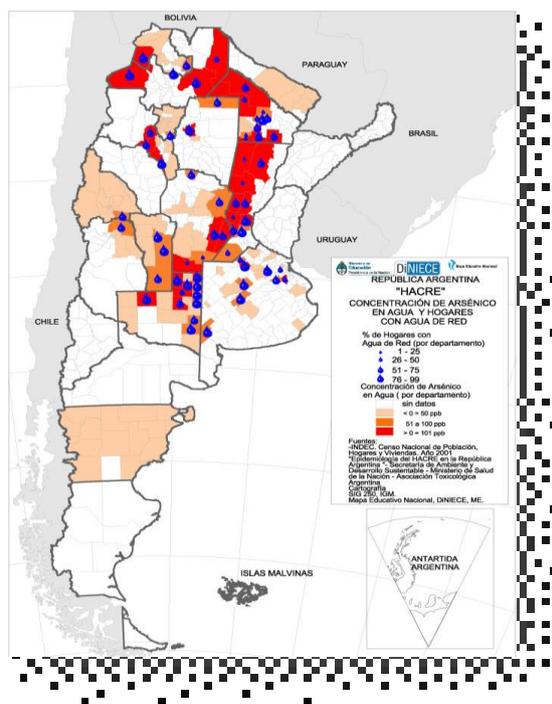
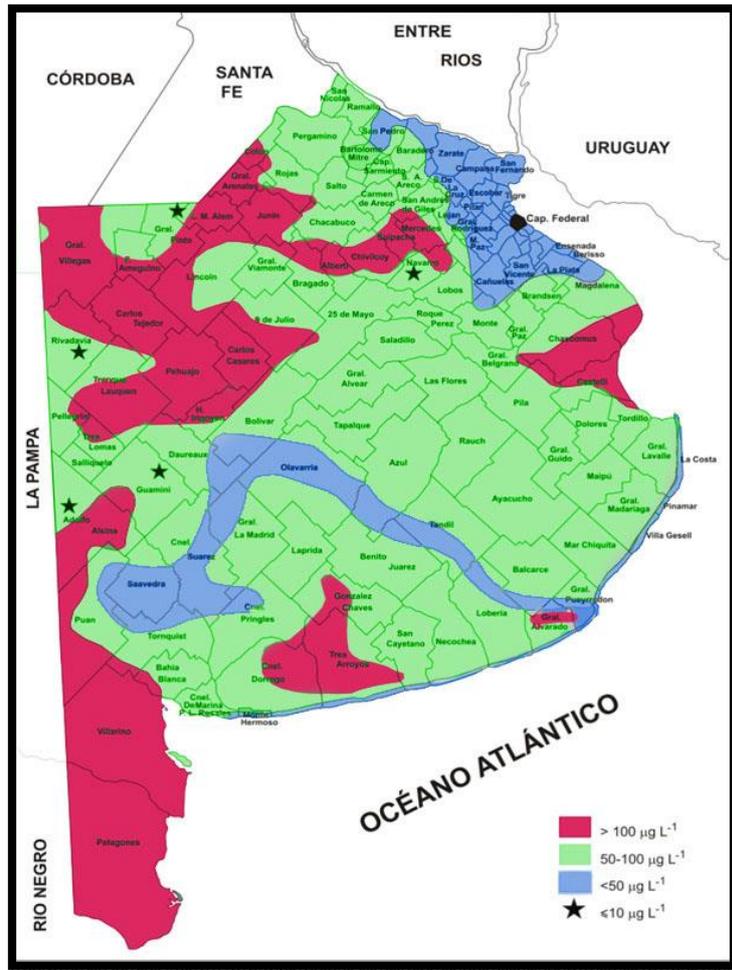


Figura 1.4. Situación en la República Argentina.

Puede observarse que una gran cantidad de habitantes de nuestro país, localizados en áreas de la amplia región Chaco-Pampeana, particularmente en zonas rurales sin acceso al servicio de red, deben recurrir inexorablemente al consumo de agua subterránea contaminada con As, situación que conduce a la patología de HACRE (hidroarsenicismo crónico regional endémico). Es interesante hacer referencia que recién en la mitad del siglo XX se ha hecho extensivo el problema del HACRE a nivel mundial, razón suficiente por la cual el standard de 50  $\mu\text{g/L}$  tomado como referencia por la OMS fuera reducido a 10  $\mu\text{g/L}$ . La medida se determinó en 1993, habiéndose adoptado en 1996 en Alemania y a posteriori en muchos otros países.

Curiosamente, el primer caso importante de enfermedad endémica causada por el arsénico en el agua de bebida fue reportado en 1920 en la provincia de Córdoba, Argentina (Bado, 1939), donde fue asociado con un tipo de cáncer de piel conocido como enfermedad de Bell Ville. Aunque esto afectó a miles, tal vez decenas de miles de personas, el problema y sus consecuencias en la salud fueron poco conocido fuera de Argentina hasta casi finales del siglo XX (Ravenscroft et al, 2009).

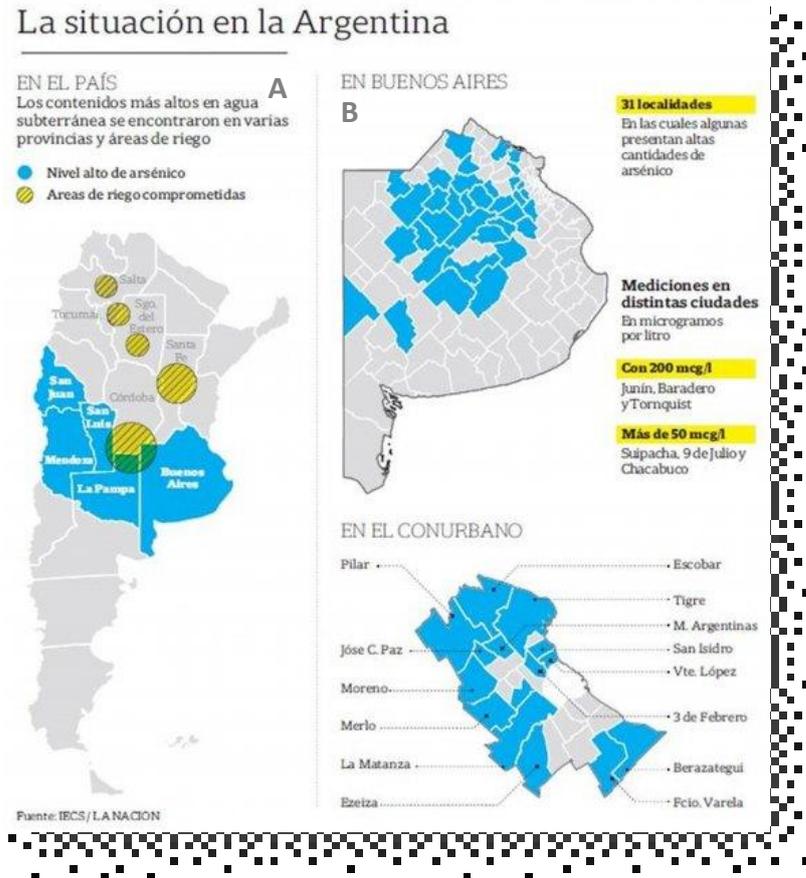
La figura 1.5 refleja el panorama en el ámbito de la Provincia de Buenos Aires reportado por Auge en 2013. El 87% del territorio (267.000)  $\text{Km}^2$  tiene agua subterránea que supera los 50 ppb. De ese 87 % el 29% presenta valores mayores a 100 ppb. El 13% (40.000)  $\text{Km}^2$  presenta contenidos de arsénico menores a los 50 ppb. (Auge, 2013. Muestras tomadas en 159 puntos).



**Figura 1.5.** Situación planteada en el ámbito de la Provincia de Buenos Aires Superficie Total 307.000 Km<sup>2</sup>.

Finalmente, la Figura 1.6 muestra la situación reportada en el país más recientemente (2017).

El código Alimentario Argentino ha adoptado en la última década el valor establecido por la OMS mediante la Resolución Conjunta 68/2007 y 196/2007 de la Secretaría de Políticas, Regulación y Relaciones Sanitarias y Secretaría de Agricultura, Ganadería, Pesca y Alimentos de la Nación, disminuyendo de  $50 \mu\text{g/l}$  a  $10 \mu\text{g/l}$  la concentración máxima de arsénico para las aguas de suministro público, agua potable domiciliaria e industrial de consumo y aguas de bebida envasadas.



**Figura 1.6.** A) Distribución de aguas contaminadas con arsénico en la República Argentina. B) Situación en la Pcia. Bs. As. (Bardach et al, 2015).

## 1.2. Algunos aspectos de la química y la hidrogeoquímica del arsénico.

### 1.2. a.- Generalidades.

Como se menciona en el punto 1.1. el arsénico es el elemento de número atómico  $Z=33$ , perteneciente al grupo V de la tabla periódica. En dicho grupo se observa claramente la disminución de la electronegatividad, así como el incremento del carácter metálico de los elementos a medida que descendemos en el grupo (desde el N al Bi) (Cotton y Wilkinson, 1997).

El compuesto comercial más importante es el óxido de arsénico (III) que se produce como subproducto de la fundición de cobre y otros metales. Su baja presión de vapor a temperatura ambiente es significativa, hecho importante en su transporte y distribución en el ambiente, si bien no es el medio común de contaminación. Si los datos de la presión de vapor se extrapolan a  $25^{\circ}\text{C}$ , la

concentración de saturación del óxido arsenioso es  $0,6 \mu\text{g}/\text{m}^3$ . Su solubilidad en el agua es bastante baja, alrededor de 2% a  $25^\circ\text{C}$  y 8,2 % a  $98^\circ\text{C}$ . La solución resultante es levemente ácida y contiene ácido arsenioso ( $\text{H}_3\text{AsO}_3$ ). El óxido arsenioso es altamente soluble en ácido clorhídrico.

El As es un elemento para el que no existen especies catiónicas en medio acuoso. Para éste elemento, al igual que su congénere el fósforo, resulta muy importante la química acuosa de los oxoaniones, los que se presentan en estado de oxidación (III) y (V). Para ambos estados de oxidación, el carácter polarizante de la especie central, define la movilidad en medio acuoso sólo para los oxoaniones. Para el estado de oxidación (III) en medio ácido la única especie detectable es la piramidal  $\text{As}(\text{OH})_3$ . Contrariamente, en soluciones básicas y con relaciones  $[\text{OH}]/[\text{As}(\text{III})]$  entre 3,5 y 15 se encuentran presentes las cuatro especies piramidales  $\text{As}(\text{OH})_3$ ,  $\text{As}(\text{OH})_2\text{O}^-$ ,  $\text{As}(\text{OH})\text{O}_2^{2-}$  y  $\text{AsO}_3^{3-}$ . Por otra parte, para el estado de oxidación (V), cuyas oxo-formas aniónicas, dependientes del Eh y pH, se detallarán más adelante, el ácido arsénico  $\text{H}_3\text{AsO}_4$  es un agente oxidante moderadamente fuerte en medio ácido a diferencia del ácido fosfórico con quien guarda similitud en otros aspectos, particularmente estructurales. Los valores de potenciales de reducción para el As y P son 0,559 y -0,276 respectivamente. Sin embargo, cabe mencionar que el ácido arsénico es un ácido más débil que el fosfórico ( $\text{pK}_a=2,3$ ), siendo importante recalcar que los arseniatos se asemejan química y estructuralmente a los fosfatos, debido a la propiedad de isomorfismo, razón por la que los fosfatos compiten con los arseniatos en diferentes procesos naturales.

La química orgánica del arsénico es extensa. Los enlaces carbono-arsénico son absolutamente estables bajo amplias condiciones de pH y Eh. El ácido metilarsénico es diprótico, con  $\text{pK}_{a1}= 4,1$  y  $\text{pK}_{a2} = 8,7$ ; formando sales solubles con los metales alcalinos. El ácido dimetilarsénico, que actúa como un ácido débil de  $\text{pK}_a= 6,2$ ; también forma sales bastante solubles con los metales alcalinos. Sin embargo y pese a la posibilidad de formación de especies orgánicas e inorgánicas, sólo estas últimas se encuentran naturalmente en forma significativa en medios acuosos, particularmente fuentes hídricas subterráneas.

### **1.2.b. El arsénico en el ambiente.**

Del punto anterior surge que el arsénico es transportado en el ambiente principalmente a través del agua.

El comportamiento ambiental del arsénico está determinado principalmente por las condiciones redox y el pH en medio hídrico. En condiciones oxidantes el arsénico está disuelto en el agua particularmente en forma de As (V), siendo la especie predominante  $\text{H}_2\text{AsO}_4^-$  para  $\text{pH} < 6,9$  y  $\text{HAsO}_4^{2-}$  para pH más elevado. Éste ambiente geoquímico favorece también la existencia de especies disueltas de B, F, V, Mo, Se, S y U (en forma de oxoaniones el B, V, Mo, S y Se por sus elevados potenciales iónicos), mientras que el hierro, el manganeso y otros elementos de transición de baja abundancia relativa, se encuentran como cationes y tienden a formar especies minerales oxídicas en estado sólido (Fernández-Turiel et al, 2005).

El transporte del arsénico en aguas, conjuntamente con el fluoruro y otros oxoaniones mencionados en el párrafo anterior, se produce en forma de iones, si bien no debe descartarse la posibilidad de arrastre a través de la adsorción en óxidos minerales (ej. de Fe y Mn) y en especies de arcilla. Actualmente son claras las evidencias de que ciertos procesos biológicos pueden estar implicados en la movilidad del arsénico. En efecto, el Eh del medio y la estabilidad redox del arsénico puede verse afectada cuando la movilidad microbológica es relevante. Como ya se ha mencionado, la metilación del arsénico inorgánico para formar ácidos metílicos y dimetílicos se asocia con la actividad biológica del agua. Algunos mamíferos marinos son capaces de transformar el arsénico inorgánico en compuestos orgánicos más complejos, por ej. arsenobetaina, arsenocolina y arsénico-fosfolípidos (Albert et al, 1981).

### **1.2. c.- Aspectos generales sobre la hidrogeoquímica del arsénico.**

El arsénico se encuentra en la corteza terrestre en una concentración promedio de 1,8-2 ppm o mg/Kg (Taylor y Mc Lennan, 1985; Martínez y Gasquez, 2005), con un valor de 1 mg/kg para la corteza terrestre continental. No obstante, su distribución es heterogénea en los suelos que yacen sobre depósitos de sulfuros donde se lo ha encontrado en concentraciones de hasta 8000 mg/Kg.

De ahí que la actividad minera particularmente la explotación de los minerales metalíferos suele ser una fuente local de contaminación (Smedley, 2002).

Se presenta como mineral primario, así como adsorbido sobre diferentes fases minerales, particularmente aquellas conteniendo especies oxídicas metálicas (particularmente de hierro), arcillas y sulfuros (particularmente pirita). Otras especies oxídicas y sulfosales ej. la claudetita y la arsenolita (polimorfos de fórmula  $As_2O_3$ ), cobaltita  $CoAsS$ , enargita  $Cu_3AsS_4$ , etc., se encuentran como minerales accesorios.

La arsenopirita resulta interesante en este trabajo ya que, si bien la pirita suele eventualmente emplearse como especie útil para la remoción de As en aguas, la posibilidad de existencia de arsenopirita conjuntamente con la pirita puede actuar como fuente del contaminante (Gulay et al, 2014., Song, 2008) Por otra parte, la scorodita puede obtenerse a partir del arseniato adsorbido sobre especies de hierro en el proceso de interacción por adsorción (Botto et al, 2013, 2014; González et al, 2014, 2015). Dado que comúnmente los minerales de hierro pueden incorporar el arsénico. Básicamente, este proceso se basa en la interacción Fe-arsénico, a nivel superficial, siendo las especies más comunes los óxidos, oxihidróxidos y el sulfuro. Al respecto es bien conocida la gran cantidad de óxidos de hierro que se presentan en la naturaleza (Cornell R,1987, 2003; Bundschuh,2011,2012., Schwertmann et al, 2000).

La Tabla 1.1 presenta algunos minerales de arsénico, siendo el elemento 20<sup>vo</sup> en la corteza terrestre y componente de más de 200 minerales.

Por otra parte, actividades como la industria, la agricultura y la minería, aportan cantidades importantes del elemento, adicionales al origen geogénico asociado al arsénico presente en las aguas subterráneas. La minería, la fundición, la combustión de carbón, el empleo de conservantes de la madera, así como insecticidas, herbicidas, fertilizantes fosfatados, también representan una fuente de contaminación para los suelos, contribuyendo a que, por lixiviación, lleguen a los recursos subterráneos.

**Tabla 1.1.** Algunas especies minerales conteniendo arsénico (Lillo J, 2003).

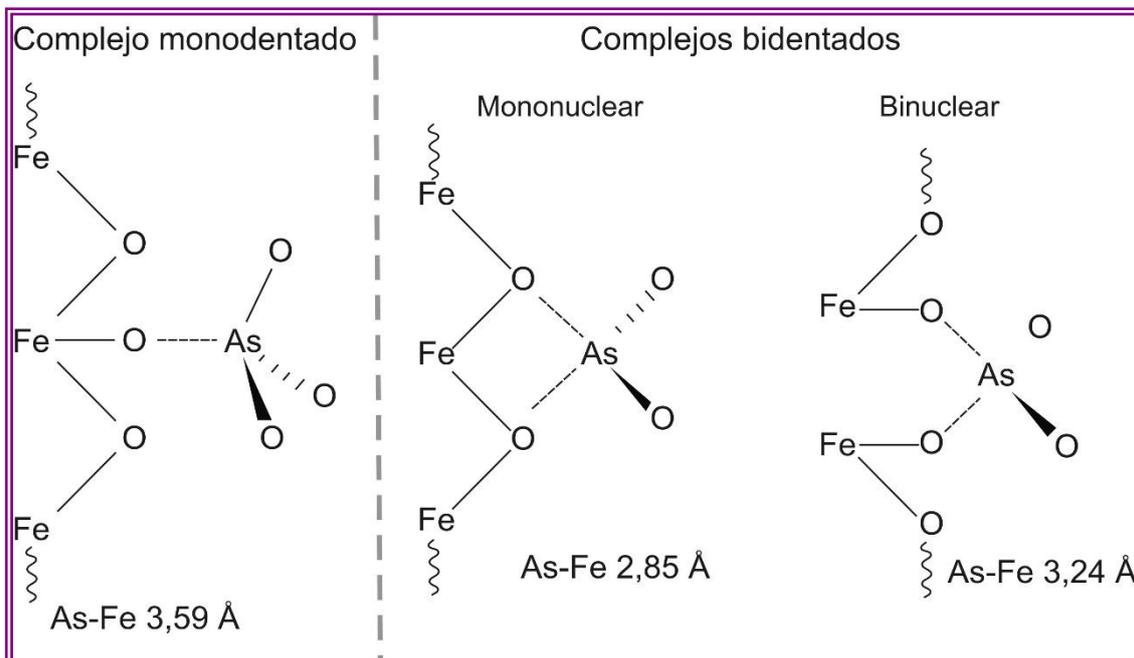
Mineral	Fórmula química	Características	Ocurrencia Geológica
Oropiment	As <sub>2</sub> S <sub>3</sub>	Amarillo a pardo Prismas	Mineralización Hidrotermal Constituyente minoritario.
Realgar	AsS	Rojo a anaranjado	Ocasionalmente con caliza y arcillas en material volcánico Es el mineral de As más abundante formado a temperaturas moderadas a altas, asociado con Ni, Co, Ag, Sn y Au.
Arsenopirita	FeAsS	Prismas de apariencia metálica color plateado	Mineral primario en depósitos hidrotermales y mineral secundario en rocas intensamente oxidadas cubriendo un depósito mineral
Scorodita	FeAsO <sub>4</sub> 2 H <sub>2</sub> O	Verde-amarillento a pardo verdoso	

La capacidad adsorbente de muchos óxidos metálicos (aluminio, hierro, zinc, etc.) se asocia a la presencia de efectos superficiales con grupos funcionales que facilitan la retención de aniones, no sólo por la carga superficial (potencial Z) sino también por la formación de complejos de superficie.

Si bien la composición química de la corteza es gobernada por la presencia de silicio y aluminio (SiO<sub>2</sub> ~ 60 %, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ~16 %) el elemento que le sigue en abundancia es el hierro con una concentración promedio del orden del 5 % en óxidos, de modo que es de esperar que, por similitud con el aluminio (usualmente presente reemplazando isomórficamente al silicio) el hierro es el metal más abundante. Es importante acotar que dada la condición del hierro de elemento siderófilo, calcófilo y litófilo, su concentración total es del orden del 35 % (Krauskopf et al, 1993).

En relación a la afinidad Fe-As, es importante remarcar las variaciones en la composición y estructura de sus compuestos, existiendo una proporción

importante de óxidos como goethita  $\text{FeO}(\text{OH})$ ,  $\alpha$   $\text{FeO}$ , lepidocrocita,  $\gamma$   $\text{FeO}$ , ferrihidrita  $\text{Fe}_5\text{HO}_8 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ , magnetita  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ , y fundamentalmente hematita  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ . La afinidad del arsénico por los oxihidróxidos de hierro conduce a uniones altamente específica del tipo  $\text{Fe-O-As}$  y la magnitud de la interacción depende no sólo de la disponibilidad y accesibilidad de sitios activos de las especies sino a la formación de diferentes tipos de complejos superficiales: particularmente de esfera interna (quimisorción). La figura 1.7. hace referencia a las posibilidades de interacción por formación de complejos superficiales (Stollenwerk, 2003).



**Figura 1.7.** Complejos de superficie Fe-O-As

Entre las fases oxídicas de hierro cabe mencionar a la especie nanoscópica ferrihidrita de muy baja cristalinidad (formas relacionadas a la polioxoespecie tipo Keggin, denominadas two o six line”) (Davis et al, 1993; Michel et al, 2007), que puede actuar en la naturaleza como precursora de fases cristalinas como la goethita  $\text{FeO}(\text{OH})$  y finalmente la más estable termodinámicamente hematita de fórmula  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , siguiendo cinéticas de formación natural muy diversas, dependientes fundamentalmente de la temperatura y de las condiciones ambientales. La especie oxídica magnetita  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ , presentando las especies de hierro  $\text{Fe}(\text{II})$  y  $\text{Fe}(\text{III})$ , es más abundante en ambientes de características más reductoras. Las capacidades de adsorción de las especies oxídicas mencionadas son marcadamente diferentes, así como la

solubilidad, siendo mayor la de las formas amorfas e hidratadas sobre las cristalinas o anhidras.

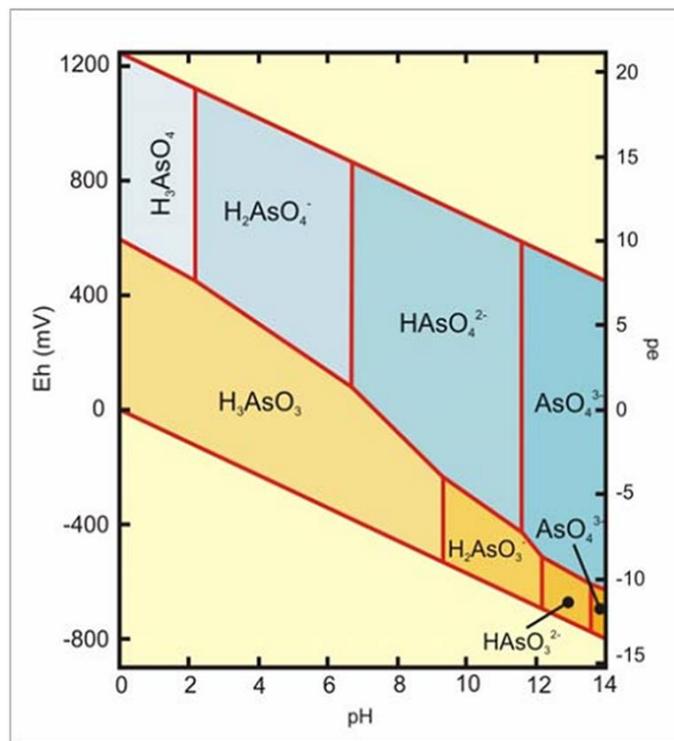
Por otra parte, y si bien los óxidos de manganeso(III) y aluminio(III) suelen comportarse en forma similar al hierro (III), debido a sus potenciales iónicos comparables, dando lugar a procesos de sustitución continua o parcial, el proceso queda gobernado por las concentraciones de las especies iónicas en los líquidos mineralizantes y del Eh y pH de los mismos. En algunos casos se puede observar la formación de óxidos mixtos dependiendo de las condiciones ambientales y en otras a la formación de soluciones sólidas debido a sus propiedades de isomorfismo. De esta forma, los factores que marcan las diferencias en la fuerza de atracción hacia el arsénico son las abundancias relativas y las propiedades químicas (particularmente comportamiento redox) y de superficie. En primer lugar, cabe mencionar que el Mn(III) es más fácilmente reducible que el Fe(III) (potenciales de reducción Mn(III)-Mn(II) =1,51v, Fe(III)-Fe(II)= 0,77v) de modo que la eficiencia para la retención del contaminante por parte del Mn (III) es marcadamente diferente.

Resulta interesante hacer referencia a las especies inorgánicas de arsénico que pueden presentarse en las aguas naturales subterráneas. Siempre las especies móviles se encuentran como oxoaniones dependiendo fuertemente del Eh y pH de las aguas. Así, bajo condiciones oxidantes las especies más comunes son  $H_3AsO_4$ ,  $H_2AsO_4^-$ ,  $HAsO_4^{2-}$  y  $AsO_4^{3-}$ . La primera de las especies (sin carga) solo puede hallarse en zonas muy ácidas y muy raramente es hallada en forma natural, excepto en los casos de drenaje ácido de minas. Es por ello que en el rango típico de pH de las aguas naturales (6-6,5 a 8-8,5) sólo las especies  $H_2AsO_4^-$  y  $HAsO_4^{2-}$  pueden estar presentes. Por otra parte, la especie As(III) presenta la posibilidad de existencia como  $H_3AsO_3$ ,  $H_2AsO_3^-$  y  $HAsO_3^{2-}$ , siendo su existencia gobernada por el pH y Eh, como se observa en las figuras 1.8; 1.9 ó 1.10. b.

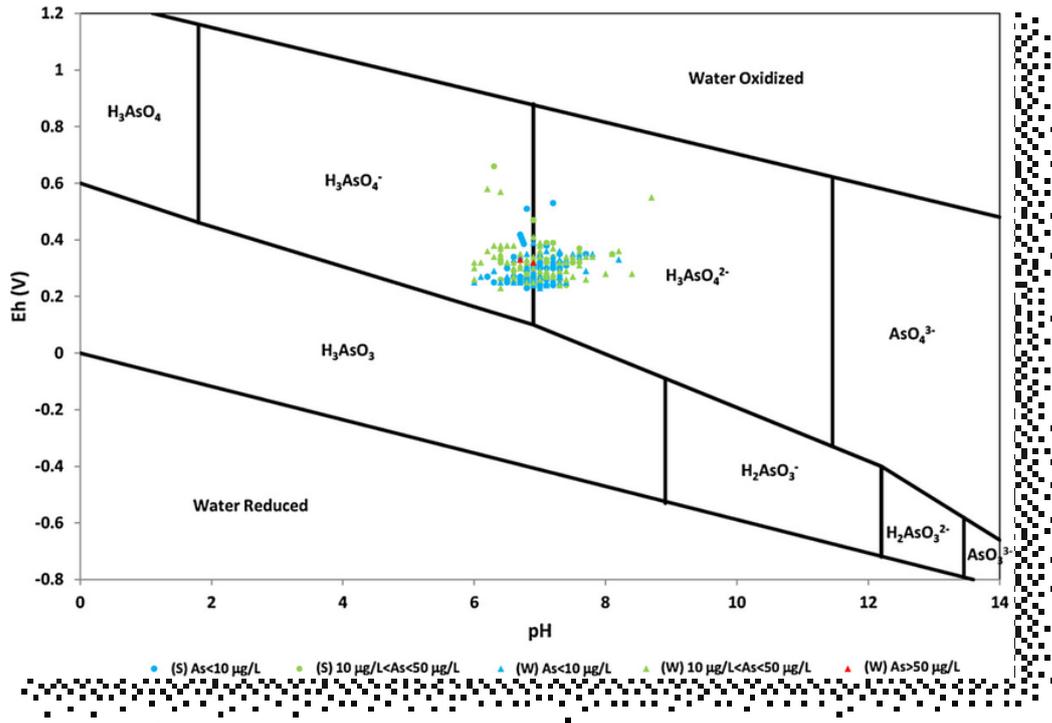
Como puede apreciarse, la presencia de oxígeno en el acuífero define la existencia de determinadas especies. Los acuíferos de la amplia región Chaco Pampeana de Argentina son de carácter oxidante (Smidley et al, 2002). En general, la secuencia de oxigenación comienza con el oxígeno disuelto en el

agua que es capaz de mantener la recarga del acuífero, siendo seguida por la presencia de nitrato especie que puede ser reducida a gas  $N_2$ . Cuando no es posible el efecto de algunos de estos factores, el oxígeno podría ser aportado por la reducción de los óxidos de Mn y de Fe, aunque ambos metales en sus máximos estados de oxidación son especies estables pese a que la química de las especies divalentes es la que predomina en solución acuosa (potenciales  $MnO_2$ -Mn(II)=1,20v, Mn(III)- Mn (II)=1,51v y Fe(III)-Fe(II)=0,77v). Si se incrementara considerablemente el medio reductor es posible el pasaje de sulfato a sulfuro, especie que, en presencia de Fe(II) precipita como piritita ( $kps=3,7 \cdot 10^{-19}$ ) y de no existir las especies catiónicas divalentes, generadoras de sulfuros metalíferos, se formaría  $SH_2$  gas.

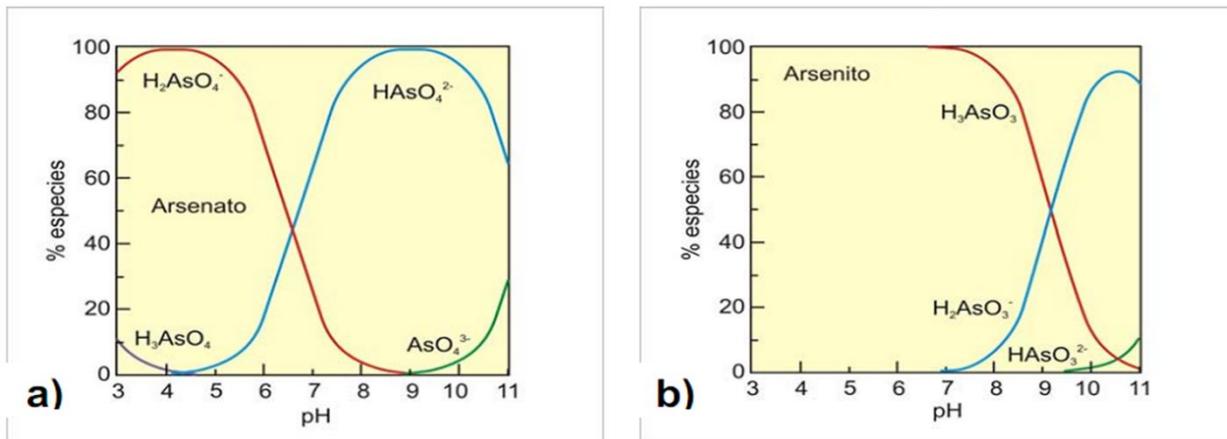
La figura 1.8 Nos muestra el diagrama de las distintas especies acuosas del arsénico a 25C y 1 bar.



**Figura 1.8.** Diagrama Eh pH para los oxoaniones de arsénico. (Smedley and Kinniburgh, 2002).



**Figura 1.9.** Diagrama Eh pH para los oxoaniones de arsénico, indicando las formas con que el arsénico se encuentran en los acuíferos de Argentina.



**Figura 1.10.** Porcentaje de oxo-especies vs. pH para a) As(V) y b) As(III) (Smedley and Kinniburgh, 2002).

En general, las breves consideraciones precedentes permiten definir cuatro tipos de aguas subterráneas.

- a) **Próxima a la neutralidad, pero fuertemente reductora (Near-neutral, strongly reducing o NNR)**, rica en bicarbonatos, hierro, manganeso y

baja en especies oxidadas como nitrato y sulfato. En estas aguas la especie dominante del As es la correspondiente al estado de oxidación (III). En ellas el mecanismo de movilización se denomina de **disolución reductiva**.

- b) **Aguas alcalinas oxídicas (AO)** conteniendo oxígeno disuelto, así como nitratos y sulfatos, con un pH mayor o igual a 8. En estas aguas, con bajo contenido de hierro y manganeso disuelto, la especie dominante es el As(V) y el mecanismo de movilización **es la desorción alcalina (AD)**.
  
- c) **Aguas ácidas sulfatadas (AS)**, dependientes del pH (entre 1 y 6), presentan elevadas concentraciones de sulfato. La especie de hierro presente es Fe(III) y el mecanismo de solubilización se denomina **sulphide oxidation o SO**.
  
- d) **Aguas geo-termales (GT)**, las que pueden distinguirse primariamente por su elevada temperatura y asociadas a la presencia de cloruros.

De lo mencionado anteriormente surge que en las aguas subterráneas de las regiones de planicie prevalecen dos mecanismos como causantes de la polución:

i) aquellas aguas en las cuales los oxoaniones de arsénico adsorbidos sobre las superficies de óxidos y arcillas se liberan al medio cuando el pH se encuentra en el límite superior (situación b).

ii) aquellas en las que, bajo condiciones reductoras, los minerales en los cuales el arsénico se adsorbió, se liberan por la disolución del soporte (situación a).

Un tercer mecanismo es el de oxidación, por el que el As que se encuentra presente en forma de especies sulfuradas y sulfosales pasa a la solución. Este proceso sólo se da en las condiciones geológicas de planicie.

Finalmente, el cuarto mecanismo implicando en procesos geotermales en los que el arsénico ha sido lixiviado de rocas por el agua caliente, procedente de zonas profundas o por efecto de la actividad volcánica, no es demasiado común en las aguas subterráneas de zonas alejadas de los focos de erupción.

Asimismo, y si bien la evaporación puede incrementar la concentración del arsénico en las aguas, éste no es un proceso determinante. Contrariamente, el excesivo consumo, atribuido al incremento poblacional o prácticas agrícolas (por lo general además de carácter estacional) hacen que el tiempo de residencia en el acuífero no sea suficiente para regular los procesos de equilibrio, razones que afectan la movilidad del elemento.

De esto surge que la inmovilidad o retención del arsénico en el recurso subterráneo es dominada básicamente por dos procesos: i) adsorción sobre óxidos metálicos en aguas en un medio con carácter oxidante y ii) eventualmente la co-precipitación (con o sin adsorción) como sulfuros minerales en aguas con carácter reductor. Como se mencionara precedentemente, el pH juega también un rol importante, dado que a valores elevados los procesos de interacción superficial son débiles. Asimismo, la presencia de otras especies que puedan competir en los procesos mencionados, los fosfatos particularmente, también afectan el grado de movilidad del elemento en el agua.

#### **1.2.d.- Adsorción y desorción de arsénico en los acuíferos.**

En los puntos anteriores se hizo expresa referencia a los mecanismos que gobiernan los procesos de adsorción y desorción del contaminante en óxidos y arcillas minerales (disolución reductiva y la desorción alcalina).

En el primer proceso la fase sólida que actúa como “carrier” del As se disuelve en tanto que en el segundo caso el arsénico se separa de la fase sólida, la que continúa como tal. Estos procesos naturales, que suelen ocurrir en los acuíferos, no siempre se correlacionan con exactitud con las pruebas que pueden realizarse a nivel de laboratorio. Al respecto, cabe mencionar que el proceso conocido como “**sorption**” comprende tres subprocesos: **adsorción** por el cual una especie química se adhiere a una superficie de un sólido, **absorción** por el cual la especie se introduce en la masa sólida e **intercambio iónico**

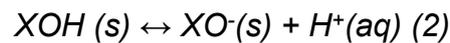
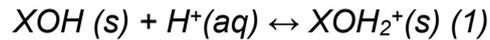
cuando una especie química reemplaza a otra en la superficie de un sólido (Appelo y Postma, 1996). De los tres, el proceso de adsorción se encuentra referido a los procesos que ocurren en las superficies y bordes de las partículas sólidas y por consiguiente es el más importante en minerales con áreas superficiales elevadas como algunas arcillas y especies precursoras de óxidos (generalmente oxihidróxidos frescos como la ferrihidrita), siendo bien conocido que los últimos suelen recubrir las superficies de las primeras luego de procesos de lixiviación de rocas, oxidación de las especies catiónicas (ej. formación de Fe(III)) e hidrólisis de éstas últimas.

En minerales de arcilla sin recubrimiento de óxidos, los procesos de adsorción pueden observarse a partir de las cargas superficiales que suelen originarse por sustituciones Si-Al en la estructura cristalina laminar. Asimismo, suelen atribuirse a la presencia de defectos estructurales y de enlaces químicos insatisfechos en esquinas y aristas de los cristales. Por otra parte, las cargas superficiales en óxidos e hidróxidos (así como en otros minerales como carbonatos y fosfatos) se originan principalmente a partir de procesos de ionización de grupos superficiales o reacciones de superficie, como fue establecido por Langmuir (Langmuir, 1997).

En este último caso los procesos presentan una elevada dependencia con el pH, dado que a bajos valores de pHs las superficies se encuentran cargadas positivamente contrariamente a lo observado a pHs elevados. Por consiguiente, los oxoaniones como las especies arsenito y arseniato, pueden ser adsorbidas cuando la superficie se encuentra cargada positivamente, es decir a pHs bajos, asociándose así al punto de carga cero (ZPC o zero point of charge), es decir el punto de transición de la carga superficial de positivo a negativo.

En base a estas consideraciones, la capacidad de adsorción puede expresarse en término del número de sitios superficiales que pueden actuar como activos a los iones de carga opuesta, regulando la movilidad del arsénico en aguas subterráneas. Ha sido reportado que el arsénico es principalmente adsorbido sobre oxihidróxidos de hierro, superando en capacidad a los óxidos y en una mayor proporción a los minerales de arcilla como kaolinita, illita, etc. (Violante y Pigna, 2002).

La actividad responsable de la capacidad de adsorción en los óxidos hidratados es asociada a la presencia de grupos funcionales superficiales  $\text{OH}_2^+$ ,  $\text{OH}$  y  $\text{O}^-$  (Stollenwerk, 2003). Tras la exposición al agua, los iones metálicos en la superficie de los oxihidróxidos completan sus esferas de coordinación con los grupos  $\text{OH}$  de las moléculas de agua. Dependiendo del pH, se desarrolla una carga superficial en el sólido, debido a la protonación o disociación de los grupos  $\text{OH}$  funcionales según las siguientes ecuaciones:



donde  $\text{XOH}$  representa un grupo hidroxilo superficial reactivo unido al ión metálico. La carga superficial positiva se produce por transferencia directa de protones bajo condiciones ácidas (ecuación 1), mientras que la carga superficial negativa se genera por disociación de los grupos  $\text{OH}$  en soluciones alcalinas (2). Este efecto del pH sobre la superficie de los oxihidróxidos se relaciona con el cambio en el punto de carga cero (PZC) del sólido (valor de pH donde la carga superficial neta es cero). Cuando el pH es mayor que el PZC se favorece la ecuación 2 por lo que la carga de la superficie es negativa, no presentando afinidad por los oxoaniones. Cuando el pH del medio es menor que el PZC se ve favorecida la ecuación 1 y la superficie del mineral adquiere carga positiva con afinidad por las especies cargadas negativamente. Por lo tanto, la adsorción de oxoaniones en estos minerales se ve favorecida a pH ácido, incrementando la movilidad del elemento al aumentar el pH del medio.

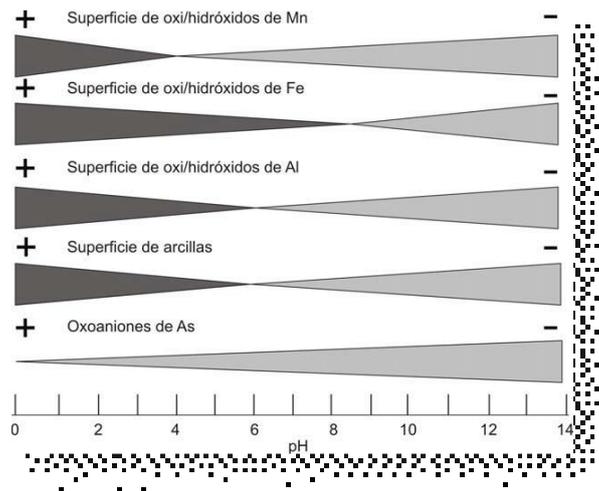
La tabla 1.2 muestra las propiedades de “sorption” de algunos materiales geológicos comunes.

La última columna menciona los valores del potencial de carga cero definidos como el pH en el que cambia la carga superficial de la especie y que será discutido con más detalle en los próximos capítulos al realizar las medidas correspondientes.

**Tabla 1.2.** Propiedades de “sorption” de algunas especies minerales (Extraído de Arsenic pollution: a global síntesis, Ravenkroft et al, 2009).

Fase mineral	Superficie específica m <sup>2</sup> /g	Densidad de sitios superficiales nm <sup>2</sup>	pH correspondiente al ZPC
<b>Sílice amorfa</b>	53-292	4.2-12	3,5-3,9
<b>Gibbsita</b> <b>Al(OH)<sub>3</sub></b>	120	2-12	9,8-10,8
<b>Birnessita</b> <b>MnO<sub>2</sub></b>	180	2-18	1,5-2,8
<b>ferrihidrita</b>	250-600	20	8,5-8,8
<b>Goethita</b>	45-169	2,6-16,8	5,9-6,7
<b>Hematita</b>	1,8	5-22	4,2-6,9
<b>Kaolinita</b>	10-38	1,2-6	<2-4
<b>Montmorillonita</b> <b>Sódica</b>	600-800	0,4-1,6	<2-3

La Figura 1.11 muestra los valores de PZC de los principales componentes oxídicos de los acuíferos, no obstante que los oxihidróxidos de Fe de diferente cristalinidad y composición son las fases más comunes asociadas a los sólidos del acuífero. Pueden estar presentes como partículas discretas o como revestimientos sobre otras superficies minerales. Estos oxihidróxidos tienen valores altos de PZC (del orden de 7 o superior) los que los identifica como minerales propicios para la retención de aniones (Sadiq, 1997).



**Figura 1.11.** Valores de PZC de algunas especies presentes en los acuíferos.

#### 1.2.d.1. Comentarios acerca de los sistemas oxidicos conteniendo hierro, aluminio o manganeso

De acuerdo a la tabla precedente, es evidente que las especies de hierro resultan las más apropiadas a los valores de pH habituales en las aguas subterráneas (entre 6-8). En tal sentido, la adsorción de As sobre ferrihidrita y goethita ha sido extensamente estudiada (Chen et al, 2011; O'Reilly et al, 2001). La dependencia del proceso con el pH ha sido analizada por Dixit y Hering (2003) quienes observaron que entre pH 5 y 9 y sin importar la concentración inicial del contaminante, la adsorción es invariable para la especie arsenito. Sin embargo, para la especie arseniato se observan variaciones dependiendo de los factores mencionados. A elevadas concentraciones de arseniato la adsorción sobre ambas especies de hierro (ferrihidrita y goethita) disminuye en forma continua desde pH 4 a pH 10. Sin embargo, a bajas concentraciones iniciales la adsorción sobre ferrihidrita es prácticamente uniforme hasta pH 8 y sobre goethita hasta pH 9 (Goldberg, 2002).

Con respecto a la hematita existen trabajos en los que se han realizado pruebas con material natural y sintético (Redman et al, 2002; Giménez et al, 2007). Se ha observado que el equilibrio se alcanza luego de alrededor de 2 días, situación que puede ser crítica para el tratamiento de aguas. Giménez et al, 2007, han observado que se pueden ajustar las condiciones del sólido, en

particular las propiedades de superficie, no observando diferencias entre materiales sintéticos y naturales.

En relación a la espinela de hierro magnetita, los resultados parecen diferir significativamente respecto a los observados con goethita o ferrihidrita, si bien existen controversias en los resultados (Dixit y Hering, 2003; Giménez et al, 2007). La magnetita parece ser más efectiva en cuanto a la retención del As(III) en aguas alcalinas, y en general el proceso es lento obteniéndose los mejores resultados a pHs del orden de 9,5.

Respecto al uso de especies de aluminio como adsorbente, el empleo de fases amorfas permite la retención de As(V) en el rango de pH entre 3 y 9, si bien algunos autores han determinado que el As adsorbido por unidad de masa es inferior a la observada en óxidos de hierro (Ravencroft et al, 2009). Por otra parte, la alúmina activada es reconocida como un muy eficaz adsorbente, siendo ampliamente usado en el tratamiento de aguas. En cuanto al MnO<sub>2</sub> (birnesita y pirolusita) son también fases activas para la retención de As, si bien la abundancia relativa y usos de la especie la tornan muy poco competitiva respecto a las fases de hierro.

#### **1.2.d.2. Comentarios acerca de los sistemas laminares constituidos por minerales de arcilla y micas.**

Los minerales de arcilla presentan una capacidad de adsorción considerablemente inferior a la observada en las especies oxídicas de hierro. La máxima capacidad de adsorción para el arseniato se observa a pH aprox. 5 en tanto que para el arsenito se observa entre 8 y 9. Lin y Puls (2003) examinaron la adsorción-desorción de As(III) y As(V) sobre 6 tipos de arcillas: halloisita, dos tipos de caolinita, illita, illita-montmorillonita interlaminada, y clorita. Entre pH 5,5 y 7,5 se adsorbe más el As(V), con algunas variaciones en cuanto a la magnitud y relación As(V)/As(III). El proceso de desorción es mayor en las arcillas 1:1 (illita, halloisita) en tanto que la retención se incrementa en arcillas envejecidas 30-75 días, sugiriendo que las arcillas envejecidas geológicamente retendrán As con una fuerza relativamente mayor. Las micas, estructuralmente similares a los minerales de arcilla presentan un comportamiento similar si bien la retención en mayor magnitud puede relacionarse al incremento en el contenido de hierro. Se

demonstró que estos efectos conducen a un enriquecimiento de As en estas especies, transformándolas en eventuales fuentes de polución en contacto con agua, de acuerdo a los equilibrios en solución (Breit, 2000; González, 2015).

En la mayor parte de las especies mencionadas el fosfato compite con el arseniato por los sitios de adsorción, debido a la similitud entre la química de los oxoaniones fosfato y arseniato. De este modo la presencia de fosfatos puede reducir la adsorción del arseniato.

Para concluir, se puede estimar que sistemas oxídicos conteniendo Fe, Mn y Ti, así como arcillas ricas estructuralmente en hierro (esmectita, nantronita) retienen con fuerza al arseniato. Por otra parte, minerales ricos en Al, como gibbsita, bohemita, hidróxido de aluminio amorfo, y minerales de arcilla ricos en Al como alofano, caolinita y halloisita retienen preferencialmente al fosfato. La tabla 1.3 muestra comparativamente la capacidad de retención del contaminante (Violante y Pigna, 2002, Ravencroft et al, 2009).

**Tabla 1.3.** Capacidad de retención de algunos minerales. Efecto de la presencia de fosfato (de Violante y Pigna, 2002).

Óxidos e hidróxidos	AsO <sub>4</sub> ads	Rel. AsO <sub>4</sub> ads./ PO <sub>4</sub> :AsO <sub>4</sub> =1
	μmol/g	μmol/g
<b>Birnesita</b>	17,3	17,3
<b>Pirolusita</b>	23,2	12,2
<b>Goethita</b>	152	72
<b>Bohemita</b>	Nd	166
<b>Allofano</b>	113	10
<b>Gibosita</b>	151	60
<b><u>Minerales de arcilla</u></b>		
<b>Esmectita rica en Fe</b>	118,9	15,8
<b>Illita</b>	7,4	6,0
<b>Montmorillonita</b>	8,5	7,2
<b>Caolinita</b>	8,1	5,3
<b>Nantronita</b>	5,8	4,9

### 1.3. Consideraciones geográficas, geológicas y climáticas respecto a los acuíferos contaminados en Argentina.

Fernández Turiel y colaboradores (2005) reportaron y analizaron el área afectada en el Cono Sur americano, haciendo especial énfasis en la situación planteada en Chile y Argentina. Los avances sobre el conocimiento de la problemática del arsénico son de fundamental importancia en lo referente al desarrollo de metodologías de detección, tecnologías de remoción y control sanitario. La gravedad de la problemática se ha manifestado en forma creciente en los últimos 20 años (OMS, 2004).

En el contexto de la distribución de aguas arsenicales subterráneas de Argentina y Chile, se ha reportado que prevalecen las condiciones oxidantes, con un PH neutro que tiende a la alcalinidad, condiciones que favorecen que el arsénico este mayoritariamente disuelto en forma de especies de As (V) (Fernández-Turiel et al, 2005). Estos autores elaboraron un mapa de la distribución de las aguas con alto contenido de arsénico en Argentina y Chile en base a las características geográficas, geológicas y climáticas, mostrando que la gran región afectada presenta una continuidad de noroeste-sureste, desde la costa pacífica a la costa atlántica, atravesando las cumbres andinas, pudiendo subdividirse en tres zonas:

- i) Zona cordillerana incluyendo el Altiplano, la Puna y áreas limítrofes.
- ii) Zona pericordillerana.
- iii) Zona pampeana.

En la zona cordillerana el agua con altos contenidos en arsénico se presenta en forma de halos de dispersión bien definidos focalizados en mineralizaciones y manifestaciones termales. Se localizan en el norte de Chile, NO de Argentina y SO de Bolivia. Las áreas son numerosas y están bien localizadas, aunque diseminadas regionalmente. La dispersión a través de aguas superficiales juega un papel muy importante, presentando concentraciones de arsénico muy variables a lo largo del tiempo. Las cuencas son en ocasiones endorreicas y pueden acabar formando salares en su parte central. Por el contrario, un drenaje abierto permite que esta agua circule hacia las costas pacíficas y atlánticas. Las anomalías de As suelen presentarse en aguas subterráneas y superficiales.

La zona pericordillerana es de características híbridas o transicionales entre la zona cordillerana y la pampeana. En esta zona son comunes los grabens o fosas tectónicas que constituyen los valles por donde circulan ríos que facilitan el drenaje, variando desde netamente endorreico cuando las cuencas aún no han sido colmadas a exorreico, pero caracterizado por bajas pendientes que hacen que el flujo sea lento (los valores de As son variables, desde valores de 10 ppb a centenares de ppb).

La llanura chaco pampeana y áreas peripampásicas tienen características muy homogéneas y suficientemente específicas para distinguirlas con claridad de la zona cordillerana y limítrofe. En la zona pampeana se observa una disminución del contenido de arsénico en el sentido del flujo hacia la costa atlántica. Las áreas occidentales de la zona pampeana se extienden por el Este de la Pcia de Salta y Oeste de las de Chaco, Santiago del Estero y Córdoba, SE de San Luis y N y Centro de La Pampa.

Sucintamente, la zona con aguas con elevadas concentraciones de arsénico (superiores a los 50 ppb) ocupa un área de  $1,7 \cdot 10^6$  km<sup>2</sup> afectando a varios millones de personas. Se extiende en forma de una gran banda noroeste-sureste desde la costa pacífica a la atlántica, con amplias fluctuaciones climáticas: zonas áridas- semiáridas-húmedas. La leve pendiente hacia la costa atlántica retiene el contaminante en los acuíferos chaco-pampeanos. El límite meridional corresponde aproximadamente a los 30° S en Chile y a los cursos de los ríos Desaguadero y Colorado en Argentina. El límite septentrional no está suficientemente definido: provisionalmente se ha fijado en el borde norte del altiplano en la zona cordillerana y en el río Bermejo en la llanura Chaco-Pampeana. El río Paraná es el límite nororiental de esta banda.

Respecto a la geología el origen del arsénico en el agua de la zona cordillerana se ha asociado al vulcanismo e hidrotermalismo subsidiario. La evidencia de la huella hidroquímica de éstos procesos en el agua es indudable (alta temperatura, alta salinidad, y concentraciones elevadas de arsénico, boro y flúor).

En la zona precordillerana pacífica los aportes de agua con altas concentraciones de arsénico proceden esencialmente de la cordillera y las áreas de menor altura conforman una región extremadamente árida. Localmente pueden existir mineralizaciones que también contribuyan al contenido de arsénico, aunque minoritariamente.

En el caso de la vertiente pericordillerana-peripuneña atlántica, las precipitaciones se dan también en las partes altas, pero sobre todo a cotas más bajas. Esta combinación de aportes hace que la huella hidroquímica de la zona cordillerana quede más o menos enmascarada. A este efecto se ha de sumar

una geología compleja con cuencas bien desarrolladas y abundantes manifestaciones termales que también influyen sobre la composición del agua. Esto dificulta determinar el origen cordillerano del arsénico a partir del estudio de los acuíferos regionales.

El origen más controvertido, sin embargo, es el del arsénico en las aguas de la zona pampeana. Su distribución en las aguas subterráneas es muy irregular horizontalmente en los acuíferos a escala local y regional y también verticalmente. La huella hidroquímica se caracteriza por una elevada salinidad y por elevadas concentraciones de arsénico más boro y flúor. Ésta asociación suele completarse con altas concentraciones de elementos como vanadio, molibdeno, selenio y uranio. El origen de altas concentraciones de arsénico, se ha asociado a la meteorización de las capas de cenizas volcánicas intercaladas en las series sedimentarias (fluviales, lacustres y loésicas) o con elevados contenidos de materiales de naturaleza volcánica incluidos en los sedimentos (vidrio volcánico en los loess).

Fernández-Turiel, Galindo y colaboradores (2005) han propuesto una hipótesis que postula el origen primario del arsénico en relación con el vulcanismo cuaternario y la actividad hidrotermal asociada con la Zona Volcánica Central de la Cordillera de los Andes entre 14° S y 28° S. Ésta zona cuenta con más de 50 volcanes activos en el cuaternario y algunos aún en la actualidad. El incremento de la actividad volcánica e hidrotermalismo asociado en ésta zona podría haberse potenciado por la retirada del hielo después de la última gran glaciación, por mecanismos como los propuestos para el vulcanismo reciente de Islandia. El mecanismo disparador sería el clima. La desglaciación indujo el ascenso de magmas y fluidos hidrotermales que conllevaron vulcanismo y afloramiento de aguas termales con elevada salinidad y altas concentraciones de arsénico, entre otros. Estas aguas drenaron hacia ambas vertientes de la cordillera andina. Al llegar a la llanura Chaco-Pampeana, que ha estado afectada por fluctuaciones climáticas alternando épocas áridas-semiáridas con húmedas, las bajas pendientes hicieron que el arsénico no fuera lavado enérgicamente y transportado a la costa atlántica, sino que permaneciese en los acuíferos chaco-

pampeanos. El arsénico habría llegado mayoritariamente disuelto a ésta zona desde la cordillera.

El papel del agua en el transporte del arsénico desde la zona cordillerana viene avalado por la distribución espacial de los sedimentos fluvio-lacustres y la conexión aguas arriba de las cuencas con las áreas fuente. Por el contrario, se observa que la zona próxima al río Paraná contiene arsénico en bajas concentraciones porque el aporte principal de agua procede de la cuenca brasileña que no es un área considerada fuente de arsénico.

#### 1.4. Consideraciones Toxicológicas.

La exposición humana al arsénico puede ocurrir a través de la ingestión, la inhalación o la adsorción por la piel; sin embargo, la ingestión es la forma predominante de exposición. En el punto 1.1. se hizo referencia a los efectos tóxicos agudos generados por el consumo prolongado de agua conteniendo el contaminante (Ravenscroft et al, 2009).

La toxicidad se expresa como el número de miligramos del compuesto por kilogramos de peso corporal que conducirá, dentro del lapso de días, a la muerte de la mitad de los individuos. Esta concentración se conoce como “dosis letal 50” (LD50). La Tabla 4 muestra la cantidad en mg por kg de peso corporal para algunos compuestos de arsénico, requeridos para alcanzar la LD50 (cuanto más alto es el número, menos tóxico es el compuesto).

**Tabla 1.4.** LD 50 para algunos compuestos de arsénico (Leermakers et al,2006).

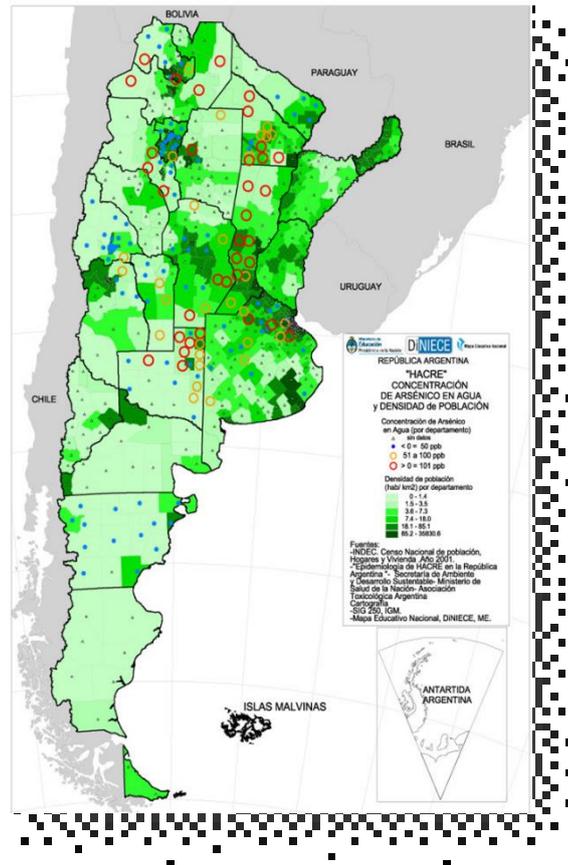
<b>Especie arsenical</b>	<b>LD50, dosis oral mg/kg peso corporal</b>
<b>Arsenito de sodio</b>	15-40
<b>Trióxido de arsénico</b>	34
<b>Arseniato de calcio</b>	20-800
<b>Arsenobetaina</b>	>10.000

### **1.5. Connotaciones socio-sanitarias del consumo de agua conteniendo arsénico.**

Si bien por muchísimos años el problema ha pasado prácticamente ignorado en los casi 70 países del mundo afectados por el consumo de agua conteniendo arsénico, se ha revelado en toda su magnitud en la segunda mitad del siglo XX, incluso en USA, resultando uno de los países más afectados. A partir de entonces el conocimiento de la contaminación por arsénico se ha expandido enormemente, situación que se ha visto reflejada en el incremento de literatura sobre el tema. Así, clasificando los reportes por décadas, más del 90 % de las publicaciones fueron realizadas con posterioridad a 1990 (Ravenscroft et al, 2009).

En Argentina según datos reportados por Pérez Gattorna en 1996 así como precedentes de la Secretaría de Recursos Hídricos de La Nación desde 1989, el problema está instalado, principalmente en zonas rurales, debiendo recurrir a pozos ya sea para captar aguas de acuíferos, casi siempre con valores anómalos de arsénico o a la recolección de agua de lluvia en aljibes, muchos de ellos presentando fisuras que los conectan con el acuífero (Curto et al, 2001).

El mapa de la figura 1.12 ofrece una visión epidemiológica del riesgo de desarrollar HACRE a partir de la exposición y consumo del agua contaminada. Para la evaluación del riesgo, se realizó la estratificación de las concentraciones de arsénico en tres niveles: bajo riesgo, menor o igual que 50 ppb (50 µg/L); mediano riesgo, 51 a 100 ppb (51-100 µg/L); y alto riesgo, concentraciones mayores que 101 ppb (101 µg/L).



**Figura 1.12.** Evaluación de riesgo en función de la concentración de As según lineamientos de OMS.

La gestión de abastecimiento de las zonas afectadas con agua de calidad debe tener en cuenta no sólo las alternativas de tratamiento adecuadas teniendo en cuenta la movilidad impuesta por los ambientes geoquímicos y sedimentarios locales y el consumo para uso humano y eventualmente otros usos (Fernández Turiel et al, 2005).

Deberá atenderse también el estado de oxidación del arsénico, la salinidad y presencia de otros elementos potencialmente tóxicos en concentraciones que superen los límites permitidos, así como la calidad microbiológica.

Las necesidades abarcan desde el suministro rural familiar, hasta el de ciudades importantes desde el punto de vista de su densidad poblacional. Por consiguiente, evitar los riesgos sanitarios pasa por el abastecimiento de agua de fuentes alternativas sin arsénico, el tratamiento mediante la instalación de plantas convencionales a la aplicación de tecnologías de remediación simples y

de bajo costo en los poblados afectados o en las proximidades a los mismos, que aseguren el abastecimiento y la calidad del vital elemento.

## REFERENCIAS.

- Albert, R., Bencko, V., Corey, G., Friberg, L., Ishinishi, N., Maltoni, C., Ordóñez, B., Preussmann, R., Samarawickrama, G., Sandi, E., Pershagen, G., y Vahter, M. 1981. "Environmental Health Criteria for Arsenic". IPCS International Programme on Chemical Safety. World Health Organization Geneva. <http://www.inchem.org/documents/ehc/ehc/ehc018.htm>.
- Appelo, C.A.J., Posma, D. 1996. Geochemistry groundwater and pollution. A.A. Balkema, Rotterdam.
- Auge, M., Espinoza Viale, G. & Sierra, L. 2013. Arsénico en el Agua Subterránea de la Provincia de Buenos Aires. In: N. González, E. Kruse, M.M. Trovatto & P. Laurencena (eds), Agua Subterránea Recurso estratégico. T.II, 58-63. La Plata: Edulp.
- Bado, A.A. 1939. Composition of water and interpretation of analytical results. J. Amer. Water Works Assoc. 31:1975-1977.
- Bardach, A.E., Ciapponi, A., Soto, N., Chaparro, M.R., Calderon, M., A Briatore, A. 2015. Epidemiology of chronic disease related to arsenic in Argentina: A systematic review. Science of The Total Environment 538, 802-816.
- Botto I., María José González, Delia Gazzolli and Edgardo Luís Soto. 2013. Iron Activation of Natural Aluminosilicates to Remove Arsenic from Groundwater. Journal of Environmental Science and Engineering A, 2: 744-752. ISSN 1934-8932
- Botto, L., Tutti, S., González, M.J., 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 <http://dx.doi.org/10.4236/ampc.2016.65014>.

- Breit, G.N. 2000. Arsenic cycling in eastern Bangladesh: The role of phyllosilicates. Proceedings of the Annual Meeting of the Geological Society of America. A-192.
- Bundschuh J, ME García, P Birkle, LH Cumbal, P Bhattacharya, J Matschullat. 2009. Occurrence, health effects and remediation of arsenic in groundwaters of Latin America. In: Natural Arsenic in Groundwaters of Latin America. Edited by Jochen Bundschuh, M. A. Armienta, Peter Birkle, Prosun Bhattacharya, Jörg Matschullat, A. B. Mukherjee. CRC Press. pp 3-16.
- Bundschuh, J.; Bhattacharya, P.; Sracek, O.; Mellano, M.; Ramírez, A.; Storniolo, A.; Martín, R.; Cortés, J.; Litter, M. and Jean, J. 2011. *Arsenic removal from groundwater of the Chaco-Pampean Plain (Argentina) using natural geological materials as adsorbents*. Journal of Environmental Science and Health Part A, 46: 1297-1310.
- Bundschuh, J.; Litter, M.; Parvez, F.; Román-Ross, G.; Nicolli, H.; Jean, J.; Liu, J.; López, D.; Armienta, M.; Guilherme, L.; Gomez Cuevas, A; Cornejo, L.; Cumbal, L. and Toujaguez, R. 2012. *One century of arsenic exposure in Latin America: A review of history and occurrence from 14 countries*. Science of the Total Environment, 429: 2-35.
- Chen, R., Z. Zhang, Y. Yang. 2011. Use of ferric-impregnated volcanic ash for arsenate (V) adsorption from contaminated water with various mineralization degrees. Journal of Colloid and Interface Science, vol. 353, no. 2: 542-548.
- Cornell, R.; Giovanoli, R. and Schindler, P. 1987. Effect of silicate species on the transformation of ferrihydrite into goethite and hematite in alkaline media. Clays and Clay Minerals, 35: 21- 28.
- Cornell, R.; Giovanoli, R. and Schneider, W. 1989. *Review of the hydrolysis of Fe(III) and the crystallization of amorphous Fe(III) hydroxide hydrate*. Journal of Chemical and Technology and Biotechnology, 46: 115-134.
- Cornell R. and Schwertmann, U., Ed. 2003

- Curto S.I. Mendiburo N.A., Plastinar., Boffi R. 2001. "Arsénico en acuíferos: influencia sobre la salud de la población". Anales GÆA, Sociedad Argentina de Estudios Geográficos, 21-22: 139-149.
- Davis, F.; Fuller, C.; Rea, B. and Waychunas, G. 1993. *Surface chemistry of ferrihydrite: Part 1. EXAFS studies of the geometry of coprecipitated and adsorbed arsenate*. Geochimica et Cosmochimica Acta, 57: 2251-2269.
- Dixit, S. and J.G. Hering. 2003. Comparison of arsenic (V) and arsenic (III) sorption onto iron oxide minerals: implications for arsenic mobility. Environ. Sci, Technol.
- Fernández-Turiel J.L., Galindo G., Parada M.A., Gimeno D., García Vallès M., Saavedra J. 2005. Estado actual del conocimiento sobre el arsénico en el agua de Argentina y Chile: origen, movilidad y tratamiento. En: G. Galindo, J.L. Fernández Turiel, M.A. Parada, D- Gimeno Torrente (eds), Arsénico en aguas: origen, movilidad y tratamiento. Taller II Seminario Hispano Latinoamericano sobre temas actuales de hidrología subterránea-IV Congreso Hidrogeológico Argentino. Río Cuarto, 25-28 octubre 2005. Argentina.
- Giménez, J. Martínez, M. de Pablo, J. Rovira, M. Duro, L. 2007. Arsenic sorption onto natural hematite, magnetite, and goethite. J Hazard Mater. 141:575-80.
- Golberg, S. 2002. Competitive adsorption of Arsenate and arsenite on oxides and Clay minerals. Soil Sci. Soc. Am. J., 66: 413-421.
- Gonzalez, M., Coccaro, L., Canafoglia, M., Botto, I. 2014. Residuos volcánicos modificados con sales de hierro (III) para su empleo en la reducción del contenido de As en aguas, (Actas XII Jornadas Arg. de tratamiento de minerales) 6:13-18.
- González, M.J. 2015. Aluminosilicatos naturales y modificados como adsorbentes para la eliminación de contaminantes ambientales. Tesis de doctorado. Facultad de Ciencias Exactas. UNLP. 311 pag.

- González, M.J., Botto, I.L., Canafoglia, M.E., Coccaro, L., Edgardo Soto, E. 2015. Iron-Modification of Pyroclastic Material from PCCVC Eruption (Chile): Characterization and Application to Remove Arsenic from Groundwater” *Journal of Environmental Protection*. 6: 1124-1133.
- Gülay Bulut, Ünzile Yenial\*, Emrecan Emiro\_ Ayhan Ali Sirkeci. 2014. Arsenic removal from aqueous solution using pyrite. *Journal of Cleaner Production* 84:526-532.
- Jin Kun Song. 2008. Arsenic removal and stabilization by synthesized pyrite Disertación (Office of Graduate Studies of Texas A&M University) para acceder al grado de Doctor of Philosophy, 115 pag.
- Krauskopf, K.B; Bird, D.K. 1993. *Introduction to Geochemistry*, McGraw-Hill Inc., US New York, United States 3°Ed. ISBN10 0070358206, ISBN13 9780070358201
- Langmuir, D. 1997. *Aqueous Environmental Geochemistry*. Prentice Hall. 600 pp.
- Leermakers, M.; Baeyens, W.; De Gieter, M.; Smedts, B.; Meert, C.; De Bisschop, H.C.; Morabito. R.; Quevauviller, P. 2006. Toxic arsenic compounds in environmental samples: Speciation and validation. *TrAC, Trends Anal. Chem.* 25: 1-10.
- Lillo, J. 2003. Peligros geoquímicos: arsénico de origen natural en las aguas. Escuela Superior de Ciencias Experimentales y Tecnología. Universidad Rey Juan Carlos. Madrid. España.
- Lin, Z. & Puls, R.W. 2003. Potential indicators for the assessment of arsenic natural attenuation in the subsurface. *Adv. Environ. Res.*,7: 825-834.
- Martínez, Luis Dante, y Gasquez, José Antonio. 2005. “Determinación de arsénico en aguas: Diferentes técnicas y metodologías”. II Seminario Hispano-Americano sobre temas actuales de Hidrología Subterránea. IV Congreso Hidrogeológico Argentino. Rio Cuarto. [http://www.produccion-animal.com.ar/agua\\_bebida/177-Determinacion\\_arsenico.pdf](http://www.produccion-animal.com.ar/agua_bebida/177-Determinacion_arsenico.pdf).

- Meharg, A. 2005. *Venomous Earth. How Arsenic caused the World's Worst Mass Poisoning*. Ed. Macmillan. US.192 pp.
- Michel, F.M., Ehm., L, Antao, S.M., Lee, P.L., Chupas, P.J., Liu, G., Strongin D.R., Schoonen, M.A., Phillips, B.L., Parise, J.B. 2007. The Structure of Ferrihydrite, a Nanocrystalline Material. *Science* 316, 1726-1729.
- O'Reilly, S.E.; Strawn, D.G. and Sparks, D.L. 2001. Residence Time Effects on Arsenate Adsorption/Desorption Mechanisms on Goethite. *Soil Sci. Soc. Am. J.* 65: 67-77.
- Pérez Gattorna, Eduardo L. 1996. Potabilización de aguas con altos contenidos de materia orgánica natural: la coagulación mejorada es una buena solución? *Ingeniería sanitaria y ambiental (Buenos Aires)*.24:52-6.
- Ravenscroft, P., Brammer, H., Richards, K.S. 2009. *Arsenic Pollution: A Global Synthesis*. Wiley-Blackwell, UK. 618 pp.
- Redman, A.D., Macalady, D. L. and Ahmann, D. 2002. Natural Organic matter effects arsenic speciation and sorption onto hematite. *Environmental Science and Technology*, 36:2889-96.
- Sadiq, M. 1997. Arsenic chemistry in soils: an overview of thermodynamic predictions and field observations. *Water Air Soil Pollut.* 93, 117–136.
- Schwertmann, U. and Cornell, R. 2000. *Iron oxides in the laboratory. Preparation and Characterization*. Second, completely revised and extended Edition. Wiley VCH. 188 pp.
- Smedley, P.L and Kinniburgh, D.G. 2002. A review of the source, behaviour distribution of arsenic in natural waters. *Appl. Geochem.* 17:5, pp.517-568.
- Stollenwerk, K.G. 2003. Geochemical processes controlling transport of arsenic in groundwater: a review of adsorption, in *Arsenic in Ground Water* (eds A.H. Welch and K.G. Stollenwerk), Kluwer Academic Publishers, Boston, MA. Pp67-100.

Taylor SR, McLennan SM. 1981. The composition and evolution of the continental crust: rare earth element evidence from sedimentary rocks. *Philos Trans R Soc Lond A* 301:381–399.

Violante, A. and Pigna, M. 2002. Competitive Sorption of Arsenate and Phosphate on Different Clay Minerals and Soils. *Soil Sci. Soc. Am. J.* 66, 1788-1796.

# *Capítulo 2*

---

## **Alternativas tecnológicas de remoción de arsénico**

## **2. Alternativas tecnológicas de remoción de arsénico**

Se han reportado numerosas tecnologías eficaces para la eliminación del arsénico, ya sea en escala para tratamiento del sistema público de agua o en pequeña escala para uso doméstico. Muchos de los métodos incluyen el intercambio iónico o la adsorción de arsénico sobre un óxido metálico (Amy et al, 2000; Badruzzaman et al, 2004; Chwirka et al, 2000; Daus et al, 2004; Goel et al, 2004; Ladeira y Ciminelli, 2004; Wickramasinghe et al, 2004; Ravenscroft et al, 2009; Ricci Nicomel et al, 2016; Sing et al , 2015; Johnston et al, 2015).

Estas tecnologías de tratamiento a menudo se dirigen al As(V), por lo que requieren un pre-proceso para oxidar la posible presencia de As(III), según las condiciones geoquímicas específicas del acuífero (Kim y Nriagu, 2000; Thirunavukkarasu et al, 2005; Zhang et al, 2003a, 2003b) (Holm, 2002; Kundu et al, 2004).

Los costos de infraestructura para instalar diferentes procedimientos de tratamiento pueden ser altos, incluso aquellos más simples para comunidades pequeñas (por lo general poblaciones rurales o poblados de elevada vulnerabilidad o de muy baja densidad poblacional) por lo que nuevas alternativas de bajo costo se encuentran permanentemente en proceso de ser desarrolladas y probadas (Ghimire et al, 2003; Han et al, 2003; Kim et al, 2003; Kumar et al, 2004; Loukidou et al, 2003; Smith y Edwards, 2002; Vaishya y Gupta, 2003). Si bien los métodos son numerosos, la eficiencia de la mayor parte de los mismos es reportada a partir de ensayos realizados a nivel de laboratorio.

Los procesos más comunes y económicos, incluyen adsorción, oxidación, precipitación, coagulación, sedimentación y filtración, y en la mayoría de los casos que se encuentran en ejecución se ven limitados al tratamiento de volúmenes relativamente bajos de agua para destinarla a consumo humano.

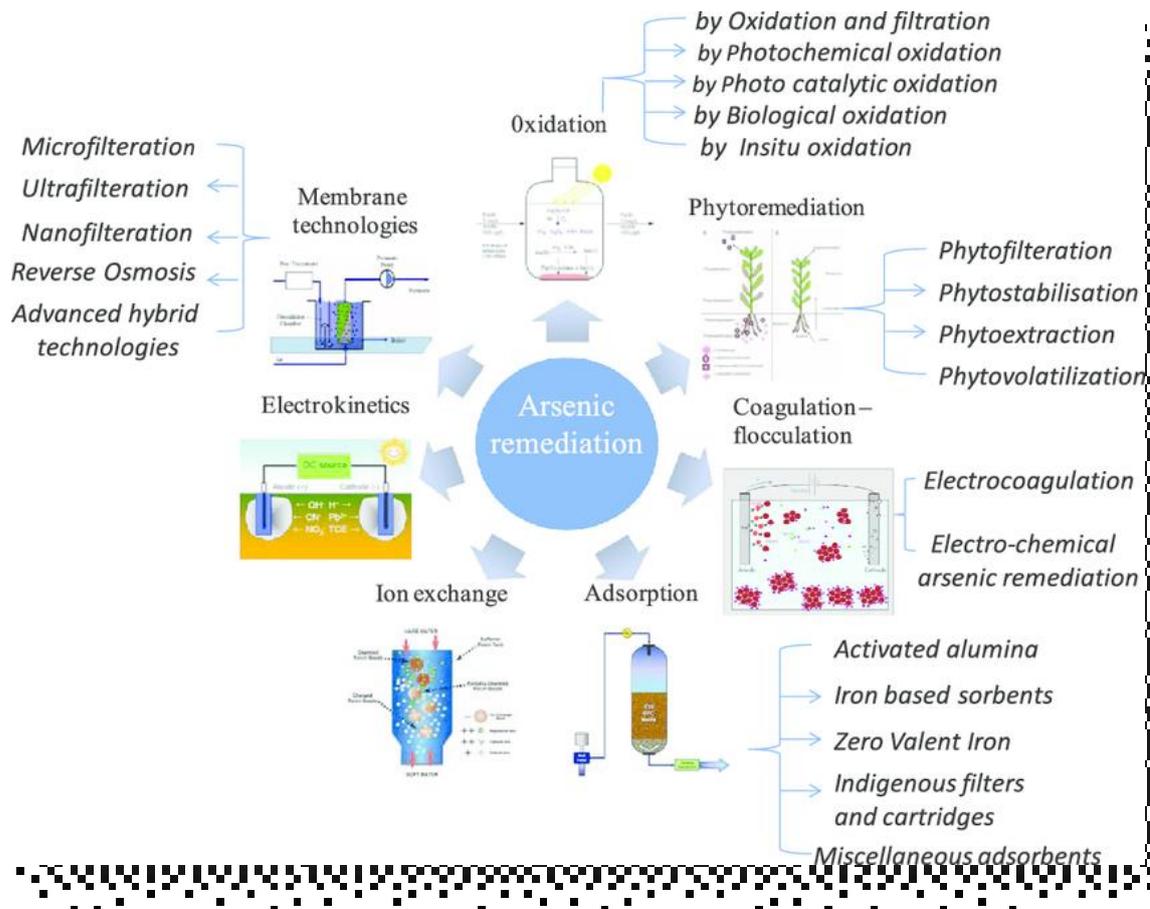
En este sentido, durante las últimas décadas se han realizado una gran cantidad de trabajos que apuntan al desarrollo de tecnologías económicas y/o emergentes (Bundschuh et al, 2011; Ricci Nicomel, 2016). Algunas de las tecnologías emergentes prometedoras citadas en la bibliografía son: remediación in situ (Cortina et al, 2010), tecnologías fotoquímicas (Morgada y Litter, 2010), uso de nanopartículas de Fe o método del hierro “zerovalente” ZVI

(Morgada y Litter, 2010) así como el empleo de otros nano adsorbentes como por ej. nanotubos de carbón (Ricci Nicomel, 2016), matrices metal-orgánicas (Hasan et al, 2015; Khan et al, 2013), adsorción mediante geo-materiales simples o combinados (en base al empleo de arcillas, lateritas, suelos (Bundschuh et al, 2011; Botto et al, 2012, 2013a, 2013b; Soto et al, 2013; González, et al, 2015), así como procesos de fitoremediación (Ravenscroft et al, 2009).

Al respecto, cabe señalar que la búsqueda en la web sobre '*tratamientos de remoción de arsénico*' devuelve varios cientos de miles de propuestas.

Sin embargo, es de destacar que las tecnologías deben ser seleccionadas apropiadamente atendiendo el estándar de consumo, la química del agua, la capacidad de operación y mantenimiento y las condiciones socio-económico-sanitarias de los consumidores, entre otros muchos aspectos. En primer término y desde el punto de vista poblacional la principal consideración a tener en cuenta para la selección del tipo de tratamiento debe asociarse a la capacidad de la planta y al contexto institucional, factores que se combinan para dar una triple clasificación: hogares, suministros comunitarios y suministros municipales. Las grandes comunidades se diferencian de las pequeñas por tener un sistema de distribución que requiere de mayor apoyo institucional y empleo de operadores calificados de tiempo completo, situaciones que implican un costo financiero, operativo y de instalación de gran envergadura.

La Figura 2.1 resume diferentes estrategias de tratamiento.



**Figura 2.1.** Diferentes procedimientos para remoción de arsénico en aguas. (Singh et al, 2015).

A continuación, se realiza una breve descripción de algunas de las tecnologías de remoción más empleadas:

### 2.1. Tratamientos convencionales.

En este punto se hará referencia a los procesos más básicos que, por su simplicidad y bajo costo, resultan de interés para atender el tratamiento de volúmenes de agua pequeños o medianos.

La **oxidación** es un método común para eliminar el arsénico, así como para el tratamiento del hierro y del manganeso que pueden formar parte de la composición de las aguas. Es bien conocido que la presencia de los metales da lugar a problemas de sabor y color. Sin embargo y dependiendo de las condiciones del medio tanto el hierro como el manganeso forman oxihidróxidos

sólidos que presentan la capacidad de adsorber cantidades significativas de arsénico, razón por la cual las partículas que contengan al o a los metales y al arsénico adsorbido requieren la eliminación por procesos adicionales de filtración o sedimentación.

Conjuntamente a la formación o existencia de los oxihidróxidos de hierro, el proceso de remoción de arsénico es más eficaz oxidando el eventual As (III) pasando a As (V) (US EPA, 2000), en particular dada la mayor posibilidad de interacción de éste último con el hierro (III). Evaluaciones preliminares (citadas en Litter et al, 2005) permiten llegar a una serie de conclusiones y recomendaciones que son válidas tanto para aguas crudas conteniendo As (y metales como hierro y manganeso), como en los procesos propios de **adsorción** del As sobre las fases sólidas (proceso que se detalla más adelante), así como en los procesos de **oxidación -coagulación-sedimentación**:

1.- La pre-oxidación del arsénico es siempre requerida debido a que la adsorción del mismo es más efectiva en el estado de oxidación (V).

2 La remoción del As es dependiente del pH, aún en presencia de elevados contenidos de fosfatos.

3 La presencia de calcio incrementa la adsorción del arseniato y tiende a contrarrestar la presencia de aniones de sílice ( $\text{SiO}_3^{2-}$ ) disuelta.

4 Las partículas frescas de óxidos hidratados de hierro presentan una mayor capacidad de adsorción del arsénico (V) que las especies anhidras.

La oxidación puede realizarse de diversas maneras (D'Ambrosio, 2005):

a) por simple aireación,

b) empleando agentes oxidantes diversos como cloro, hipoclorito, ozono, peróxido de hidrógeno.

c) mediante radiación.

Debe tenerse en cuenta al momento de evaluar el uso de un agente oxidante la disponibilidad y la incidencia del costo del mismo en el proceso global.

La eliminación de arsénico por oxidación es potenciada por la radiación solar, que promueve la oxidación de As (III) a As(V) y, por tanto, facilita su

eliminación. Hug et al, (2001) demostraron alternativas de eliminación en pequeña escala a partir del uso de botellas transparentes en las que se añaden pocas gotas de jugo de limón al agua a tratar, para promover la formación de complejos de Fe (III). Las botellas se agitan y se dejan al sol durante 5-6 horas antes de filtrar el agua a través de un paño, observando valores de remoción del 50-80%.

La **filtración lenta** a través de un lecho de arena es una técnica complementaria ampliamente utilizada en el mundo en desarrollo, si bien el método es propenso a la obstrucción, y el retro-lavado es esencial en espacios regulares de tiempo. Este procedimiento es útil para el tratamiento de pequeños volúmenes de agua con contenidos de As no superiores a los 100 ppb, lográndose, sin embargo, rendimientos variables.

Una variante a los procesos mencionados es el que combina **coagulación, co-precipitación y filtración**.

La coagulación y floculación son ampliamente aplicados en el tratamiento del agua para eliminar coloides, en el que las aglomeraciones de pequeñas partículas o clusters se pueden separar por filtración o sedimentación por gravedad (Hammer and Hammer, 2001). A menudo el proceso es ayudado por la adición de coagulantes, actuando como tales algunas sales metálicas de moderado potencial iónico como hierro y aluminio trivalentes. Los coagulantes más comunes son el sulfato de aluminio, el sulfato férrico y los cloruros férrico o de aluminio.

La coagulación puede conseguir una eliminación de > 90% de As (V), pero, de acuerdo con US EPA (2000), la eliminación de As (III) es ineficiente sin una etapa de pre- oxidación.

La eficiencia de eliminación del arsénico interaccionada con las fases oxídicas hidratadas de aluminio o hierro se ve afectada por el tipo y la dosificación del coagulante, el PH del medio y la presencia de aniones competidores. Los rangos óptimos para ambos, sulfato de aluminio o férrico, caen en el rango de pH 5,0-8,0.

La coagulación y filtración es uno de los métodos preferidos para el suministro municipal en los Estados Unidos. Las dificultades prácticas surgen cuando los coágulos son tan finos que los filtros convencionales se obstruyen. Una solución a ese problema es combinar coagulación con la alternativa de **microfiltración** y otra es proceder a la coagulación en presencia de cristales de calcita gruesa, alcanzando así una eliminación del 99% (Song et al, 2006). La coagulación es un procedimiento adecuado para el suministro municipal, donde se pueden lograr economías de escala, menos requisitos para los operadores de planta, menor manipulación de productos químicos y fácil control del proceso. Sobre la base de estos procesos Cheng et al. (2004) desarrolló un sistema simple para tratar muy pequeños volúmenes de agua.

## **2.2. Procesos de adsorción y adsorbentes comunes.**

La adsorción como proceso de superficie es significativo para separar sustancias indeseables solubles en solución, llevándose a cabo por acumulación en la superficie de la fase que actúa como matriz. El proceso es gobernado principalmente por fuerzas de van der Waals y electrostáticas entre el adsorbato y la superficie del adsorbente. Son propiedades importantes de éste último la superficie específica y la polaridad. Un grupo importante de tecnologías de tratamiento se basa en la adsorción de arsénico sobre las superficies de óxidos de aluminio, hierro, manganeso, titanio y cerio, así como otros productos derivados de la transformación de materiales orgánicos. Otros adsorbentes, incluidos los sulfuros de hierro modificados, alúmina activada o modificada con hierro, zeolita químicamente modificada, el carbón activado o impregnado de óxido de hierro, arcillas, materiales celulósicos procesados, etc. están en desarrollo o han sido reportadas (Shevade y Ford, 2004; Payne y Abdel-Fattah, 2005; Westerhoff y otros, 2006; Murcott, 2013). En todos los casos, As (V) es más fácilmente adsorbido que As (III).

La adsorción ha sido calificada como una de las técnicas más ampliamente difundidas para la eliminación de As y el empleo de fases conteniendo hierro en posiciones estructurales activas se sigue considerando como una técnica emergente para la eliminación del contaminante (Ricci Nicomel, 2016; Mohan 2007). Sin embargo, sobre la base del comportamiento

químico del arsénico el proceso es dependiente del pH, siendo favorecido a pHs bajos. Asimismo, los iones fosfato y silicato pueden competir por los sitios de adsorción (Giles et al, 2011). No obstante, el efecto de estos factores, el proceso de adsorción presenta interesantes ventajas: a) elevada eficiencia de remoción (Ricci Nicomel, 2016), b) facilidad operativa y de mantenimiento, c) bajo costo y d) producción de un lodo de considerable estabilidad (Sing, 2004; Mohan 2007; Jang ,2008; Anjum 2011).

Los sistemas de adsorción son particularmente convenientes para aguas con bajos contenidos de hierro y manganeso, en tanto que el tiempo de tratamiento depende de las concentraciones iniciales de arsénico, de la presencia de especies que puedan competir con los sitios de adsorción, del tamaño de las partículas del adsorbente, el tiempo de sedimentación, etc., una serie de factores que determinan la necesidad de conocer las características de las aguas a tratar por lo que en literatura se afirma **la inexistencia de una solución universal de tratamiento** (Ricci Nicomel, 2016). Por otra parte, dado que los adsorbentes se saturan, debiendo ser reemplazados o regenerados, se ha enfatizado la alternativa emergente de empleo de una matriz polimérica, para poder conducir a una solución al problema.

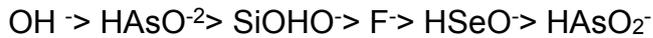
A continuación, se hace una breve referencia a algunos de los adsorbentes más utilizados:

### **2.2. a. Alúmina activada.**

La alúmina activada es un óxido de aluminio amorfo preparado por deshidratación de  $\text{Al}(\text{OH})_3$  a alta temperatura, de modo que los grupos OH de la superficie puedan actuar sobre contaminantes como el arsénico así como sobre fluoruro, selenio, sílice y materia orgánica natural, interaccionando mediante la formación de complejos superficiales Metal-OH-As La alúmina activada es capaz de eliminar > 90% de As(V) pero, como con muchas otras técnicas, la eliminación de As (III) es mucho menos eficiente.

Se mencionó que la remoción del arsénico es fuertemente dependiente del pH, resultando óptima entre pH 5,5 y 6,0, lo que a menudo requiere acidificación y posterior neutralización, operado en condiciones incluso ligeramente alcalinas (US EPA, 2000). La alúmina activada tiene una fuerte

afinidad con el anión arseniato, y se ve afectada por la competencia con las siguientes especies (US EPA, 2000):



La secuencia difiere de la del proceso de intercambio iónico, por el que se adhiere más fácilmente el fluoruro (reemplazo OH-F). El sulfato y el cloruro tienen poco efecto sobre la eliminación de arsénico, lo que significa una ventaja en cierto tipo de aguas (ver cap.1).

La alúmina activada puede regenerarse con hidróxido sódico y neutralización con ácido sulfúrico, pero ambos tratamientos plantean problemas de seguridad y cuestiones de eliminación y disposición final. La regeneración puede repetirse, pero en cada ciclo hay una pérdida de la eficiencia de 10-15%. Con el tiempo, el adsorbente se disuelve y el medio es propenso a convertirse en 'cementado', aunque esto puede reducirse por lavado a contracorriente.

### **2.2.b. Adsorbentes en base al empleo de oxihidróxido de hierro sintético.**

El hidróxido férrico granular (GFH) y el óxido ferroso granular (GFO) eliminan tanto As (III) como As (V) sin ajuste de pH o pre-oxidación. También pueden eliminar fosfato, y especies de antimonio, selenio, vanadio, molibdeno, cobre, plomo y cromo. No producen lodos tóxicos, dado que la quimisorción del arseniato sobre el Fe(III) conduce a un precursor de la fase estable scorodita. El GFH tiene un área superficial específica de 250-300 m<sup>2</sup> / g y una capacidad de adsorción de hasta 55 g As / kg (Driehaus et al, 2002). El residuo contiene del orden de 1-10 g / kg de arseniato, y mientras que la regeneración es teóricamente posible, se ha sugerido la posibilidad de eliminación directa de los residuos (US EPA, 2000). Recientemente, tales medios adsorbentes se han incorporado en "pellets" de polímero para mejorar la permeabilidad y la estabilidad estructural, y contribuir con una regeneración más práctica (DeMarco et al, 2003). Su uso derivó de los resultados observados en acuíferos de piedra arenisca en Alemania que produjeron agua subterránea con hasta 40 ppb As (Driehaus, 2000, 2002).

Sperlich et al, (2005) recomendaron su empleo en sistemas rápidos a pequeña escala con bajos requisitos de control, no necesitando de personal especializado. Algunos autores sugieren que el adsorbente agotado puede ser enviado al relleno sanitario sin pre-tratamiento por la estabilidad del arseniato férrico formado (Sperlich et al, 2005).

Sobre la base de la afinidad del arseniato con el hierro se fijaron otras alternativas de tratamiento como el uso de arena revestida de óxido de hierro en reactores de lecho fijo. El proceso es básicamente el mismo que el observado para GFH / GFO e implica adsorción de arseniato, arsenito y otros aniones sobre el recubrimiento de hidróxido férrico. Dependiendo del costo, la arena puede ser interesante como adsorbente para el tratamiento a nivel de hogares en zonas muy carenciadas.

Más específicamente las nano-partículas de los óxidos de hierro presentan una capacidad de remoción cinco a 10 veces mayor que cuando presentan tamaños del orden de micrones (Habuda Stanic, 2015). La eficiencia es atribuida a la mayor relación superficie /volumen (Mohmood,2013).

Otros autores, trabajando con magnetita nano-cristalina han estudiado el efecto del tamaño de partícula sobre el proceso de adsorción, demostrando que la posibilidad de remoción aumenta del orden de 200 veces cuando el tamaño pasa de 300 a 12 nm. (Monárrez Cordero et al, 2015, Alqadmi et al, 2016).

### **2.2.c. Adsorbentes en base al empleo de sedimentos y/o minerales de arcilla.**

Se ha reportado que el material geológico conocido como 'greensand' contiene el mineral de arcilla rico en Fe glauconita, que se forma naturalmente en los sedimentos marinos. La arena glauconítica suele ser pre-tratada con  $\text{KMnO}_4$ . El óxido de manganeso promueve reacciones de oxidación, intercambio y adsorción, (Subramanian et al, 1997). El arsénico es inicialmente intercambiado en la superficie del óxido, oxidado a  $\text{As(V)}$  y adsorbido sobre el mineral. El método depende del contenido de hierro del agua cruda. Tanto Subramanian et al, (1997) y US EPA, (2000) reportan eficiencias de eliminación de hasta un 80% cuando la relación  $\text{Fe/Mn} > 20$ . Para una relación  $< 20$  se pre-oxida el As (US EPA, 2003a). El uso de "greensand" se ha vuelto cada vez más

popular para el uso filtros a presión. Requieren de una capa de carbón o antracita que retiene las partículas más finas.

En el grupo interdisciplinario se viene trabajando en el empleo de diferentes aluminosilicatos cristalinos y amorfos, realizando ensayos a nivel laboratorio y planta piloto con diferentes minerales de arcilla y aluminosilicatos amorfos con resultados muy satisfactorios. En todos los casos el agregado de coagulante fue necesario para acelerar el proceso de sedimentación y lograr valores de turbidez requeridos para un agua para consumo humano (Soto et al, 2013).

Debido a que el presente trabajo de tesis es una continuación de la tarea de investigación iniciada en 2005 dirigida al empleo de geo-adsorbentes basados en el empleo de aluminosilicatos ricos en hierro, el uso de mineral de arcilla se comenta con mayor detalle al hacer referencia a las propiedades estructurales de las especies, en el punto 2 del presente capítulo.

#### **2.2 d. Otros materiales adsorbentes.**

En los últimos años nuevos adsorbentes oxídicos en forma de nanopartículas fueron desarrollados en base al empleo de especies de cerio y zirconio, con resultados aceptables considerando que el proceso de adsorción es dependiente de la capacidad superficial de las especies (Feng et al, 2012; Cui et al, 2013). Respecto a la disposición de los residuos de los nano-adsorbentes agotados, se ha reportado que pueden ser recuperados por combustión (Mohan et al, 2007). Sin embargo, en los casos estudiados, la volatilización de los óxidos de arsénico y la peligrosidad que implica esa técnica para el medio ambiente, hace que se deba recurrir a la popular técnica de encapsulación de residuos peligrosos a través del proceso de estabilización y solidificación (Leist et al, 2000).

Asimismo, el desarrollo de adsorbentes porosos órgano-metálicos constituye un nuevo tipo de materiales tipo “compositos” conteniendo unidades orgánicas e inorgánicas conectadas estructuralmente mediante enlaces de coordinación entre elementos de transición Fe(III) y otros como Al(III) y Zn(II) y especies orgánicas multidentadas por ej. FeBTC (hierro, 1,3,5 benzenotricarboxilato) (Eddaoudi et al, 2001). Constituyen especies de

relativamente simple preparación, sitios insaturados para facilitar la coordinación, funcionalidad orgánica, elevada superficie específica, etc. habiéndose revelado como materiales con potencialidad en diferentes procesos industriales (Ricci Nicomel et al, 2016).

### **2.3. Método del hierro zerovalente (zvi).**

El método ha resultado efectivo como tecnología de transformación de sustancias contaminantes de diverso tipo (Mallavarapu et al, 2010). Para metales pesados el proceso de adsorción y coprecipitación implica mecanismos de formación de enlaces tipo donador-aceptor que ocurren a nivel superficial, en la fina capa de la fase oxihidróxido de hierro formada por efectos de la oxidación con agua o aire. La remoción específica de As ha sido estudiada ampliamente, en particular en el caso de nanopartículas habiéndose reportado las ventajas y desventajas del método (Ramos, 2009; Litter 2010).

### **2.4. Procesos de membrana.**

Estos procesos de separación física hacen uso de membranas semipermeables, permitiendo el paso de agua y separando ciertas especies que, por su tamaño, se consideran solutos. Existen distintos tipos de membranas de acuerdo al tamaño de poro de los elementos filtrantes: procesos de **microfiltración** (0,1-10  $\mu\text{m}$ ), de **ultrafiltración** (0,1-0,001  $\mu\text{m}$ ), **nanofiltración** (0,1nm-0,001  $\mu\text{m}$ ) y **osmosis inversa** (pequeñas y macromoléculas) (Tarquini, 2010).

Para la remoción de As en agua se usa más comúnmente la ósmosis inversa, proceso que se basa en la utilización de una bomba de alta presión para forzar el pasaje del agua a tratar a través de la membrana semipermeable. De esta forma los iones quedan retenidos en la membrana. La presión a aplicar debe ser mayor que la presión osmótica natural del agua a tratar. La presión de operación promedio es de 10-20 bars (D'Ambrosio, 2005). El rechazo salino logrado con las membranas de ósmosis inversa es superior al 99%, no solo se retienen iones, sino que también es posible eliminar virus y bacterias (Tarquini, 2010). Entre las ventajas del proceso de ósmosis inversa pueden nombrarse: reducción del contenido de As mayor al 99%, reducción y/o eliminación de otras especies químicas iónicas presentes en el agua. Es de destacar que la remoción

del arsénico es independiente del pH y de la presencia de otros solutos. Además, el sistema puede diseñarse para abastecimientos domiciliarios o para redes públicas, no requiriendo de regeneradores químicos (Tarquini, 2010). Sin embargo, las membranas demandan que el agua a tratar no contenga cantidades excesivas de material coloidal, en especial materia orgánica. Los costos de operación son altos, requiriendo de operadores calificados permanentes, el costo de las membranas es elevado y el agua tratada tiene muy bajos niveles salinos, que como micro-nutrientes resultan necesarios para la salud humana.

### **2.5. Intercambio iónico.**

Las resinas de intercambio iónico son intercambiadores de tipo aniónico base-débil o base-fuerte si bien las últimas son empleadas para intercambiar arseniatos y arsenitos por iones cloruro (US EPA, 2003b). Trabajan eficientemente con As(V), pero los procesos de pre-oxidación y el incremento de pH son requeridos cuando el arsénico se encuentra en el menor estado de oxidación. La selectividad difiere de la observada en los procesos de adsorción, por lo que el método es útil para determinados tipos de agua (cap. 1). La selectividad por los cromatos y selenitos no tiene interés por los valores insignificantes en aguas subterráneas pero la selectividad por el sulfato es importante por lo que la práctica puede no resultar económica. Cuando la resina se agota o satura con arsénico, debe ser regenerada, lo que ocurre mediante tratamiento con solución de HCl o de NaCl, generando un efluente tóxico. La disposición del líquido implica no sólo tratamiento sino también un costo significativo.

Korngold et al, (2001) haciendo uso de una resina comercial (Purolite A-505) lograron la remoción del 99% de As(V) de un agua conteniendo 600 ppb As(V), sin embargo, el proceso se torna ineficiente cuando se encuentra presente sulfato y/o cloruro y la disposición del líquido de re-generación de la resina un problema de alto costo y riesgo para la salud. Vaaramaa y Lehto, (2003) utilizaron una serie de intercambiadores iónicos, con resultados diversos, dependiendo del contenido iónico del agua cruda.

## **2.6. Alternativas de remoción de mayor complejidad.**

La literatura reporta nuevas alternativas de remoción, en muchos casos complementarias a las básicas descritas precedentemente.

A continuación, se describirán brevemente algunas de ellas:

### **2.6.a. Nanofiltración.**

Los resultados dependen del tipo de membrana. Si bien el procedimiento es apto para los dos tipos de aniones del arsénico, en el rango de pH 6-8 la eficiencia para la remoción del arsenito es mucho menor. Para esta especie el pH debe ser  $\geq 10$  para que la misma se encuentre ionizada. El rendimiento es interesante para aguas ricas en NaCl. La desventaja de los procesos de membrana, incluyendo el proceso más difundido de ósmosis inversa es el elevado costo de las membranas y los altos requerimientos energéticos.

### **2.6.b. Microfiltración y ultrafiltración.**

El proceso de **microfiltración** remueve partículas de peso molecular elevado ( $>50.000$ ) y tamaños  $>0.05 \mu\text{m}$ , mucho mayores que las correspondientes a los arsenitos y arseniatos. Sin embargo, es un proceso con potencial combinado con la coagulación (Song et al, 2005).

La **ultrafiltración** resulta una técnica aplicable a la remoción de arsénico en combinación con el método de repulsión eléctrica (Shih, 2005).

Ambos métodos requieren de un alto costo de capital, pero tienen un costo operacional relativamente bajo por lo que resultan interesantes en sistemas de grandes tratamientos. Son efectivos para determinado tipo de aguas, según lo establecido en pruebas de laboratorio (US EPA, 2000). Wickramasinghe et al, (2004).

Todos estos aspectos son una prueba más de la dependencia de la calidad de la fuente hídrica, como una variable sistemática que afecta la selección y diseño de tratamiento, poniendo claramente en evidencia la necesidad del reconocimiento previo del agua cruda ampliamente variable según las condiciones geográficas.

## 2.7. Métodos electrolíticos.

La **electrodialisis inversa** es una forma compleja de intercambio iónico controlada por corrientes eléctricas alternantes por las cuales los iones migran desde la solución de menor concentración a la más concentrada. Son procesos costosos y altamente automatizados que no requieren de demasiada atención en el control operativo ni de la adición de químicos.

La **electrocoagulación** es usada principalmente en el tratamiento de aguas residuales (Parga et al, 2005). El mecanismo de remoción requiere de oxidación, reducción, adsorción, precipitación y flotación actuando en un rango de pH 6–8 (Kumar et al, 2004). Parga et al, (2005) han sugerido que la magnetita y la ferrihidrita producidas en el reactor son las especies responsables de la remoción. Existen plantas de tratamiento móviles con una capacidad de 30 L/minuto. El contenido inicial de As debe ser inferior a los 100 ppb llegando a valores de 2 ppb (99% remoción) con un pH de hasta 8.5.

## 2.8. Fitofiltración.

Es una tecnología emergente por la que ciertas especies vegetales son empleadas para remover contaminantes. Las experiencias demuestran que han resultado interesantes para eliminar Cr, U, Cs y Pb (Elless et al, 2005). En lo que respecta al arsénico, algunos helechos del tipo *Pteris vittata*, pueden acumular hasta 22,000 mg/kg en tests hidropónicos, descendiendo los valores de As de 50 ppb a 2 ppb.

## 2.9. Remoción de arsénico in situ.

### 2.9.a. Generalidades.

Los métodos descritos precedentemente, implican la remoción del arsénico del agua, inmediatamente de extraída pero previa a su distribución. Sin embargo, es posible remover el arsénico previamente a su extracción, es decir en el mismo acuífero. Este método conocido como **remoción de arsénico “in situ”** trabaja, básicamente, modificando las condiciones redox del acuífero, y al igual que los restantes métodos, explotando la capacidad del oxi-hidróxido férrico para adsorber el As y otros elementos traza. La idea no es nueva, habiendo sido patentada en Alemania al comienzo del siglo pasado ([www.aquamedia.at](http://www.aquamedia.at)) y ha

sido extensamente empleada para la reducción de la concentración de hierro (van Beek, 1980; Appelo and Postma, 1996).

Se basa en la oxigenación cíclica de los acuíferos de condiciones reductoras causando la oxidación del Fe(II) y del Mn(II), la hidrólisis de las especies Fe(III) y Mn(IV) formadas, su posterior precipitación y consecuentemente adsorción del arsénico. Diversos factores deben ser considerados durante el proceso, en particular el volumen de agua extraído y el proceso de inyección. Rott and Freidle, (1999, 2000) sugieren condiciones que dependen de las características del agua, cuyo pH debe mantenerse superior a 6. El proceso es complejo, sólo aplicable a determinado tipo de aguas, dependiendo de los contenidos iónicos, debiendo atender factores geoquímicos muy variados.

### **2.9.b. Algunos aspectos relativos a la limpieza del acuífero.**

Se sabe que los acuíferos conteniendo cantidades finitas de arsénico presentan una distribución variable del contaminante entre el agua subterránea y los minerales del "loess". Cuando el agua es extraída del acuífero el reparto del arsénico entre fases sólidas y líquidas se reajusta, situación que eventualmente afectará la cantidad extraíble de arsénico, pudiendo llegar eventualmente a su agotamiento. Este proceso es altamente dependiente de las características geo-hidro-dinámicas del sistema.

Dado que el arsénico, a diferencia de los contaminantes orgánicos, no puede ser destruido, las únicas alternativas eco-compatibles para asegurar la conservación del ambiente, son las del secuestro o inmovilización permanente del contaminante, por lo que la llamada limpieza del acuífero es una acción que llevada a cabo por el hombre puede tener diferente carácter:

- i) deliberada,
- ii) incidental (por eliminación de residuos de tratamiento) o
- iii) accidental (como en el caso del bombeo para riego).

La escala de la limpieza es un proceso de suma importancia que debe ser cuidadosamente analizado. Implica la aplicación de algunas de las técnicas

mencionadas, así como también el empleo de barreras de confinación (Redwine, 2001; Morrison et al, 2002).

Los aspectos mencionados determinan que la limpieza deliberada (realizada por el hombre pero que en forma natural llevaría miles de años) requiere de una enorme capacidad institucional, financiera y técnica, imposible de concretar aún en países desarrollados. Por el momento se ha sugerido la adopción de diferentes estrategias de manipulación de los recursos subterráneos, por ejemplo, la abstracción del riego (Stollenwerk et al, 2007).

Todo indica que se necesita intensificar la investigación en el tema muy específicamente, estableciendo un exhaustivo conocimiento básico que permita cuantificar estos procesos, más hidrogeoquímicos que tecnológicos, para evaluar ventajas y riesgos del proceso y recién entonces desarrollar las metodologías y gestiones adecuadas.

### **2.10. Conclusiones de la revisión y perspectivas futuras.**

En los últimos años se ha reportado un muy elevado número de trabajos referidos a la problemática del arsénico y su remoción en aguas contaminadas, particularmente de fuentes subterráneas. Reviews publicadas en la última década, así como otras publicaciones (Mohan et al, 2007; Ricci Nicomel et al, 2016, Bundschuh et al, 2009; Ravenscroft et al, 2009) reúnen varios miles de citas bibliográficas relativas al tema. Sin embargo, ninguna de las tecnologías reportadas es universalmente aplicable, debiendo adaptarse a condiciones geográficas, climáticas, geoquímicas, socio-económicas, ambientales, etc. Al respecto, la selección de la tecnología es, en principio, dependiente del volumen de agua a tratar, debiendo asegurar una mejor calidad del producto agua para consumo humano.

El conjunto de trabajos dirigidos al desarrollo de tecnologías o de propuestas de laboratorio para la eliminación del As en aguas para consumo, reportan el proceso de adsorción como el más accesible y conducente a solucionar el problema. Sin embargo, esa técnica es altamente dependiente de una serie de parámetros tanto del agua como del adsorbente, los que finalmente determinan la eficiencia del proceso.

Para el adsorbente es importante señalar como esencial los siguientes aspectos: características físicas y químicas, dosis de adsorbente requerida, capacidad de retención, selectividad, facilidad preparativa, regeneración y/o disposición del residuo agotado, así como las condiciones operativas y de mantenimiento que deben regir durante el proceso.

Para el agua a tratar es importante conocer su química, la concentración de arsénico, la presencia de otros elementos y sus concentraciones y el pH, entre otros factores, así como otros parámetros físicos (Höll y Litter, 2010).

Por las razones mencionadas, tanto la selección del adsorbente como las condiciones de operabilidad surgen de la combinación y análisis de los factores mencionados, aclarando que, adicionalmente, muchos procesos de adsorción que resultan apropiados en el laboratorio pueden no resultar exitosos en condiciones de campo. Bajo la denominación de BAT (best available technology) se encuadra la tecnología que resulte favorable por su eficacia bajo las condiciones de campo (Mohan et al, 2007).

Cabe citar también la incidencia del costo del adsorbente en el proceso global y la comparación del proceso integral con el resultante de otras metodologías (Jessica et al, 2006), aspectos que depende no sólo de los factores mencionados previamente sino también de la disponibilidad local, el procesamiento requerido para su adaptación a las condiciones reales (incluyendo modificaciones químicas de adsorbentes comerciales) y las etapas del propio tratamiento.

Si bien algunas especies minerales del tipo aluminosilicatos tales como arcillas, zeolitas e incluso arena, se han reportado económicas y útiles como sustratos, son los sistemas oxídicos de hierro (incluso los productos generados en el método ZVI) en sus fases cristalinas o amorfas las especies que presentan mejor “performance” para el procesamiento.

En el marco de actividades tendientes al empleo de especies minerales que por su historia geológica se presentan ricas en hierro habiendo conducido a su empleo como geo-adsorbentes en sus formas originales o químicamente modificadas que se vienen realizando desde aproximadamente 10 años, y considerando que mediante procesos tipo “batch” dichos materiales han

permitido pasar de la escala de laboratorio a la de planta piloto con resultados satisfactorios, en este trabajo de tesis doctoral se ha abordado el estudio de la “performance” de pellets o estrudados compuestos por materiales naturales ferruginosos (minerales de arcilla ricos en hierro), contemplando la posibilidad de su aplicación en el desarrollo de filtros o sistemas continuos de tratamiento. Por tal razón en el siguiente punto se detallan algunos aspectos relativos a este tipo de especies naturales.

### **2.10.1. Estructura y propiedades de minerales de arcilla.**

#### **2.10.1.a. Consideraciones generales.**

Los minerales de arcilla pertenecen al grupo de los *filosilicatos* (del griego *phylon* que significa hoja) o silicatos laminares. Forman parte de la clase mineral de los *silicatos* cuya unidad estructural básica está representada por un tetraedro regular ( $\text{SiO}_4^{4-}$ ), donde 4 átomos de oxígeno se sitúan en los vértices, en torno al Si(IV), con ángulos de enlace O-Si-O ligeramente desviados del valor teórico  $109,5^\circ$  (Figura 2.2.a). Estas unidades estructurales surgen del modelo de enlace covalente Si-O, por superposición de orbitales s y p (hibridación  $sp^3$  de geometría tetraédrica  $T_d$ ).

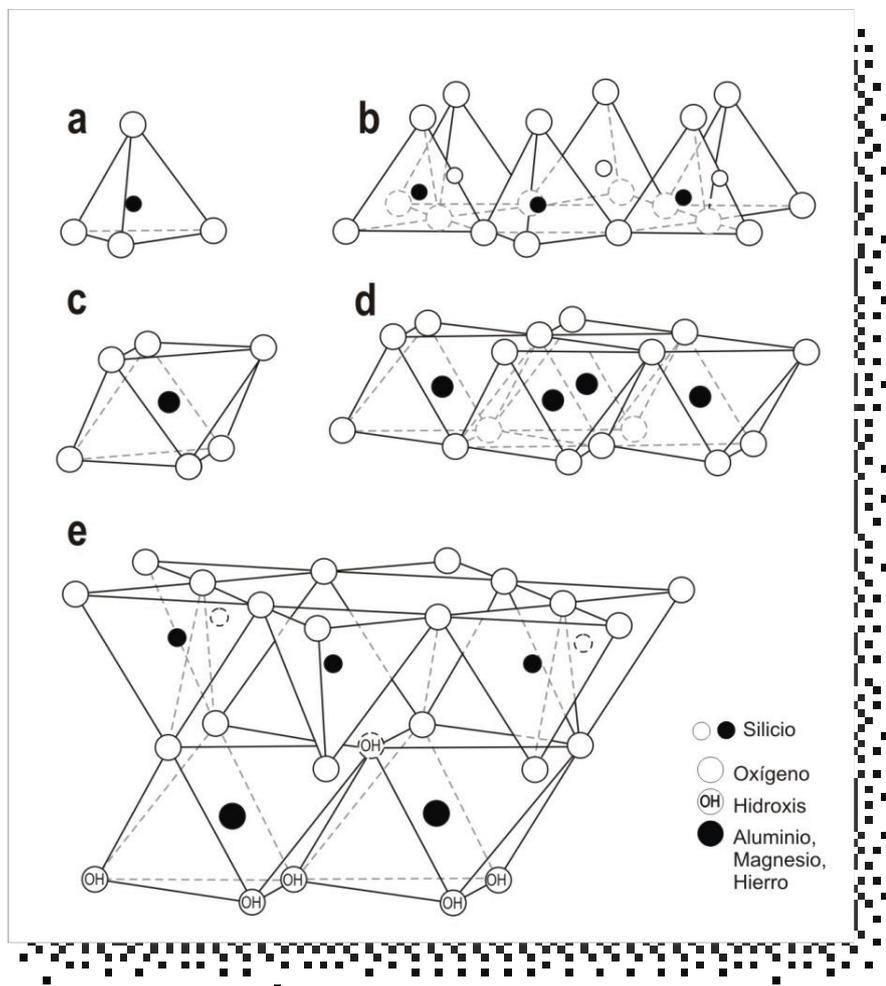
Es bien conocido que dentro de la amplia familia de los silicatos es posible la condensación de las unidades  $T_d$  mediante la cual cada átomo de oxígeno puede unirse a otra unidad tetraédrica dando lugar a diferentes configuraciones en el espacio (lineal, cadenas, láminas, tridimensional). Es así que cada tetraedro puede compartir uno, dos, tres o cuatro oxígenos, dando origen a una gran variedad de estructuras (Klein and Hurlbut, 1997).

En el caso de los filosilicatos se comparten tres vértices de cada tetraedro generando capas de composición  $(\text{Si}_2\text{O}_5)_n^{2n-}$ , finitas o infinitas, con una relación elemental O:Si del orden de 2,5. Dentro de este grupo se encuentra la mayoría de los minerales estudiados en el presente trabajo.

Sin embargo, cabe mencionar que la unidad estructural se expresa mas representativamente como  $\text{TO}_4$  y de este modo la composición general de la capa tetraédrica puede expresarse como  $\text{T}_2\text{O}_5$ , donde T corresponde a las especies Si(IV) y Al(III). En efecto, el Al(III) puede reemplazar al silicio

isomórficamente, si bien no existe la posibilidad de compartición de dos tetraedros de aluminio consecutivos.

Las unidades tetraédricas TO<sub>4</sub> se unen entre sí compartiendo todos los vértices de sus bases, situando todas las bases en un mismo plano y formando anillos hexagonales, mientras que todos los vértices opuestos forman otro plano que se dirigen a capas de diferente tipo (octaédrica). De esta forma, los tres átomos de oxígeno compartidos se conocen como oxígenos basales, el cuarto, no compartido y situado en un plano paralelo, se denomina oxígeno apical como se muestra en la figura 2.2.b.



**Figura 2.2.** a) Tetraedro aislado de geometría Td. b) Disposición de los tetraedros formando un retículo hexagonal (tetraedros unidos por tres vértices). c) Octaedro aislado: un átomo de aluminio, magnesio o hierro coordinado a 6 oxígenos u oxidrilos. d) Condensación de los octaedros generando una capa de disposición octaédrica. e) Unión entre capas tetraédricas y octaédricas

generando láminas complejas de tipo Tetraédrica-Octaédrica. (extraído de tesis doctoral MJG).

Se ha hecho mención al reemplazo del Si (IV) por el Al(III), sin embargo, es también posible que el Al(III) adopte una coordinación octaédrica de átomos de oxígeno-oxidrilo. En efecto, los valores de potencial iónico le permiten adoptar ambas coordinaciones, en base a la regla de la relación de radios  $r_{\text{catión}}/r_{\text{anión}}$ , teniendo en cuenta las posibles pequeñas variaciones de tamaño en ambos casos. En efecto, en primer lugar, la posibilidad de sustitución estructural por Si en coordinación tetraédrica se soporta por los tamaños de las especies, Al(III)tetraédrico= 0,39 Å y Si(IV)tetraédrico= 0,26 Å (Shannon, 1979), y consecuentemente por el carácter polarizante de las mismas en un entorno oxidico ( $\rho=r_{\text{catión}}/r_{\text{anión}}$  0,29 y 0,20 respectivamente) inferior a 0,41 correspondiente a dicha coordinación. La sustitución isomórfica mencionada es acompañada por un ajuste composicional con el fin de mantener la neutralidad eléctrica, incorporando iones positivos de pequeña carga y gran tamaño (es decir bajo potencial iónico), fundamentalmente elementos alcalinos y alcalinotérreos ampliamente difundidos en la naturaleza los que se disponen usualmente hidratados.

Por otra parte, el Al puede presentar coordinación octaédrica (Figura 2.2.c), situación que se basa en el valor del radio iónico del aluminio en esa coordinación (0,535 Å) que incrementa el valor de la relación  $\rho$  (~0,39), límite de la región de estabilidad para un entorno oxidico en coordinación 6. Cabe recordar que la regla de Goldschmidt establece valores de  $\rho$  limitados a los rangos 0,22-0,41 y 0,41-0,73 para coordinación 4 y 6 respectivamente. De esta forma, el Al(III) en coordinación octaédrica puede servir para ligar los grupos tetraédricos mediante simples enlaces iónicos mucho más débiles que los que unen los iones en los tetraedros (netamente covalentes).

Los filosilicatos se agrupan de acuerdo a los tipos básicos de bloques de construcción. La figura 2.2.d) representa el bloque que surge de la unión de una capa tetraédrica con una octaédrica. La capa octaédrica está formada por átomos metálicos de menor potencial iónico que el Si (por ej Al(III), Fe(III) Fe(II)

Mg(II)) coordinados a átomos de oxígeno ó iones  $\text{OH}^-$ . Las capas octaédricas, en las que todos los sitios se encuentran ocupados por cationes divalentes, se denominan trioctaédricas. Cuando los cationes de la capa octaédrica ocupan solo dos tercios de los sitios octaédricos se llama dioctaédrica (se producen con cationes trivalentes como Al). Las capas tetraédricas (T) y octaédricas (O) comparten los átomos de oxígeno (Figura 2.2 e).

Cuando las láminas tetraédricas y octaédricas se unen la estructura resultante puede ser eléctricamente neutra o presentar carga negativa.

Existe la neutralidad eléctrica cuando:

- (i) la hoja octaédrica contiene cationes trivalentes (generalmente Al y Fe) en dos sitios octaédricos con una vacancia en el tercer sitio.
- (ii) la capa octaédrica contiene cationes divalentes (por lo general Fe, Mg) en todos los sitios octaédricos y
- (iii) la capa tetraédrica contiene Si en todos los tetraedros.

Por otra parte, la carga negativa surge a partir de los siguientes procesos:

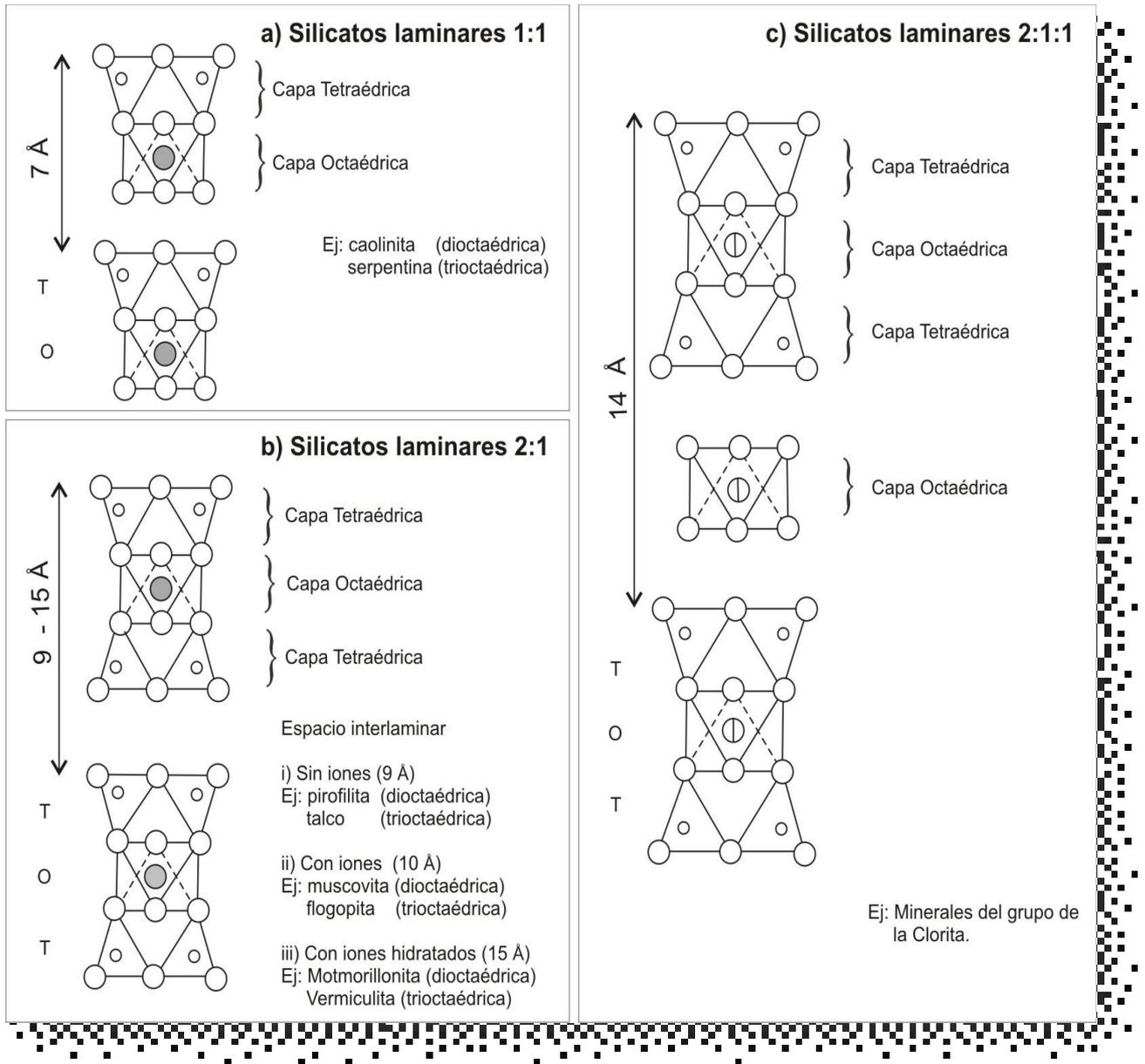
- (a) la sustitución de silicio por aluminio en sitios tetraédricos.
- (b) la sustitución de aluminio por cationes de menor carga en los sitios octaédricos y
- (c) la presencia de vacancias.

La clasificación de los filosilicatos puede analizarse a partir de la forma de apilamiento de las capas tetra y octaédricas, así como de sus ubicaciones relativas. La repetición de láminas define el plano basal 001 de la celda unitaria y es ese espaciado el que se utiliza para identificar el tipo de especie laminar.

Sobre la base del apilamiento es posible establecer la presencia de tres tipos de silicatos laminares que se esquematizan en la Figura 2.3 (González, 2015).

Por otra parte, la variabilidad de carga es reconocida como una de las características más importantes de los filosilicatos del tipo 2:1 (capa formada por 2 láminas tetraédricas y 1 octaédrica) debido a que induce la ocupación del espacio interlaminar por cationes intercambiables. En filosilicatos del tipo 1:1

(capa formada por 1 lámina tetraédrica y 1 octaédrica) la carga de la capa es por lo general cercana a cero (Brigatti et al, 2006).



**Figura 2.3.** Representación esquemática de los diferentes tipos de silicatos laminares. a) Silicatos laminares 1:1. b) Silicatos laminares 2:1. c) Silicatos laminares 2:1:1.

**Silicatos laminares 1:1:** Surgen de la combinación de una lámina tetraédrica con una octaédrica (bloque T-O). El balance de carga es en este caso nulo. Surge de la combinación de la capa de tetraedros  $(Si_2O_5)_3^{6-}$  con una de octaedros de Al(III) donde se ocupan 2/3 de los huecos octaédricos o la totalidad de los mismos en el caso de la incorporación de Mg o Fe divalentes. El mineral de arcilla

más simple que representa a este grupo es la caolinita (dioctaédrica), donde, desde un punto de vista ideal, el Si queda confinado a los sitios tetraédricos y el Al a los octaédricos. La ocupación de los sitios octaédricos por especies divalentes (por ejemplo, Mg(II)) genera la especie trioctaédrica serpentina. Las fuerzas de atracción entre bloques neutros (TO)(T-O) son muy débiles (fuerzas de Van der Waals).

**Silicatos laminares 2:1:** surgen de la combinación de dos capas tetraédricas y una octaédrica generando bloques T-O-T. La repetición de éstos, extendida en dos dimensiones, puede dar lugar a diferentes tipos de especies laminares, según se observe la ausencia de material entre las capas o se puedan albergar cationes grandes anhidros o hidratados. La incorporación de dichos cationes se produce para mantener la neutralidad eléctrica cuando lo requieran las sustituciones, tanto en la capa tetraédrica como en la octaédrica. Las características mencionadas permiten la siguiente subdivisión:

- a) Sin material en el espacio interlaminar: los dos extremos de este tipo de silicato lo constituyen el talco  $Mg_3(OH)_2Si_4O_{10}$  (trioctaédrica) y la pirofilita  $Al_2(OH)_2Si_4O_{10}$  (dioctaédrica). Las capas (T-O-T) son eléctricamente neutras y sólo existen débiles fuerzas atractivas de Van der Waals entre capas vecinas.
- b) Con iones en el espacio interlaminar: la sustitución del Si por Al en posición tetraédrica (sustitución de 1/4 del silicio de las capas de talco o pirofilita) genera una carga negativa que debe ser compensada por la presencia de cationes grandes (comúnmente iones  $K^+$ ), como se observa en las micas flogopita  $KMg_3(OH)_2Si_3AlO_{10}$  (trioctaédrica) y muscovita  $KAl_2Si_3AlO_{10}(OH)_2$  (dioctaédrica). Si el desbalance eléctrico de la sustitución Al-Si se compensa con la presencia de cationes divalentes como el  $Ca^{2+}$ , el mayor carácter polarizante del catión se traduce en una mayor fuerza del enlace, resultando más difícil la típica exfoliación observada en las micas del grupo de la muscovita y flogopita. La mayor resistencia a la separación de capas es consistente con la presencia de micas quebradizas.

c) Con iones hidratados en el espacio interlaminar: la posibilidad de que algunos cationes se encuentren en forma hidratada, con una cantidad variable de moléculas de agua, da lugar a la existencia de las micas hidratadas. Las capas débilmente cargadas surgen del reemplazo de Al por Mg en capas di o trioctaédricas. La compensación se observa por la incorporación de iones alcalinos o Mg hidratados. La montmorillonita, puede derivarse de la pirofilita por reemplazo de Al octaédrico por Mg. Las posibilidades de sustituciones isomórficas, ya comentadas, conducen a una deficiencia de carga positiva que usualmente se compensa por:

(i) reemplazo de  $O^=$  por  $OH^-$ .

(ii) variación en el número de cationes en capa octaédrica (dioctaédrica-trioctaédrica).

(iii) por la adsorción de cationes en la superficie de las capas, efecto responsable de la elevada capacidad de intercambio catiónico (CIC).

En párrafos anteriores se mencionó que la montmorillonita, puede derivarse de la pirofilita por reemplazo de Al octaédrico por Mg. En el caso de observarse una deficiencia de carga positiva, la unión de bloques queda compensada por la presencia de iones K, así, por ejemplo, el comportamiento de la especie se aparta del de la montmorillonita y se genera la illita, cuya estructura resulta transicional a la de la muscovita, cuyo contenido en K es aún mayor. Según la representación mediante fórmulas ideales, puede establecerse básicamente la siguiente diferencia composicional entre montmorillonita, illita y muscovita:



**Silicatos laminares 2:1:1:** se originan por la intercalación de capas octaédricas (tipo brucita  $Mg_2(OH)_4$ ) entre grupos laminares 2:1 (T-O-T), a modo de sándwich del tipo (T-OT) (O) (T-O-T), como es observado en las cloritas donde existe alternancia de capas tipo mica cargadas negativamente con capas cargadas positivamente (generadas por la sustitución de Mg por Al en la capa de brucita, con una composición tipo  $Mg_2Al(OH)_6^+$ ). Esto da lugar a la presencia de “iones bidimensionales infinitos” de cargas opuestas.

De lo expuesto surge que las propiedades de superficie de los minerales de arcilla dependen de muchos factores, incluyendo la composición química, la naturaleza de los átomos superficiales (especies O, OH), la presencia y variedad de defectos estructurales, la carga neta de la capa y el tipo de cationes intercambiables (Schoonheydt y Johnston, 2006). En lo que se refiere a la carga eléctrica superficial, cada mineral de arcilla se caracteriza por un valor, generalmente negativo, cuyo origen se relaciona a:

\_ Superficie basal (caras): carga permanente negativa como resultado de las sustituciones isomorfas en las capas tetraédricas u octaédricas. Es independiente de pH.

\_ Superficie lateral (bordes): debida a los grupos hidroxilo situados en los bordes rotos que presentan sitios Al-OH y Si-OH en contacto con el medio. Estos grupos OH terminales pueden tener carga positiva o negativa dependiendo del pH del medio.

Dado que la mayoría de los minerales de arcilla están cargados negativamente tienen afinidad por las especies positivas. (Churchman et al, 2006; Wan Ngah and Hanafiah, 2008; Fu and Wang, 2011).

En relación a la adsorción de aniones de arsénico, Stollenwerk, (2003) señala que los resultados de los experimentos que evalúan la adsorción de As por diferentes minerales arcillosos en general presentan semejanzas. La adsorción máxima de As(V) empleando caolinita, montmorillonita, illita, halloysita y clorita se produce hasta valores de pH cercanos a 7, luego disminuye al aumentar el pH. La halloysita y la clorita presentan una mayor adsorción de As(V) que la caolinita, illita y montmorillonita. La capacidad de adsorción de diferentes especies arcillosas fue reportada recientemente (González, 2015) habiéndose determinado que aquellos minerales de arcilla con bajo contenido de hierro tienen mayor tendencia a ceder el arsénico adsorbido que actuar como adsorbentes, debiendo activarse para incrementar su performance.

### **2.10.1.b. Consideraciones respecto a las características de los minerales de arcilla aptos para su empleo como geoadsorbentes.**

Los minerales de arcillas empleados como materia prima para la preparación de los estrudados utilizados como geo-adsorbentes procede de la Sierras del Sistema de Tandilla (ver detalles en capítulo 3 Materiales y métodos).

Las rocas proterozoicas más australes de América del Sur se extienden en la región de Tandilla indicando una evolución geológica prolongada (2200-1800 Ma) (Dalla Salda et al, 2006). Dicha zona ha sido objeto de sucesivos avances y regresiones marinas durante la glaciación (Iñiguez et al, 1989), y su efecto sobre la transformación y segregación de fases depositadas por el mar, quedó evidenciado por la lixiviación e hidrólisis de dichas rocas, jugando un rol preponderante en la composición química y mineralógica del material actual.

Los mecanismos por los que dichos procesos se han llevado a cabo, dependen de una serie de parámetros químicos (particularmente cinéticos y de equilibrio en solución), responsables de la disolución, transformación y reprecipitación (tiempo, tamaño de partícula, concentración, Eh y pH) así como de aspectos ambientales (clima, temperatura, humedad y atmósfera) y geográficos (relieve, facilidad de drenaje, etc.).

Tanto la reacción con el medio (agua-aire) como el tiempo de contacto son responsables de la remoción de iones cuya movilidad en el medio acuoso está directamente relacionada a sus propiedades de polarización, de modo tal que los cationes de intercapa (de menor carga y mayor tamaño) se eliminan en las primeras etapas del proceso. Dependiendo de las características del ambiente y la intensidad de la hidrólisis ha sido posible la eliminación del hierro divalente, así como su oxidación. Su inmovilización como oxihidróxido de Fe(III) amorfo o cristalino depende de los períodos de exposición más o menos prolongados a los factores externos. En las mismas condiciones la remoción de Al(III) y Si(IV) es comparativamente improbable.

Procesos hidrolíticos muy efectivos pueden dar lugar al ataque parcial o total de las arcillas y la consiguiente transformación 2:1 a 1:1 (caolinitización). Procesos hidrolíticos menos efectivos (grado de interacción arcilla-agua menos prolongado o en condiciones diferentes) lleva solamente a una degradación

incompleta de las arcillas 2:1 (presencia de fases illita-esmectita), característica de los ambientes costeros marinos, favorables a la formación de interestratificaciones.

Es así como los conceptos básicos de la química en solución, así como las características estructurales y composicionales de los estratos actuales pueden ayudar en la comprensión de las condiciones palioclimáticas zonales, así como del efecto de los períodos de avance y retroceso marino. En tales condiciones una proporción importante de especies oxídicas de hierro (III) se encuentran recubriendo el material arcilloso (López Escobar, 2006).

Los factores mencionados influyen para que prevalezca la formación de disposiciones estructurales octaédricas de Fe(III), ya sea disponiendo ese elemento en las capas octaédricas o favoreciendo la segregación de fases oxídicas no relacionadas estructuralmente a los minerales laminares. La incorporación del Fe(III) en forma covalente (Td) no es posible estructuralmente o se reporta en muy baja proporción, dado que es imposible asegurar topológicamente el mantenimiento del ordenamiento laminar (López Escobar, 2006).

## REFERENCIAS

- Alqadmi, A.A., Naushad, M., Abdalla, M.A., Ahamad, T., Alothman, Z.A., Alshehri, S.M. 2016. Synthesis and characterization of Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>@TSC nanocomposite: highly efficient removal of toxic metal ions from aqueous medium. *RSC Advances*. 6 :22679-22689.
- Amy, G., M. Edwards, P. Brandhuber, L. McNeill, M. Benjamin, K. Vagliasindi, J. Carlson, and J. Chwirka. 2000. Arsenic Treatability Options and Evaluation of Residuals Management Issues. Denver, Color.: Awwa Research Foundation and American Water Works Association. Pag 47-72.
- Appelo, C.A.J. & Postma, D.1996. Geochemistry, Groundwater and pollution, A.A. Balkema Publihers, The Netherlands. 536 pag.

- Badruzzaman, M., Westerhoff, P., Knappe, D. R. U. 2004. Intraparticle diffusion and adsorption of arsenate onto granular ferric hydroxide (GFH). *Water Research*, 38: 4002-4012.
- Botto I, González M, Gazzoli D, Soto E. 2012. Tratamiento de minerales laminares con Fe(III) Estudio comparativo de la remoción de arsénico en aguas. *Actas de la XI Jornadas Argentinas de Tratamiento de Minerales*. Neuquén, Argentina, pp. 109-114.
- Botto, I., M Gonzalez, M., Gazzoli, D., E Soto. 2013a. Iron activation of natural aluminosilicates to remove arsenic from groundwater. *J of Environmental Science and Engineering*, 2: 744-752 ISSN 1934-8932.
- Botto, I.L., González, M.J., Gazzoli, D., Soto, E.L. 2013b. A particular approach of the correlation between metals and health: arsenic removal from groundwater by Fe-rich geomaterials. *Abstracts and Proceedings of the 12th International Symposium on Metal Ions in Biology and Medicine*: 141. 11-13. Punta del Este, Uruguay. ISBN: 978-9974-0-0911-0.
- Brigatti, M.F., Galan, E. and Theng, B.K.G. 2006 Structures and mineralogy of clay minerals. *Handbook of Clay Science*, 1: 19–69.
- Bundschuh, J., Armienta, M.A., Birkle, P., Bhattacharya, P., Matschullat, J. & Mukherjee, A.B (eds) 2009. Natural arsenic in groundwater of Latin America. In: J. Bundschuh & P. Bhattacharya (series eds): *Arsenic in the Environment*, Vol 1. CRC Press, Boca Raton. 782 págs.
- Bundschuh, J., Bhattacharya, P., Sracek, O., Mellano, M.F., Ramírez, A.E., Storniolo, A. R., Martín, R.A., Cortés, J., Litter, M.I., Jean, J.S. 2011. Arsenic removal from groundwater of the Chaco-Pampean plain (Argentina) using natural geological materials as adsorbents. *J. Environ. Sci. Health*. 46: 1297–1310.
- Bundschuh, J., A. Pérez Carrera, M.I. Litter (Eds). 2008. Distribución del arsénico en las regiones Ibérica e Iberoamericana. ED. CYTED. Arg. [https://paginas.fe.up.pt/~cigar/html/documents/Monografia1\\_000](https://paginas.fe.up.pt/~cigar/html/documents/Monografia1_000).

- Cheng, Z.Q., van Geen, A., Jing, C.Y., Seddique, A., Ahmed, K.M. 2004. Performance of Household-Level Arsenic Removal System During 4-month Deployments in Bangladesh. *Environ. Sci. Technol.* 38: 3442-3448.
- Churchman, G. J.; Gates, W. P.; Theng, B. K. G.; Yuan, G. 2006. Chapter 11.1 Clays and Clay Minerals for Pollution Control. In *Developments in Clay Science*; Faïza Bergaya, B. K. G. T. and G. L., Ed.; *Handbook of Clay Science*; Elsevier, Vol. 1. pp 625–675.
- Chwirka, J., Thomsom, B., Stomp, J., 2000. Removing Arsenic from Groundwater. *Jour. AWWA*, 92: 79-88.
- Código Alimentario Argentino (CAA). 2012. Capítulo XII. Bebidas hídricas, y agua gasificada en: <http://www.anmat.gov.ar/alimentos/codigoa/CapituloXII.pdf>. Acceso el 11/06/14.
- Cornelis Klein, C. y C. Hurlbut, C Jr. 1997. "Manual de Mineralogía ". Tomos 1 y 2. Editorial: Reverte.
- Cortina J-L., Fiúza A., Silva A., Litter M. 2010. Tecnologías de tratamiento in-situ de aguas subterráneas, Capítulo 7. Tecnologías Económicas Para El Abatimiento de Arsénico en Aguas. Pag 111-154. Eds. Marta I. Litter, Ana María Sancha, Ana María Ingallinella. Ed. CYTED. Arg.
- Cui H, Su Y, Li Q, Gao S, Shang JK. 2013. Exceptional arsenic (III, V) removal performance of highly porous, nanostructured ZrO<sub>2</sub> spheres for fixed bed reactors and the full-scale system modeling. *Water Res* 47:6258–6268
- D'Ambrosio, C. 2005. Evaluación y selección de tecnologías disponibles para remoción de arsénico. Memorias. IV Congreso Hidrogeológico Argentino. Río Cuarto, Argentina. pp 1-11.
- D'Ambrosio, C. 2005. Evaluación y selección de tecnologías disponibles para remoción de arsénico. Memorias. IV Congreso Hidrogeológico Argentino. Río Cuarto, Argentina. pp 1-11.
- Dalla Salda, L.H., Spalletti, L.A., Poiré, D.G., de Barrio, R., Echeveste, H. y Benialgo, A. 2006. Tandilia. *Temas de Geología Argentina* 1. Serie Correlación Geológica 21:17-46. San Miguel de Tucumán.

- Daus, B., Wennrich, R., Weiss, H. 2004. Sorption materials for arsenic removal from water: a comparative study. *Water Research*. 38: 2948-2954.
- DeMarco, M.J., SenGupta, A.K., Greenleaf, J.E., 2003. Arsenic removal using a polymeric/inorganic hybrid sorbent. *Water Res.* 37: 164–176.
- Driehaus W. 2000. Arsenic removal from drinking water: the GEH process. AWWA. Inorganic Contaminants Workshop, Albuquerque, New Mexico.
- Driehaus W. 2002. Arsenic removal – Experience with the GEH® Process in Germany. *Water Science & Techn. Water Supply* 2: 275-280.
- Eddaoudi, M.; Moler, D.; Li, H.; Chen, B.; Reineke, T.; O’Keeffe, M.; Yaghi, O. 2001. Modular chemistry: Secondary building units as a basis for the design of highly porous and robust metal-organic carboxylate frameworks. *Account. Chem. Res.* 34: 319–330.
- Elless, M.P., Poynton, C.Y., Willms, C.A., Doyle, M.P., Lopez, A.C., Sokkary, D.A., Ferguson, B.W., & Blaylock, M.J. 2005. Pilot-scale demonstration of phytofiltration for treatment of arsenic in New Mexico drinking water. *Water Research* 39: 3863–3872.
- Feng, L.; Cao, M.; Ma, X.; Zhu, Y.; Hu, C. 2012. Superparamagnetic high-surface-area Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> nanoparticles as adsorbents for arsenic removal. *J. Hazard. Mater.* 217–218: 439–446.
- Fu, F. and Wang, Q. 2011. Removal of heavy metal ions from wastewaters: a review. *Journal of Environmental Management*, 92: 407-418.
- Ghimire, K.N., Inoue, K., Yamaguchi, H., Makino, K., Miyajima, T. 2003. Adsorptive separation of arsenate and arsenite anions from aqueous medium by using orange waste. *Water Research*. 37: 4945-4953.
- Goel, R., Kapoor, S.K., Kshispra, M., & Sharma, R.K., 2004. Removal of arsenic from water by different adsorbents. *Indian Journal of Chemical Technology*. 11: 518-525.
- Ladeira, Ana C.Q., Ciminelli, Virginia S.T. Adsorption and desorption of arsenic on an oxisol and its constituents. *Water Research*. 38: 2087-2094.

- González, M.J. 2015. Aluminosilicatos naturales y modificados como adsorbentes para la eliminación de contaminantes ambientales. Tesis de doctorado. Facultad de Ciencias Exactas. UNLP. 311 pág.
- González, M.J., Botto, I.L., María E. Canafoglia, M.E., Coccaro, L., Soto, E. 2015. Iron-Modification of Pyroclastic Material from PCCVC Eruption (Chile): Characterization and Application to Remove Arsenic from Groundwater” Journal of Environmental Protection. 6: 1124-1133  
<http://dx.doi.org/10.4236/jep.2015.610099>
- Habuda-Stanić, M., Nujić, M., 2015. Arsenic removal by nanoparticles: A review. Environ Sci Pollut Res Int. 22:8094-123
- Hammer, M.J. & Hammer Jr., M.J. 2005. Water and Wastewater Technology. 5<sup>th</sup> Edition. Singapore: Pearson- Prentice Hall.
- Han, F.X., Su, Y., Monts, D.L., Plodinec, M.J., Banin, A. Triplett, G.E. 2003. Assessment of global industrial-age anthropogenic arsenic contamination. Naturwissenschaften. 90: 395-401.
- Hasan, Z., Jhung, S. W. 2015. Facile Method To Disperse Nonporous Metal Organic Frameworks: Composite Formation with a Porous Metal Organic Framework and Application in Adsorptive Desulfurization. ACS Appl. Mater. Interfaces. 7:1429,1435.
- Höll, W., Litter, M. 2010 Ocurrencia y química del arsénico en aguas. Sumario de tecnologías de remoción de arsénico de aguas. In: Litter, M.I., Sancha, A.M., Ingallinella, A.M, editors. Tecnologías económicas para el abatimiento de arsénico en aguas. Buenos Aires: Editorial Programa Iberoamericano de Ciencia y Tecnología para el Desarrollo; 2010. p. 17–31.
- Holm, T.R., 2002. Effect of  $\text{CO}_3^{2-}$  /bicarbonate, Si, and  $\text{PO}_4^{3-}$  on arsenic sorption to HFO. J. AWWA 94:174–181. [https://doi.org/10.1061/\(ASCE\)0733-9372\(2003\)129:1\(89\)](https://doi.org/10.1061/(ASCE)0733-9372(2003)129:1(89))

- Hug, S.J., Canonica, L., Wegelin, M., Gechter, D., Von Gunten, U. 2001. Solar oxidation and removal of arsenic at circumneutral pH in iron containing waters. *Environ Sci Technol.* 5:2114-2121.
- Iñiguez Rodriguez, A.M., del Valle, A., Poiré, D.G., Spalletti, L.A. y Zalba, P.E. 1989. Cuenca precámbrica-paleozoica inferior de Tandilia, Provincia de Buenos Aires. En: Chebli, G. & Spalletti, L.A. (Eds.): *Cuencas Sedimentarias Argentinas, INSUGEO, Serie Correlación Geológica*, 6: 245-263
- Jessica, S. M., Kevin, J.B., Smith, A.E. 2006. Cost effective arsenic reductions in private well water in Maine, *Journal American Water Resource Association*, 42, 1237–1245.
- Johnston, SG, Diwakar, J & Burton, ED. 2015. Arsenic solid-phase speciation in an alluvial aquifer system adjacent to the Himalayan forehills, Nepal, *Chemical Geology*, 419: 55-66.
- Khan, P.K., Kesari, V.P. and Kumer, A. 2013. Mouse micronucleus assay as a surrogate to assess genotoxic Potential of arsenic at its human reference dose. *Chemosphere*, 90: 993-997.
- Kim, M. J. & Nriagu, J. 2000. Oxidation of arsenite in groundwater using ozone and oxygen. *Sci. Total, Environ.* 247:71-79.
- Kim, M.J., Ahn, K.H., Jung, Y. and Lim, B.R. 2003. Arsenic, cadmium, chromium, copper, lead and zinc contamination in mine tailings and nearby streams of three abandoned mines from Korea. *Bulletim of Environmental Contamination and Toxicology.* 70:5.
- Korngold, E., Belayev, N., Aronov, L. 2001. Removal of arsenic from drinking water by anion exchangers. *Desalination.* 141:81-84.
- Kumar, P. Ratna, Chaudhari, S., Khilar, K.C, Mahajan, S.P. 2004. Removal of arsenic from water by electrocoagulation. *Chemosphere* 55: 1245-1252.
- Kumar, P.R., Chaudhari, S., khilar, K.C., Mahajan, S.P. 2004 Removal of arsenic from water by electrocoagulation. *Chemosphere*, 55: 1245-1252.

- Kundu, S., Simon, S., Pal, A., Kumar, S., Mandal, M., and Pal, T. 2004. Removal of arsenic using hardened paste of Portland cement : batch adsorption and column study. *Journal of Water Research*. 38:3780–3790. doi: 10.1016/j.watres.2004.06.018.
- Leist, M., Caridi, D., Casey, R. J. 2000. The management of arsenic wastes: Problems and prospects. *Journal of Hazardous Materials*. 76: 125-138.
- Litter, M.I., 2005. Introduction to photochemical advanced oxidation processes for water treatment. In: Boule, P., Bahnemann, D.W., Robertson, P.K.J. (Eds.), *The Handbook of Environmental Chemistry. Part M Environmental Photochemistry Part II*, vol. 2. Springer-Verlag, Berlin Heidelberg, pp. 325–366.
- Litter, M.I., Morgada, M.E, Bundschuh J. 2010. Possible treatments for arsenic removal in Latin American waters for human consumption. *Environ Pollut*. 158:1105-1108.
- López Escobar, Katthy F. 2006. Geología y mineralogía de los depósitos de arcilla Don Camilo, La Elvira, Los Cardales y El Ceferino, sierras septentrionales de la provincia de Buenos Aires, Argentina. Tesis Doctoral. Facultad de Ciencias Naturales y Museo. UNLP. 245pag. <http://naturalis.fcnym.unlp.edu.ar/id/20120126000052>.
- Loukidou, M.X., Matis, K.A., Zouboulis, A.I., Liakopoulou-Kyriakidou, M. 2003. Removal of As(V) from wastewaters by chemically modified fungal biomass. *Water Res*. 37: 4544-4552.
- Mohan, D., Pittman, C.UJr., Bricka, M., Smith, F., Yancey, B., Mohammad, J., Steele, P.H., Alexandre-Franco, M.F., Gómez-Serrano, V., Gong, H. 2007. Sorption of arsenic, cadmium, and lead by chars produced from fast pyrolysis of wood and bark during bio-oil production. *J Colloid Interface Sci*. 310: 57-73.
- Mohan, D., Pittman, C.U. Jr. 2007. Arsenic removal from water/wastewater using adsorbents-A critical review. *Journal of Hazardous Materials*. 142:1-53.

- Mohmood, I., Lopes, C.B., Lopes, I., Ahmad, I., Duarte, A.C., Pereira, E. 2013. Nanoscale materials and their use in water contaminants removal—a review. *Environmental Science and Pollution Research*. 20:1239-1260.
- Monárrez- Cordero, B. E., Madrid, P. A., Leyva, C. C., Ruiz, P., Miki-Yoshida, M. 2015. Study of the Adsorption of Arsenic (III and V) by Magnetite Nanoparticles Synthetized via AACVD (aerosol assisted chemical vapor deposition), *Mat. Res.* vol.19, supl.1, <http://dx.doi.org/10.1590/1980-5373-mr-2015-0667>
- Morgada, M. E.; Litter M. 2010. “Tecnologías fotoquímicas y solares para la remoción de arsénico de soluciones acuosas. Estado de arte”. IBEROARSEN.
- Morrison, S.J., Carpenter, C.E., Metzler, D.R., Barlett, T.R. and Morris, S.A. 2002. Design and performance of a permeable reactive barrier for containment of uranium, arsenic, selenium, vanadium, Molybdenum, and nitrate at Monticello, Utah. In *Handbook of Groundwater Remediation Using Permeable Reactive Barriers-Applications to Radionuclides Trace Metals, and Nutrients* (eds. Nafts, D.L., Morrison, S.J., Davis, J.A. and Fuller, C.C) Academic Press. San Diego. CA. pp. 371-399.
- Murcott, S. 2013. Arsenic contamination: a worldwide call to action. *Water 21-Magazine of the International Water Association*: 15-18.
- OMS, 2003. Arsenic in drinking water. Background document for preparation of OMS Guidelines for Drinking-water Quality (OMS/SDE/WSH/03.04/75).
- OMS, 2012. Nota descriptiva N° 372: Arsénico. En: [www.who.int/mediacentre/factsheets/fs372/es](http://www.who.int/mediacentre/factsheets/fs372/es). Acceso el: 07/11/13.
- Parga, J.R., Cocke, D.L., Valverde, V. 2005. Characterization of Electrocoagulation for Removal of Chromium and Arsenic. *Chem. Eng. Technol.* 28:605-612.
- Payne, K.,B. Abdel-Fattah, T.M. 2005. Adsorption of arsenate and arsenite by iron-treated activated carbon and zeolites: effects of pH, temperature, and

ionic strength. *J Environ Sci Health A Tox Hazard Subst Environ Eng.* 40:723-749.

Ramos, M.A., Yan, W., Li, X-q., Koel, B.E., and Zhang, W-x. 2009. Simultaneous Oxidation and Reduction of Arsenic by Zero-Valent Iron Nanoparticles: Understanding the Significance of the Core–Shell Structure. *J. Phys. Chem. C.* 113:14591–14594.

Ravenscroft, P., Brammer, H., Richards, K.S. 2009. *Arsenic Pollution: A Global Synthesis.* Wiley-Blackwell, UK.

Redwine, J. C. 2001. In-situ chemical fixation for arsenic remediation, and arsenic mobility studies. Presentation for the US EPA workshop on managing arsenic risks to the environment: Characterization of waste, chemistry, and treatment and disposal. Denver, CO. Retrieved from <http://www.epa.gov/ttbnrmrl/arsenictech.htm>.

Ricci Nicomel, N., Leus, K., Folens, K., Van Der Voort, P. and Du Laing, G. 2016. Technologies for Arsenic Removal from Water: Current Status and Future Perspectives. *Int J Environ Res Public Health.* 13: 62.

Ricci Nicomel, N.; Leus, K.; Folens, K.; Van Der Voort, P. and Du Laing, G. 2016. Technologies for arsenic removal from water: current status and future perspectives, *Int. J. Environ. Res. Public Health*, 13:62–86.

Rott U. and Friedle M. 2000. 25 years of subsurface water treatment in Germany – review and prospects. *gwf Wasser Abwasser* 13:99-107.

Rott, U. and M. Friedle. 1999. Subterranean removal of arsenic from groundwater. *Arsenic exposure and health effects.* C.O. Abernathy, W.R. Chappell, and R.L. Calderon eds., Oxford, UK, Elsevier Science Ltd. Pp. 389-396.

Schoonheydt, R.A. and Johnston, C.T. 2006. Surface and interface chemistry of clay minerals. Chapter 3 in “Handbook of Clay Science I in Series ‘Developments in Clay Science’” Eds. F. Bergaya, B.K.G. Theng & G. Lagaly, Elsevier Science LTD. Pp 87-112.

- Shannon, R.D.& Berzins, I. 1979. Ionic conductivity in low carnegieite compositions based on NaAlSiO<sub>4</sub>. Mater. Res. Bull. 14:361-367.
- Shevade, S. & Ford, R.G. 2004. Use of synthetic zeolites for arsenate removal from pollutant water. Water. Res. 38:3197-3204.
- Singh, R., Singh, S., Parihar, P., Singh, V.P., Prasad, S.M. 2015. Ecotoxicology and Environmental Safety. 112: 247-270.
- Smith S. D. and Edwards M. A. 2002. The influence of water quality on arsenic sorption kinetics, Proceedings AWWA WQTC, Seattle.
- Song, A. Lopez-Valdivieso, D.J. Hernandez-Campos, C. Peng, M.G. Monroy-Fernandez, I. Razo-Soto. 2006. Arsenic removal from high-arsenic water by enhanced coagulation with ferric ions and coarse calcite. Water Research 40:364– 372
- Song, Y.J., Liu, F., Sun, B. H. 2005. Preparation characterization and application of thin film composite nanofiltration membranes. J. Appl. Sci. 95:1251-1261.
- Soto, E., María J. González, Horacio J. Thomas, Isidoro B. Schalamuk, Irma Lía Botto. 2013. Removal of Arsenic in groundwater: technological design for using in rural areas AUGM DOMUS 5:109-119. ISSN 1852-2181.
- Sperlich, A., Werner, A., Genz, A., Amy, G., Worch, E., Jekel, M. 2005. Breakthrough behavior of granular ferric hydroxide (GFH) fixed-bed adsorption filters: modeling and experimental approaches. Water Res. 39: 1190–1198.
- Stollenwerk, K.G. 2003. Geochemical processes controlling transport of arsenic in groundwater: a review of adsorption in Arsenic in Ground Water (eds.Welch, A.H. and Sollenwerk, K.G., Kluwer Academic Publishers, Boston, MA. Pp. 67-100.
- Stollenwerk, K.G., Breit, G.N., Welch, A.H., Yount, J.C., Whitney, A.L., Forster, et al. 2007. Arsenic attenuation by oxidized sediments in Bangladesh. Sci Total Environ, 379: 133-150.

- Subramanian KS, Viraraghavan T, Phommavong T, Tanjore S. 1997. Manganese greensand for removal of arsenic in drinking water. *Water. Qual. Res. J. Canada.* 32:551–561.
- Tarquini, G. 2010. Tecnologías de membranas aplicadas al tratamiento de aguas con elevado contenido de arsénico. En: *Tecnologías económicas para el abatimiento de arsénico en aguas.* Ed: Litter,M.,Sancha, A., Ingallinella.Editorial CITED. Pp. 59-71.
- Tirunavukkarasu, O.S., Viraraghavan, T., Subramanian, K.S. 2005. Arsenic removal in drinking water-impacts and novel removal technologies. *Energy Sources*, 27: 209-219.
- US EPA. 2000. Technologies and costs for removal of arsenic from drinking water. International Consultants, Inc., Malcolm Pirnie, Inc., EPA 815-R-00-028. <https://nepis.epa.gov/Exe/ZyPDF.cgi?Dockey=P1004WDI.txt>
- US EPA. 2003a. Arsenic Treatment Technology: Evaluation Handbook for Small Systems. Office of Water. Washington,DC: EPA/816/R-03/014.
- US EPA. 2003b. Design Manual: Removal of Arsenic from Drinking Water with Adsorptive Media. National Risk Management Research Laboratory, Office of Research and Development Washington, DC: EPA/600/R-03/019.
- Vaaramaa, K., Lehto, J. 2003. Removal of metals and anions from drinking water by ion exchange, *Desalination.* 155: 157–170.
- Vaishya, R. Ch., Gupta, S.K. 2003. Arsenic Removal from Groundwater by Iron Impregnated Sand. *Journal of Environmental Engineering.* 129:89-92.
- van Beek, C.G.E.M., W. F. Kooper, W.F. 1980. The Clogging of Shallow Discharge Wells in the Netherlands River Region. *Ground Water.*18:578-586.
- Wan Ngah, W.S. & Hanafiah, M.A.K.M. 2008. Removal of heavy metal ions wastewater by chemically modified plant wastes adsorbents: A review. *Bio Resource Technology.* 99: 3935-3848.

Westerhoff, P., De Haan, M., Martindale, A., Badruzzaman, M. 2006. Arsenic adsorptive media technology selection strategies. *Water Quality Research Journal of Canada*. 41:171-184.

Wickramasinghe, S.R., Han, B., Zimbron, J., Shen, Z., Karim, M.N. 2004. Arsenic removal by coagulation and filtration: comparison of groundwaters from the United States and Bangladesh. *Desalination* 169: 224–231.

Xi, Yunfei, Mallavarapu, Megharaj, & Naidu, Ravendra. 2010. Reduction and adsorption of  $Pb^{2+}$  in aqueous solution by nano zero-valent iron: a SEM, TEM and XPS study. *Materials Research Bulletin*. 45:1361-1367.

Zhang Y, Yang M, Gao YX, Wang F, Huang X. 2003a. Preparation and adsorption mechanism of rare earth-doped adsorbent for arsenic(V) removal from ground-water. *Science in China (Series B)* 46:252–258.

Zhang Y, Yang M, Huang X. 2003b. Arsenic(V) removal with a Ce(IV)-doped iron oxide adsorbent. *Chemosphere* 51:945–952.

# ***Capítulo 3***

---

# ***Materiales y Métodos***

### **3. Materiales y Métodos.**

#### **3.1. Materiales.**

##### **3.1.1. Mineral de arcilla.**

La minería de minerales no metalíferos y rocas de aplicación de la PBA se ubica fundamentalmente en las Sierras Septentrionales, conformadas por cerros alineados en sentido noroeste-sureste a lo largo de unos 350 km desde Olavarría hasta Mar del Plata y un ancho máximo del orden de los 60 km en el área de Tandil con una producción anual cercana a las 15.000.000 toneladas que se destina preferentemente a la industria de la construcción. Un 25 % corresponde a materiales arcillosos destinados a la industria cerámica y cementera (Dirección de Minería de la Nación, 2012).

El material extraído y utilizado como materia prima básica en la preparación de extrudados fue una arcilla rica en hierro, cuya caracterización se reporta en detalle en el capítulo 4. Provino de depósitos arcillosos que se localizan en el Partido de Benito Juárez. Material de similar origen ha sido ensayado en forma de polvo como adsorbente de arsénico (González, 2015).

Para la preparación de extrudados, el mineral arcilloso ha sido caracterizado desde el punto de vista físico y químico y sometido a molienda seleccionando la fracción que atraviesa la malla 100 (#100). Posteriormente se lo secó en estufa a 105 °C.

##### **3.1.2. Otros materiales y aditivos empleados.**

Para lograr pellets de consistencia y características físicas y mecánicas adecuadas al tratamiento del agua, evitando su disgregación y manteniendo una superficie de interacción aceptable, se han utilizado los siguientes materiales como aditivos y aglutinantes:

- i) cemento de aluminato de calcio (CAC).
- ii) cemento Portland.
- iii) carboxi-metil-celulosa (CMC).
- iv) arena.

i) El **cemento de aluminato de calcio** (CAC) es un producto comercial que se obtiene a partir de una mezcla de caliza y materiales de elevado contenido en  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (Rivas Mercury, 2003). En su composición se encuentran presentes diferentes fases siendo el aluminato monocálcico de fórmula  $\text{CaO Al}_2\text{O}_3$  la fase mayoritaria activa. Los productos de hidratación son responsables de la formación del enlace hidráulico y de las propiedades mecánicas, siendo el proceso de hidratación de los aluminatos de calcio dependiente de muchos factores como agitación, temperatura, relación agua/sólido, tiempo, tamaño de partícula, tipo de medio, etc.

El mecanismo de hidratación propuesto en sistemas de elevada dilución (agua/sólido del orden de 10) es un proceso que ocurre en etapas originándose productos de hidratación amorfos como geles de hidróxido de aluminio y aluminatos de calcio hidratados que forman una capa hidrolítica de composición  $\text{Ca}(\text{Al}(\text{OH})_4)_2$  liberando iones calcio y elevando el pH del medio, según las ecuaciones:



Por otra parte, la literatura reporta el empleo de matrices de CAC para el aislamiento de especies tóxicas o radiactivas mediante encapsulamiento de los mismos por procesos de solidificación/estabilización (Navarro et al, 2013).

Respecto al proceso de remoción de arsénico mediante el empleo de geoadsorbentes (aluminosilicatos ricos en fases de hierro) cabe citar que el mismo ha requerido el empleo de un coagulante para incrementar la velocidad de sedimentación del material en suspensión y lograr valores de turbidez del agua, acordes a las requeridas por las normativas (Código Alimentario Argentino. CAA, 2012).

Por tal razón, el agregado de CAC, no sólo tiene como objetivo mejorar las propiedades físicas de los estrudados sino también analizar el comportamiento del aluminio como coadyuvante en la remoción del contaminante.

ii) El **Cemento Portland** no tiene como base la composición del CAC (rico en óxidos de aluminio, calcio y en menor proporción,  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ). En efecto, a diferencia del CAC los componentes principales son  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{CaO}$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  y  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ . La hidratación de los silicatos de calcio (principalmente di y tri-cálcico), participa predominantemente en el proceso de endurecimiento junto con otros compuestos químicos que se hallan en menor proporción, como, por ejemplo, los aluminatos. La suma de las proporciones de óxido de calcio reactivo ( $\text{CaO}$ ) y de dióxido de silicio reactivo ( $\text{SiO}_2$ ) será al menos del 50% en peso. Los dos silicatos cálcicos tienen un similar proceso de hidratación, distinguiéndose por la cantidad de  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  generado.

iii) La **Carboxi-metil-celulosa** (CMC) es un derivado de la celulosa, compuesto por grupos carboximetilo, enlazados a algunos grupos hidroxilo. Su solubilidad en agua es de 20 mg/ml y la función específica, en este trabajo, es actuar como aditivo temporal facilitando la dispersión y fluidización de las suspensiones de sólidos inorgánicos hidrofílicos como las arcillas, originando sistemas con un comportamiento reológico similar a los geles. Descompone a  $252^\circ\text{C}$ , de modo que un tratamiento térmico a una temperatura superior a la indicada modifica la textura del material arcilloso con el que pudo haberse mezclado conduciendo a un material con alto volumen de poros.

iv) Por último la **arena** tiene por objeto aumentar las propiedades mecánicas del estrudado, como por ejemplo la resistencia, con una función similar a la que cumple en la preparación de hormigones o morteros.

### 3.1.3. Preparación de los extrudados

Los estrudados se prepararon a partir de la mezcla de arcilla ferruginosa con cemento blanco (CAC), con cemento Portland y eventualmente con arena y/o CMC, utilizando la menor cantidad de agua, con el fin de lograr extrudados que presenten propiedades aptas para su empleo en contacto con agua, como por ejemplo evitar su disolución/disgregación y resistir el peso del propio lecho filtrante, conservando características de superficie como adsorbente del arsénico.

Básicamente, el material de los extrudados consistió predominantemente en mineral de arcilla rico en hierro mezclado con proporciones variables de los aditivos mencionados en el párrafo anterior.

La mezcla se realizó en mortero hasta homogeneidad, empleando la mínima cantidad de agua destilada para formar una pasta que facilite el proceso. Asimismo, se procedió al agregado de una cantidad pequeña y medida de Carboxi Metil Celulosa (CMC) para mejorar la fluencia de la pasta.

La mezcla se colocó en una extrudadora, adaptando la boquilla de salida para obtener los extrudados del tamaño deseado. En una primera etapa se obtuvieron cilindros de aproximadamente 30 cm y diámetro 3,6 mm. Se secaron durante 24 horas y se cortaron de la longitud deseada. Se sometieron al lavado con agua y posteriormente se trataron térmicamente a 350°C con la finalidad de obtener un aumento de la superficie expuesta (canales y poros) por la calcinación de la CMC.

Las proporciones de los materiales empleados fueron variables, y se discuten en el capítulo 5, en el que se analiza la remoción del contaminante, en la búsqueda del material que presente un rendimiento más aceptable para los fines deseados.

### **3.2. Técnicas de caracterización.**

#### **3.2.1.a. Estudios de superficie (BET).**

La adsorción física de gases es utilizada para caracterizar sólidos micro y mesoporosos. La información que se obtiene relaciona las propiedades de adsorción y tamiz molecular, tales como: determinación de superficie específica, volumen de poros, distribución de radio de poro. La técnica BET se basa en la adsorción gas-sólido y consiste en determinar, a partir de isotermas de adsorción experimentales, la capacidad de la monocapa ( $\eta m$ ), es decir el número de moles de adsorbente necesarios para cubrir la superficie de un gramo de adsorbente con una capa de una molécula de espesor.

Las propiedades de superficie pueden determinarse mediante medidas de adsorción de gases en la superficie del sólido, una vez que se haya procedido a la limpieza de su superficie (mediante evacuación). En estas condiciones las

moléculas de un gas pueden adsorberse cuando se ponen en contacto con el sólido. Dependiendo del grado de interacción gas-sólido la adsorción puede clasificarse en fisisorción o quimisorción. En la medición de las propiedades de los sólidos se utiliza la adsorción física.

La ecuación BET expresa la relación que existe entre la cantidad de gas fisisorbido por el sólido y la presión del gas:

$$\frac{\left(\frac{p}{p_0}\right)}{V_{ad}\left(1-\frac{p}{p_0}\right)} = \frac{1}{V_m C} + \frac{(C-1)p}{V_m C p_0}$$

dónde:

$p$  = presión del gas.

$p_0$  = presión de saturación del gas a la temperatura de trabajo.

$V_{ad}$  = volumen de gas fisisorbido a la presión de trabajo.

$V_m$  = volumen de gas fisisorbido cuando se forma una monocapa.

$C$  = constante que depende del calor de adsorción.

Representando:

$$(p/p_0)/V_{ad} (1-p/p_0) \text{ vs } (p/p_0)$$

se obtiene una recta, de la cual es posible calcular  $V_m$  a través de la pendiente y la ordenada al origen. Este comportamiento lineal se verifica experimentalmente para valores de  $p/p_0$  comprendidos entre 0.05 y 0.3. Al conocer la dimensión de la molécula adsorbida y con la información obtenida, puede calcularse entonces el área superficial del adsorbente. Así, si se utiliza  $N_2$ , el área ocupada por una molécula a 78 K es de  $16.2 \text{ \AA}^2$ , según la expresión:

$$S_g = \frac{16.2 \times 10^{-20} \times 6.023 \times 10^{23} V_m}{22.414 \times 10^3 W_0} \left( \frac{\text{m}^2}{\text{g}} \right)$$

el número de Avogadro y el volumen molar de un gas se introducen para transformar el volumen de monocapa (expresado en  $\text{cm}^3$ ) en número de

moléculas de gas y se ha dividido por el peso de la muestra ( $W_0$ ) expresado en gramos.

La fisisorción está favorecida cuando se realiza a baja temperatura, razón por la cual los ensayos se realizan a la temperatura del nitrógeno líquido usando como gas adsorbente el  $N_2$ .

Para determinar la distribución de radio de poro del sólido en estudio, es necesario obtener una isoterma de adsorción completa, es decir que la adsorción continúa hasta que  $p/p_0=1$ , para llenar todos los poros del sólido. El procedimiento inverso, disminución de la presión del gas, permite obtener la correspondiente isoterma de desorción. La estructura de los poros determinará qué isoterma (adsorción o desorción) utilizar en el cálculo de la distribución de radio de poro. Experimentalmente, se ha comprobado que conviene adoptar aquella isoterma que muestre un mejor acuerdo entre la superficie específica BET y la obtenida del análisis acumulativo del volumen de poros. En general, para sólidos con restricciones en la entrada de los poros se utiliza la isoterma de adsorción. En nuestro caso se utilizó la isoterma de desorción método BJH y también el método DFT (Density Functional Theory) Las dos isotermas tienen igual tratamiento matemático, y junto con los resultados experimentales permitieron obtener la distribución buscada.

### **3.2.1.a. Medidas de superficie específica y distribución de tamaño de poros.**

Para llevar a cabo las medidas de superficie específica, volumen de poros y distribución de radio de poro se utilizó un equipo ASAP 2020 de Micromeritics (CINDECA-UNLP).

El equipo permite registrar los cambios que ocurren en una muestra previamente pesada (a la cual se le ha limpiado su superficie mediante evacuación en vacío y calentamiento), debido a la admisión de incrementos de  $N_2$  a la temperatura de trabajo (78 K). Posteriormente, se obtuvo la correspondiente isoterma de desorción; a partir de estas se calcularon los valores de las propiedades texturales mencionadas.

Por ser una técnica ampliamente empleada en el trabajo, un mayor detalle del proceso analítico se indica en el Anexo.

### **3.2.2. Análisis granulométrico.**

Para la realización del estudio granulométrico el material fue previamente secado en estufa a 90°C. Para la operación de tamizado se utilizó un sistema de tamices con la ayuda de un agitador mecánico Zony test, seleccionando la fracción de tamaño que pasa malla 100 (0,149 mm).

### **3.2.3. Difracción por rayos x (xrd).**

La técnica de difracción por rayos X (XRD) resulta la base de la caracterización mineralógica de muestras mono y policristalinas. Los resultados obtenidos permiten la identificación mineral a partir del uso de patrones de referencia (PC-PDF). Proporciona información sobre el ordenamiento atómico de un material y resulta el método más adecuado y práctico para determinar los componentes cristalinos de una muestra mineral. En el presente trabajo se ha utilizado el método de polvo.

El equipo utilizado fue un espectrofotómetro Philips PW 1110 con radiación  $K\alpha$  de un anticátodo de Cu con filtro de Ni. Debido a la presencia de Fe resultó necesario cambiar las condiciones de operación del equipo, reduciendo la ventana y aumentando el nivel inferior de la radiación para disminuir el corrimiento de la línea de base, provocado por la fluorescencia del Fe. Se utilizaron las siguientes condiciones operativas:

- Velocidad de carta (cm/min) 1.
- Velocidad del goniómetro  $1^\circ$  de  $2\theta$ /min.
- Nivel inferior 1.35.
- Ventana 1.85.

En el Anexo se hace referencia a otros detalles de la técnica.

### **3.2.4. Microscopía electrónica (sem-eds).**

Para determinar la morfología y topografía del material, así como para caracterizar superficies de sólidos, el microscopio de barrido de electrones (SEM) es una técnica de gran importancia.

Un haz de electrones de elevada energía barre la muestra produciendo diversas señales, atribuidas a:

- i) electrones retro dispersados, secundarios y Auger.
- ii) fotones de fluorescencia y
- iii) fotones de diferente energía. Para el estudio de la morfología de una muestra y la producción de su micrografía correspondiente se utilizan los electrones secundarios.

Esta técnica, que será analizada en detalle en el Anexo 1, suministra información sobre: tamaño de partícula o cristales, morfología de los mismos, modificaciones superficiales, resultando de gran interés para estudios de mezclas arcillosas con fases de depósito superficial.

Por otra parte, los estudios de microanálisis con sonda de electrones (EDS), han permitido determinar la composición elemental semicuantitativa. La sonda del analizador EDAX detecta hasta una profundidad de 1  $\mu\text{m}$  (dependiendo de las condiciones de trabajo y del material analizado) por lo que complementa los datos del análisis químico "bulk" aportando información sobre procesos de superficie.

El estudio morfológico se ha realizado por microscopía de barrido electrónica ESEM (FEI Quanta 200), con filamento de tungsteno. Las determinaciones semicuantitativas EDS por microanálisis se han realizado en un equipo EDAX con detector Apollo 40 (LIMF-UNLP).

### **3.2.5. Determinación de punto de carga cero (zpc).**

El *potencial Z* es una medida de la magnitud de la repulsión o atracción entre las partículas. Su medida proporciona una idea detallada de los mecanismos de dispersión y es la clave del control de dispersión electrostático.

La presencia de carga superficial en los sistemas de óxidos se atribuye a alguno de los siguientes mecanismos: a) disociación anfotérica de los grupos MOH superficiales y b) adsorción de complejos hidrometálicos derivados de los productos de hidrólisis del material. Ambos mecanismos explican cualitativamente la dependencia de la carga superficial con respecto al pH y la

existencia de un valor de pH particular en el que la carga neta es cero, llamado **punto de carga cero** (Zero Point Charge ZPC).

Al respecto los minerales de arcilla pueden describirse en dos categorías: aquellos que presentan carga permanente y los que presentan una carga variable, dependiente del pH.

La carga eléctrica constituye un parámetro importante dado que subordina propiedades, como la capacidad de intercambio de iones, la densidad de carga superficial, el punto de carga cero. Los filosilicatos 2:1 presentan una carga isomórfica permanente. Esa carga negativa se compensa por la retención de cationes de cambio en una magnitud independiente del pH y de la concentración de electrolitos en solución. Así, en la interfase sólido solución se distinguen dos tipos de doble capa eléctrica en la superficie: uno con interfase reversible y otro completamente polarizable. El primero se encuentra en óxidos de Fe, Al, Ti, Mn, sílice amorfa, donde el potencial superficial se encuentra definido por los iones  $H^+$  y  $OH^-$ . Los filosilicatos 2:1, aparte de la carga isomórfica desarrollan una pequeña carga variable en grupos M-OH, donde M=Al(III), Fe(III), Fe(II), Si(IV) en la superficie o bordes de fractura o aristas, como consecuencia de la adsorción o cesión de iones  $H^+$ , en función del pH.

En general a mayor contenido de sílice en los minerales, menor será el PZC debido a que el valor de la sílice es próximo a pH 2. Por otra parte, el PZC del  $FeO(OH)$  y la gibsita  $Al(OH)_3$  es de aprx 9,3 de modo que los contenidos relativos de las fases mencionadas en la sílice, conduce a una variación de los valores de los sistemas (Sepúlveda, et. al1983).

Las mediciones del potencial Zeta para obtener la carga superficial de las partículas minerales se llevaron a cabo en CETMIC-UNLP en un dimensionador de partículas multi-ángulo 90 Plus/Bi-MAS de Zeta (Brookhaven Instruments Corporation) a una fuerza iónica constante de  $10^{-3}$  M de KCl. Las muestras se prepararon a diferentes valores de pH. El pH se equilibró durante 12 hs por adición gota a gota de soluciones concentradas de HCl o KOH.

### 3.2.6. Métodos espectroscópicos.

#### 3.2.6.a. Análisis químico por icp-aes-ms del mineral de arcilla.

Esta técnica es actualmente utilizada para la determinación de elementos mayoritarios y traza en muestras inorgánicas y resulta de gran utilidad en el estudio de especies minerales que presentan una elevada complejidad composicional debido a procesos de sustitución isomórfica o procesos genéticos asociados al origen geológico. Se basa en la producción de átomos libres a partir de descargas eléctricas, denominadas plasmas.

Las fuentes de plasma ofrecen varias ventajas comparadas con los métodos de llama y electrotérmicos, siendo una técnica que permite la determinación de elementos múltiples y tiene un amplio rango de trabajo. Las fuentes de plasma actuales (DCP) brindan un método mucho más fácil para la manipulación de muestras gaseosas y líquidas. El espectro para docenas de elementos puede ser registrado al mismo tiempo, algo muy importante cuando la muestra es pequeña. Las medidas fueron realizadas en el laboratorio de ALS CHEMEX (Canadá, [www.alsglobal.com](http://www.alsglobal.com)). La rutina empleada en estos laboratorios para la determinación de los principales óxidos en una matriz geológica se conoce como análisis de roca total y los elementos principales y secundarios se informan como óxidos. También se determinó la Pérdida por ignición a 1000 °C (LOI). Es de destacar, que previamente a la determinación por ICP-AES-MS se realizó una fusión de la muestra empleando boratos de litio. A continuación, se indican los elementos y rangos determinados en cada técnica.

#### Elementos y rangos (%).

Si	⇒ SiO <sub>2</sub>	—————→	(0,01-100)
Cr	⇒ Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	—————→	(0,01-100)
Al	⇒ Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	—————→	(0,01-100)
Ti	⇒ TiO <sub>2</sub>	—————→	(0,01-100)
Fe	⇒ Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	—————→	(0,01-100)
Mn	⇒ MnO	—————→	(0,01-100)
Ca	⇒ CaO	—————→	(0,01-100)
P	⇒ P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	—————→	(0,01-100)
Mg	⇒ MgO	—————→	(0,01-100)
Sr	⇒ SrO	—————→	(0,01-100)
Na	⇒ Na <sub>2</sub> O	—————→	(0,01-100)
	⇒	—————→	
	⇒	—————→	
		—————→	

Ba	BaO	(0,01-100)
K	K <sub>2</sub> O	(0,01-100)
LOI		(0,01-100)

En lo que respecta a los **elementos traza y tierras raras** determinados por ICP-MS, los elementos y rangos (ppm) son los siguientes:

Ag	→ (1-1000)	Gd	→ (0,05-1000)	Sr	→ (0,1-10000)
Ga	→ (0,1-1000)	Pr	→ (0,03-1000)	Yb	→ (0,03-1000)
Pb	→ (5-10000)	U	→ (0,5-1000)	Cu	→ (5-10000)
Tm	→ (0,01-1000)	Ce	→ (0,5-10000)	Mo	→ (0,2-10000)
Ba	→ (0,5-10000)	Hf	→ (0,2-10000)	Ta	→ (0,1-10000)
Gd	→ (0,05-1000)	Rb	→ (0,2-10000)	Zn	→ (0,5-10000)
Pr	→ (0,03-1000)	V	→ (5-10000)	Dv	→ (0,05-1000)
U	→ (0,5-1000)	Co	→ (0,5-10000)	Nb	→ (0,1-10000)
Ce	→ (0,5-10000)	Ho	→ (0,1-1000)	Tb	→ (0,01-1000)
Hf	→ (0,2-10000)	Sm	→ (0,03-1000)	Zr	→ (0,5-10000)
Rb	→ (0,2-10000)	W	→ (1-10000)	Er	→ (0,03-1000)
Ag	→ (1-1000)	Cr	→ (10-10000)	Nd	→ (0,1-10000)
Ga	→ (0,1-1000)	La	→ (0,5-10000)	Th	→ (0,05-1000)
Pb	→ (5-10000)	Sn	→ (1-10000)	Lu	→ (0,1-1000)
Tm	→ (0,01-1000)	Y	→ (0,5-10000)	Cs	→ (0,01-10000)
Ba	→ (0,5-10000)				

La determinación de As en la muestra original se realizó mediante la técnica ICP-MS, previa digestión con agua regia (3:1 de HCl:HNO<sub>3</sub>), la que es recomendada para la cuantificación de elementos volátiles como el As. El rango de medida de la técnica fue de 0,1-250 ppm. Un detalle del proceso analítico se indica en el Anexo.

### 3.2.6.b. Espectroscopía vibracional (FTIR-RAMAN).

La espectroscopía infra-roja por transformadas de Fourier FTIR en la zona del espectro electromagnético entre 4000-400 cm<sup>-1</sup> se usa para estudiar las vibraciones fundamentales de los grupos moleculares que conforman la estructura mineral, resultando de interés como complemento en la identificación mineralógica. Los espectros infrarrojos se originan a partir de transiciones entre niveles vibracionales de la molécula en el estado electrónico básico y son, por lo general, observados como espectros de absorción. Desde un punto de vista cuántico, una vibración es activa IR si el momento dipolar de la molécula cambia durante la vibración.

Por otra parte, la espectroscopía Raman permite estudiar modos de baja frecuencia como los vibratorios, rotatorios, y otros y se basa en los fenómenos de *dispersión inelástica*, de la luz monocromática de un *láser* en el rango de *luz visible* e IR. La luz láser interactúa con *fotones* u otras excitaciones en el sistema, provocando que la energía de los *fotones* del láser experimente un desplazamiento energético que suministra información sobre los modos del fonón en el sistema. La *espectroscopía infrarroja* proporciona una información similar, pero complementaria.

Ambas técnicas corroboran datos proporcionados por otras metodologías dada la complejidad de la matriz mineral y la consiguiente superposición de señales.

Las medidas FTIR se realizaron en un espectrómetro modelo Bruker Equinox 55 por transformadas de Fourier, registrando la región comprendida entre 4000 y 400  $\text{cm}^{-1}$  con una resolución de 4  $\text{cm}^{-1}$ . Se empleó el método de pastillado en KBr.

Por otra parte, los espectros micro-Raman fueron realizados en un equipo Renishaw que opera con un láser de longitud de onda de 488 nm, entre 5-20 x, 10 scanner y 20 s. El láser fue focalizado sobre la muestra con un microscopio Leica DLML equipado con un detector CDD (Departamento de Química, Universidad de Roma La Sapienza, Italia).

### **3.3. Ensayos de remoción de As.**

Para evaluar el potencial como adsorbente de los estrudados preparados con diferentes proporciones de componentes (según lo indicado al precedentemente), se realizaron ensayos de adsorción en “batch” a temperatura ambiente. Se evaluaron diferentes variables en el proceso para analizar el efecto de las mismas y seleccionar condiciones de mayor eficiencia.

Entre las variables que se han evaluado y que pueden afectar el proceso de adsorción, se hace referencia a la relación sólido/líquido (dosis de adsorbente), el tiempo de contacto, el pH inicial del agua y el efecto de los aditivos para mejorar la resistencia de los estrudados y las condiciones del agua en lo que respecta a turbidez.

Los ensayos de adsorción fueron realizados a temperatura ambiente ( $20 \pm 2$  °C) utilizando en todos los casos aprox 20 g de material extrudado y 150 ml de solución preparada artificialmente de modo que contenga una concentración de As de 250  $\mu\text{g/L}$ , de modo que la relación sólido/líquido sea del orden de 0,13. Es necesario hacer referencia que la literatura que ha servido de base al presente trabajo, utilizando solamente mineral de arcilla (González, 2015) se basaba en una relación de 0,1. El tiempo de contacto fue en todos los casos de 24 hs y en el caso de agitación el sistema fue sometido a 100 rpm durante 1 hora, dejándolo en reposo hasta completar el tiempo mencionado. Las experiencias se discutirán en detalle en el capítulo 5. Se realizaron ciclos de tratamiento hasta que la concentración en la solución resultante sea superior a 10  $\mu\text{g/L}$ , momento en el que el adsorbente se considera agotado, permitiendo comparar la efectividad del proceso.

La toma de muestra, para determinar concentración de As, pH y turbidez, se realizó con una jeringa de 60 ml adosada a una manguera de 1/8 de pulgada de diámetro y de 5 cm de longitud, ambas de material plástico transparente. Las pequeñas dimensiones de la manguera permiten que esta ingrese al líquido sin generar perturbaciones significativas, manteniendo el perfil de descenso lo más estanco posible para no generar turbulencia.

Las soluciones artificiales conteniendo el contaminante fueron preparadas a partir de una solución patrón de  $\text{Na}_2\text{HAsO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  de 1g de As  $\text{L}^{-1}$  empleando agua de red de la localidad de M. Gonnet (La Plata), cuyo análisis se indica en la tabla 1. En la misma se muestran los resultados del análisis realizado para determinar la composición fisicoquímica inicial del agua de red siguiendo el protocolo correspondiente. El empleo de agua de red se basa en la necesidad de mantener una fuerza iónica dada por la mineralización de un agua natural que contribuye a los procesos secundarios de la adsorción según fue sugerido por algunos autores (Chen et al, 2011) que han encontrado que los ensayos empleando agua destilada no dan buenos resultados.

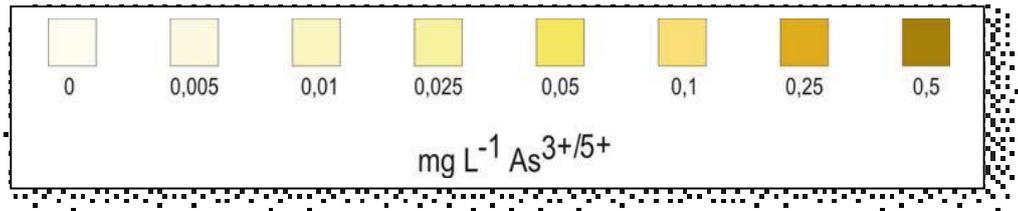
La solución patrón se preparó a partir de 4,24 g de sal (p.a. Mallinckrodt, pureza 98% p/p, PMR: 312) en 1 litro de  $\text{H}_2\text{O}$  destilada, utilizando agua de red para realizar la dilución correspondiente.

Se realizaron pruebas adicionales durante el período de adsorción, las que consistieron en determinar el efecto de los aditivos empleados para incrementar la resistencia de los extrudados. Las mismas consistieron en la medición de la concentración de As y el valor del pH en los momentos iniciales del tratamiento.

Por otra parte, finalizados los ensayos de cada ciclo de 24 hs se determinó además la turbidez (TURBIQUANT 1100 T, norma EPA 180,1). En gran parte, la determinación de los rangos de concentración de As se realizó utilizando un kit semicuantitativo M Quant Arsenic test (Merck), método colorimétrico en un rango 0,005 a 0,50 mg/L y con fines de verificación en los casos que se requería precisión se efectuó la determinación cuantitativa, en particular, en aquellos casos que el método anterior estimó valores que superaban los 10 µg/L (en particular en el caso que se requirió determinar la eficiencia de los extrudados). Las medidas, realizadas mediante absorción atómica con horno de grafito (AAS-GF), se realizaron en los laboratorios INDUSER, siguiendo la metodología propuesta en el método 7010 de la EPA (US EPA, 2007). Se empleó un espectrofotómetro de absorción atómica marca Perkin Elmer modelo ANALYST 200 acoplado a horno de grafito marca Perkin Elmer modelo HGA-900 con tecnología STPF (Stabilized Temperature Platform Furnace) y automuestreador Perkin Elmer AS 800.

Se hace mención que antes de la determinación por AAS-GF se realizó una digestión de la muestra siguiendo el método EPA 3020A (US EPA, 1992), que facilita la mineralización y elimina posibles interferencias.

En lo referente al método colorimétrico semicuantitativo mediante el empleo de tiras de ensayo, que han diseñado laboratorios como Merck, Hach Tech y Wagtech, son de suma utilidad dado que reducen el costo del ensayo y permiten obtener datos en forma rápida y con aceptable precisión. Se basan en el método Gutzeit por el que se genera la arsina la que reacciona con el agente químico contenido en una tira reactiva formando complejos coloreados los que son proporcionales a la concentración de As



**Figura 3.1.** Valores de referencia de kit de arsénico.

El kit de Merck empleado en los ensayos fue el Test de Arsénico 1.17927.0001-Merckoquant. La técnica tiene su base en la formación de halogenuros mixtos coloreados de arsénico y mercurio sobre la tira analítica del kit. Cuando el Zn en polvo, un ácido sólido y un agente oxidante (para eliminar las interferencias de los iones sulfuro) se añaden a los compuestos de As(III) y As(V), se libera arsina. El hidruro volátil, reacciona con el bromuro de mercurio(II) contenido en la zona de reacción de la tira analítica para formar halogenuros mixtos de As y Hg de color amarillo-marrón. La concentración de As se determina semicuantitativamente por comparación visual de la zona de reacción de la tira de prueba con los campos de la escala colorimétrica provista por el kit.

La cantidad de As removida por el sólido se calcula como porcentaje de remoción de As (%Re) según la relación:

$$\% \text{ Re} = \frac{(C_o - C_e)}{C_o} \times 100$$

dónde:  $C_o$  y  $C_e$  son las concentraciones inicial y final de As, respectivamente.

Por otra parte, los datos del análisis químico del agua y la masa de extrudado empleada se utilizaron para expresar los resultados en  $\mu\text{g}$  de As retenido por gramo de material.

**Medida de la turbidez:**

La turbidez se determinó mediante un Turbidímetro TURBIQUANT 1100 T, que mide dicho parámetro por el Método Nefelométrico. Las medidas se expresan en Unidades Nefelométricas de Turbidez (NTU). La calibración del equipo se realizó con patrones de turbidez conocida (0, 10 y 500 NTU). Para la realización de la medida se carga el volumen indicado en la celda, se tapa y se mide inmediatamente para evitar la decantación de la muestra.

*Medida de pH:*

El pH fue determinado utilizando un equipo Mettler Toledo Seven Excellence Electrodo pH INLAB purre Pro-ISM (pH 1-11, hasta 80 °C) Para su calibración se emplearon patrones convencionales.

*Algunas determinaciones adicionales:*

Para evaluar la calidad del agua luego del tratamiento, adicionalmente se determinó la concentración de Al (III), realizada por el método ICPE simultáneo Shimadzu, ICPE 9800.

**Tabla 3.1.** Parámetros determinados en el agua de red siguiendo la metodología descrita en Standar Methods (APHA, 2005).

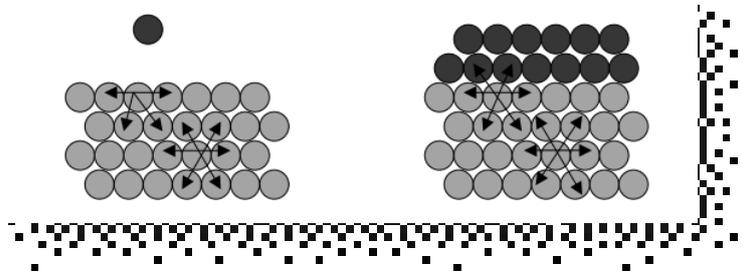
Parámetro	Unidad	Límite de cuantificación	Resultado	Método SM
pH	U de pH	0,1	7,75	4500-H B - Potenciométrico
Conductividad	$\mu\text{mhos cm}^{-1}$	1	637	2510-B
Turbiedad	NTU	3	<3	2130-B - Nefelométrico
Color	U Color Co-Pt	3	<3	2120-B
Olor	-	-	Inodoro	2150-B - Organoléptico
Aspecto	-	-	Límpido	2110
Dureza	$\text{mg CaCO}_3 \text{L}^{-1}$	1	162	2340-C - Titulométrico EDTA
Alcalinidad Total	$\text{mg CaCO}_3 \text{L}^{-1}$	1	99	2320-B - Titulométrico
Calcio	$\text{mg L}^{-1}$	1	35	3500 Ca-D - Titulométrico
Magnesio	$\text{mg L}^{-1}$	1	18	3500 Mg -E - Titulométrico
Sodio	$\text{mg L}^{-1}$	1	145	3500 Na D Fotometría de llama
Potasio	$\text{mg L}^{-1}$	1	8	3500 K D Fotometría de llama
Carbonatos	$\text{mg L}^{-1}$	1	No contiene	2310 B - Titulométrico
Bicarbonatos	$\text{mg L}^{-1}$	1	121	2310 B - Titulométrico
Cloruros	$\text{mg L}^{-1}$	1	150	4500 Cl - B - Titulométrico
Sulfatos	$\text{mg L}^{-1}$	1	80	4500 $\text{SO}_4$ -E - Turbidimétrico
Nitratos	$\text{mg L}^{-1}$	0,5	7,8	4500- $\text{NO}_3$ E Espectrofotometría UV-Vis
Nitritos	$\text{mg L}^{-1}$	0,005	<0,005	4500- $\text{NO}_2$ B Espectrofotometría UV Vis
Fluoruros	$\text{mg L}^{-1}$	0,03	0,18	4500-F D Espectrofotométrico
Arsénico	$\text{mg L}^{-1}$	0,01	<0,01	3500AsC Espectrofotometría UV-Vis
Amonio	$\text{mg L}^{-1}$	0,1	0,1	4500-NH3-C- Espectrofotométrico

## ANEXO

### 1. Método BET: adsorción de gases por sólidos.

La adsorción es un proceso por el cual átomos, iones o moléculas son atrapados o retenidos en la superficie de un material formando una película o capa líquida o gaseosa sobre la superficie del mismo. Es importante destacar que la adsorción como fenómeno de superficie, es un concepto totalmente diferente de la absorción, que es un fenómeno de volumen.

El origen del fenómeno de adsorción es la descompensación de las fuerzas existentes en los átomos de la superficie externa de las partículas. Cuando un cuerpo sólido de superficie limpia se encuentra expuesto a una atmósfera gaseosa, en el interior del material todos los enlaces químicos se encuentran satisfechos (Figura 3.2). En cambio, por definición, la superficie presenta átomos con una serie de enlaces insatisfechos o incompletos, confiriendo a la zona de centros activos, átomos externos que deben satisfacer y neutralicen las fuerzas atómicas superficiales originadas. Por ello, la adsorción es un proceso exotérmico que se produce de forma espontánea.



**Figura 3.2.** Esquema de las fuerzas de cohesión en un sólido y en un sólido con un gas adsorbido.

Examinando microscópicamente la superficie sobre la cual las moléculas de gas se encuentran adsorbidas, así como las propias moléculas de gas, se observa que ambas están vibrando. Estas vibraciones son lógicas debido al movimiento cinético consecuencia de la temperatura. Este movimiento sólo desaparece en condiciones de temperatura de cero absolutos. Además, la molécula de gas se incorpora a un punto de adsorción y se mueve por la

superficie sólida hasta que vuelve a salir despedida y se une al caos reinante en la fase gaseosa. Sin embargo, puede ocurrir que antes de liberarse de nuevo, la molécula adsorbida sea empujada a otros puntos de adsorción. La intensidad y frecuencia del movimiento en superficie está relacionado directamente con la temperatura del sólido y la energía cinética de las moléculas. Por esta razón, cuanto menor es la temperatura, mayor es la adsorción en la superficie del sólido.

Contrariamente, el fenómeno de desorción es aquel por el cual una molécula de gas adsorbida en la superficie de un sólido, como respuesta a un descenso de la presión del medio, se desprende de la superficie y vuelve al seno del fluido. Es por definición el proceso inverso a la adsorción. Si la adsorción implicaba un aumento de la cantidad de gas adsorbido a medida que aumenta la presión del sistema, la desorción se traduce en una disminución del número de moléculas adsorbidas en superficie como consecuencia de la disminución de presión del sistema en equilibrio. En algunos casos la adsorción es un fenómeno perfectamente reversible y las moléculas sufren una desorción en condiciones exactamente iguales a la adsorción previa. Sin embargo, en materiales geológicos, la mayor parte de las veces, se obtienen diferentes condiciones de equilibrio durante la desorción, lo que provoca un proceso de histéresis que da una valiosa información sobre el tipo de material estudiado.

Gases adsorbatos: De un gran número de gases disponibles en el mercado, la proporción de aquellos que realmente son adecuados para la determinación del área superficial es muy pequeña debido a que deben reunir una serie de condiciones:

- ✓ El adsorbato debe ser químicamente inerte con respecto al sólido.
- ✓ La presión de saturación del vapor  $P_0$  a la temperatura de trabajo debe ser lo suficientemente alta para permitir una medición precisa de la presión relativa a lo largo de un rango razonablemente amplio ( $\sim 0,001 < P/P_0 < 0,5$ ).
- ✓ La presión de saturación del vapor  $P_0$  no debería exceder 1-2 atmósferas.
- ✓ Sería deseable que la forma de la molécula del adsorbato no se aleje mucho de la simetría esférica, para minimizar la incertidumbre del área

molecular  $a_m$  debido a las diferentes orientaciones posibles de la superficie.

Por lo general, el nitrógeno en su punto de ebullición (en torno a 78 K) es el gas más adecuado en el estudio de suelos y rocas. Si la sensibilidad del instrumento es insuficiente para áreas superficiales pequeñas, pueden utilizarse moléculas más pesadas o de presión de vapor inferior a la del nitrógeno, como por ejemplo el Kr. Los resultados de las mediciones con distintos gases pueden ser distintos entre sí debido a las diferentes áreas moleculares, accesibilidad a los poros o distintas temperaturas de medición (UNE-ISO 9277:2009).

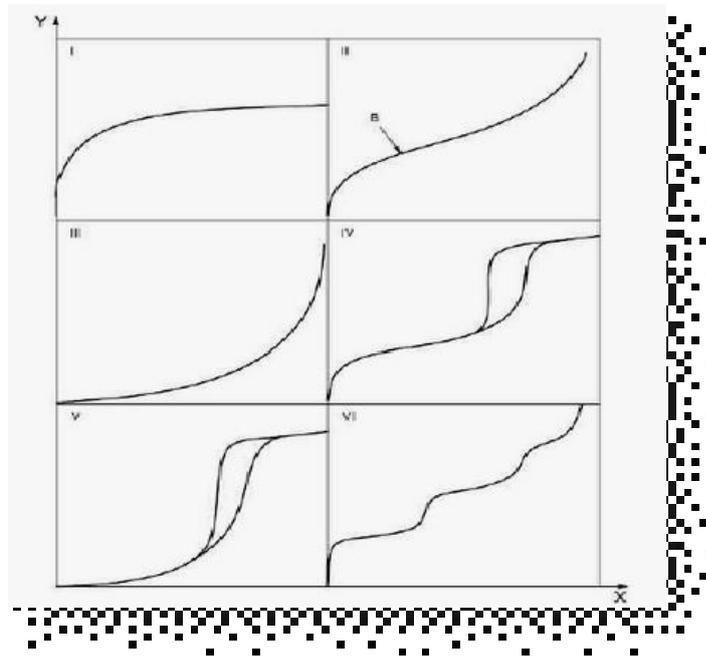
### 1.1. Isotermas. Tipos de isotermas de adsorción

La cantidad de gas adsorbido ( $n_a$ ), por unidad de masa ( $m_s$ ) de sólido es dependiente de la presión de equilibrio ( $P$ ), de la temperatura ( $T$ ) y de la naturaleza del sistema gas-sólido. Si la presión de equilibrio se expresa como presión relativa a la presión de saturación del gas ( $P/P_0$ ), se obtiene la siguiente expresión de la adsorción de un gas, en condiciones de temperatura constante ( $T$ ):

$$\frac{n_a}{m_s} = f\left(\frac{P}{P_0}\right)_T$$

Esta ecuación representa la isoterma de adsorción, es decir, la relación entre la cantidad de gas adsorbido por unidad de masa de sólido y la presión relativa de equilibrio, a una temperatura constante y conocida. Habitualmente, las isotermas se expresan gráficamente como una curva en un diagrama XY, donde el eje de ordenadas representa la cantidad de gas adsorbido y el eje de abscisas la presión relativa de equilibrio ( $P/P_0$ ), que varía entre 0 y 1, donde  $P_0$  es la presión de saturación a la cual el gas se transforma en líquido a la temperatura de la isoterma. La mayoría de las isotermas de adsorción pueden agruparse en los seis tipos que se muestran en la Figura 2. Aunque los cinco primeros tipos de isotermas fueron propuestos por Brunauer, Deming & Teller, como la clasificación BDDT (Brunauer et al, 1940) o clasificación de Brunauer (Brunauer, 1945) se incorporó una sexta tipología, creando la clasificación conocida como Brunauer, Emmett y Teller o BET según la IUPAC (Sing et al, 1985).

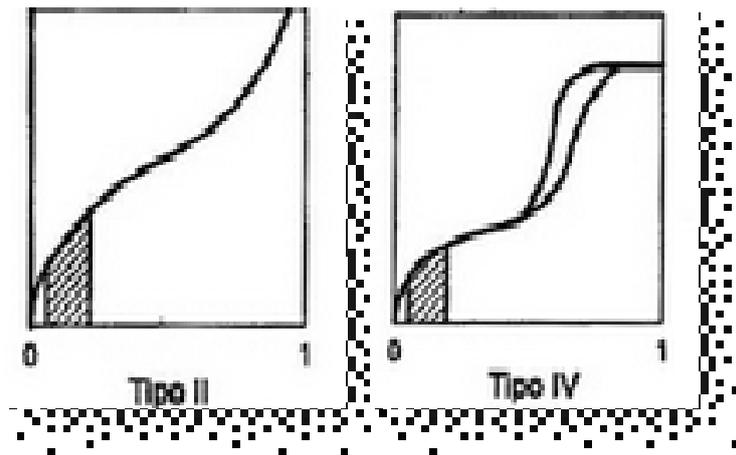
- *isoterma tipo I:* es característica de los sólidos microporosos (tamaño de poro =  $d_p < 2$  nm) (IUPAC). Se reconoce por una rápida subida inicial, en la zona de bajas presiones, debida al llenado de microporos, y una larga plataforma pseudo- horizontal (“plateau”) en la zona central de la isoterma, que refleja la ausencia de adsorción en multicapas sobre la superficie del sólido.
- *isoterma tipo II:* es característica de sólidos macroporosos o no porosos ( $d_p > 50$  nm). La pendiente ascendente de prácticamente la totalidad de la isoterma es debida a la adsorción en monocapa-multicapa sobre la superficie estable, externa del sólido, sin presencia de microporos ni mesoporos. El punto B, determina el valor de la capacidad de monocapa, a partir de la cual es posible calcular la superficie específica. Es característica de sólidos macroporosos o no porosos, tales como negros de carbón.
- *isoterma tipo III:* ocurre cuando la interacción adsorbato-adsorbente es baja, en sólidos no porosos. Es un tipo muy poco frecuente. Ejemplo: adsorción de agua en negros de carbón grafitizados.
- *isoterma tipo IV:* es característica de sólidos mesoporosos ( $2$  nm  $< d_p < 50$  nm). La mayor parte de las isotermas de los materiales geológicos susceptibles de ser estudiados se caracterizan por presentar un ciclo de histéresis debido a las propiedades de su red porosa. Presenta un incremento de la cantidad adsorbida importante a presiones relativas intermedias, y ocurre mediante un mecanismo de llenado en multicapas.
- *isoterma tipo V:* al igual que la isoterma tipo III, es característica de interacciones adsorbato-adsorbente débiles, pero se diferencia de la anterior en que el sólido en este caso es mesoporoso y que el tramo final no es asintótico.
- *isoterma tipo VI:* es poco frecuente. Este tipo de adsorción en escalones ocurre sólo para sólidos con una superficie no porosa muy uniforme. Ejemplo: adsorción de gases nobles en carbón grafitizado



**Figura 3.3.** Tipos de isotermas I al VI (ISO 15901-2-2006).

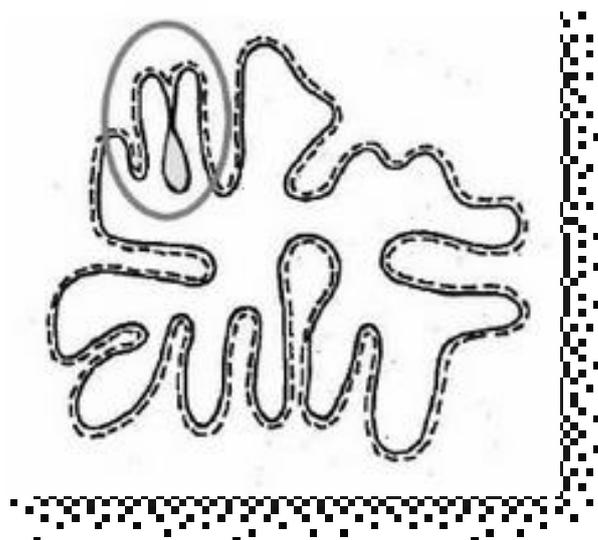
### 1.2. La teoría BET y su aplicabilidad.

La teoría BET es aplicable a isotermas de tipo II (muestras no porosas) o de tipo IV (mesoporosas). Por el contrario, no es posible aplicar este método a isotermas de tipo I (muestras microporosas), de tipo III (muestras no porosas con débil interacción con el gas), o de tipo V (muestras mesoporosas con débil interacción con el gas). En la Figura 3.4 se muestra (en sombreado) el campo de aplicación del método BET en las isotermas II y IV.



**Figura 3.4.** Las isothermas II y IV muestran sombreado el intervalo susceptible de ser medido mediante el método BET (ISO 9277:2009).

El método BET implica la determinación de la cantidad de gas necesario para cubrir las superficies de poros internos accesibles y las externas con una monocapa completa de adsorbato (Figura 4). Los poros inaccesibles no se detectan. Esta capacidad de monocapa se puede calcular a partir de la isoterma de adsorción utilizando cualquier gas siempre y cuando se adsorba físicamente mediante fuerzas débiles de Van der Waals en la superficie del sólido y se pueda desorber mediante un descenso de la presión.



**Figura 3.5.** Partícula con superficie detectada mediante adsorción. Monocapa definida mediante línea de puntos. El poro aislado (sombreado), no es detectado mediante esta técnica (UNE-ISO 9277:2009).

La teoría BET se basa en un modelo cinético del proceso de adsorción propuesto en 1916 por Langmuir en el que la superficie del sólido, se considera una distribución de sitios de adsorción equivalentes. Sin embargo, la isoterma de Langmuir ignora la posibilidad de formación de capas de fisisorción sobre la inicial (adsorción en multicapas), motivo por el que se llega a una saturación de la superficie a presiones altas. Adoptando el mecanismo de Langmuir, pero introduciendo una serie de premisas que lo simplifican, Brunauer, Emmett y Teller fueron capaces de llegar a su bien conocida ecuación BET, que, admitiendo la posibilidad de formación de multicapas, permite el crecimiento indefinido hasta producirse la condensación del gas.

La principal condición del modelo BET es que las fuerzas participantes en la condensación de gases son también responsables de la energía de enlace en la adsorción multimolecular. Esta condición se traduce en tres premisas:

1. Cuando  $P=P_0$  el gas adsorbato se condensa en un líquido sobre la superficie del sólido, es decir, el número de capas se hace infinito ( $P_0$ = presión de saturación del vapor).
2. Todos los centros de adsorción de la superficie son equivalentes. La capacidad de adsorción de un centro no depende del grado de ocupación de los centros vecinos.
3. Sobre cada centro pueden adsorberse varias capas de moléculas, siendo el calor de adsorción para todas ellas equivalentes excepto para la primera. En todas las capas excepto en la primera las condiciones de evaporación y condensación son idénticas.

Para desarrollar el modelo BET se postuló una situación de equilibrio, en la cual la velocidad a la que las moléculas que llegan de la fase gaseosa y se condensan en los sitios disponibles son igual a la velocidad a la que las moléculas se evaporan de los sitios ocupados. En el momento en que se obtiene un equilibrio entre la velocidad de condensación de moléculas de gas en una capa ya adsorbida y la velocidad de evaporación de esta capa, y considerando un número infinito de capas, se obtiene la siguiente expresión, conocida como la ecuación BET (ya indicada en el capítulo 4).

$$\frac{P/P^0}{n_a(1 - P/P^0)} = \frac{1}{n_m C} + \frac{C - 1}{n_m C} \cdot P/P^0$$

Donde:

$P/P^0$	es la presión relativa de equilibrio
$n_a$	es el número de moles de gas adsorbido en 1 gramo de adsorbente (mol/g)
$n_m$	es la capacidad específica de monocapa de adsorbato: cantidad de adsorbato necesaria para cubrir la superficie con una monocapa completa de moléculas (mol/g)
$C$	es un parámetro que en la práctica se considera como $C = e^{(q_1 - q_L)/RT}$
Donde	
$q_1$	es el calor de adsorción de la primera capa
$q_L$	es el calor de licuefacción del adsorbivo
$q_1 - q_L$	es el calor neto de adsorción
$R$	es la constante de los gases = 8,314 J/mol·K
$T$	es la temperatura absoluta en K

En síntesis, la adsorción física de gases es utilizada para caracterizar sólidos micro y meso porosos. La información que se obtiene relaciona las propiedades adsorptivas y de tamiz molecular, tales como: área superficial, dimensión y volumen de micro y meso poros, superficie activa, coeficiente de difusividad, etc.

La técnica BET se basa en la adsorción gas-sólido y consiste en determinar, a partir de isothermas de adsorción experimentales, la capacidad de la monocapa  $\eta_m$ , es decir el número de moles de adsorbente necesarios para cubrir la superficie de un gramo de adsorbente con una capa de una molécula de espesor. Conocido éste y asignando un valor a la coárea del adsorbato,  $\alpha_m$ , es decir la superficie del sólido cubierta por una molécula del mismo, es posible calcular la superficie específica mediante la ecuación:

$$S_g = \eta_m N \alpha_m$$

donde N es el número de Avogadro.

Las isothermas se expresan como volúmenes de gas adsorbido, en condiciones normales de presión y temperatura (CNPT), por gramo de adsorbente, en función de la presión de equilibrio, entonces resulta más práctico utilizar el volumen de monocapa,  $V_m$ , es decir el volumen que en CNPT ocupan

$\eta$ m moles de adsorbato. De esta forma la ecuación anterior queda expresada de esta forma:

$$S_g = V_m N_{\text{am}} / 22400$$

En la mayoría de los casos no es posible obtener el  $V_m$  por observación directa de la isoterma experimental por lo que se hace necesario recurrir a un modelo que describa matemáticamente la isoterma y permita calcularlo. Para estos existen diversos modelos y en nuestro caso particular se utiliza el modelo BET.

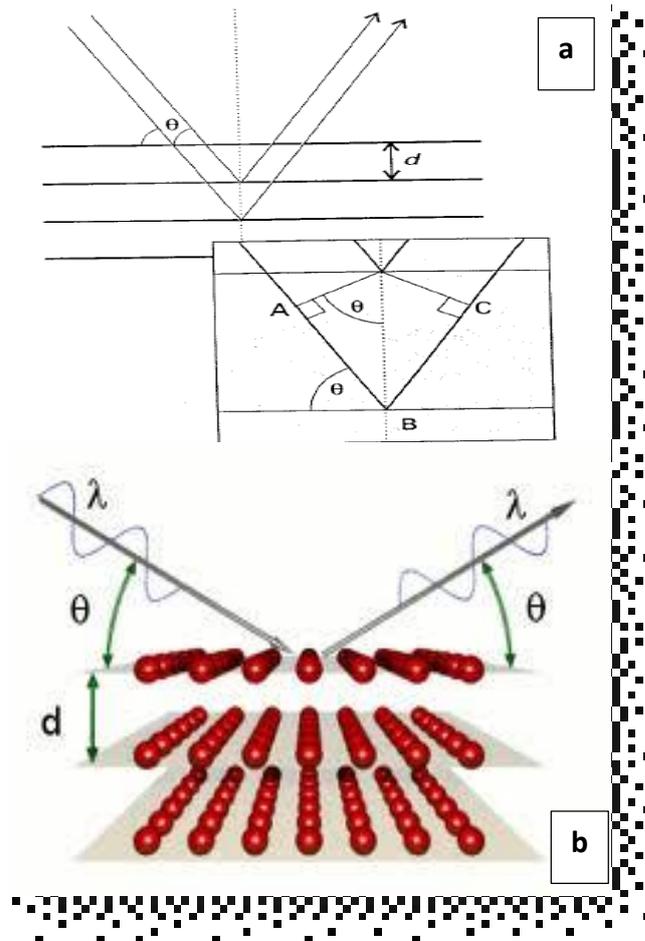
## **2. Difracción por rayos x (DRX).**

El fenómeno de la difracción se basa en la interferencia causada por un objeto situado en el camino de las ondas. A partir del descubrimiento de los rayos X con longitudes de onda comparables a las distancias entre átomos de un cristal (del orden de 1 Å), esta radiación se utilizó para el estudio de los sólidos cristalinos, que actúan como una red de difracción. Este hecho constituye la base para la determinación de estructuras cristalinas.

Una primera aproximación para el análisis de los resultados de difracción generados por cristales puede realizarse considerando al plano reticular como un espejo y modelando al cristal como un conjunto de planos reticulares reflectantes fijos separados una distancia  $d$  (Figura 5.a.).

La diferencia de recorrido de los dos rayos de la Figura 5.a es:

$$AB + BC = 2d \text{ sen } \theta, \text{ donde } \theta \text{ es el ángulo de difracción.}$$



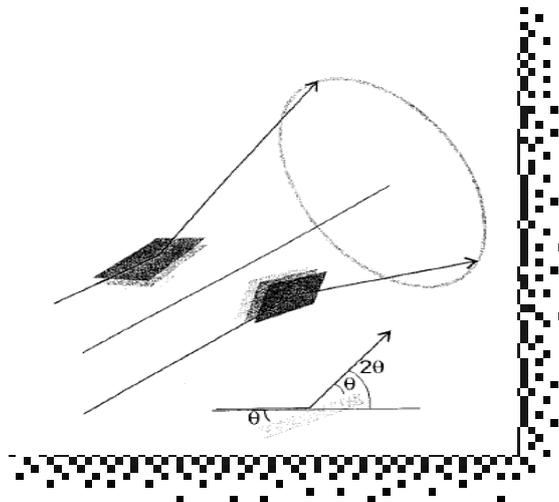
**Figura 3.6.** a) la ley de Bragg muestra la diferencia de camino óptico b) disposición atómica en un sólido.

De este modo cuando la diferencia de recorridos es un número entero de longitudes de onda ( $AB + BC = n\lambda$ ), las ondas reflejadas están en fase e interfieren constructivamente. Se deduce entonces que se observara una reflexión brillante cuando el ángulo de difracción cumpla la ley de Bragg:

$$n \lambda = 2d \operatorname{sen} \theta$$

**MÉTODO DE POLVO:** EL método original de Von Laue, (1912) consistía en irradiar un monocristal mediante un haz de rayos X formado por una amplia banda de longitudes de onda y registrar fotográficamente el patrón de difracción. La idea básica de su planteamiento era que el cristal podía no estar orientado adecuadamente para actuar como una red de difracción para una sola longitud de onda, aunque, cualquiera que fuera su orientación, la Ley de Bragg se cumpliría para al menos una longitud de onda si se utilizaba un espectro amplio.

Peter Debye y Paul Scherrer, e independientemente Albert Hull, desarrollaron una técnica alternativa a la de Von Laue utilizando una radiación monocromática y una muestra en forma de polvo. En una muestra de este tipo algunos de los cristales estarán orientados de tal manera que satisfagan la ley de Bragg para un conjunto de planos  $(h, k, l)$ <sup>1</sup>. Por ejemplo, algunos de los cristales estarán orientados de manera que los planos  $(1, 1, 1)$ , con un espaciado  $d_{111}$ , produzcan intensidad de difracción a un ángulo de difracción  $\theta$ . Los cristales con este ángulo de difracción pueden estar situados en un ángulo arbitrario alrededor del haz incidente, de manera que los haces difractados estarán situados en un cono alrededor del haz incidente de semiángulo  $2\theta$  (Figura 6). Otros cristales estarán orientados con otros planos cumpliendo la ley de Bragg y generarán un cono de intensidad difractada con otro semiángulo distinto. En principio, cada conjunto de planos  $(h, k, l)$  genera un cono de difracción, ya que algunos de los cristales orientados al azar tendrán el ángulo correcto para difractar el haz incidente.



**Figura 3.7.** Cono de difracción.

Las técnicas de difracción en polvo se utilizan para identificar una muestra de una sustancia sólida comparando la intensidad o posición de sus líneas de difracción con una gran base de datos (Powder Diffraction File), mantenida por el Centro Internacional de datos de Difracción, ICDD, y que contiene información de unas 50.000 fases cristalinas. Las intensidades de las difracciones se registran electrónicamente a medida que el detector gira alrededor de la muestra

en un plano que contiene el haz incidente. El software asociado al equipo permite obtener un difractograma que representa la intensidad de la difracción en función del semiángulo  $2\theta$ , o su equivalencia en  $d$ .

## REFERENCIAS

- Brunauer. S., Deming. L.S., Teller, E. 1940. On a theory of Van der Waals adsorption of gases. *J Am Chem Soc.* 62: 1723-1732.
- Chen, C.L. et al. 2011. Resource-task network approach to simultaneous scheduling and water minimization of batch plants, *Ind. Eng. Chem. Res.* 50: 3660-3674.
- Navarro-Blasco, I., Duran, A., Sirera, R., Fernández, J.M., Alvarez, J.I. 2013. Solidification/stabilization of toxic metals in calcium aluminate cement matrices. *Journal of Hazardous Materials.* 260: 89-103.
- Rivas-Mercury, J. M.; Aza Moya, Antonio H. de; Turrillas, Xavier; Pena, Pilar. 2003. Hidratación de los cementos de aluminatos de calcio (Parte I). *Boletín de la Sociedad Española de Cerámica y Vidrio* 42: 269-276.
- Sepúlveda W, G, Besoain M, E. 1983. Características y propiedades de algunos dystrandeps de la región de los lagos, sur de Chile. II. Carga y superficie específica *Agricultura Técnica.* 43: 223-238.
- Sing, K.S.W., Everett, D.H., Haul, R.A.W., Moscou, L., Pierrotti, R., Rouquerol, J., Siemienieswka, T. 1985. Presentación de datos de fisisorción en sistemas gas/sólido. *Pure Applied Chemical*, 85: 603-619.

# *Capítulo 4*

---

## *Parte Experimental I. Comportamiento físico- químico de los materiales*

#### **4. Parte Experimental I. Comportamiento físico-químico de los materiales.**

##### **Resultados obtenidos con los materiales individualmente.**

###### **4.1. Introducción.**

En el presente capítulo se aborda la caracterización físico-química de los materiales empleados como constituyentes de los estrudados. Asimismo, se hace referencia a los resultados obtenidos a partir de una serie de ensayos de adsorción de los mismos en forma individual, a fin de analizar su comportamiento en cuanto a la retención del arsénico. A tal fin se evalúan determinados parámetros, particularmente el pH y de retención de arsénico, propiedades generadas por el tratamiento.

Se ha estudiado el comportamiento de diferentes valores másicos de los cementos empleados como aditivos, y se ha comparado con el de la materia prima mineral (González, 2015).

El conocimiento de estos aspectos permitirá estimar la efectividad de los aditivos, para proceder a la selección del más apto para la preparación de los extrudados. Asimismo, se deberán examinar y optimizar las proporciones de los cementos a emplear en la mezcla que facilite su preparación, observando las eventuales modificaciones en el medio. Se procurará analizar la aptitud del empleo de extrudados en el proceso.

###### **4.2. Caracterización físico-química del mineral de arcilla.**

###### **4.2.1. Análisis químico másico.**

El análisis químico “bulk” o másico para elementos mayoritarios (expresando los resultados en % de óxidos) fue realizado mediante la técnica de ICP-AES (Lab. INDUSER).

Los resultados se indican en la tabla 4.1.

**Tabla 4.1.** Datos químicos por ICP-AES (elementos mayoritarios, expresados como % óxidos).

Oxido	Contenido porcentual
<b>SiO<sub>2</sub></b>	21,10
<b>Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub></b>	15,66
<b>Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub></b>	54,50
<b>CaO</b>	0,22
<b>MgO</b>	0,12
<b>Na<sub>2</sub>O</b>	0,23
<b>K<sub>2</sub>O</b>	1,40
<b>Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub></b>	0,01
<b>TiO<sub>2</sub></b>	0,61
<b>MnO</b>	0,13
<b>P<sub>2</sub>O<sub>5</sub></b>	0,29
<b>SrO</b>	0,06
<b>BaO</b>	0,07
<b>LOI</b>	5,60

La relación  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3=1,35$  resulta del orden de la hallada para minerales de arcilla de la zona (López Escobar, 2006), sugiriendo contenidos apreciables de caolinita, entre otras especies laminares del tipo 2:1. Es de destacar el valor considerablemente elevado de hierro, el que determina su potencialidad para el uso planteado en el objetivo del trabajo.

El contenido de As en la muestra del mineral es determinado empleando la técnica de ICP-MS, previa digestión con agua regia. Su valor es de 29 ppm. Al respecto cabe hacer referencia que prácticamente casi todos los minerales sedimentarios, en particular aluminosilicatos tipo arcilla ricos en hierro presentan contenidos de As de ese orden (González, 2015). Asimismo, existe una fuerte correlación entre el contenido de hierro con el de arsénico, puntualizando la reconocida afinidad entre ambos.

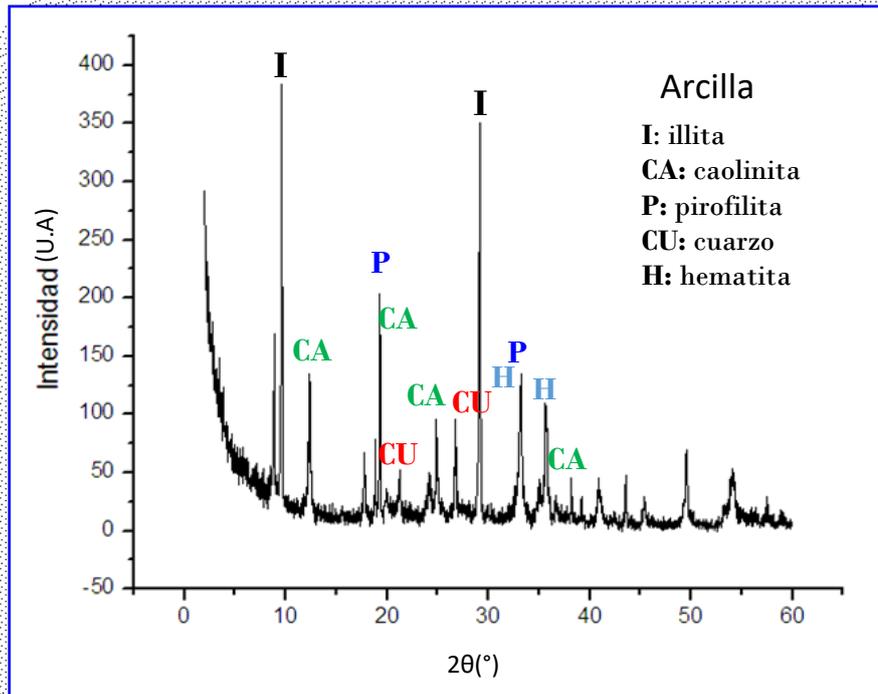
Por otra parte, la tabla 4.2 presenta los resultados del análisis químico correspondiente a 38 elementos traza, empleando la rutina ICP-MS. Los resultados se expresan en ppm.

**Tabla 4.2.** Elementos traza determinados por ICP MS.

<b>Elemento</b>	<b>Contenido (ppm)</b>	<b>Elemento</b>	<b>Contenido (ppm)</b>
<b>Ag</b>	<1	<b>Pb</b>	31,00
<b>Ba</b>	825,00	<b>Pr</b>	22,30
<b>Ce</b>	547,00	<b>Rb</b>	57,30
<b>Co</b>	9,80	<b>Sm</b>	11,95
<b>Cr</b>	10,00	<b>Sn</b>	1,00
<b>Cs</b>	1,26	<b>Sr</b>	610,00
<b>Cu</b>	41,00	<b>Ta</b>	0,50
<b>Dy</b>	6,35	<b>Tb</b>	1,31
<b>Er</b>	3,38	<b>Th</b>	13,50
<b>Eu</b>	2,16	<b>Tl</b>	<0,50
<b>Ga</b>	14,00	<b>Tm</b>	0,50
<b>Gd</b>	10,55	<b>U</b>	4,66
<b>Hf</b>	7,10	<b>V</b>	166,00
<b>Ho</b>	1,16	<b>W</b>	11,00
<b>La</b>	106,50	<b>Y</b>	25,90
<b>Lu</b>	0,52	<b>Yb</b>	3,23
<b>Mo</b>	6,00	<b>Zn</b>	55,00
<b>Nb</b>	7,60	<b>Zr</b>	256,00
<b>Nd</b>	71,20	<b>Ni</b>	<5

#### 4.2.2. Análisis por Difracción por RX

La Figura 4.1 muestra el diagrama de XRD del mineral de arcilla (la denominación 5 AFO surgió de la selección realizada a partir de una serie de minerales estudiados en función del contenido de hierro).

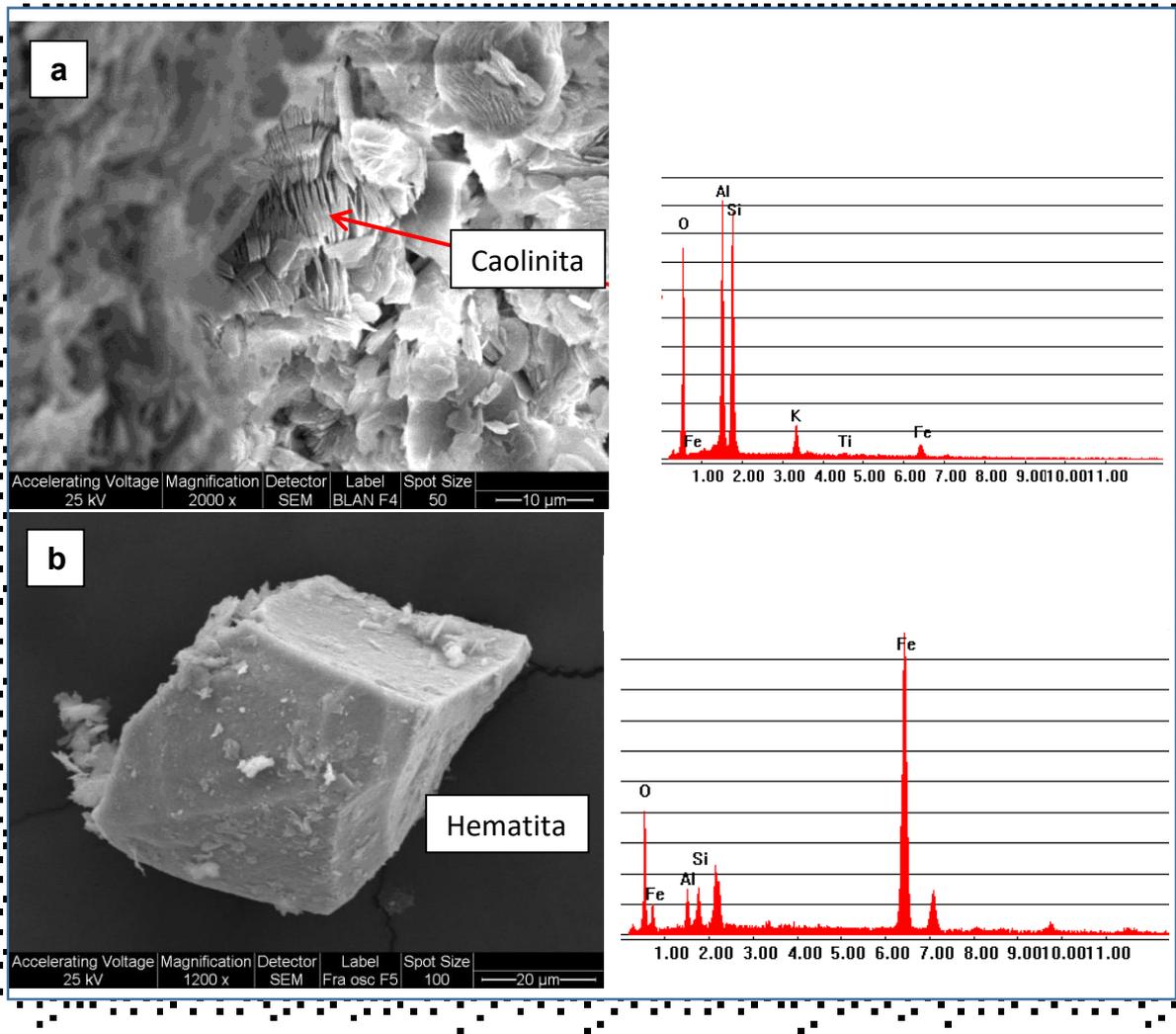


**Figura 4.1.** Diagrama de XRD del mineral de arcilla.

La técnica permite determinar la presencia de una mezcla de fases cristalinas, particularmente aluminosilicatos y óxido de hierro (III). Así, se observa la presencia de pirofilita (PDF 46-1308), illita (PDF 26-0911), caolinita (80-0885), cuarzo (PDF 87-2096) y la fase de hierro hematita (PDF 88-2359). La illita se caracteriza por presentar una línea de 90 % de intensidad en  $10,271^\circ$  de  $2\theta$  en tanto que la línea de difracción de mayor intensidad (100 %) se localiza en  $31,090^\circ$  de  $2\theta$ . Líneas adicionales de 50 % de intensidad se observan en  $20,542$  y  $53,030^\circ$  de  $2\theta$ . La pirofilita se caracteriza por presentar sus mayores líneas de difracción en  $33,99$ ,  $11,20$  y  $22,49^\circ$  de  $2\theta$ , de intensidades relativas de 100, 82 y 50 % respectivamente. La caolinita presenta sus cuatro líneas de mayor intensidad en  $12,355$ ,  $20,336$ ,  $24,85$  y  $38,49^\circ$  de  $2\theta$  de intensidades relativas iguales a 100, 50, 50 y 30 % respectivamente. Mientras que el cuarzo presenta sus líneas mas intensas en  $26,32$  y  $20,56^\circ$  de  $2\theta$ , el óxido de hierro hematita se caracteriza por el doblete  $32,86$  y  $35,08^\circ$  de  $2\theta$  de 100 y 77 % de intensidad respectivamente.

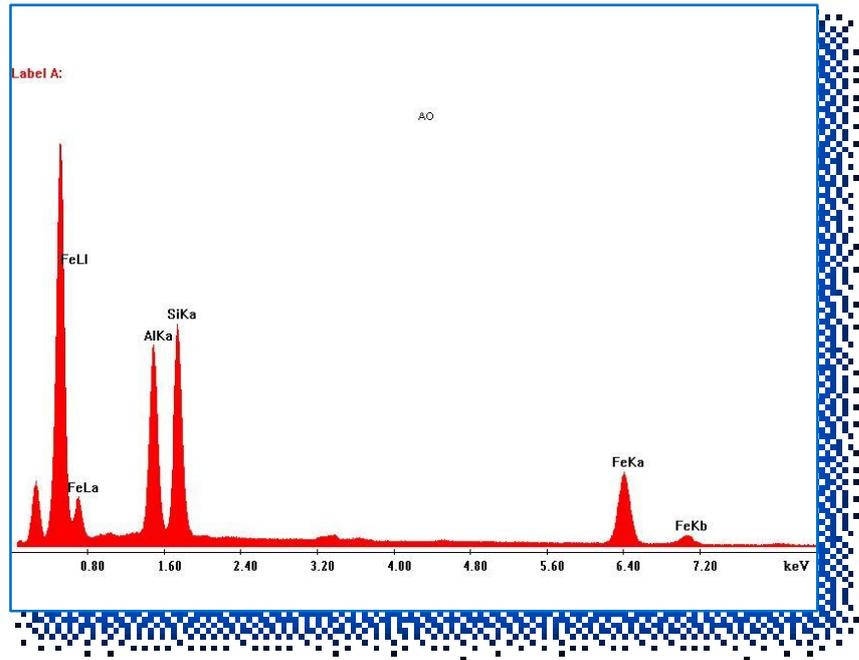
#### 4.2.3. Microscopía electrónica SEM-EDS.

La Figura 4.2.a correspondiente a una microscopía SEM típica de la muestra estudiada, revela el predominio de las especies laminares, no obstante revelar la presencia de algunas zonas recubiertas por la fase oxídica de hierro. Un típico cristal de hematita se puede apreciar en la Figura 4.2.b. En ambas micrografías , el espectro EDS revela los contenidos relativos (González, 2015).



**Figura 4.2.** SEM-EDS de: a) mineral de arcilla (se observa la presencia de caolinita) , b) cristal de hematita.

La Figura 4.3 corresponde a un espectro EDS típico del material, revelando que, en promedio, los elementos que predominan (silicio, aluminio y hierro) expresados como óxidos se indican en la tabla 4.2.



**Figura 4.3.** Diagrama EDS típico del mineral de arcilla.

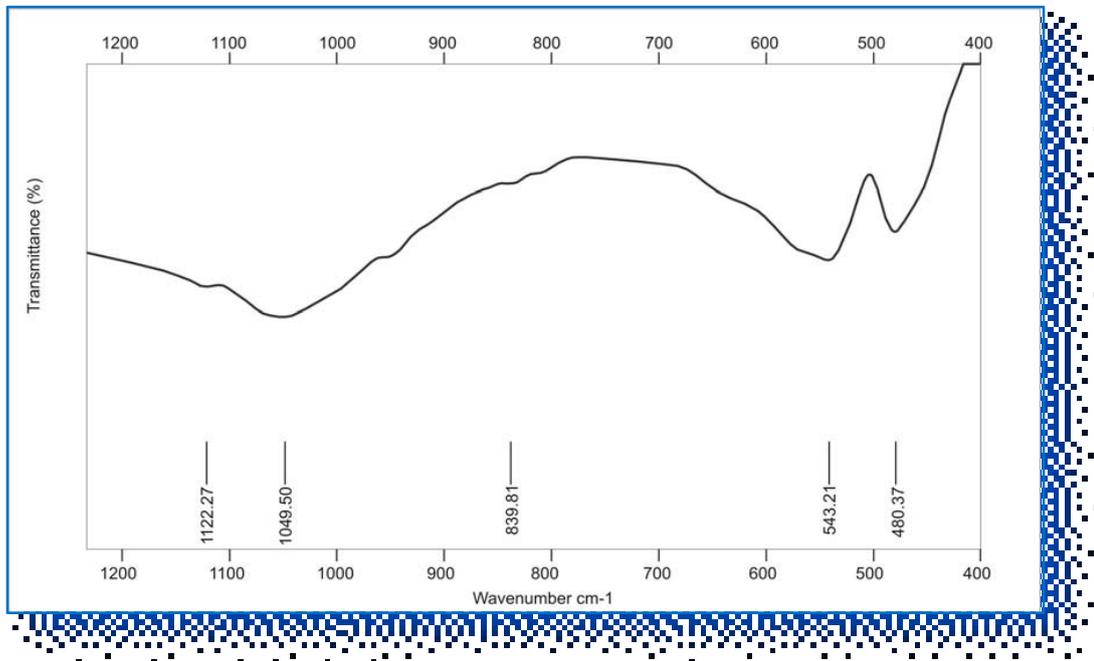
**Tabla 4.3.** Datos químicos globales obtenidos por análisis SEM-EDS.

Óxido	%
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	8,2
SiO <sub>2</sub>	17,5
K <sub>2</sub> O	1,5
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	72,8

Puede apreciarse que el hierro se deposita como óxido a nivel superficial, si bien de acuerdo a los estudios por microscopía SEM-EDS, la cobertura suele no ser de distribución homogénea.

La relación SiO<sub>2</sub>/ Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>=2,1; ligeramente superior a la observada en el análisis por ICP, así como el valor de Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> muy superior al másico, corroboran que el depósito de hierro superficial ocurre preferencialmente sobre el mineral laminar, dejando al descubierto la fase de cuarzo con la que el hierro interactúa en menor proporción.

La espectroscopía FTIR no reporta destacada información, si bien revela las regiones típicas de los estiramientos y deformaciones de las unidades TO<sub>4</sub> (T=Si, Al) sugiriendo las vibraciones típicas de los enlaces Fe-O en la zona próxima a los 500 cm<sup>-1</sup>(Figura 4.4).



**Figura 4.4.** Espectro FTIR del mineral de arcilla.

Por otra parte, el espectro Raman del material, mostrado en la Figura 4.5 revela la presencia de la fase oxídica de hierro y señales de las especies arcillosas. Las líneas localizadas en 225, ~300, ~412, 500 y 611 cm<sup>-1</sup> coinciden con las reportadas para la hematita natural (Hanesch, 2009; Das and Hendry, 2011), si bien se debe contemplar el aporte de los silicatos particularmente en la zona 400- 600 cm<sup>-1</sup>.

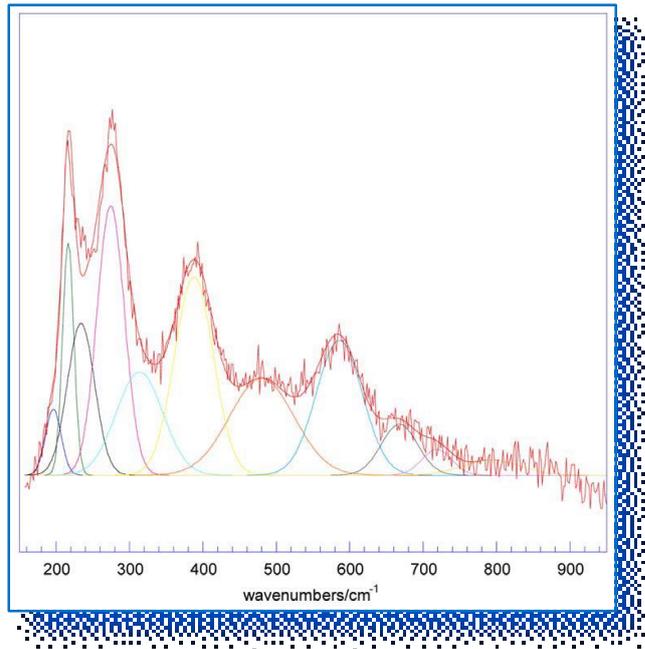


Figura 4.5. Espectro Raman del mineral de arcilla.

### 4.3. Caracterización físico-química de los aglutinantes.

La Figura 4.6 corresponde al diagrama de XRD del cemento de aluminato de calcio (CAC).

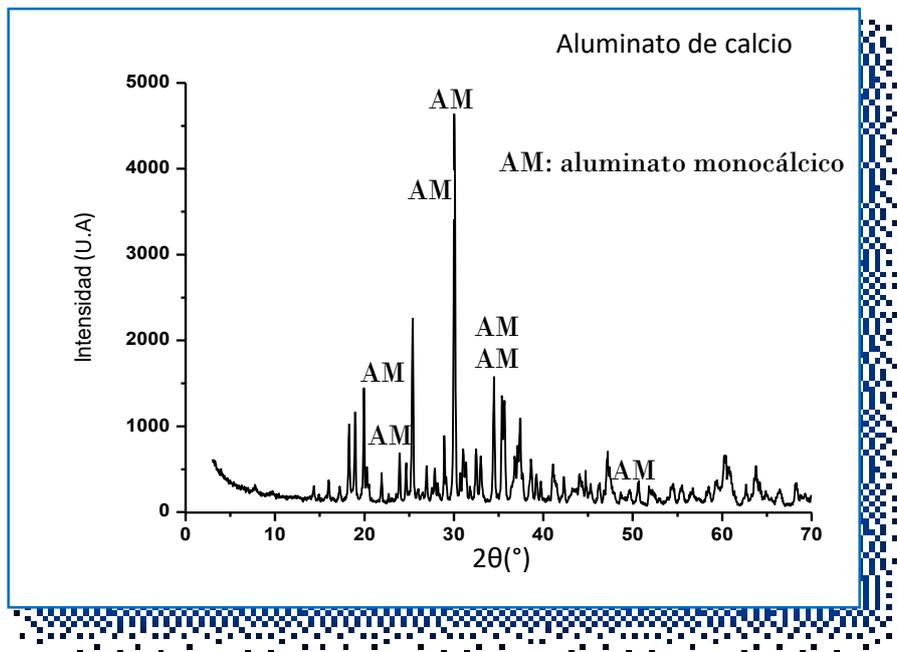
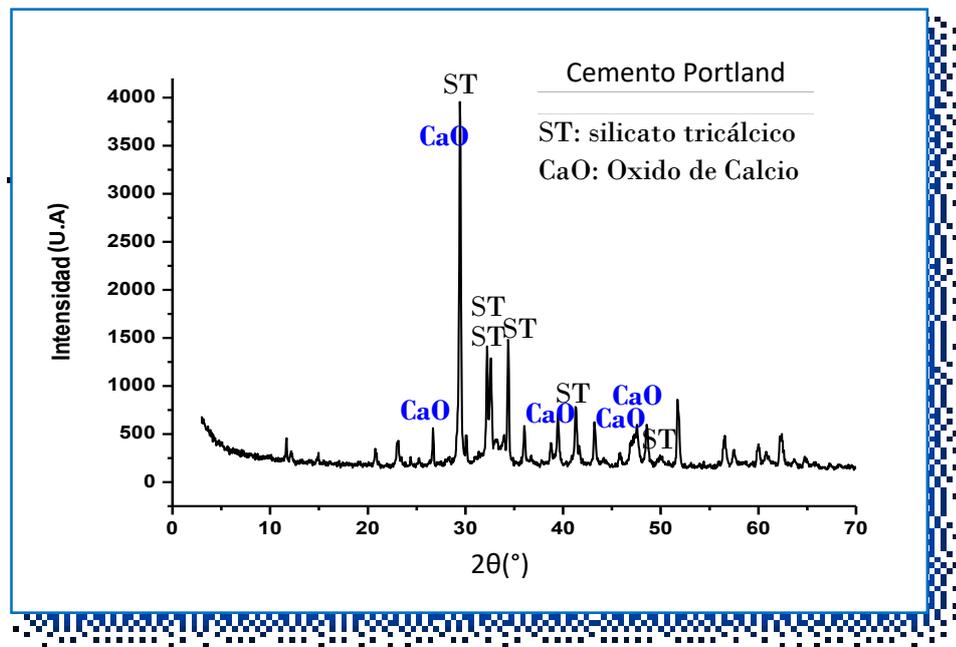


Figura 4.6. Diagrama de XRD del cemento de aluminato de calcio (CAC).

El diagrama revela que la muestra se encuentra gobernada por la presencia de aluminato de calcio de fórmula  $\text{CaAl}_2\text{O}_4$  (PDF 88-2477) cuyas líneas de mayor intensidad se encuentran en la zona de  $2\theta = 30^\circ$ . Asimismo, la presencia de cuarzo se manifiesta a través de sus dos líneas más intensas en las zonas de  $26^\circ$  y  $20^\circ$  de  $2\theta$ . Resulta difícil la asignación de toda la serie de débiles señales de difracción, las que se asocian, sin duda, a la compleja composición del CAC con diferentes componentes menores de la familia de los aluminatos y eventualmente silicatos y sílico-aluminatos de calcio.

La Figura 4.7 corresponde al diagrama de XRD del cemento Pórtland (CP). Se observa el conjunto de líneas de mayor intensidad localizadas entre  $29^\circ$  y  $34^\circ$  de  $2\theta$  asignables al silicato cálcico de fórmula  $\text{Ca}_3(\text{SiO}_4)\text{O}$  (PDF 73-0599), que se presenta como fase predominante.



**Figura 4.7.** Diagrama de XRD del cemento Portland (CP).

Al igual que lo observado para el CAC, la asignación de toda la serie de débiles señales de difracción resulta difícil debido a la compleja composición del material.

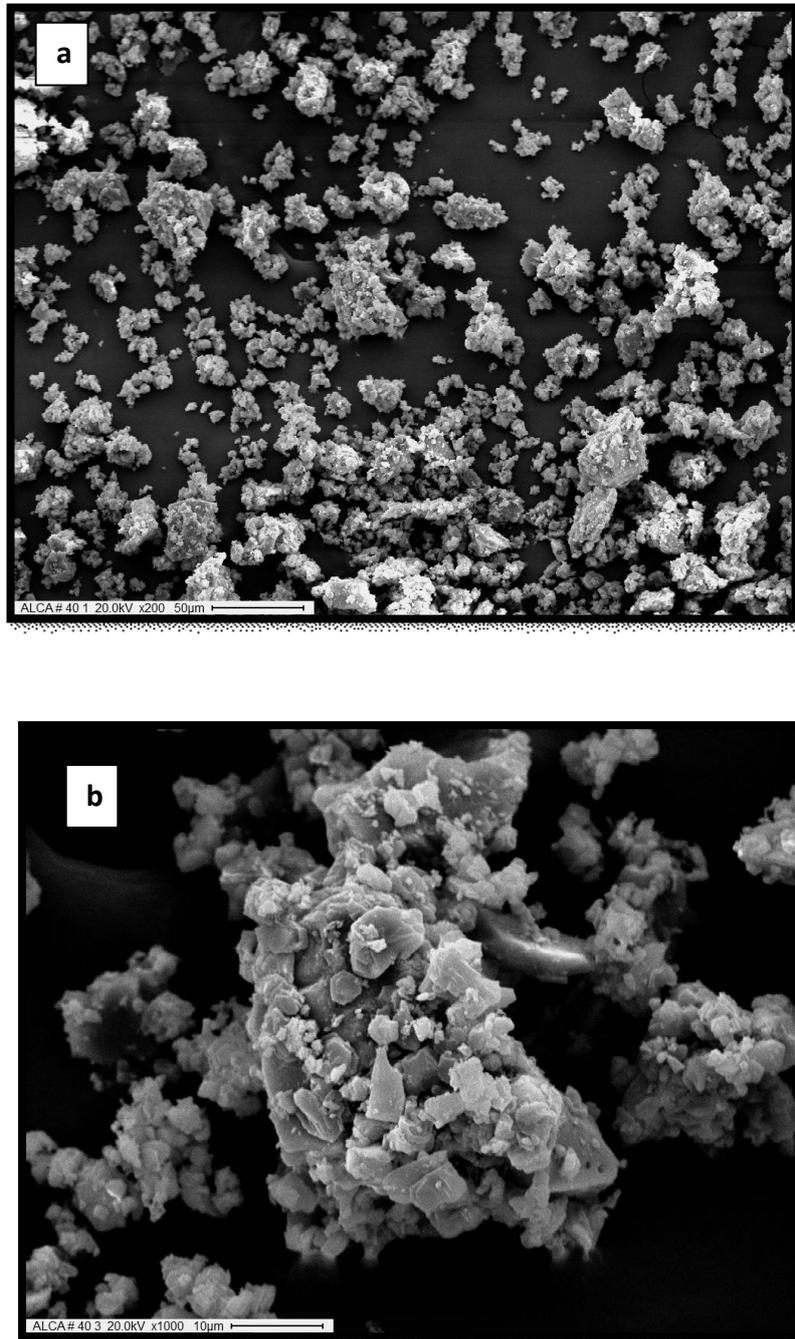
El estudio SEM-EDS revela que la composición química coincide aceptablemente con los valores teóricos medios reportados para este tipo de material (18-25 % de  $\text{SiO}_2$ , 55-70 % de  $\text{CaO}$ , 4-6 % de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  y otros óxidos

minoritarios: 2-4 % de  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , 1-5 %  $\text{MgO}$  y 1-3 %  $\text{SO}_3$ ). La Figura 4.9 y 4.10 corresponde a la química y micrografía típica del material.

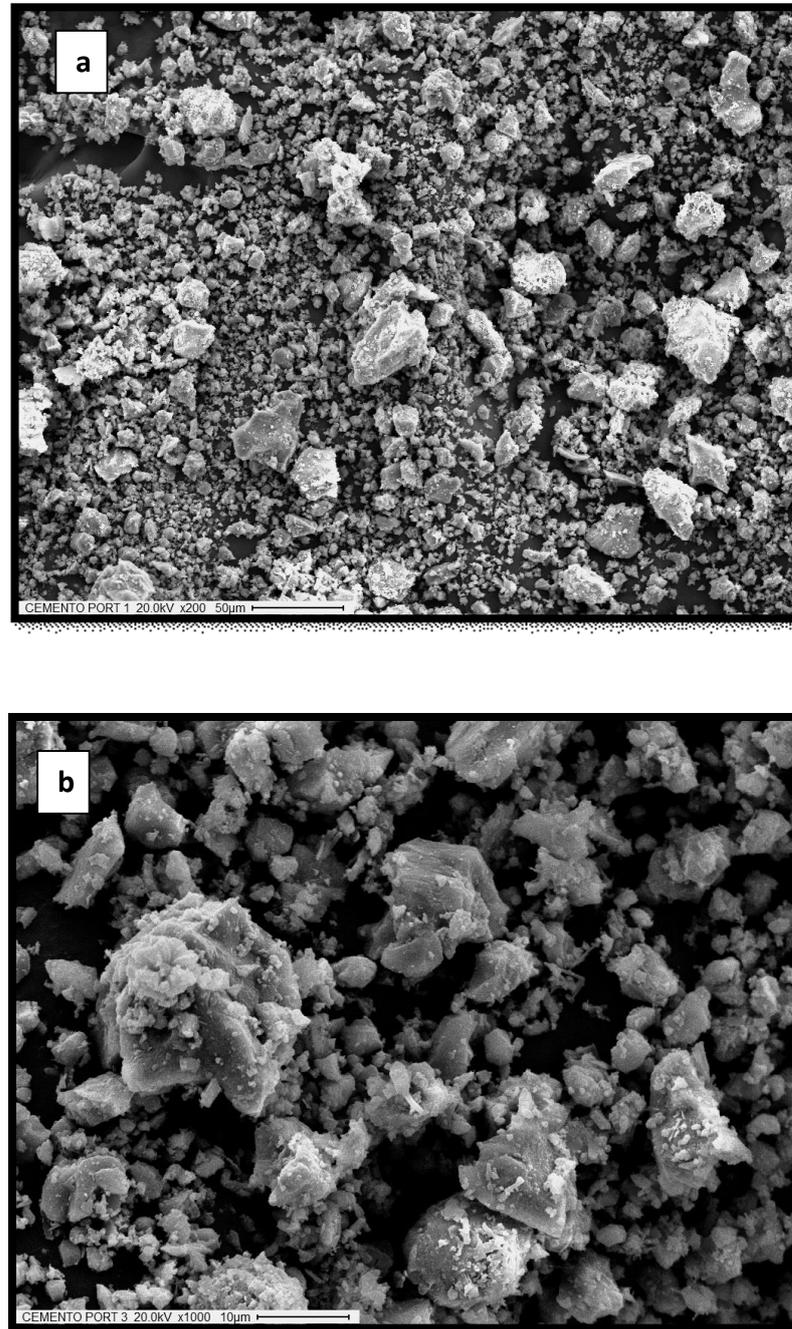
Por otra parte, el cemento de aluminato cálcico (CAC) se encuentra mayoritariamente constituido por aluminato mono-cálcico, como se reportó en la Figura 4.6, con una composición química coincidente con la teórica media de mayoritarios del orden de 31-35% de  $\text{CaO}$  y 69- 65 % de  $\text{Al}_2\text{O}_3$ .

La Figura 4.8 a y b, y la tabla 4.4 corresponde a los datos de CAC obtenidos por la técnica SEM-EDS.

Por otra parte, los respectivos espectros EDS y tabla de valores de elementos mayoritarios (expresados en % de óxidos) se muestran en las figuras 4.10.a y 4.10.b para el CAC y, 4.11.a y 4.11.b para el CP respectivamente.



**Figura 4.8.** Microscopias SEM de Cemento Aluminato de Calcio (CAC) a diferentes magnificaciones: a) x 200, 50 µm, b) x 1000, 10 µm.



**Figura 4.9.** Microscopias SEM de Cemento Portland (CP) a diferentes magnificaciones: a) x 200, 50 μm, b) x 1000, 10 μm.

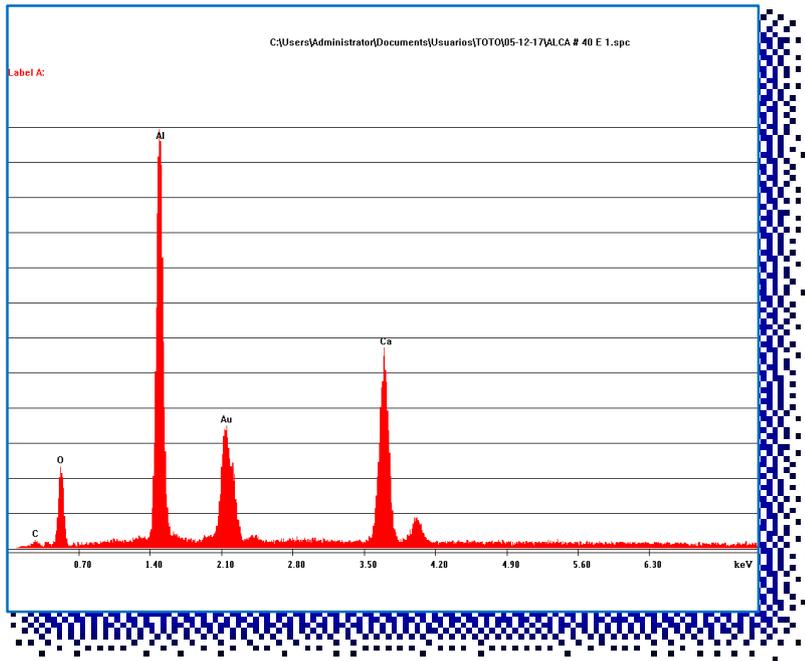


Figura 4.10. Espectro EDS de CAC.

Tabla 4.4. Valores EDS de CAC (las dos primeras columnas indican los porcentajes de óxidos mayoritarios).

C:\Users\Administrator\Documents\Usuarios\TOTO\05-12-17\ALCA # 40 E 1.spc  
 Label :  
 Acquisition Time : 13:24:10 Date: 5-Dec-2017  
 kV : 20.00 Tilt: 0.00 Take-off:16.50 AmpT : 6.40  
 Detector Type: SDD Apollo X Resolution:126.55 Lsec 54

EDAX ZAF Quantification (Standardless)  
 Oxides  
 SEC Table : Default

Element	Wt %	Mol %	K-Ratio	Z	A	F
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	70.84	57.19	0.1926	0.9685	0.5299	1.0012
CaO	29.16	42.81	0.1812	0.9682	0.8980	1.0000
Total	100.00	100.00				

Element	Net Inte.	Bkgd Inte.	Inte. Error	P/B
AlK	205.79	5.22	0.96	39.43
CaK	126.43	4.20	1.24	30.10

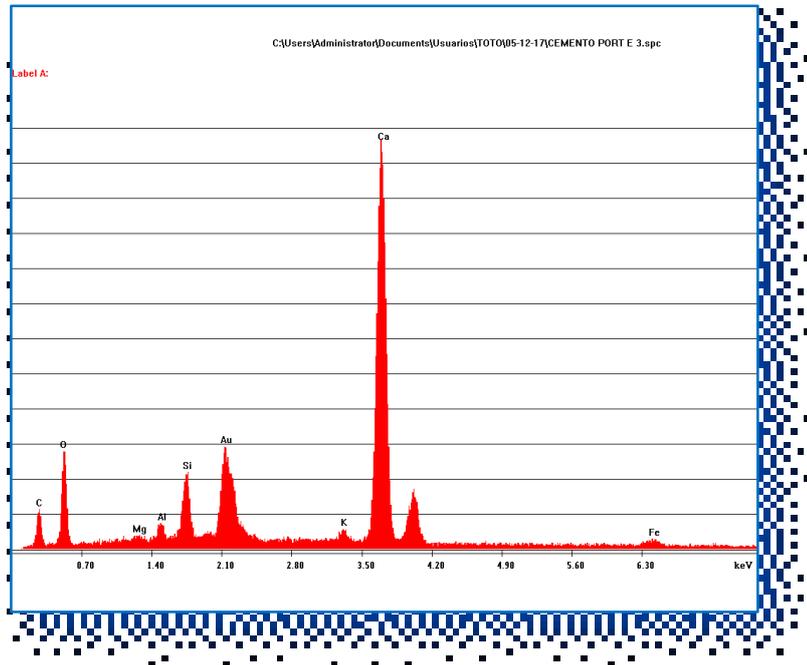


Figura 4.11. Espectro EDS de CP.

Tabla 4.5. Valores EDS de CP (las dos primeras columnas indican los % de óxidos mayoritarios).

```

C:\Users\Administrator\Documents\Usuarios\TOTO\05-12-17\CEMENTO PORT E 3.spc
Label :
Acquisition Time : 13:15:50      Date: 5-Dec-2017

kV : 20.00  Tilt: 0.00  Take-off:16.50  AmpT : 6.40
Detector Type: SDD Apollo X      Resolution:126.55      Lsec 60

EDAX ZAF Quantification (Standardless)
Oxides
SEC Table : Default

```

Element	Wt %	Mol %	K-Ratio	Z	A	F
MgO	1.50	2.22	0.0027	1.0011	0.2956	1.0032
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	4.68	2.73	0.0100	0.9715	0.4113	1.0054
SiO <sub>2</sub>	18.06	17.86	0.0444	0.9997	0.5234	1.0056
K <sub>2</sub> O	1.61	1.01	0.0127	0.9509	0.9196	1.0839
CaO	70.68	74.89	0.4662	0.9730	0.9478	1.0007
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	3.46	1.29	0.0194	0.8854	0.9056	1.0000
Total	100.00	100.00				

Element	Net Inte.	Bkgd Inte.	Inte. Error	P/B
MgK	3.07	5.57	15.73	0.55
AlK	11.56	6.64	5.53	1.74
SiK	48.01	7.54	2.12	6.36
K K	10.49	6.20	5.85	1.69
CaK	353.26	6.02	0.69	58.72
FeK	6.99	4.14	7.17	1.69

Es importante recordar que el cemento de aluminato cálcico (CAC), mayoritariamente constituido por aluminato mono-cálcico, como se reportó en la Figura 4.6, presenta por EDS una composición química coincidente con la media de las especies comerciales (del orden de 31-35% de CaO y 69- 65 % de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>). La composición teórica correspondiente a la especie es Al<sub>2</sub>O<sub>4</sub>Ca (65,8 % Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> y 34,2 % CaO).

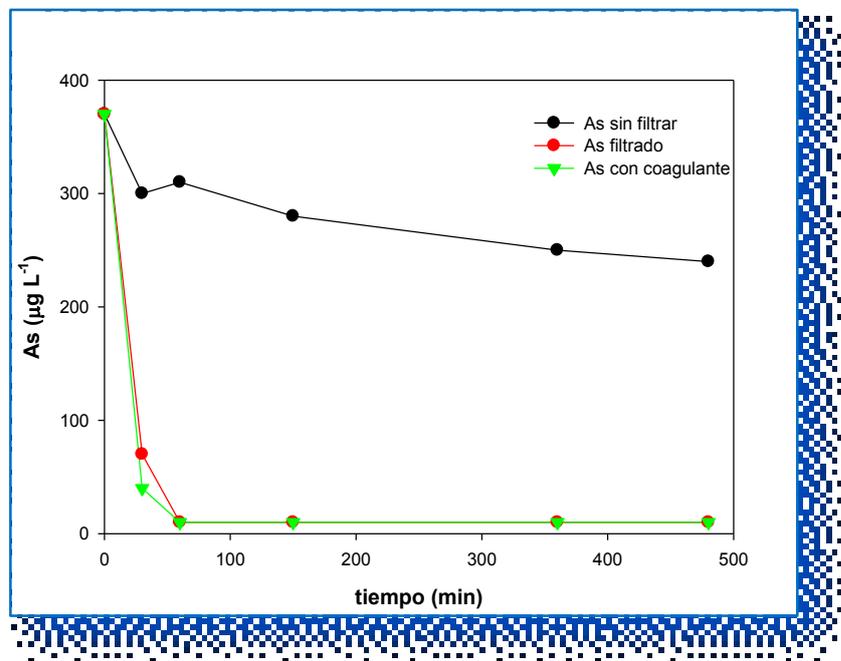
Por otra parte, el CP, de composición mineralógica más compleja presenta comercialmente valores típicos de 18-25 % de SiO<sub>2</sub>, 55-70 % de CaO, 4-6 % de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> así como otros óxidos en baja proporción como 2-4 % de Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 1-5 % MgO y 1-3 % SO<sub>3</sub>. Los datos reportados en la tabla de la figura 4.11.b se encuentran en aceptable coincidencia con los comerciales. En relación a la composición de la fase principal, los porcentajes teóricos de CaO y SiO<sub>2</sub> revelan una relación CaO/ SiO<sub>2</sub> cercana a 28 %, confirmando la presencia de esa fase en el complejo sistema ( relación experimental 39 %).

#### **4.4. Comportamiento de los materiales individuales en la adsorción de Arsénico.**

En primer lugar, se realizaron ensayos con los materiales individuales que podrán constituir la composición de los extrudados, a fin de tener como referencia el comportamiento de los mismos. Así, brevemente se describen los resultados obtenidos con el **mineral de arcilla** como materia prima básica (reportados por Gonzalez, 2015), y de los **cementos** (CAC y Pórtland) empleados como potenciales aditivos aglomerantes de los conformados, cuyo empleo es requerido para mejorar o asegurar las propiedades de resistencia mecánica y de estabilidad en medio acuoso.

El comportamiento reportado por el mineral de arcilla, como partículas de tamaño comprendido entre 0,6-3 mm fue reportado por González, 2015, quien determinó que la remoción total del contaminante no se lograba por el uso de mineral de arcilla sólo, como indicó en la figura 4.12, debido a que el arsénico adsorbido se mantenía suspensión en forma de flóculos. La separación de dichos flóculos requiere de un proceso de filtración (de muy complejo escalado) o bien del agregado de un coagulante, habiendo seleccionado el empleo de Policloruro

de aluminio (PAC). En tales condiciones, González reportó que al cabo de una hora de agitación seguida por 23 horas de sedimentación se lograba disminuir de 380 ppb a 10 ppb de arsénico.



**Figura 4.12.** Adsorción de arsénico por parte del mineral de arcilla en una proporción sólido/líquido= 1/10 (González, 2015).

Los ensayos de adsorción del mineral de arcilla realizados en el presente trabajo de tesis, sin agitación como reportara Gonzalez, condujeron a resultados comparables, obteniéndose valores de turbidez superiores a 15 NTU incluso al cabo de 2 días de reposo, momento en el que se lograba disminuir la concentración de As pero sin llegar a los valores de turbidez requeridos por la legislación (<3 NTU).

En lo que respecta al cemento Pórtland, es interesante mencionar que, desde el punto de vista químico, de los cuatro componentes: silicato tricálcico, silicato dicálcico, aluminato tricálcico y ferrita aluminato tetracálcico, se destaca la presencia de la fase cristalina  $\text{Ca}_3(\text{SiO}_4)\text{O}$ , como se aprecia en el diagrama de XRD de la Figura 4.7, en tanto que el cemento de aluminato de calcio la fase predominante es el aluminato mono-cálcico.

Básicamente, las diferencias composicionales entre el cemento Pórtland y el cemento aluminoso son los valores porcentuales de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  y  $\text{SiO}_2$  con

relaciones  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  del orden de 4-4,5 en el cemento Pórtland y de 0,2-0,3 en el CAC.

Cabe recalcar que los porcentajes de CaO mayores en el Pórtland se encuentran asociados a la presencia de silicatos.

Como consecuencia de lo mencionado precedentemente, las diferencias en el comportamiento químico entre ambos tipos de cementos radican principalmente en los procesos de hidratación, reflejándose en la facilidad de producción de hidróxido de calcio, siendo el producto principal un silicato cálcico hidratado (geliforme) en el cemento Pórtland y un aluminato cálcico hidratado en el cemento aluminoso, en el que conjuntamente se observa la formación de  $\text{AlO}(\text{OH})$  (bohemita), si bien algunos autores sugirieron la formación de Gibbsita  $\text{Al}(\text{OH})_3$  (Rivas Mercury, 2003a,b). La relación Ca/Si del silicato tricálcico anhidro es 3 en tanto que la del silicato hidratado es del orden de 1,5 por lo que el balance global de las reacciones corresponde a la liberación de iones  $\text{OH}^-$  y  $\text{Ca}^{++}$ .

Cabe mencionar que el proceso de hidratación es altamente dependiente de las condiciones experimentales, tales como agitación, temperatura, relación agua/sólido, presencia de álcalis, tiempo del proceso, tamaño de partícula, etc. (Rivas Mercury, 2003a, b), variedad de parámetros que dificultan la identificación y cuantificación de las fases presentes.

En particular, el efecto de la temperatura define la composición y la estructura de los productos formados (procesos de transformaciones de fases). En el mecanismo de Rashid (Rashid et al, 1991,1994,1997) para la hidratación del CAC, se ha demostrado que si la misma ocurre con una pequeña relación agua/sólido se favorecen las reacciones en estado sólido, con la formación de hidróxido de aluminio en superficie.

En cuanto al comportamiento de los aditivos cementíceos empleados como aglomerantes en la fabricación de extrudados, a continuación, se mencionan los ensayos de comportamiento en agua para cada uno de ellos, detallando la masa utilizada, la relación sólido/líquido en el proceso de adsorción de arsénico, la concentración de arsénico inicial y final en cada uno de los ciclos de tratamiento realizados hasta agotamiento al igual que los correspondientes valores de pH al final del proceso.

#### **4.4.1. Comportamiento del cemento de aluminato de calcio (CAC).**

Se trabajó con cemento de aluminato de calcio puro (SECAR 71), con una composición comercial de  $\text{Al}_2\text{O}_3 \geq 68,5\%$ ,  $\text{CaO} \leq 31,0 \%$ ,  $\text{SiO}_2 \leq 0,8\%$  y  $\text{Fe}_2\text{O}_3 \leq 0,4\%$ , y una mineralogía rica en aluminato monocálcico, como fue demostrado por los estudios mencionados precedentemente. Se trabajó a temperatura ambiente, preparando extrudados como se indicó en la parte experimental, con un tamaño promedio de 3,6 mm de diámetro y 3,6 mm de longitud.

Para la formación de la pasta generadora de los extrudados se utilizó la mínima cantidad de agua que permita manipular la pasta en la extrudadora (relación agua/sólido del orden de 7), tal como aconseja la bibliografía para favorecer la formación superficial de sólidos (particularmente hidróxidos de Al). Los extrudados fueron secados en estufa a  $90^\circ\text{C}$  durante 12 hs.

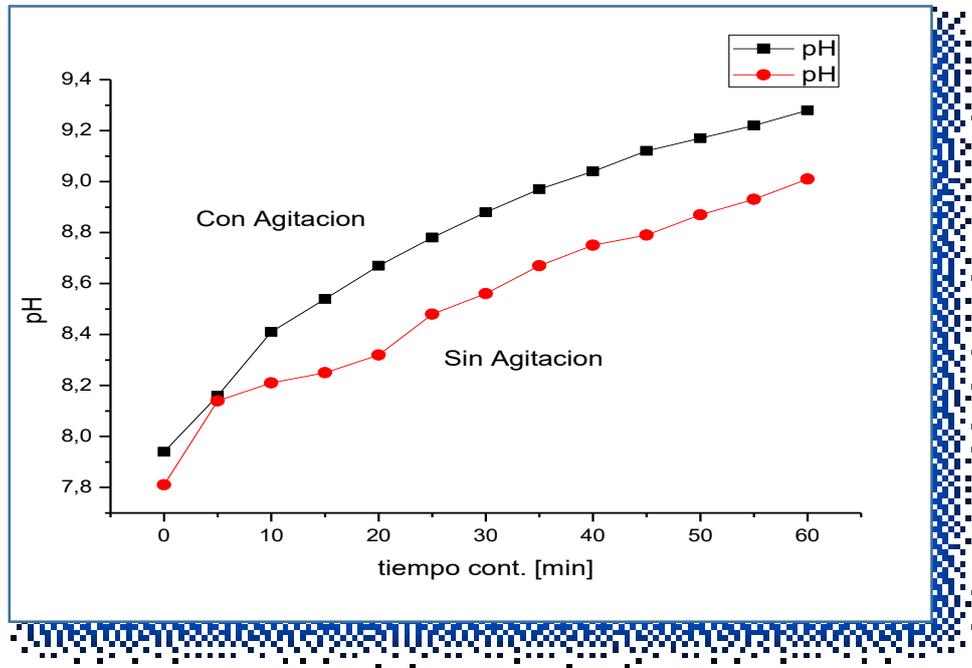
Se realizaron ciclos de tratamiento de adsorción de arsénico, utilizando aproximadamente 20 g de extrudados, los que fueron puestos en contacto con 150 ml de solución conteniendo 250 ppb de arsénico.

La primera prueba, como se muestra en la Figura 4.13, consiste en analizar el efecto de la hidratación, evidenciada a través de la variación del pH, durante los primeros 60 minutos de tratamiento. En efecto, se analizaron los valores de pH trabajando de dos formas diferentes: con agitación y por simple contacto sólido líquido (sin agitación). En ambos casos, al final de ese período, se observó una disminución en la concentración de arsénico a 200 ppb, con valores de turbidez del orden de 10 NTU.

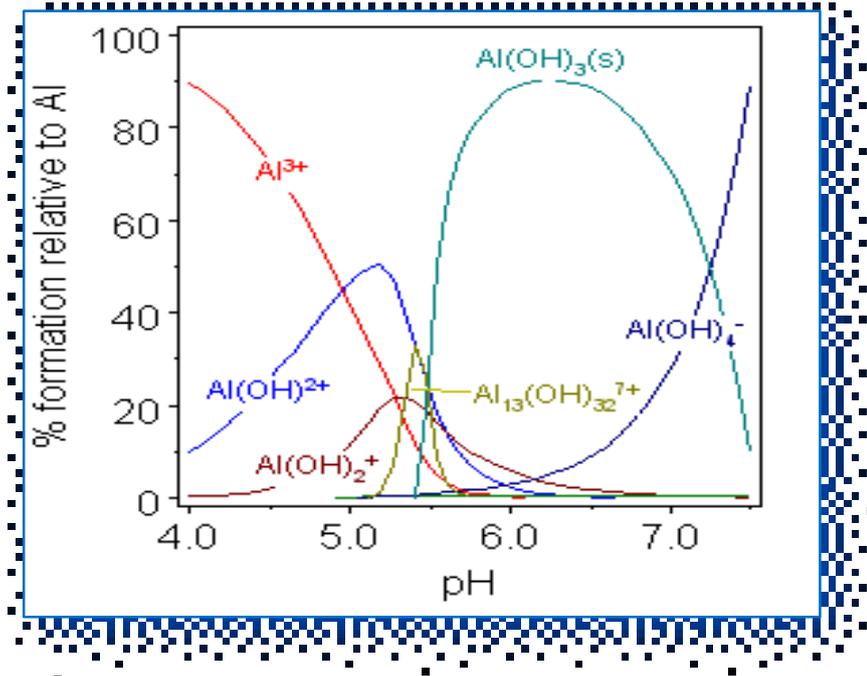
Partiendo de un pH inicial de 7,8-7,9 se observa un progresivo incremento de la alcalinidad, alcanzando un valor de pH entre 9 y 9,5 al cabo de una hora de tratamiento en ambos casos. Es posible apreciar una ligera disminución del pH en el caso del tratamiento sin agitación (9,01 respecto a 9,28), relacionado con el aumento de la transferencia del álcali a la fase líquida.

Por otra parte, y como referencia, la Figura 4.14 muestra el gráfico de estabilidad del aluminio (III) en función del pH. En el mismo se observa la existencia o preponderancia de las distintas especies de aluminio según el pH del medio. Resulta evidente que el rango efectivo de adsorción del contaminante,

sobre un hidróxido sólido, se restringe a valores próximos a la neutralidad. Valores superiores a 8 favorecen la redisolución con formación de la especie aluminato soluble y consecuentemente la liberación al medio de la especie eventualmente adsorbida.



**Figura 4.13.** Variación del pH de la solución durante la primera hora de tratamiento hidratación con y sin agitación, para el CAC.



**Figura 4.14.** Especies de Al(III) en función del pH.

A continuación, en la tabla 4.6 se resumen los resultados de un ensayo correspondiente al primero de una serie de ciclos realizados con este material. Se seleccionó el tratamiento sin agitación. Así se indican, para el primer ciclo de tratamiento los datos y los resultados que corresponden a un período máximo de contacto de 24 hs.

**Tabla 4.6.** Datos y resultados del primer ciclo de tratamiento utilizando extrudados de CAC.

PARAMETROS MEDIDOS	RESULTADOS
Masa de extrudados de CAC	19,7 g
ml de agua	150 ml
Relación sólido/líquido	0,13 g/ml
Tiempo de contacto en reposo	24 h
Concentración inicial de As	250 ppb
Concentración final de As	<10 ppb
pH original	7,8
pH final	10,30
Turbidez	10 NTU
Concentración de Al	340 mg/l
Observaciones	Depósito gelatinoso

Se observa que el cemento aluminoso CAC, en las condiciones indicadas, por sí sólo, actúa reteniendo al arsénico en forma efectiva, pero requiere de tiempos de contacto del orden de 24 hs.

Sin embargo, el proceso conlleva a un incremento no deseado del pH, como se muestra en la tabla 4.7, efecto asociado a los procesos de disolución superficial de las especies con liberación de  $\text{Ca(OH)}_2$  al medio y formación de especies solubles de aluminio, por lo que el contenido de Al en solución es muy elevado. En efecto, el incremento del pH significa la formación de aluminato soluble, si bien el valor de arsénico final indica que existe un equilibrio, en el que parte del aluminio hidrolizado precipita como gel adsorbiendo al contaminante. Evidentemente la cantidad remanente como sólido es suficiente para atrapar al arseniato en un proceso cinéticamente lento.

#### **Variación del pH durante el ciclo de tratamiento.**

La tabla 4.7 muestra la variación del pH con el tiempo durante el ciclo completo de 24 hs, indicando también la disminución en la concentración de arsénico en el período.

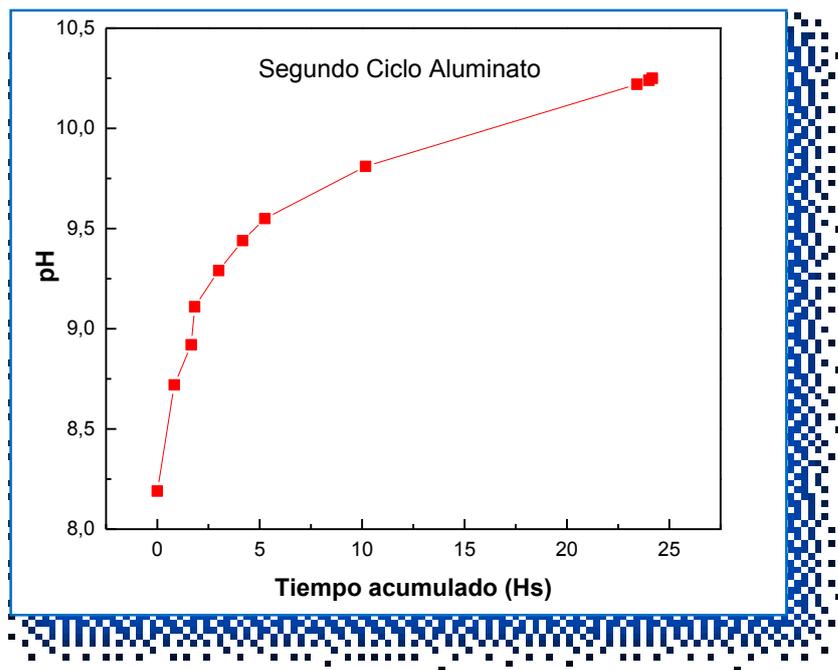
**Tabla 4.7.** Variación del pH con el tiempo del CAC.

<b>Tiempo acumulado (hs)</b>	<b>pH</b>	<b>Conc. As (ppb)</b>
<b>0 (inmediatamente al contacto agua/ extrudados)</b>	7,80	250
<b>0,83</b>	8,72	
<b>1,06</b>	8,92	200
<b>1,83</b>	9,15	
<b>3,00</b>	9,29	180
<b>4,17</b>	9,44	
<b>5,25</b>	9,55	
<b>10,17</b>	9,81	40
<b>23,42</b>	10,22	
<b>24,00</b>	10,24	
<b>24,17</b>	10,29	< 10

Se sugiere que la pequeña cantidad de hidróxido de aluminio obtenido adsorbe al arsénico en forma eficiente, si bien este resultado se contrapone con la marcada modificación del pH del medio ocasionada por el exceso de hidróxido de calcio generado por el cemento aluminoso.

A continuación, se realizan una serie de ensayos consecutivos, utilizando el material del primer ciclo de tratamiento y ciclos sucesivos a fin de analizar su comportamiento en su re-uso desde el punto de vista de la efectividad del material en la remoción de arsénico. Los datos del segundo ciclo se observan gráficamente en la Figura 4.15, verificando que al cabo del máximo de horas de tratamiento la concentración de arsénico es, como en el caso anterior, inferior a 10 ppb, en tanto que la turbidez es de 7NTU.

La Figura 4.16 y la tabla 4.8 resumen el comportamiento de los extrudados utilizados en los ciclos sucesivos.

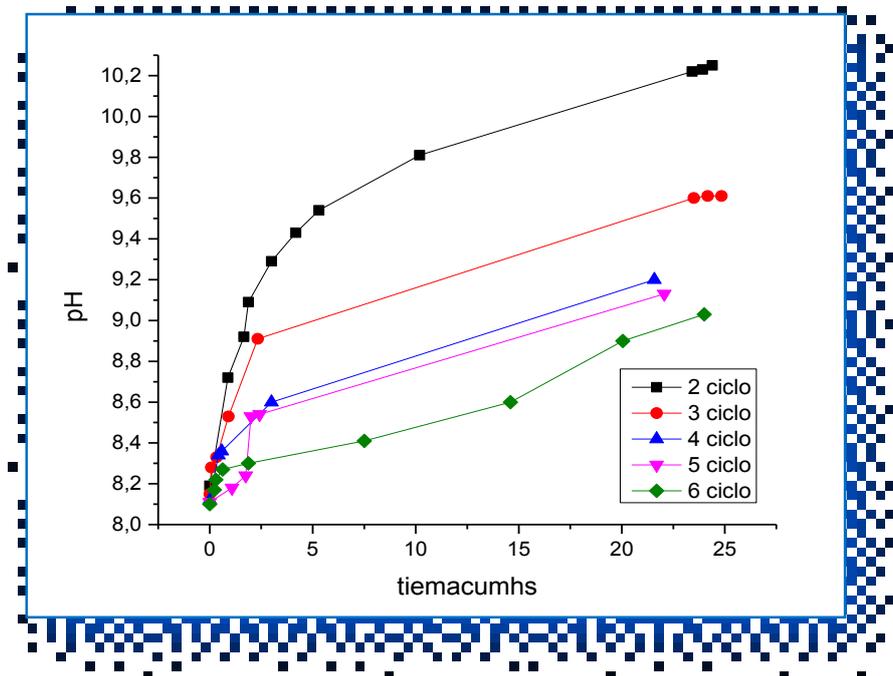


**Figura 4.15.** Variación del pH con el tiempo de tratamiento durante el segundo ciclo de tratamiento del CAC.

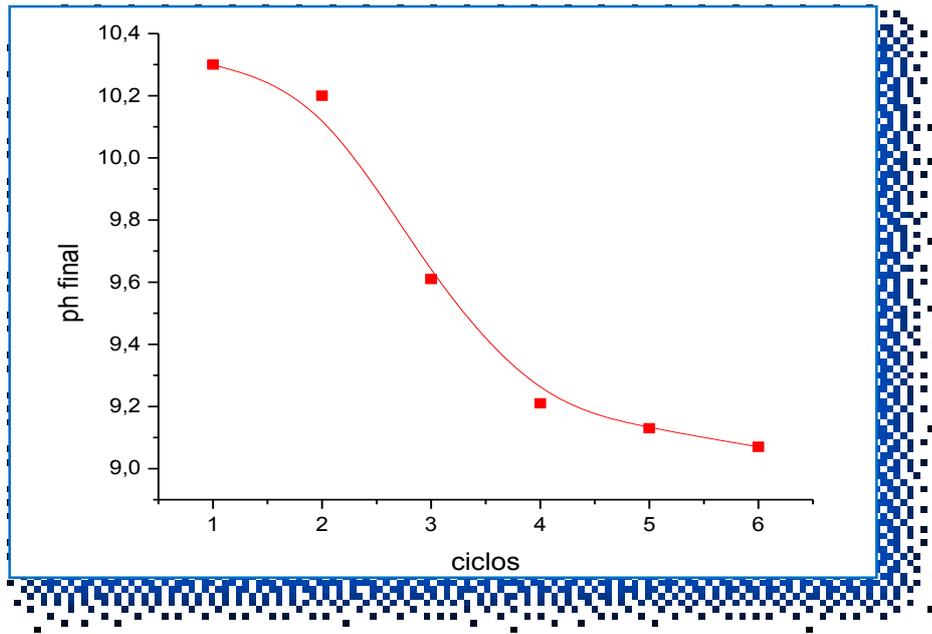
**Tabla 4.8.** Relación entre remoción de arsénico y pH final de la solución durante 6 ciclos de tratamiento del CAC.

Ciclo	[As]	$\mu\text{g As/g. aluminato}$	pH final
1	<10	1,83	10,30
2	<10	1,79	10,25
3	80	1,22	9,61
4	90	1,14	9,21
5	140	0,76	9,13
6	140	0,76	9,07

Se observa claramente que, con los sucesivos ciclos, la alcalinidad tiende a disminuir, como se observa en la figura 4.16, en tanto que la cantidad de arsénico retenido tiende también a disminuir (debido a la eliminación del aluminio soluble).



**Figura 4.16.** Representación de variación del pH vs tiempo de tratamiento, para el CAC.

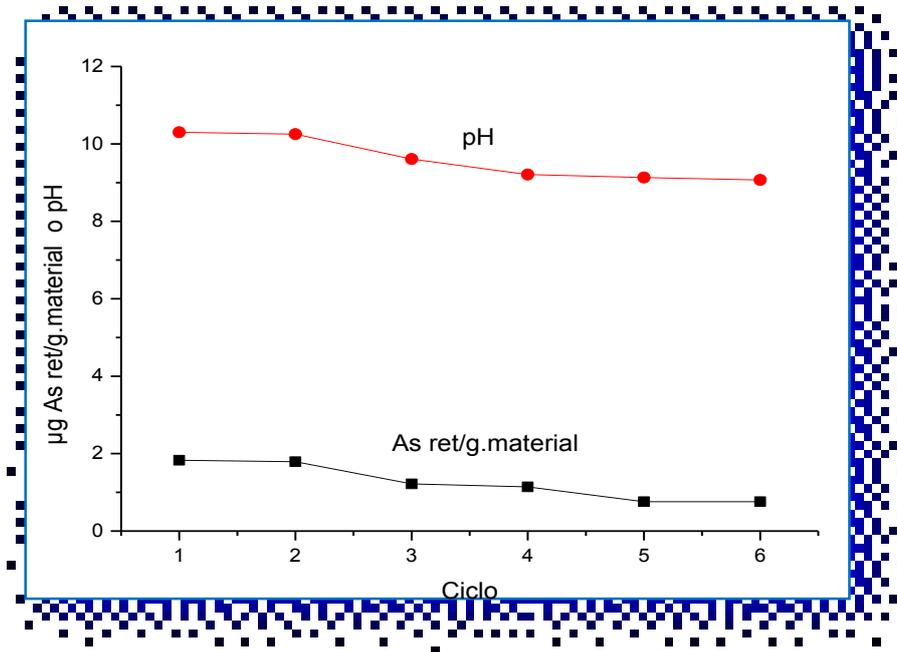


**Figura 4.17.** Representación de variación del pH vs ciclos de tratamiento, para el CAC.

La Tabla 4.9 muestra la correlación entre retención de arsénico (expresada en  $\mu\text{g}$  del elemento por gramo de extrudado) y el pH resultante, también representado en la figura 4.18, donde se ve más claramente que las variaciones son ligeras.

**Tabla 4.9.** As ret. /unidad masa vs pH en los ciclos analizados de 24 hs del CAC

Ciclo	As ret./unidad masa [ $\mu\text{g}$ As ret/masa aluminato]	pH
1	1,83	10,30
2	1,79	10,25
3	1,22	9,61
4	1,14	9,21
5	0,76	9,13
6	0,76	9,07



**Figura 4.18.** As ret. /unidad masa vs pH en los ciclos analizados, para el CAC.

#### Conclusiones parciales del uso de CAC.

La principal ventaja en el empleo del CAC como cementante del mineral de arcilla para la preparación de los extrudados consiste en brindar la suficiente resistencia mecánica y no producir disgregación del material conformado ni aún en los casos de empleo de agitación. Este hecho revela la buena “performance” del material para su empleo como **ligante efectivo**.

Por otra parte, es interesante resaltar que el cemento de aluminato de calcio presenta propiedades de adsorción del arsénico, si bien este efecto resulta altamente dependiente del pH. En efecto, el contacto del material con el agua genera hidróxido de calcio, con un incremento de pH que da lugar a la generación y eliminación de especies solubles de aluminio (como ión aluminato), de acuerdo a lo que se espera del diagrama de equilibrio de la Figura 4.14. Por otra parte, la solubilización del aluminio en el caso del CAC puro en función del incremento de los ciclos de tratamiento impide llegar al equilibrio adecuado que permita una rectificación final de pH.

#### 4.4.2. Comportamiento del cemento Pórtland (CP).

Se trabajó con cemento Pórtland con una composición comercial de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  5%,  $\text{CaO}$  65,0 %  $\text{SiO}_2$  23% y  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  4%,  $\text{MgO}$  3 % (en coincidencia con el análisis químico por EDS), con una mineralogía compleja cuya fase principal es el silicato tricálcico, si bien también se sugiere la presencia de aluminatos de calcio. Los silicatos al hidratarse generan  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  y silicatos de calcio hidratados. Sin embargo, es bien conocido que existen otras reacciones entre los componentes del CP, dando lugar a nuevas especies. Entre otras reacciones cabe mencionar:

aluminato de calcio+yeso  $\rightarrow$  etringita.

aluminatos de calcio +  $\text{Ca}(\text{OH})_2 \rightarrow$  aluminatos hidratados.

Se trabajó a temperatura ambiente, preparando extrudados de CP como se indicó en la parte experimental, con un tamaño promedio de 3,6 mm de diámetro e igual medida de longitud.

Para la formación de la pasta generadora de los extrudados se utilizó la mínima cantidad de agua que permita manipular la pasta en la extrudadora (relación agua/sólido del orden de 7). Los extrudados fueron secados en estufa a  $90^\circ\text{C}$  durante 12 hs.

Se realizaron ciclos de tratamiento de adsorción de arsénico, en forma similar a los realizados en el caso del CAC. Se utilizaron aproximadamente 20 g de extrudados, los que fueron puestos en contacto con 150 ml de soluciones conteniendo 250 ppb de arsénico.

El primer ciclo de tratamiento se inició con 17,8 gr de extrudados de cemento Pórtland. La tabla 4.10 reúne la información de la variación del pH con el tiempo, completando 24 hs de contacto.

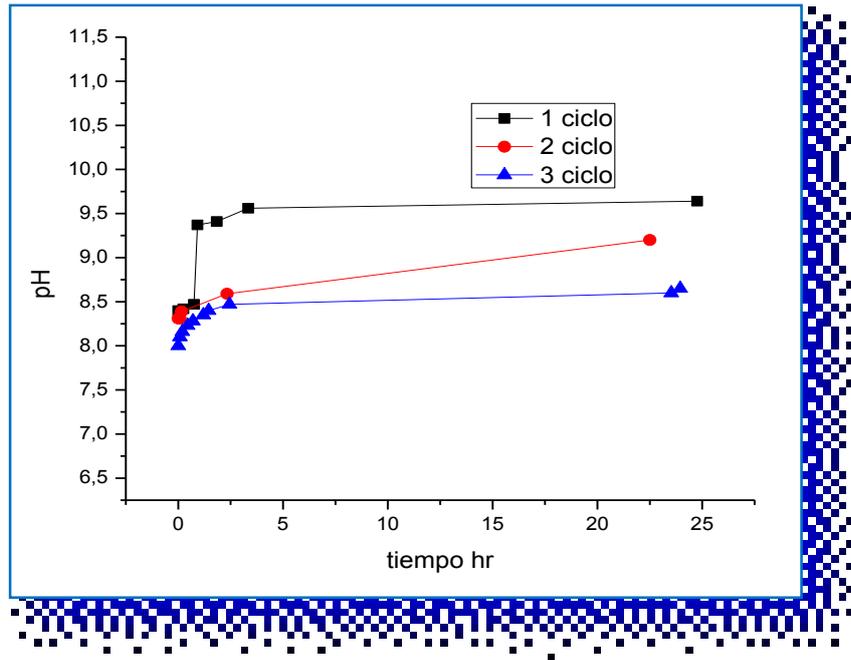
**Tabla 4.10.** Variación del pH con el tiempo de contacto y concentración de arsénico utilizando extrudados de CP.

Tiempo Acumulado (Hs)	pH	Concentración de As (ppb)
0	7,80	250
0,25	8,42	
0,75	8,47	
0,92	9,37	100
1,84	9,41	
3,34	9,56	
24,76	9,64	<10

El gráfico de la Figura 4.19, muestra comparativamente la variación del pH en función del tiempo en tanto que la tabla 4.12, indica los valores de la concentración de As al finalizar las 24 hs de tratamiento, durante tres ciclos sucesivos.

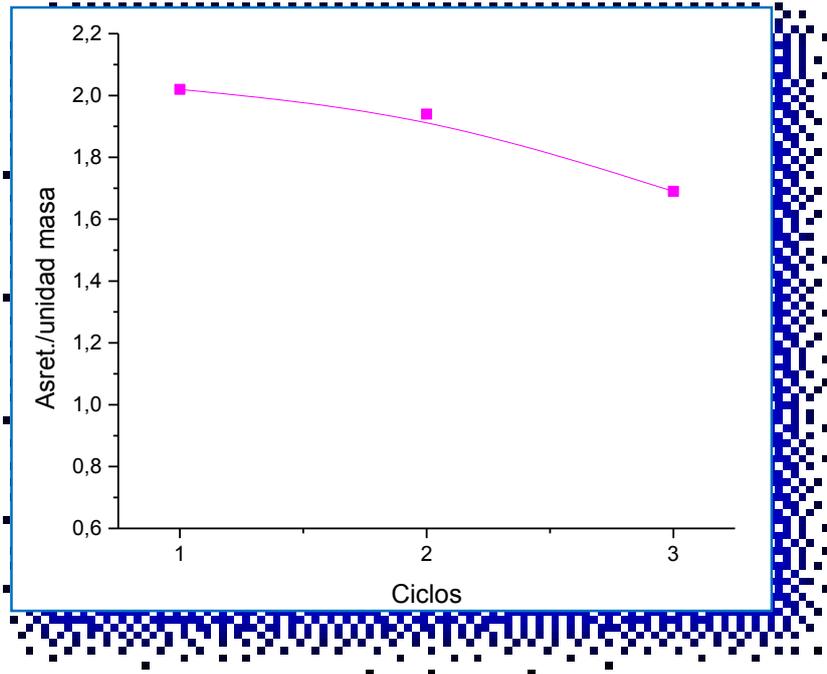
**Tabla 4.11.** Resultados del proceso de retención de As para el CP.

Ciclo	Concentración de As [ppb]	$\mu\text{g As}/150 \text{ ml soluc.}$	$\mu\text{g As/g. cemento}$
1	<10	36,00	2,02
2	<10	34,50	1,94
3	50	30,0	1,69



**Figura 4.19.** Variación del pH vs tiempo de contacto para cada ciclo utilizando CP.

En forma similar a lo observado con el cemento aluminoso se ve claramente que al aumentar el tiempo de contacto se produce un incremento del pH y una disminución del contenido de arsénico retenido. Sin embargo, es de destacar que la efectividad del proceso mediante el empleo de Cemento Pórtland es marcadamente inferior respecto a la observada para el cemento de aluminato de calcio, como se muestra en el gráfico de la figura 4.20 y la tabla 4.12.

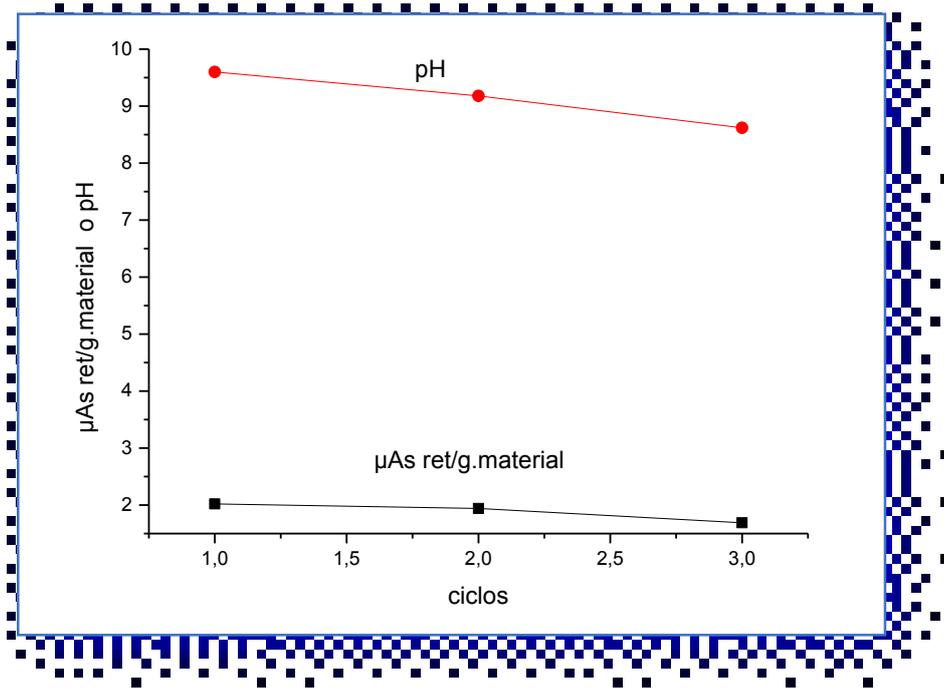


**Figura 4.20.** Retención de arsénico en los tres ciclos de tratamiento para el CP

**Tabla 4.12.** Valores finales de pH y retención de arsénico en la serie de tres ciclos para el CP.

Ciclo	As ret/U.masa [ $\mu\text{g}$ ]	pH
1	2,02	9,60
2	1,94	9,18
3	1,69	8,62

Finalmente, en la figura 4.21 se observa que, como en el caso del CP, no existe una marcada dependencia entre la retención del arsénico y el pH final del líquido sobrenadante.



**Figura 4.21.** Relación entre pH, arsénico retenido y número de ciclos efectivos, para el CP.

### Conclusiones parciales del uso de CP.

Los extrudados de cemento Portland, al igual que los de cemento aluminoso no se desgranar, mostrando buenas propiedades mecánicas.

Por otra parte, ambos producen un incremento del pH del medio si bien la realización de ciclos de tratamiento demuestra que la dependencia del pH es ligeramente menor en el caso del cemento Portland. Probablemente las diferencias entre ambos materiales puedan atribuirse a la posibilidad de reacciones secundarias en las que se involucra la formación de nuevas fases hidratadas de silicatos, aluminatos y sílico aluminatos de calcio, con una menor producción de hidróxido de calcio.

#### 4.5. Ensayos de adsorción comparativos del empleo de extrudados de cementos (CAC y CP) y de mineral de arcilla. Efecto del incremento de volumen de líquido. Selección del aglutinante.

##### 4.5.1. Efecto de la variación en la relación sólido/líquido (de 0,13 a 0,02).

El ensayo consiste en analizar comparativamente el comportamiento de extrudados de cemento aluminoso, cemento Pórtland y mineral de arcilla, modificando la relación sólido/líquido. A tal fin se empleó la misma masa de sólido (aprox 20 g) empleando 1 litro de agua conteniendo 250 ppb de arsénico. La modificación implica un cambio en la relación mencionada de 0,13 a 0,02.

Los extrudados de arcilla fueron preparados en forma similar a los anteriores, pero calcinados durante 2 hs a 350 °C para mejorar su conformación.

En todos los casos el tratamiento se realizó sin agitación debido a la fragilidad de los extrudados de arcilla, que, pese al tratamiento térmico se desgranar fácilmente. La mezcla sólido-líquido fue dejada en reposo durante 24 hs.

La tabla 4.13 resume los resultados obtenidos.

**Tabla 4.13.** Resultados comparativos obtenidos trabajando con una relación sólido/líquido de 0,02.

Masa de extrudados (g) en 1000 ml de agua	Material	Conc. Inicial de As (ppb)	Conc. Final de As (ppb)	pH inicial	pH final
20	CAC	250	75	7,8	8,90
20	CP	250	100	7,8	8,46
20	Min. de Arcilla*	250	80	7,8	8,02

\* Los extrudados se disgregan.

Los datos revelan que los cementos le confieren a los extrudados la consistencia que requieren para su permanencia en agua. Por otra parte, el mineral de arcilla muestra buenas propiedades como adsorbente sin causar variaciones significativas de pH de la solución final, en tanto que el CAC es más

efectivo para retener al arsénico que el CP. Por otra parte, y si bien no se alcanzan los valores requeridos por la legislación en la concentración final de arsénico, efecto seguramente atribuido a una capacidad insuficiente de adsorción (escasez de sitios activos o de interacción entre el sólido y el arseniato), el pH final muestra una variación muy pequeña, prácticamente en todos los casos, encontrándose en el límite superior de tolerancia según las normas de calidad de aguas. La relación sólido-volumen de líquido también contribuye al proceso, por cuanto a mayor volumen los valores de pH final no sólo se acercan a los establecidos por las normas que rigen la calidad del agua, sino que también se encuentran dentro de los rangos de estabilidad de las fases oxídicas sólidas del aluminio(III), impidiendo la presencia de aluminio en solución.

De la comparación surge la conveniencia en el uso de una mezcla de mineral de arcilla y cemento de aluminato cálcico como aglutinante para cumplir con un doble rol: evitar la desagregación del extrudado y contribuir a la retención de arsénico.

#### **4.5.2. Efecto de la masa de cemento de aluminato de calcio.**

Seleccionado el CAC por los resultados obtenidos en los puntos anteriores, se realizaron ensayos trabajando con relaciones sólido /líquido entre 0,13 y 0,006. Para ello se fijó un volumen de solución de 150 ml conteniendo 250 ppb de arsénico (masas de extrudados de CAC entre 1 y 20 g). Se trabajó sin agitación, dejando en contacto el sistema durante 24 hs. Finalizado el período se determinaron los contenidos de arsénico, así como de aluminio por la técnica de Espectrometría de Emisión Atómica Mediante Plasma Acoplado Inductivamente. (ICPOES Simultáneo), Equipo Marca Shimadzu Característica ICPE – 9800. Asimismo, se determinó pH final. Los resultados se resumen en la tabla 12. En todos los casos se forma un precipitado que se separa del líquido sobrenadante mediante filtración (Whatman 40).

**Tabla 4.14.** Resultados obtenidos: pH, conc. de As y de Al para diferentes masas de CAC después de 24 horas de tratamiento con agua arsenical de 250 µg/l.

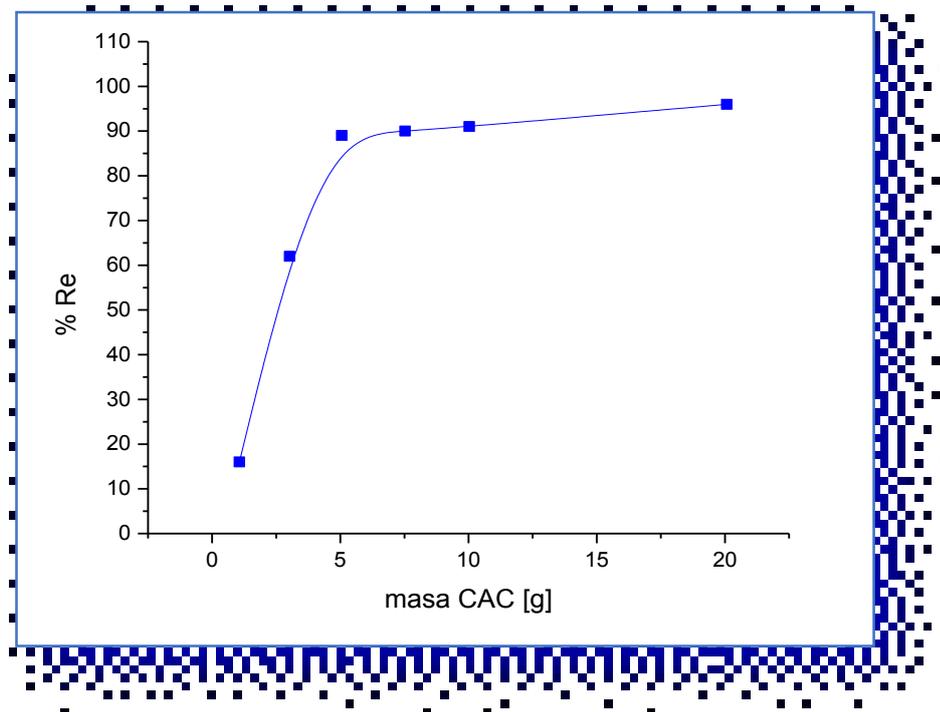
masa CAC [g]	pH <sub>inic</sub>	pH <sub>final</sub>	[As] (µg/l)*	As ret/ (µg As/gmuestra)	% Re As	Al (mg/l)
1,066	7,80	9,00	210	5,63	16	4,1
3,020	7,80	9,15	95	7,69	62	5,4
5,056	7,80	9,98	27	6,61	89	26,1
7,527	7,80	10,09	25	4,48	90	39,9
10,027	7,80	10,33	23	3,39	91	117,0
20,072	7,80	10,67	<10	1,79	96	253,0

\*medidas realizadas AAS-GF (EPA 3020/7010), límite de detección 10 µg/l.

Se observan buenos resultados de remoción a partir de una masa del orden de 5 g, considerando que la misma es suficiente para disminuir de 250 a ~25 µg/l. Por otra parte, el contenido de aluminio en solución es muy elevado teniendo en cuenta que las normas vigentes estiman que el valor máximo debe ser 0,2 mg/l. El exceso debe ser atribuido a las propiedades de hidratación del CAC, que contribuyen a la presencia de formas solubles de aluminio.

La Figura 4.22 representa el % de arsénico removido vs masa de CAC, indicando que la mayor remoción se observa a los mayores valores del material. Sin embargo, la retención por unidad de masa presenta un comportamiento contrario. Este hecho se relaciona claramente con la cantidad de aluminio disuelto, el que, a su vez queda condicionado por el pH del medio, indicando que a medida que este disminuye la cantidad de la fase sólida de aluminio es relativamente mayor (de acuerdo al diagrama de equilibrio del aluminio en función del pH). En ese contexto, el efecto de la adsorción por parte de la fase fresca de hidróxido de aluminio producida es mayor a menor pH. Estos resultados ponen de manifiesto el importante rol que juega el aluminio y el pH como adsorbente y coagulante en el tratamiento de aguas con valores próximos a la neutralidad.

Sin embargo, aún a valores bajos de aglutinante el inconveniente asociado a la cantidad de aluminio residual en el agua tratada continúa siendo un problema, como se observa en los gráficos de las Figuras 4.23 y 4.24, en los que se representa claramente la relación existente entre la masa de CAC, el pH y la cantidad de aluminio disuelto como especie aluminato  $AlO_2^-$ , afectando la remoción del contaminante.



**Figura 4.22.** Porcentaje de retención de arsénico vs masa de CAC (g).

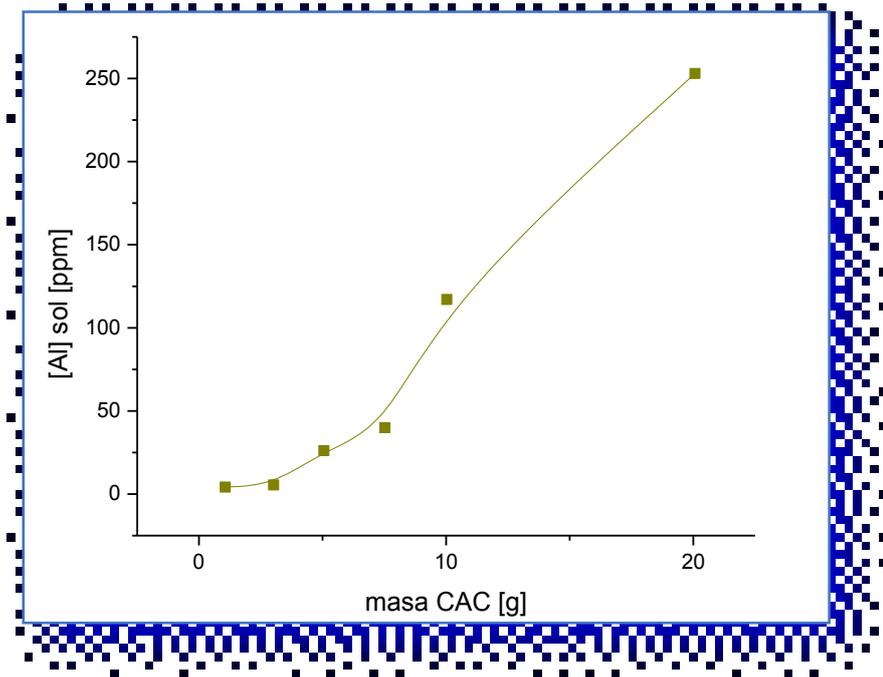


Figura 4.23. Concentración de aluminio en solución vs masa de CAC.

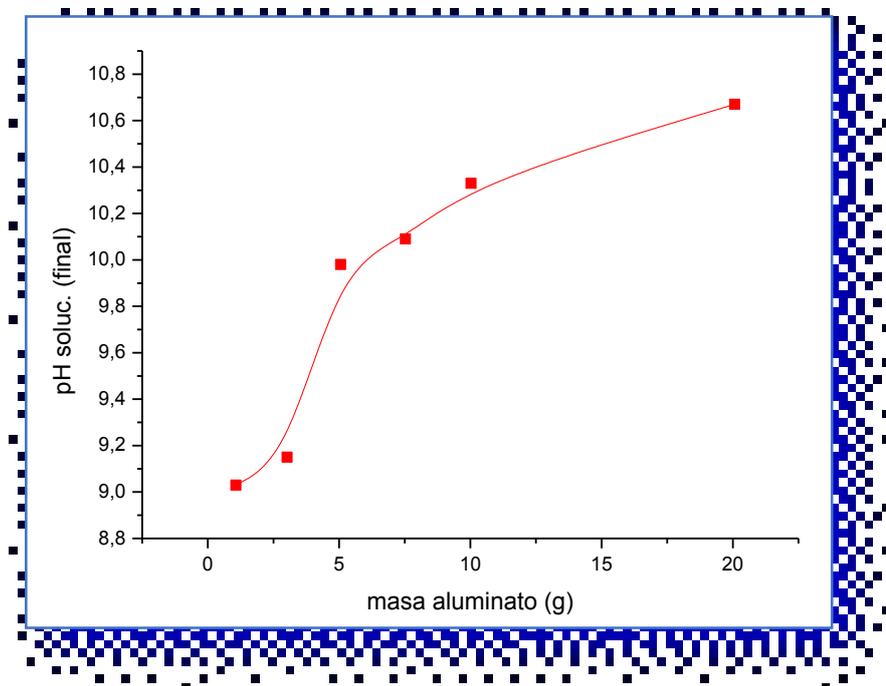
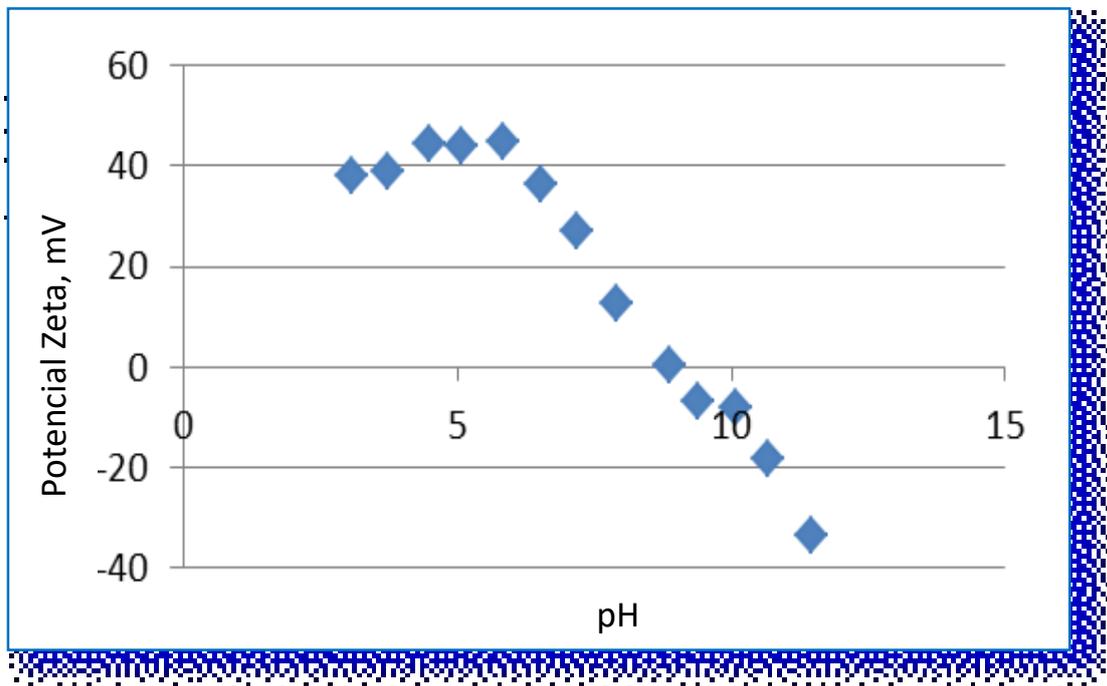


Figura 4.24. pH vs masa CAC.

Es de destacar que la cantidad máxima utilizada de CAC supera, por sí sola, los requerimientos para el mayor % de remoción de arsénico, pero es necesario que exista un equilibrio entre la masa, el arsénico removido y el pH final.

Los aspectos mencionados precedentemente revelan la importancia del pH en el proceso de adsorción del arseniato. En los primeros capítulos se ha mencionado que la adsorción sobre alúmina es uno de los procesos más difundidos para la remoción del contaminante en aguas. El tratamiento implica actuar a un valor de pH próximo a la neutralidad para ser efectivo, entre otros aspectos debido a la carga superficial de la especie, cuyo potencial Zeta se encuentra situado por encima de pH 8.

Por lo expuesto, y para complementar el análisis previo, se presentan las medidas del Potencial Z de los materiales que conformarán los estrudados, indicadas en las Figuras 4.25 a 4.27.



**Figura 4.25.** Potencial Z para el CAC.

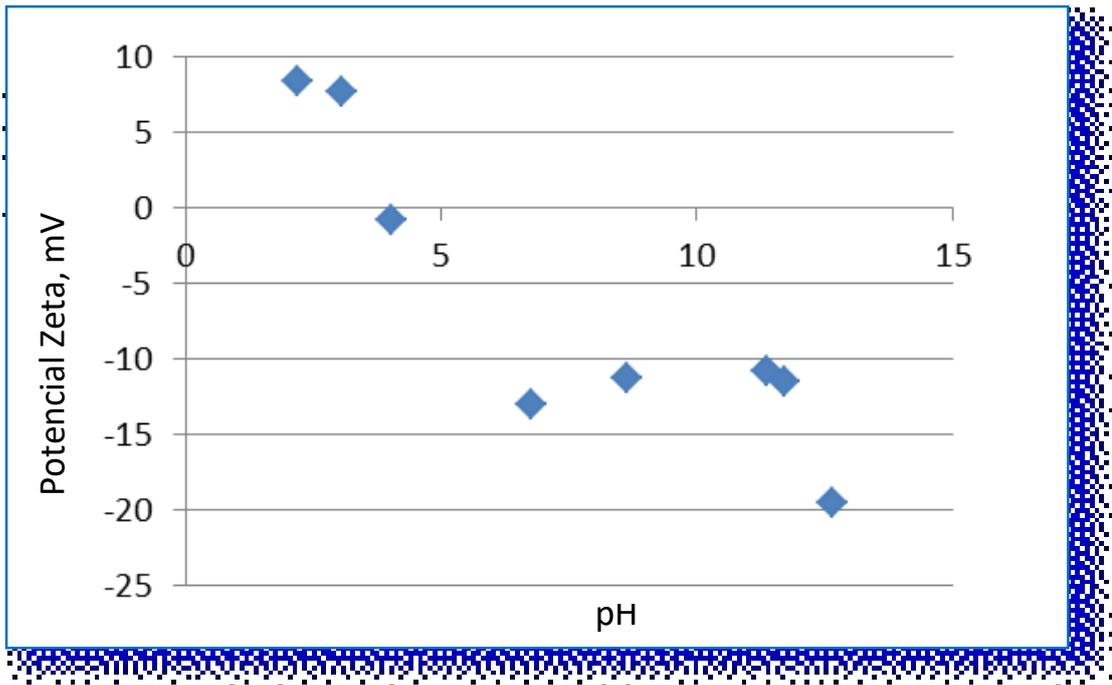


Figura 4.26. Potencial Z para el cemento Pórtland.

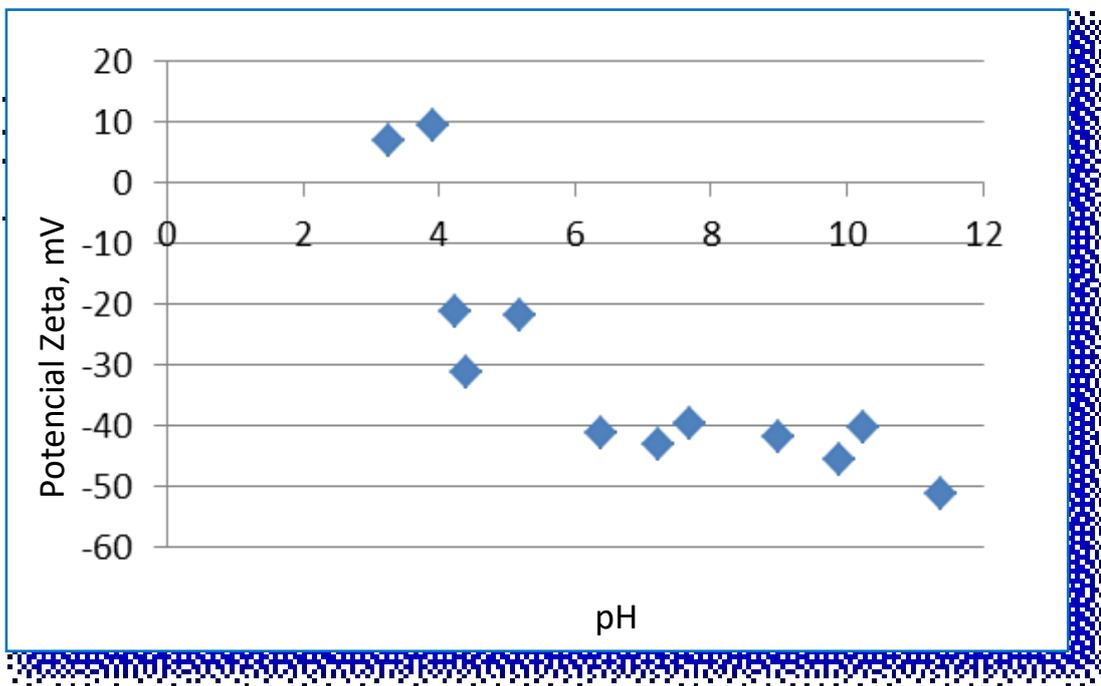


Figura 4.27. Potencial Z para el mineral de arcilla..

De la comparación de los gráficos se observa que los puntos de carga 0 para el mineral de arcilla y el cemento Portland son poco definidos e imprecisos. En el caso del CP el ZPC parece ubicarse a un valor bajo, atribuido a la presencia

de una matriz rica en sílice (tabla 1.2 cap. 1). En el caso del mineral de arcilla vale un comentario similar, si bien la presencia de fase de hierro recubriendo las partículas torna más difícil la resolución del ZPC, que en el caso de las fases oxídicas de hierro puras es del orden de la neutralidad (tabla 1.2 cap. 1). Es por esa razón que el mecanismo de adsorción en el caso del mineral ferruginoso debe explicarse por la interacción y afinidad de los sitios de hierro, activos en superficie (formación de complejos de esfera interna) más que por la diferencia de carga.

Por último, para el CAC se ve claramente que el ZPC se encuentra bien definido en la zona de 9, en coincidencia con otras fases oxídicas de aluminio (tabla 1.2 cap 1), revelando que la superficie positiva por debajo de ese valor es favorable para la remoción de aniones. Sin embargo, es requerido un adecuado reconocimiento cuali y cuantitativo del comportamiento del sistema para que el proceso de hidratación no produzca la alcalinización del medio por sobre los valores que conducen a la solubilización del aluminio y consecuentemente a la desorción del arsénico eventualmente adsorbido sobre parte del aluminio como fase sólida.

#### **4.6. Conclusiones.**

Los resultados permitieron seleccionar al CAC como el aglutinante más apropiado para la formación de los extrudados, tanto en lo que se refiere a las propiedades mecánicas que puedan conferirle a los extrudados, otorgándole una adecuada resistencia, como así también porque, junto al mineral de arcilla contribuye a la retención del arsénico del agua.

En lo que respecta al mecanismo de retención del arsénico, mientras que el cemento de aluminato de calcio es el aglutinante cuyo ZPC es más elevado (pH aprox. 9) demostrando afinidad hacia los oxoaniones de arsénico, las fases de hierro presentes en el mineral de arcilla presentan afinidad con el arseniato mediante la formación de complejos de superficie.

Asimismo, como se observa en los apartados del presente capítulo, la máxima retención de As se verifica a valores bajos de la masa de CAC, dado que es la situación que conlleva a menores valores en el pH final.

Por consiguiente, el pH es una variable muy importante en el proceso de remoción ya que aumenta considerablemente con el aumento de la masa de CAC. Estos aspectos deben ser atendidos con la debida precaución en la preparación de los estrudados, ya que el pH no debe exceder los valores indicados como referencia para el agua potable (6,5 y 8,5).

A partir de los resultados obtenidos, en el Capítulo 5, a continuación, se analizarán las condiciones óptimas para la preparación de los extrudados a partir del mineral de arcilla utilizando cemento de aluminato de calcio como aglutinante y considerando la adición de otros componentes en menor proporción para mejorar las propiedades mecánicas y de superficie.

## **REFERENCIAS.**

- González, M.J. 2015. Aluminosilicatos naturales y modificados como adsorbentes para la eliminación de contaminantes ambientales. Tesis de doctorado. Facultad de Ciencias Exactas. UNLP. 311 pag.
- López Escobar, Katthy F. 2006. Geología y mineralogía de los depósitos de arcilla Don Camilo, La Elvira, Los Cardales y El Ceferino, sierras septentrionales de la provincia de Buenos Aires, Argentina. Tesis Doctoral. Facultad de Ciencias Naturales y Museo. UNLP. 245 pag. <http://naturalis.fcnym.unlp.edu.ar/id/20120126000052>.
- Raschid, S., Barnes, P. and Turrillas, X. 1991. The rapid conversión of calcium aluminate cement hydrates, reveled by synchrotron energy-dispersive difraction. Adv. Cem. Res. 14:61-67.
- Raschid, S., Barnes, P. and Turrillas, X. 1994. Conversion of calcium aluminate cement hydrates re-examined with synchrotron energy-dispersive difracttion. Journal of Materials Science letters. 13: 1232-1234.
- Raschid, S. and Turrillas, X. 1997. Hidratation Kinetic of CA using synchrotron energy-dispersive difraction. Thermochim. Acta 1-2: 24-34.
- Rivas Mercury, J.M., De Aza, A.H., Turrillas, X., Pena, P. 2003. Hidratación de los cementos de aluminato de calcio Parte I. Bol. Soc. Esp. Ceram. Vidr. 42: 269-276.

Rivas Mercury, J.M., De Aza, A.H., Turrillas, X., Pena, P. 2003. Hidratación de los cementos de aluminato de calcio Parte II. Efecto de las adiciones de sílice y alúmina. Bol. Soc. Esp. Ceram. Vidr. 42: 361-368.

# *Capítulo 5*

---

## *Parte Experimental II. Preparación de Extrudados y Ensayos de Adsorción*

## **5. Parte Experimental II. Preparación de Extrudados y Ensayos de Adsorción.**

### **5.1. Introducción.**

En función de los datos de bibliografía en lo que concierne al empleo de materiales de bajo costo, en particular especies minerales ricas en hierro, en las que ese metal se encuentre disponible para interaccionar con el oxoanión en un proceso de adsorción, teniendo en cuenta la experiencia del grupo de trabajo en el uso de aluminosilicatos de amplia difusión conteniendo especies de hierro de origen geogénico y analizando las propiedades de los mismos y su posibilidad de incorporar otras especies, también de bajo costo, que puedan utilizarse como aglomerantes, se desarrollaron ensayos para ahondar en una nueva estrategia de tratamiento dirigida a la preparación de extrudados a partir del empleo del mineral de arcilla que, en forma de polvo, resultó de aplicación efectiva en la remoción de arsénico.

Los extrudados fueron preparados mediante el agregado de cemento de aluminato de calcio, dado que, de acuerdo a los estudios realizados en el capítulo anterior parece ser el aglomerante con mayor aptitud para su empleo, dado que asegura la resistencia mecánica y por reacción libera aluminio en un proceso que lo asimila al uso de coagulante en las estrategias con mineral en forma de polvo. Es también interesante mencionar que se ha contemplado el agregado de otros aditivos como la arena (para consolidar el extrudado) y CMC para mejorar las propiedades de superficie.

La metodología comprende la modificación de algunos parámetros que aseguren la estabilidad de los extrudados en medio acuoso y que resulten efectivos en el proceso de remoción. Entre los aspectos tomados en consideración cabe citar:

- 1.- Proporciones de aglomerante.
- 2.- Empleo de aditivos, por ej. CMC.
- 3.- Tamaño de extrudados.

Debe atenderse que, además de la retención del contaminante el sistema debe asegurar la calidad de otros parámetros que hacen a la calidad del agua

como por ej. el pH y la concentración de otros elementos de modo que permanezcan dentro de los valores establecidos por las normas vigentes.

## **5.2. Efecto de la proporción de CAC y uso de CMC.**

### **5.2.1. Preparación de extrudados de arcilla con 5% CAC**

Los extrudados se identificaron con la sigla **E5ACMC** donde E significa Ensayo, 5: el % de CAC, y CMC: el aditivo Carboxi-Metil- Celulosa. Las cantidades utilizadas fueron las siguientes:

- 10 g cemento de aluminato de calcio.
- 190g arcilla molida pasa #100.
- 70 ml agua destilada.
- 6,5 ml de solución de CMC al 2%.

Tamaño de los extrudados D= 7,5 mm; L = 7,5 mm.

Luego de secados al aire, los extrudados se calcinaron en mufla a 350 °C durante 2 horas. Se dejaron enfriar hasta temperatura ambiente.

Éste valor de temperatura fue seleccionado tomando en cuenta la temperatura de calcinación de la CMC (252 °C), favoreciendo la evolución del producto gaseoso evitando los eventuales procesos químicos, asociados a la presencia de los componentes mayoritarios del conformado. Posteriormente los extrudados se lavaron con agua de red para eliminar polvo y se comprobó que los mismos se desgranaban. Debido a esto último no se tendrán en cuenta para el proceso de adsorción.

### **5.2.2 Preparación de extrudados de arcilla con 15% CAC:**

Utilizando una nomenclatura similar que en el ensayo anterior, se identifican como **E15ACMC**.

Las cantidades utilizadas fueron las siguientes:

- 30g aluminato de calcio.
- 170g arcilla pasa #100.
- 100ml H<sub>2</sub>O.
- 6,5 ml solución al 2% de Carboxi Metil Celulosa (CMC).

Tamaño de los extrudados  $D = 7,5 \text{ mm}$ ;  $L = 7,5 \text{ mm}$ .

Posteriormente los cilindros fueron calcinados en mufla a  $350 \text{ }^\circ\text{C}$  por un tiempo de 2 horas. A continuación, los extrudados fueron lavados con agua de red para eliminar el polvo. No se observaron cambios físicos.

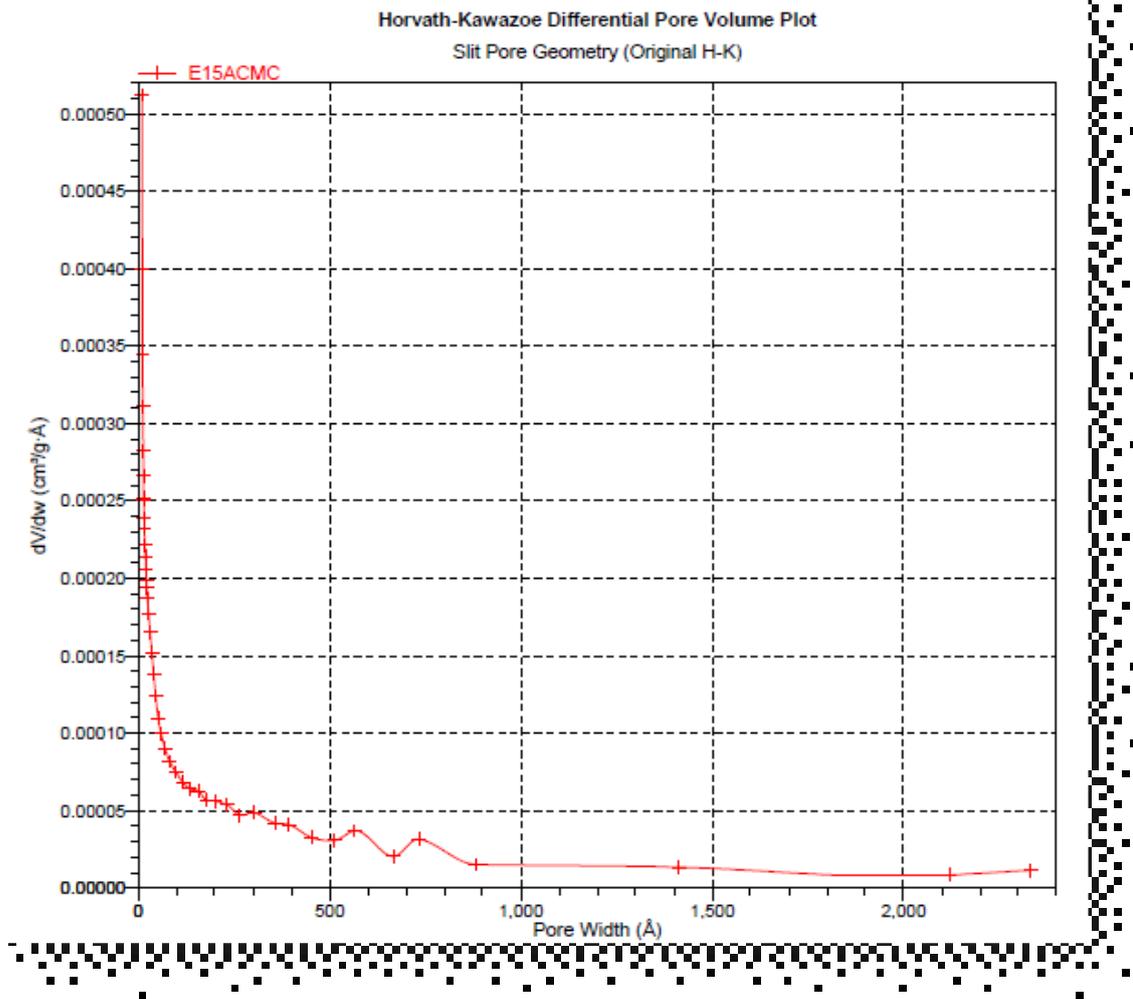
Se realizó la siguiente experiencia:

Con la muestra **E15ACMC** se realizaron ensayos de adsorción partiendo de  $20,2408 \text{ g}$  del material que fue tratado con  $150 \text{ ml}$  de agua conteniendo  $250 \text{ ppb}$  de arsénico. Se trabajó sin agitación dejando reposar durante 24 horas.

Siendo el pH inic. =  $7,80$ , se observa, que al cabo del tiempo mencionado, el valor del pH asciende a  $8,71$  y la  $[\text{As}]$  desciende a  $100 \text{ ppb}$ .

Los extrudados fueron analizados desde el punto de vista estructural por el método de B.E.T, Los resultados obtenidos fueron los siguientes:

Parámetros medidos	Resultados
Superficie Específica	$19,83 \text{ m}^2/\text{g}$
Área de microporos	$1,15 \text{ m}^2/\text{g}$
Adsorción. Área de poros acumulada entre $17$ y $3000 \text{ \AA}$ de ancho	$19,34 \text{ m}^2/\text{g}$
Desorción. Área de poros acumulada entre $17$ y $3000 \text{ \AA}$ de ancho	$27,85 \text{ m}^2/\text{g}$
Área superficie externa	$18,69 \text{ m}^2/\text{g}$
Volumen total de poros menores de $1266 \text{ \AA}$ de ancho a $P/P_0$ $0,9844$	$0,057 \text{ cm}^3/\text{g}$
Volumen de microporos	$0,00048 \text{ cm}^3/\text{g}$
Adsorción. Volumen de poros acumulado entre $17$ y $3000 \text{ \AA}$ de ancho	$0,058 \text{ cm}^3/\text{g}$
Desorción. Volumen de poros acumulado entre $17$ y $3000 \text{ \AA}$	$0,059 \text{ cm}^3/\text{g}$
<b>Medida de los poros:</b>	
Ancho promedio de poros en Adsorción (4V/A por BET)	$114,51 \text{ \AA}$
Ancho promedio de poros por adsorción. Método BJH (4V/A)	$119,67 \text{ \AA}$
Ancho promedio de poros por desorción. Método BJH (4V/A)	$85,58 \text{ \AA}$
Máximo volumen de poros a $P/P_0$ $0,9861$	$0,059 \text{ cm}^3/\text{g}$



**Figura 5.1.** Representación del volumen de poros diferencial Vs. ancho de poro (según el Modelo de Horvath-Hawazoe), para el extrudado E15ACMC.

### 5.2.3 Preparación de extrudados de arcilla con 30% CAC.

Los estrudados de arcilla con 30% cemento de aluminato de calcio, se identifican con la sigla **E30ACMC**.

Las cantidades utilizadas fueron las siguientes:

- 60g aluminato de calcio
- 140g arcilla pasa #100
- 85ml H<sub>2</sub>O
- 6,5 ml solución al 2% de Carboxi Metil Celulosa (CMC).

Tamaño de los extrudados D= 7,5 mm; L = 7,5 mm

Con la muestra **E30ACMC** se realizaron ensayos de adsorción partiendo de 20,35022 g del material que fue tratado con 150 ml de agua conteniendo 250

ppb. de arsénico. Se trabajó sin agitación dejando reposar durante 24 horas. En contacto con el agua, el conformado no se desgrana, sin embargo, al cabo de las 24 horas, se observó un abundante precipitado blanco gelatinoso, muy probablemente atribuido a la formación de hidróxido de aluminio. Un comportamiento similar se observó en el tratamiento de CAC puro como se mencionó en el capítulo 4.

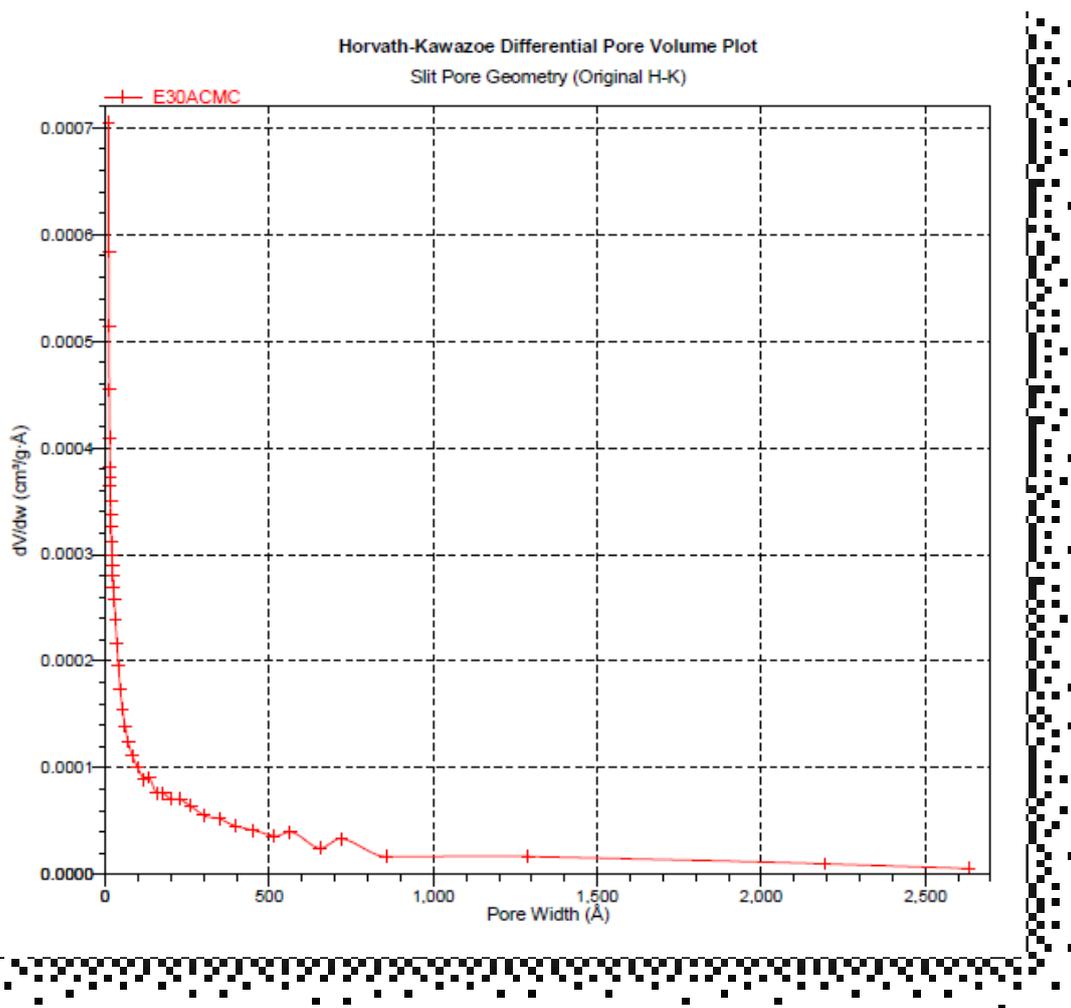
Siendo el pH inicial = 7,80, se observó que al cabo del tiempo mencionado, el pH asciende a 9,31 y la [As] desciende a 25 ppb.

Para probar la efectividad del proceso de adsorción, la muestra fue secada en estufa durante 6 horas, 90 °C. y posteriormente fue realizado un nuevo ciclo de tratamiento con 150 ml de agua con [As] = 250 ppb. Y al cabo de 24 horas la [As] = 30 ppb.

De la misma manera que en el caso anterior los estrudados fueron analizados por el método de BET.

Los resultados fueron los siguientes:

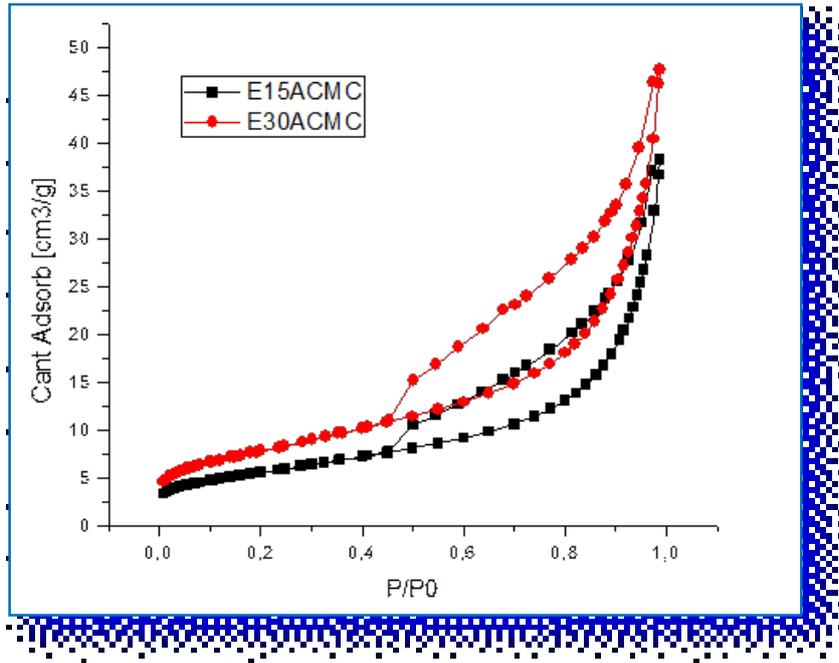
Parámetros medidos	Resultados
Superficie específica	27,91 m <sup>2</sup> /g
Área de microporos	0,75 m <sup>2</sup> /g
Área superficial externa	27,17 m <sup>2</sup> /g
Adsorción. Área de poros acumulada entre 17 y 3000 Å de ancho	27,005 m <sup>2</sup> /g
Desorción. Área de poros acumulada entre 17 y 3000 Å de ancho	39,40 m <sup>2</sup> /g
<b>Volumen de poros:</b>	
Volumen total de poros menores que 1334 Å de ancho a P/P <sub>0</sub> 0,9852	0,071 cm <sup>3</sup> /g
Volumen de microporos	0,000290 cm <sup>3</sup> /g
Adsorción Volumen de poros acumulado entre 17 y 3000 Å de ancho	0,071 cm <sup>3</sup> /g
Desorción volumen de poros acumulado entre 17 y 3000 Å de ancho	0,074 cm <sup>3</sup> /g
<b>Medida de los poros:</b>	
Ancho promedio de poros en Adsorción (4V/A por BET)	102,35 Å
Ancho promedio de poros por adsorción. Método BJH (4V/A)	106,02 Å
Ancho promedio de poros por desorción. Método BJH (4V/A)	75,51 Å
Máximo volumen de poros a P/P <sub>0</sub> 0,9876	0,074 cm <sup>3</sup> /g



**Figura 5.2.** Representación del volumen de poros diferencial Vs. El ancho del poro (Modelo de Horvath-Hawazoe), para el extrudado E30ACMC.

La comparación entre las figuras 5.1 y 5.2 revelan que para la muestra E30ACMC hay un corrimiento de los tamaños de poros hacia diámetros menores lo que justifica el mayor valor de la superficie específica.

La comparación de las 2 isotermas de adsorción para las muestras **E15ACMC** y **E30ACMC**. Observada en la figura 5.3 indica claramente la mayor capacidad de adsorción que le confiere el agregado de un mayor contenido de CAC.



**Figura 5.3.** Isotermas de adsorción **E15ACMC** y **E30ACMC**.

Aquí observamos que la isoterma correspondiente a la muestra **E30ACMC** se encuentra por encima que la correspondiente a la muestra **E15ACMC**. Con esto explicamos que a iguales valores de  $P/P_0$  la muestra **E30ACMC** adsorbe más nitrógeno y de ahí su mayor valor de superficie específica.

De la misma manera, usando el Modelo BJH para la desorción, observamos un aumento del área de poros para los mismos valores del diámetro de los mismos, como se observa en la Figura 5.4.

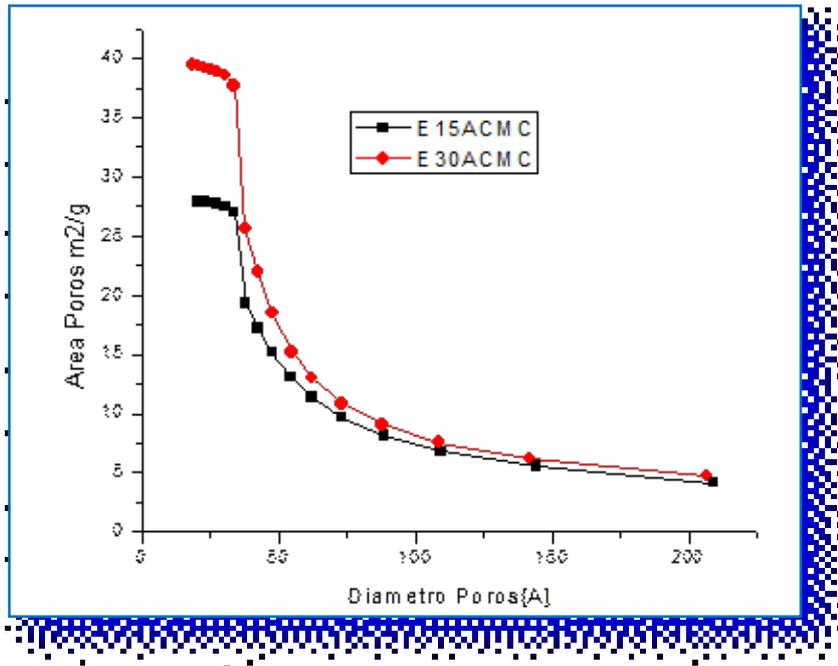


Figura 5.4. Representación del área de poros Vs el diámetro de poros, extrudados E15ACMC y E30ACMC.

### Conclusiones.

El cemento blanco (aluminato de calcio) provee al agua de  $\text{Ca}(\text{HO})_2$  y también  $\text{Al}(\text{HO})_3$  responsables de la alcalinidad, luego de los tratamientos. Ésta alcalinidad la provocan los cementos en general. El lado virtuoso del uso del aluminato de calcio, es que tanto el Ca como el Al también eliminan el arsénico del agua.

### 5.3. Efecto del tamaño del extrudado.

En éste puntos se discutirán los aspectos referidos al efecto del tamaño del extrudado sobre el proceso de remoción. Se trabajó con tamaños inferiores a los realizados en el punto 5.2.1.

#### 5.3.1. Preparación de extrudados E15ACMC3.

Bajo ésta denominación 3 significa el tamaño del extrudado.

Se utilizaron las mismas condiciones empleadas en el ensayo 5.2.2, dadas a continuación.

- 30 g aluminato de calcio.
- 170g arcilla molida pasa #100.

- 100 ml agua destilada.
- 6,5 ml de solución de CMC al 2%.
- Tamaño promedio de los extrudados D= 3mm- L= 3 mm.

Los estudios del Análisis Textural: según el método de B.E.T, arrojaron los siguientes resultados:

Parámetros medidos	Resultados
Superficie Específica	22,42 m <sup>2</sup> /g
Área de microporos	3,03 m <sup>2</sup> /g
Área Superficial Externa	19,39 m <sup>2</sup> /g
Adsorción. Área de poros acumulada entre 17 y 3000 Å de ancho	18,84 m <sup>2</sup> /g
Desorción. Área de poros acumulada entre 17 y 3000 Å de ancho	27,54 m <sup>2</sup> /g
<b>Volumen de poros:</b>	
Volumen total de poros menores que 1468 Å de ancho a P/P0 0,9866	0,063 cm <sup>3</sup> /g
Volumen de microporos	0,0013 cm <sup>3</sup> /g
Adsorción Volumen de poros acumulado entre 17 y 3000 Å de ancho	0,063 cm <sup>3</sup> /g
Desorción volumen de poros acumulado entre 17 y 3000 Å de ancho	0,066 cm <sup>3</sup> /g
<b>Medida de los poros:</b>	
Ancho promedio de poros en Adsorción (4V/A por BET)	107,35 Å
Ancho promedio de poros por adsorción. Método BJH (4V/A)	134,90 Å
Ancho promedio de poros por desorción. Método BJH (4V/A)	96,39 Å
Máximo volumen de poros a P/P0 0,9876	0,066 cm <sup>3</sup> /g
Ancho de poro promedio	451,345 Å

### 5.3.2. Preparación de extrudados E15ACMC3P6.

En éste caso 3P6 significa el tamaño de extrudado, ligeramente superior al mencionado anteriormente.

Tamaño promedio de los extrudados  $D = 3,6\text{mm}$ .  $L = 3,6\text{ mm}$ .

Los estudios del Análisis Textural: método De B.E.T, arrojaron los siguientes resultados:

Parámetros medidos	Resultados
Superficie Específica	28,49 m <sup>2</sup> /g
Área de microporos	4,21 m <sup>2</sup> /g
Área Superficial Externa	24,28 m <sup>2</sup> /g
Área de poros acumulada entre 17 y 3000 Å de ancho	22,84 m <sup>2</sup> /g
Desorción. Área de poros acumulada entre 17 y 3000 Å de ancho	31,37 m <sup>2</sup> /g
<b>Volumen de poros:</b>	
Volumen total de poros menores que 1468 Å de ancho a P/P0 0,9863	0,058 cm <sup>3</sup> /g
Volumen de microporos	0,0018 cm <sup>3</sup> /g
Adsorción Volumen de poros acumulado entre 17 y 3000 Å de ancho	0,059 cm <sup>3</sup> /g
Desorción volumen de poros acumulado entre 17 y 3000 Å de ancho	0,062 cm <sup>3</sup> /g
<b>Medida de los poros:</b>	
Ancho promedio de poros en Adsorción (4V/A por BET)	81,01 Å
Ancho promedio de poros por adsorción. Método BJH (4V/A)	102,61 Å
Ancho promedio de poros por desorción. Método BJH (4V/A)	79,08
Máximo volumen de poros a P/P0 0,9876	0,062 cm <sup>3</sup> /g
Ancho de poro promedio	303,83 Å

De los ensayos realizados utilizando el 15 % del aglomerante, en general, se observa que una disminución en el tamaño del extrudado afecta el valor de la superficie específica, indicando que los tamaños más pequeños favorecerían el proceso de adsorción. En función de los resultados obtenidos se realizaron nuevas experiencias modificando el contenido de CAC.

### 5.3.3. Preparación de extrudados E20ACMC3P6.

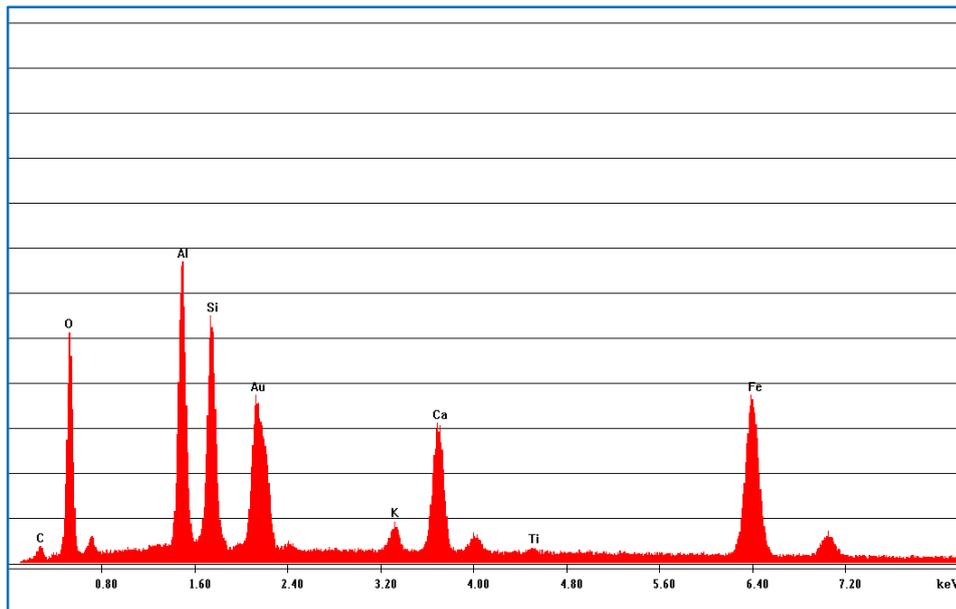
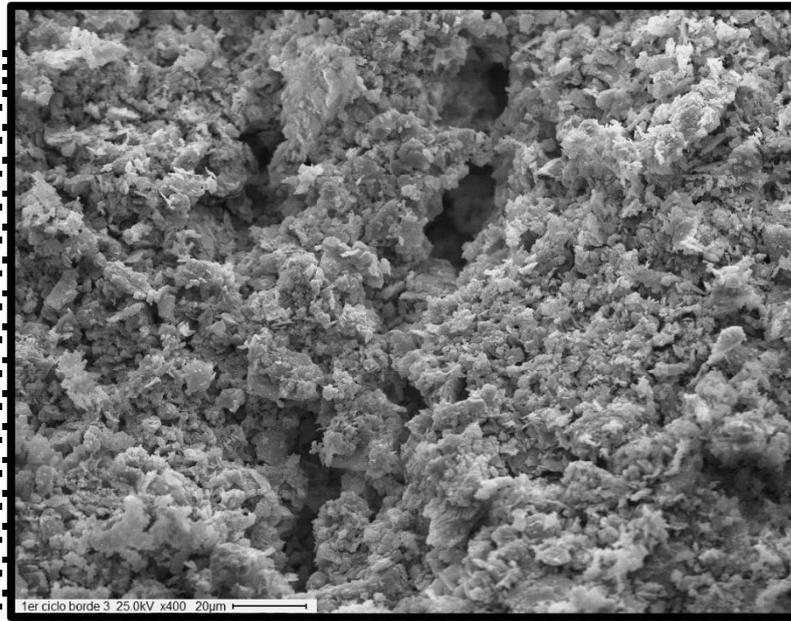
Las cantidades utilizadas son:

- 40 g aluminato de calcio.
- 160g arcilla molida pasa #100.
- 85 ml agua destilada.
- 5 ml de solución de CMC al 2%.
- Tamaño de los extrudados      D= 3,6mm.      L= 3,6mm.

Los estudios del Análisis Textural: por el método de B.E.T, arrojaron los siguientes resultados:

Parámetros medidos	Resultados
Superficie Específica	22,14 m <sup>2</sup> /g
Área de microporos	2,11 m <sup>2</sup> /g
Área Superficial Externa	20,02 m <sup>2</sup> /g
Adsorción. Área de poros acumulada entre 17 y 3000 Å de ancho	19,18 m <sup>2</sup> /g
Desorción. Área de poros acumulada entre 17 y 3000 Å de ancho	26,33 m <sup>2</sup> /g
<b>Volumen de poros:</b>	
Volumen total de poros menores que 1468 Å de ancho a P/P0 0,9828	0,066498 cm <sup>3</sup> /g
Volumen de microporos	0,000870 cm <sup>3</sup> /g
Adsorción Volumen de poros acumulado entre 17 y 3000 Å de ancho	0,071317 cm <sup>3</sup> /g
Desorción volumen de poros acumulado entre 17 y 3000 Å de ancho	0,073813 cm <sup>3</sup> /g
<b>Medida de los poros:</b>	
Ancho promedio de poros en Adsorción (4V/A por BET)	120,1504 Å
Ancho promedio de poros por adsorción. Método BJH (4V/A)	148,753 Å
Ancho promedio de poros por desorción. Método BJH (4V/A)	112,150 Å
Máximo volumen de poros a P/P0 0,9888	0,073580 cm <sup>3</sup> /g
Ancho de poro promedio	507,501 Å

Las figuras indicadas a continuación, corresponden al SEM-EDS de la muestra E20ACMC3P6.



#### 5.3.4. Preparación de extrudados E30ACMC3P6.

Las cantidades utilizadas son:

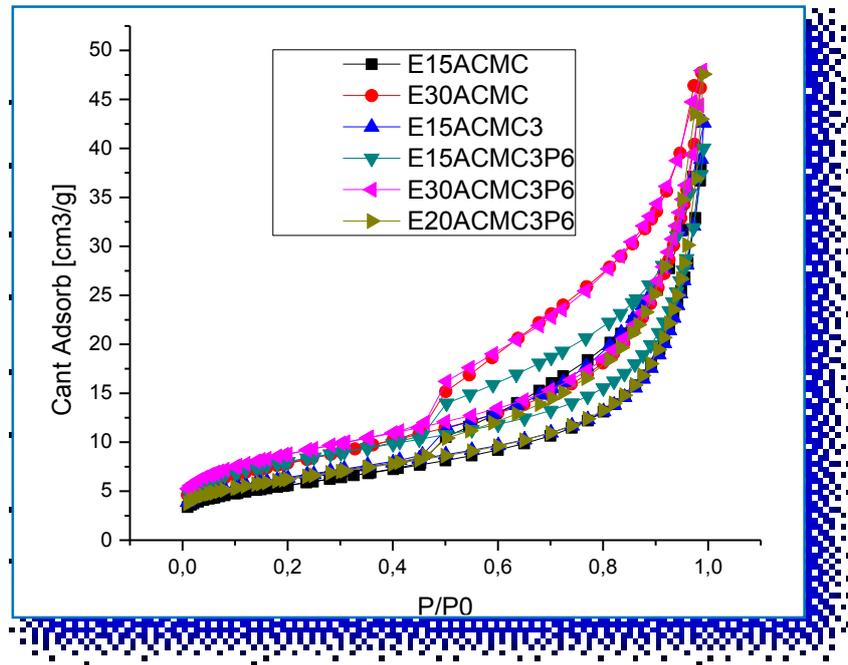
- 60 g aluminato de calcio.
- 140g arcilla molida pasa #100.

- 80 ml agua destilada.
- 5 ml de solución de CMC al 2%.
- Tamaño promedio de los extrudados D= 3,6mm. L= 3,6mm.

Los estudios del Análisis Textural: método De B.E.T, arrojaron los siguientes resultados:

Parámetros medidos	Resultados
Superficie Específica	31,26m <sup>2</sup> /g
Área de microporos	3,09 m <sup>2</sup> /g
Área Superficial Externa	28,17 m <sup>2</sup> /g
Adsorción. Área de poros acumulada entre 17 y 3000 Å de ancho	26,13 m <sup>2</sup> /g
Desorción. Área de poros acumulada entre 17 y 3000 Å de ancho	38,04 m <sup>2</sup> /g
<b>Volumen de poros:</b>	
Volumen total de poros menores que 1468 Å de ancho a P/P0 0,9828	0,069 cm <sup>3</sup> /g
Volumen de microporos	0,0013 cm <sup>3</sup> /g
Adsorción Volumen de poros acumulado entre 17 y 3000 Å de ancho	0,070 cm <sup>3</sup> /g
Desorción volumen de poros acumulado entre 17 y 3000 Å de ancho	0,075 cm <sup>3</sup> /g
<b>Medida de los poros:</b>	
Ancho promedio de poros en Adsorción (4V/A por BET)	87,89 Å
Ancho promedio de poros por adsorción. Método BJH (4V/A)	107,93 Å
Ancho promedio de poros por desorción. Método BJH (4V/A)	78,42 Å
Máximo volumen de poros a P/P0 0,9888	0,074 cm <sup>3</sup> /g
Ancho de poro promedio	277,84 Å

La comparación de los resultados de las isotermas de todas las muestras estudiadas, se observa en la figura 5.5.



**Figura 5.5.** Isotermas de adsorción de los distintos extrudados.

Los gráficos demuestran claramente que las curvas correspondientes al 30% cemento de aluminato de calcio son las que presentan condiciones más aptas desde el punto de vista textural, es de destacar el beneficio aportado por un tamaño más pequeño del extrudado.

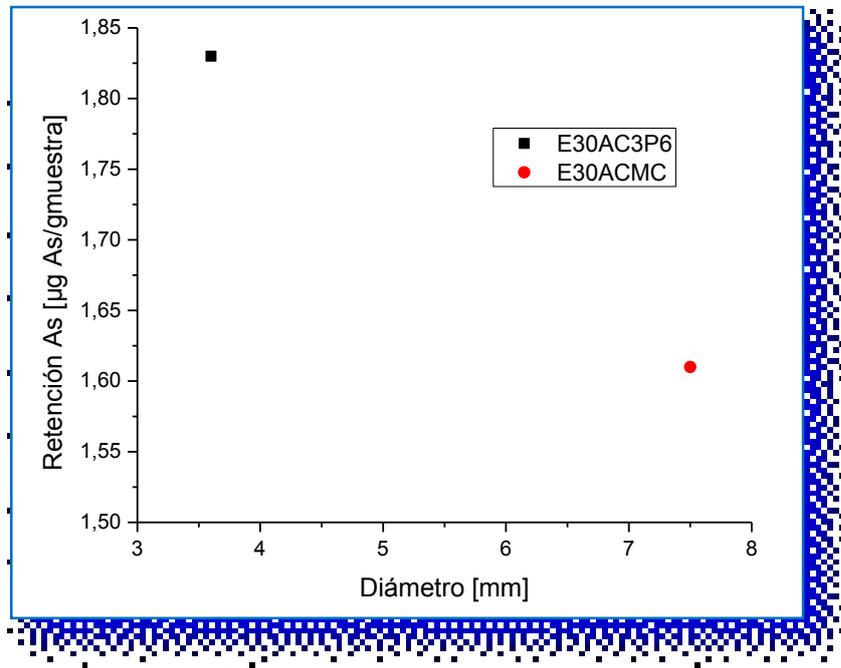
#### 5.4. Ensayos de Adsorción.

Todos los materiales fueron analizados desde el punto de vista de la remoción del contaminante, utilizando una relación de aproximadamente 20 g. de conformado con 150 ml de agua arsenical [As] = 250 ppb. En la tabla 5.1, se especifica la denominación de cada una de las muestras estudiadas. Es de destacar que todas estas muestras contienen la misma cantidad de Carboxi Metil Celulosa (CMC) al 2% como aditivo fluidificante.

**Tabla 5.1.** Tabla completa de las mediciones en extrudados.

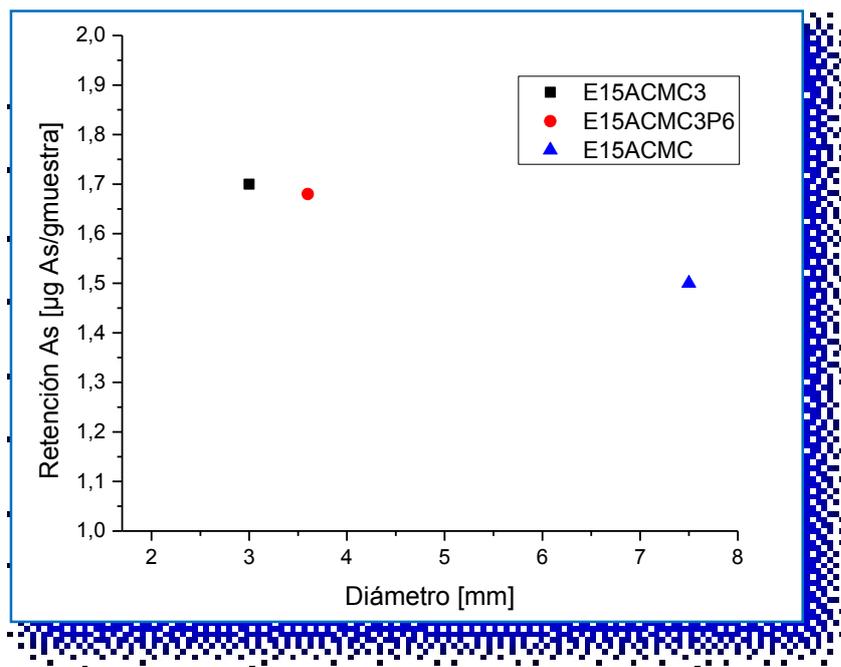
Muestra	Mediciones													
	% Aluminato	pH inicial	pH final	Sg [m2/g]	Vtotal [cm3/g]	DPoroprom. [A]	[As]inic. [ppb]	[As]final [ppb]	As ret [µg/g] µg	% remoción As	DE [mm]	LE [mm]	Masaext. [g]	ml soluc.
<b>E15ACMC3</b>	15	7,8	8,71	22,42	0,06	107,35	250	20	1,70	92	3,0	3,0	20,029	150
<b>E15ACMC3P6</b>	15	7,8	9,33	28,49	0,058	81,00	250	25	1,68	90	3,6	3,6	20,082	150
<b>E15ACMC</b>	15	7,8	9,01	18,93	0,057	114,50	250	50	1,50	80	7,5	7,5	20,018	150
<b>E20ACMC</b>	20	7,8	9,47	22,14	0,066	120,15	250	10	1,8	96	3,6	3,6	20,014	150
<b>E30ACMC3P6</b>	30	7,8	9,87	31,26	0,069	87,89	250	5	1,83	98	3,6	3,6	20,021	150
<b>E30ACMC</b>	30	7,8	9,31	27,91	0,071	102,35	250	30	1,61	90	7,5	7,5	20,487	150

La figura 5.6 representa la cantidad de As retenida en [ $\mu\text{g/g}$  muestra] Vs el Diám. del extrudado en [mm]. para una concentración 30% en aluminato de Ca.



**Figura 5.6.** Retención As Vs Diámetro extrudado, para extrudados E30AC3P6 y E30ACMC.

Los resultados indican que los extrudados más pequeños son más efectivos.



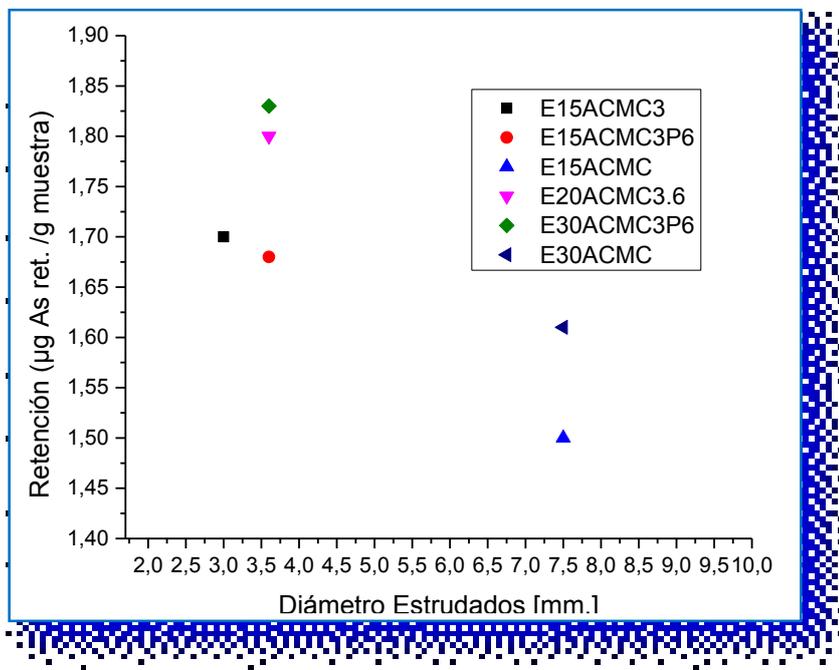
**Figura 5.7.** Retención de As vs diámetro de los extrudados.

Para el caso de extrudados conteniendo 15% de CAC, un gráfico similar al anterior, se observa en la fig. 5.7.

Se observa claramente también que, a iguales concentraciones de CAC, los estrudados de menor tamaño retienen una mayor cantidad de arsénico.

En el siguiente gráfico, comparamos la totalidad de las muestras en lo que se refiere a su capacidad de retención del As.

Observamos también que la muestra E20AC3P6 que tiene un 20% en aluminato de calcio que tiene una adsorción de As un poco menor que la A30AC3P6. Vemos aquí la incidencia que tiene la concentración de aluminato en la adsorción del As

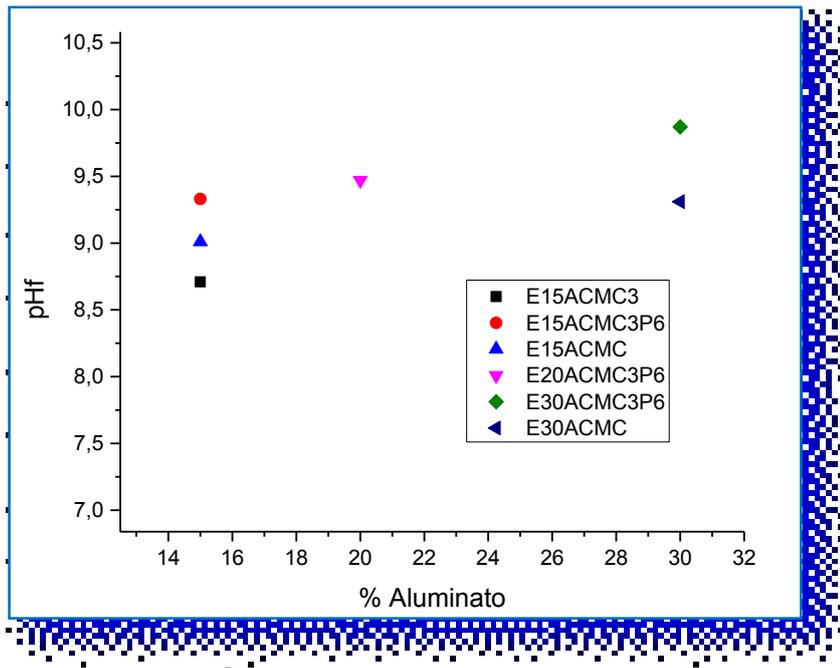


**Figura 5.8.** Retención de As vs diámetro de la totalidad de los extrudados.

La figura 5.8, demuestra que los extrudados E20ACMC3P6 son aptos para la retención del As.

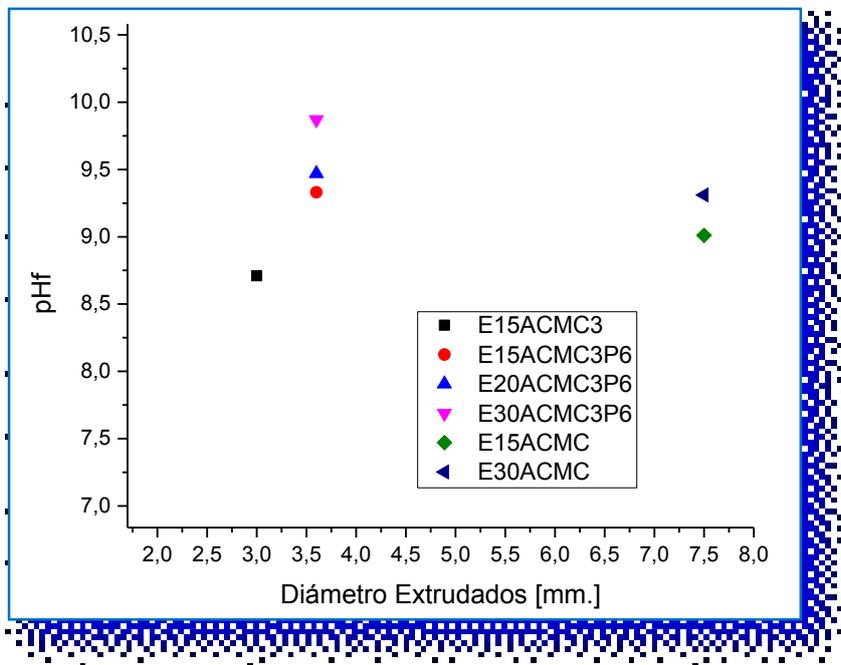
Con respecto al pH final:

A medida que aumenta la concentración de aluminato, el pH. final aumenta. Los estrudados del tipo **E20ACMC3P6** en el gráfico (Figura 5.9) se ubican a un valor de pH final intermedio.



**Figura 5.9.** porcentaje de aluminato vs pH final, de la totalidad de los extrudados.

Observamos que los valores de pH aumentan con el aumento de la concentración de aluminato y a la vez disminuyen a medida que aumenta el diámetro (tamaño) de los extrudados.



**Figura 5.10.** diámetro de los extrudados vs pH final, para el total de los extrudados.

De lo antes visto, se seleccionaron las muestras **E20ACMC3P6** y **E15ACMC3P6** ya que conducen a valores de pH final y de retención de Arsénico compatibles con las propiedades físicas de los extrudados, para realizar ciclos de adsorción de arsénico.

## **5.5. Ciclos de Adsorción para las muestras E20ACMC3P6 y E15ACMC3P6.**

### **5.5.1. E20ACMC3P6.**

La efectividad en el tiempo de los extrudados correspondientes al material identificado como **Muestra E20ACMC3P6** se resume en la tabla 5.2.

El ensayo para evaluar la efectividad del material como adsorbente consistió en pesar una cantidad de extrudados del orden de 20 g. (Tabla 5.2) a los que se le agregaron 150 ml de agua con una concentración de arsénico de 250 ppb. Se dejó en reposo durante 24 horas para facilitar la adsorción, y al cabo de ese tiempo, el líquido sobrenadante se separó del sólido (filtración con papel de filtro 589/3).

En el líquido filtrado se midió la [As] final y el pH. Se realizaron 26 ciclos.

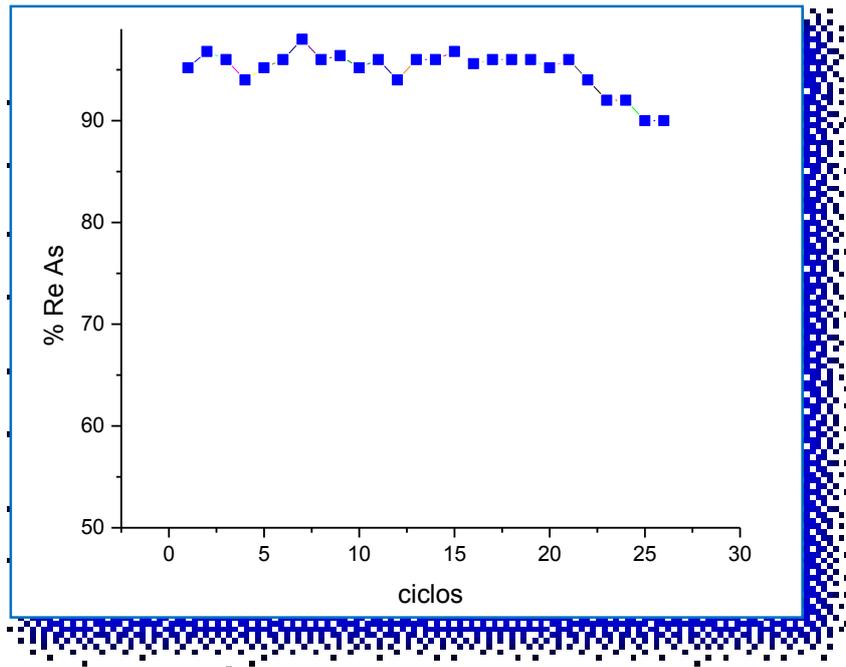
Las concentraciones de As final en el agua tratada fueron realizadas por la Técnica AAS-GF (EPA-3020/7010) Límite detección 10µg/l.

**Tabla 5.2.** Tratamiento de adsorción para la Muestra **E20ACMC3P6**.

Ciclo	pH inicial	pH fin	DE mm	LE mm	Sol As 250 ppb ml	[As] Equ. ppb	As ret µg/g	Remoción de As %	Masa g
1	7,80	10,01	3,6	3,6	150	12	1,78	95,2	20,0140
2	7,80	10,00	3,6	3,6	150	8	1,81	96,8	20,0140
3	7,80	9,91	3,6	3,6	150	10	1,80	96,0	20,0140
4	7,80	9,80	3,6	3,6	150	12	1,78	94,0	20,0140
5	7,80	9,73	3,6	3,6	150	12	1,78	95,2	20,0140
6	7,80	9,70	3,6	3,6	150	10	1,80	96,0	20,0140
7	7,80	9,65	3,6	3,6	150	5	1,84	98,0	20,0140
8	7,80	9,62	3,6	3,6	150	10	1,80	96,0	20,0140
9	7,80	9,12	3,6	3,6	150	9	1,81	96,4	20,0140
10	7,80	8,90	3,6	3,6	150	12	1,78	95,2	20,0140
11	7,80	8,72	3,6	3,6	150	10	1,80	96,0	20,0140
12	7,80	8,70	3,6	3,6	150	15	1,76	94,0	20,0140
13	7,80	8,67	3,6	3,6	150	10	1,80	96,0	20,0140
14	7,80	8,65	3,6	3,6	150	10	1,80	96,0	20,0140
15	7,80	8,63	3,6	3,6	150	8	1,81	96,8	20,0140
16	7,80	8,60	3,6	3,6	150	11	1,79	95,6	20,0140
17	7,80	8,60	3,6	3,6	150	10	1,80	96,0	20,0140
18	7,80	8,55	3,6	3,6	150	10	1,80	96,0	20,0140
19	7,80	8,42	3,6	3,6	150	10	1,80	96,0	20,0140
20	7,80	8,40	3,6	3,6	150	12	1,78	95,2	20,0140
21	7,80	8,32	3,6	3,6	150	10	1,80	96,0	20,0140
22	7,80	8,30	3,6	3,6	150	15	1,76	94,0	20,0140
23	7,80	8,25	3,6	3,6	150	20	1,72	92,0	20,0140
24	7,80	8,20	3,6	3,6	150	20	1,72	92,0	20,0140
25	7,80	8,10	3,6	3,6	150	25	1,69	90,0	20,0140
26	7,80	8,00	3,6	3,6	150	25	1,69	90,0	20,0140

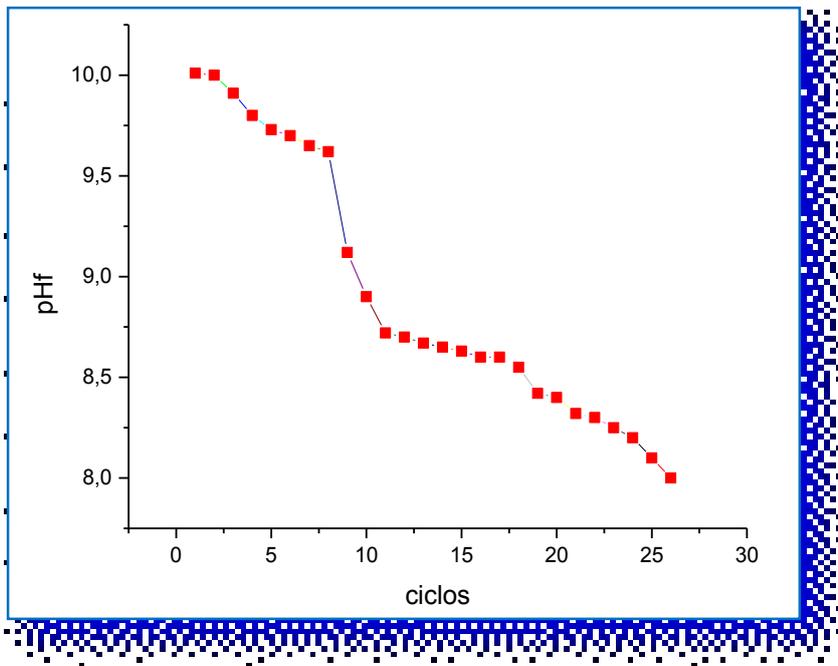
DE = Diámetro del extrudado; LE = Longitud del extrudado.

Haciendo uso de los valores obtenidos, la Figura 5.11 muestra la variación del % Re de arsénico en función del número de ciclos, observando claramente que el proceso muestra una eficiencia superior al 90% hasta el ciclo 26.



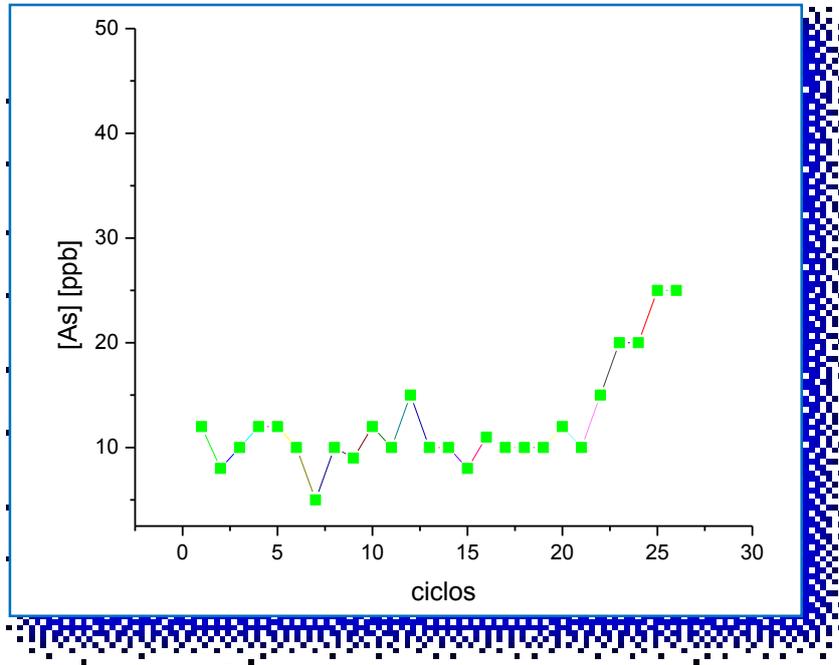
**Figura 5.11.** Porcentaje Re de As Vs número de ciclos de tratamiento muestra E20ACMC3P6.

En la Figura 5.12 se grafica la modificación del pH en función del avance del tratamiento, indicando una disminución del mismo hasta llegar a valores que se encuentran dentro de los requeridos por la normativa vigente (CAA).



**Figura 5.12.** pH final del tratamiento en función del número de ciclos de tratamiento muestra E20ACMC3P6.

Los datos obtenidos permiten demostrar que el arsénico en el agua tratada se mantiene constante dentro de los valores aceptables (10 ppb), pero se incrementa en de los últimos ciclos como se representa en la Fig. 5.13.



**Figura 5.13.** concentración de As en el agua tratada (en ppb) vs el número de ciclos muestra E20ACMC3P6.

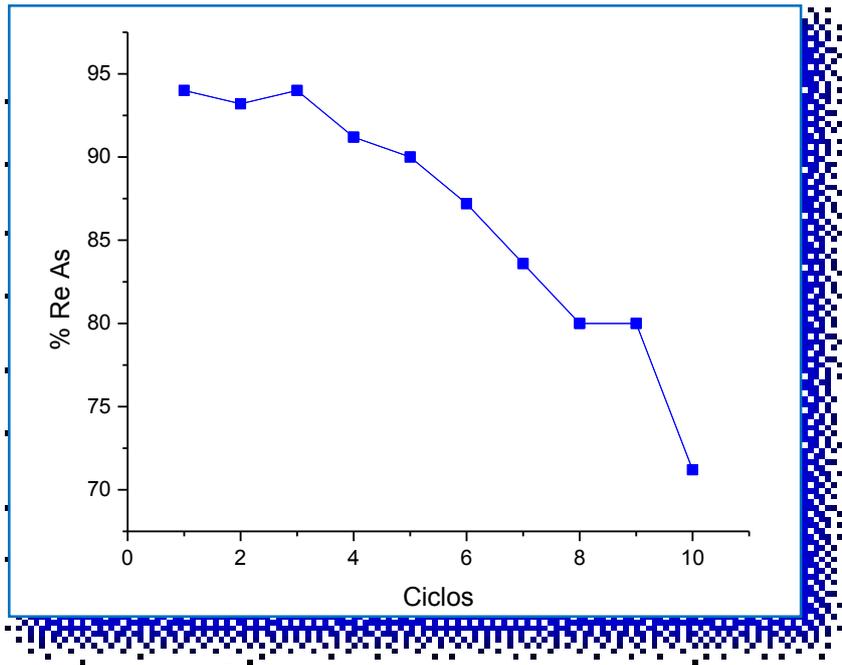
### 5.5.2. E15ACMC3P6.

Éste nuevo ensayo correspondiente a la selección realizada en base a los datos mencionados precedentemente permite llegar a los resultados indicados en la tabla 5.3. Se utilizó una operativa de tratamiento similar a la indicada en el punto 5.5.1.

**Tabla 5.3.** Tratamiento de Adsorción para la muestra **E15ACMC3P6**.

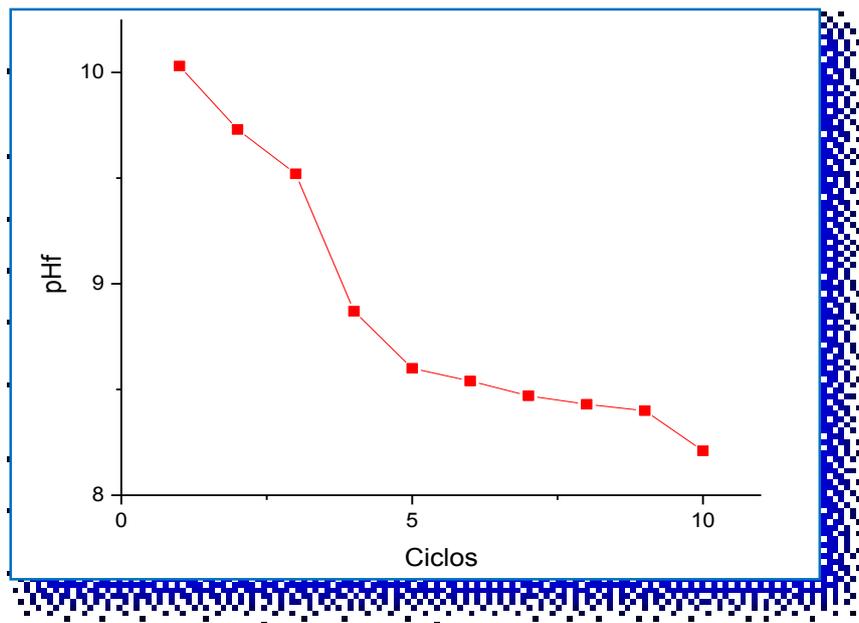
<b>Ciclo</b>	<b>pHf</b>	<b>[As] ppb</b>	<b>[As]<sub>eq.</sub></b>	<b>As<sub>ret</sub> µg/g</b>	<b>% Re As</b>	<b>Masa g</b>
<b>1</b>	10,03	250	15	1,76	94,0	20,0040
<b>2</b>	9,73	250	17	1,74	93,2	20,0040
<b>3</b>	9,52	250	15	1,76	94,0	20,0040
<b>4</b>	8,87	250	22	1,71	91,2	20,0040
<b>5</b>	8,60	250	25	1,69	90,0	20,0040
<b>6</b>	8,54	250	32	1,63	87,2	20,0040
<b>7</b>	8,47	250	41	1,57	83,6	20,0040
<b>8</b>	8,43	250	50	1,50	80,0	20,0040
<b>9</b>	8,40	250	50	1,50	80,0	20,0040
<b>10</b>	8,21	250	72	1,33	71,2	20,0040

De los resultados obtenidos, se observa que una retención de arsénico superior al 90 %, sólo se aprecia hasta el quinto ciclo de tratamiento, marcando la diferencia con la muestra anterior (ensayo 5.5.1) conteniendo 20% de cemento de aluminato de calcio, tal como se observa en la figura 5.14.



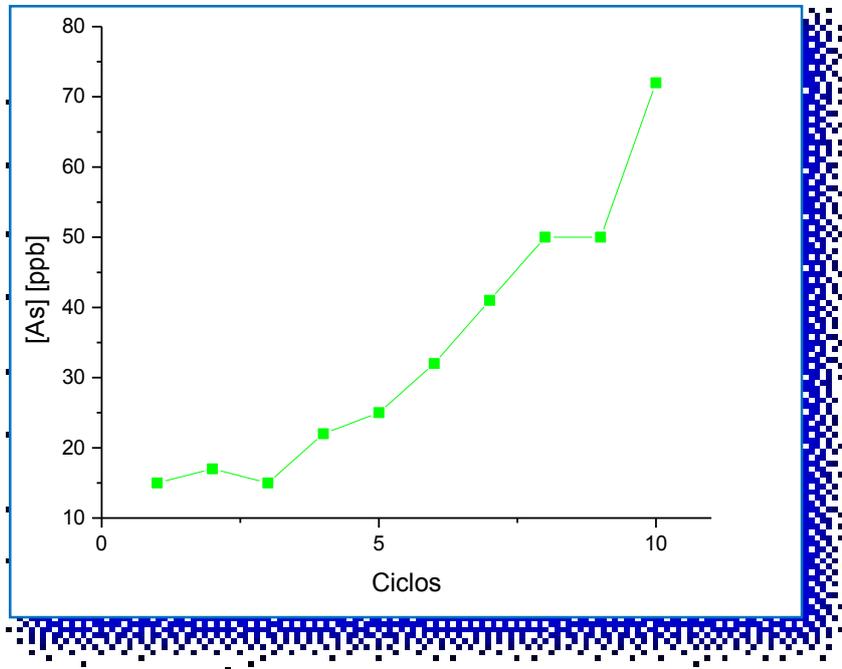
**Figura 5.14.** Porcentaje Re de As Vs número de ciclos de tratamiento muestra E15ACMC3P6.

La Figura 5.15 muestra una brusca disminución del pH hasta el ciclo número 5 manteniéndose aproximadamente constante (pero superior a 8). En éste aspecto el comportamiento de éste material muestra marcadas diferencias con el anterior, atribuibles a la menor proporción con el anterior del cemento CAC.



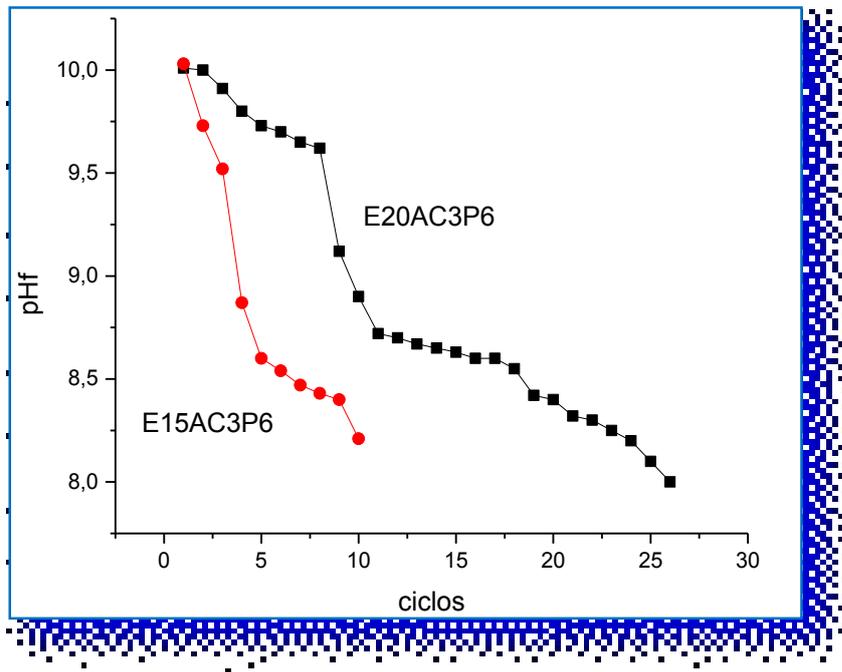
**Figura 5.15.** pH final del tratamiento en función del nro de ciclos muestra E15ACMC3P6.

Los datos obtenidos permiten demostrar que el arsénico en el agua tratada se mantiene constante dentro de los valores superiores a 10ppb, hasta el ciclo 3, incrementándose bruscamente a partir del cuarto ciclo, como se aprecia en la figura 5.16.



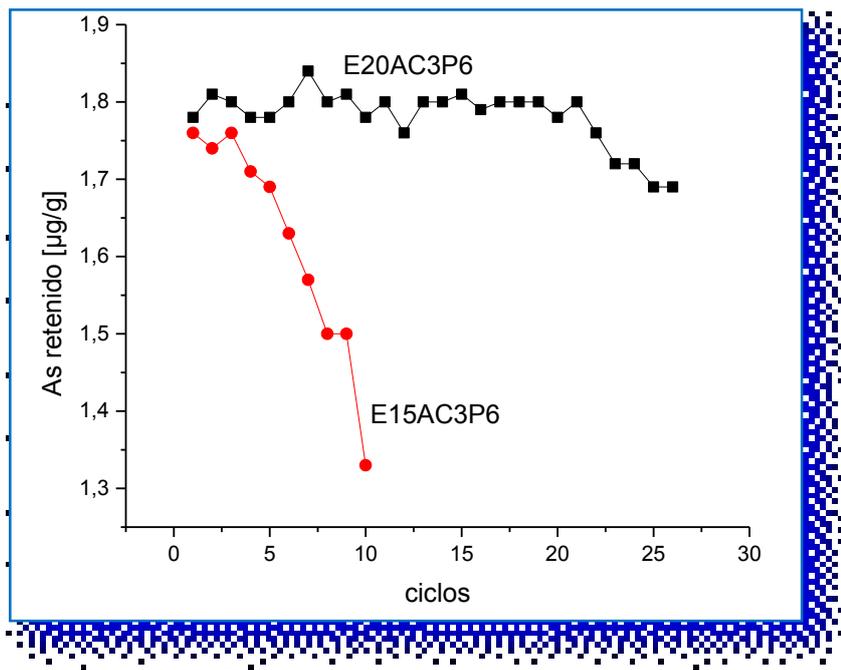
**Figura 5.16.** Concentración de As en el agua tratada vs el número de ciclos, muestra E15ACMC3P6.

La comparación de la variación del pH final para ambas muestras se indica en la figura 5.17.



**Figura 5.17.** pH vs número de ciclos para los dos tratamientos seleccionados.

El gráfico anterior complementado con las curvas de la figura 5.18, indica que la muestra **E20AC3P6** es más eficaz para la remoción del As del agua, no obstante persistir la incapacidad de alcanzar un pH adecuado a los requerimientos de las normativas para el agua de consumo.



**Figura 5.18.** As retenido en los dos tratamientos seleccionados.

### Conclusión parcial:

Comparando ambas muestras, pre-seleccionadas como las mejores para el proceso de adsorción del contaminante, vemos que los extrudados **E20AC3P6** dan valores de pH más altos que los correspondientes a los obtenidos para el material **E15AC3P6**. Asimismo, la muestra **E20AC3P6** presenta una mayor efectividad en la adsorción del arsénico, indicada por un mayor número de ciclos de tratamiento para lograr una concentración final del orden de 10 ppb de arsénico.

Sin embargo, el problema que persiste sigue siendo el pH de la solución resultante.

Como se ha analizado, ello es atribuido al proceso de hidratación del CAC, con la liberación del hidróxido de calcio y la solubilización del aluminio como ion aluminato favorecida a valores de pH superiores a 8. En base a éstos resultados, se propone la realización de un nuevo ensayo.

**Modificación tendiente a la optimización del tratamiento para disminuir el pH final.**

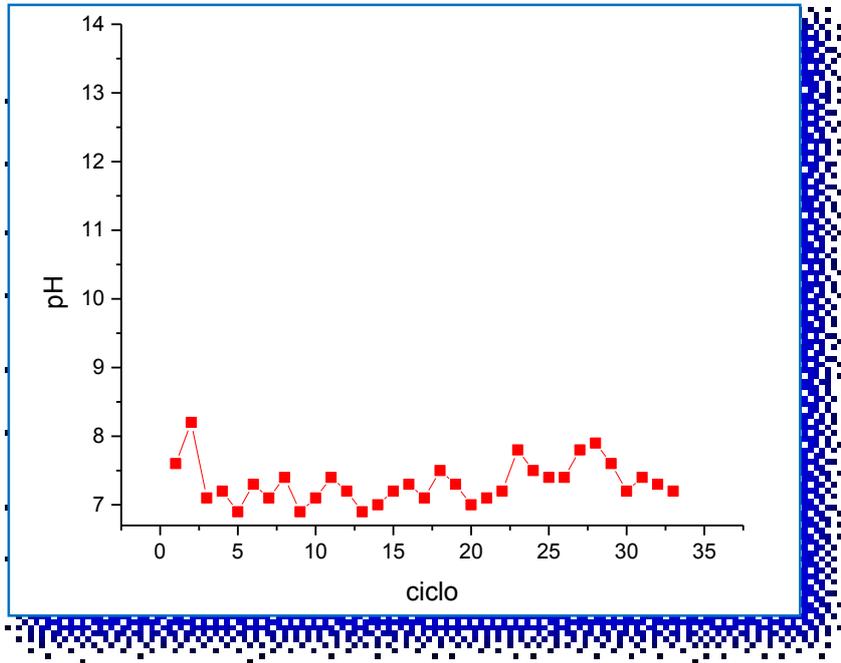
Para intentar una solución al problema, se ha postulado trabajar con una masa menor de extrudados, a fin de liberar una menor cantidad de hidróxido de Al al medio sin que modifique el equilibrio de adsorción de arsénico por parte del mineral de arcilla. A tal fin se realizó una experiencia similar a las anteriores utilizando 10 gr. De material E20AC3P6. La tabla 5.4 resume los datos obtenidos.

**Tabla:5.4.** Resultados del tratamiento de 10 gr. De extrudados en las condiciones experimentales del ensayo 5.5.1. Muestra E20AC3P6.

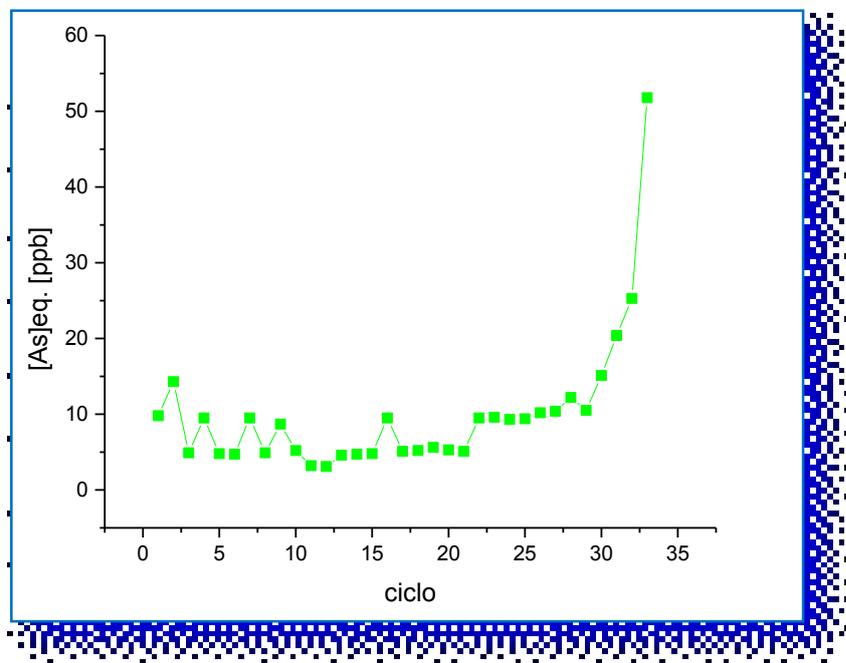
<b>Ciclo</b>	<b>pH</b>	<b>[As]eq. [ppb]</b>	<i>continuación</i>	<b>Ciclo</b>	<b>pH</b>	<b>[As]eq. [ppb]</b>
<b>1</b>	7,6	10		<b>17</b>	7,1	5
<b>2</b>	8,2	14		<b>18</b>	7,5	5
<b>3</b>	7,1	5		<b>19</b>	7,3	5
<b>4</b>	7,2	10		<b>20</b>	7,0	5
<b>5</b>	6,9	5		<b>21</b>	7,1	5
<b>6</b>	7,3	5		<b>22</b>	7,2	10
<b>7</b>	7,1	9		<b>23</b>	7,8	10
<b>8</b>	7,4	5		<b>24</b>	7,5	10
<b>9</b>	6,9	9		<b>25</b>	7,4	10
<b>10</b>	7,1	5		<b>26</b>	7,4	10
<b>11</b>	7,4	5		<b>27</b>	7,8	10
<b>12</b>	7,2	5		<b>28</b>	7,9	12
<b>13</b>	6,9	5		<b>29</b>	7,6	10
<b>14</b>	7,0	5		<b>30</b>	7,2	15
<b>15</b>	7,2	5		<b>31</b>	7,4	20
<b>16</b>	7,3	10		<b>32</b>	7,3	25
<i>continúa</i>				<b>33</b>	7,2	51

De la tabla surge que los valores de pH son comparativamente inferiores a los obtenidos en el ensayo 5.5.1 en tanto que la eficiencia en la remoción de arsénico en función de los ciclos de tratamiento es mayor.

La Figura 5.19 muestra la constancia del pH durante los ciclos de tratamiento, en tanto que la figura 5.20 indica que la eficiencia en la remoción de arsénico se mantiene hasta el ciclo número 30.



**Figura 5.19.** Valores de pH durante los ciclos de tratamientos, muestra E20AC3P6.



**Figura 5.20.** Concentración de arsénico vs número de ciclos.

## 5.6. Conclusiones

De los ensayos realizados en este capítulo se concluye que una menor relación extrudado/solución del material conteniendo 20 % de CAC como ligante resulta más efectiva, dado que el cemento no sólo incrementa la resistencia del extrudado, sino que también, conduce a una remoción del contaminante más adecuada. Éste último aspecto, se encuentra directamente vinculado al equilibrio ácido-base del sistema, por el cual una cantidad menor de CAC produce una menor liberación de hidróxido, manteniendo un valor de pH promedio de 7,5. Éste valor resulta compatible con la existencia del aluminio como sólido, situación que se ve reflejada en un valor de Al en solución que oscila entre 0,3-0,5 mg/l (próximo al valor establecido en la normativa vigente). Sin embargo, los valores de turbidez son superiores a los requeridos en un agua de consumo, del orden de 10 NTU, concomitante con el hidróxido de aluminio que queda en suspensión.

Finalmente, cabe mencionar que el proceso es altamente dependiente de parámetros como estabilidad del extrudado, contenido de CAC, pH del medio, cuyo balance conduce a un material que pueda significar una variante a la estrategia de remoción del contaminante mediante mineral de arcilla molido, seguido por una etapa de coagulación y sedimentación.

Eventualmente para el empleo de extrudados en el diseño de un filtro, se sugiere la inclusión de un material filtrante adicional para la separación del hidróxido precipitado.

## *Capítulo 6*

---

# *Estudios a nivel Planta Piloto*

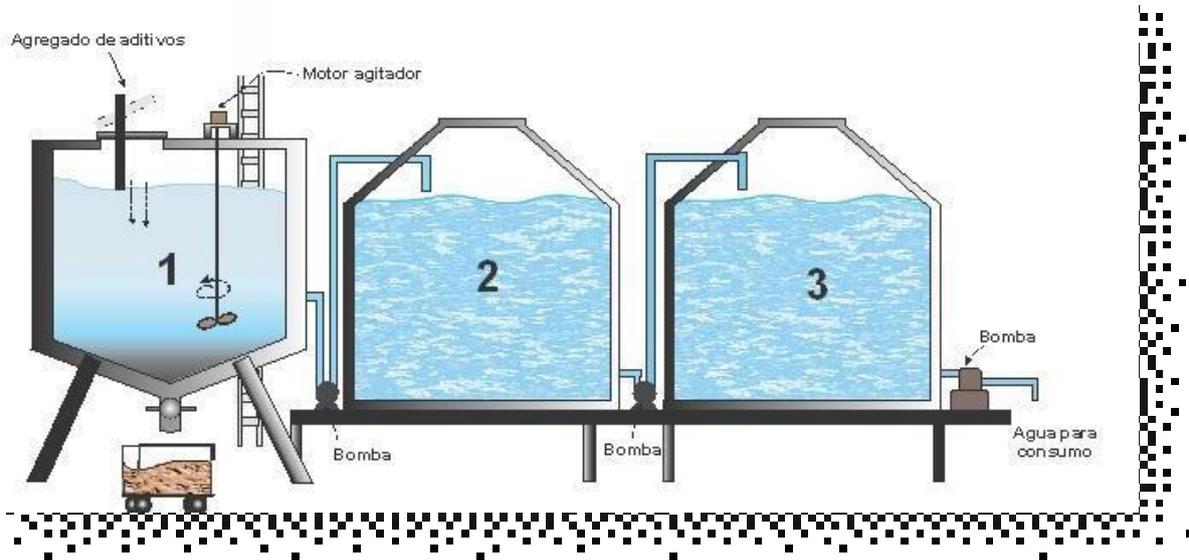
## **6. Estudios a nivel Planta Piloto. Resultados preliminares del análisis de escalado de plantas de tratamiento de 2.000 a 20.000 l/día mediante el empleo de material ferruginoso en polvo.**

### **6.1. Introducción.**

En el marco del proyecto interdisciplinario que viene desarrollándose desde hace alrededor de diez años, combinando las actividades geológicas de búsqueda de mineral (INREMI), químicas a nivel de laboratorio para atender la caracterización del mismo y las pruebas de adsorción necesarias para estimar las condiciones óptimas de tratamiento (CEQUINOR) y de diseño de un equipo que permita atender la disminución del contenido de arsénico a los valores recomendados por la OMS, la Unidad PlaPiMu-LaSeiSic ha desarrollado diferentes estrategias metodológicas sobre la base de los resultados de laboratorio y de escala banco. En esta última escala se realizaron pruebas con diferentes concentraciones de As. Siendo un proceso tipo batch, el número de ciclos de tratamiento depende de la concentración inicial de arsénico y de las características físico-químicas de las aguas. Al respecto cabe mencionar que las pruebas se realizaron con agua arsenical preparada en el laboratorio por dilución de una solución patrón, conteniendo las concentraciones deseadas de As. Debe acotarse que en estas condiciones no se ha analizado el efecto de la presencia de especies que eventualmente puedan competir con el arseniato presente, situación que puede afectar la eficiencia del proceso o disminuir ligeramente el número de ciclos de tratamiento.

Trabajando con una concentración de 1.000 µg/l se logró reducir el contenido del contaminante a 10 µg/l en 5 ciclos con las condiciones fijadas en el laboratorio (González, 2015). Sin embargo, como esos valores no se correlacionaban con los valores permitidos de turbidez, se modificó el esquema operativo: para evitar el agregado de mayor cantidad de coagulante, se logró el cometido mediante la inclusión de un segundo recipiente para facilitar se complete la sedimentación inconclusa en el primero.

Los resultados condujeron al equipo experimental que se indica en la Figura 6.1, utilizando las condiciones operativas que se indican en la Tabla 6.1 (Soto et al, 2013).



**Figura 6.1.** Equipo experimental de eliminación de As en aguas con las condiciones que se indican en la tabla 6.1. En el tanque 1 ocurre el proceso de adsorción, en el tanque 2 se completa la sedimentación y el tanque 3 corresponde al almacenamiento del agua en condiciones de consumo ( $10 \mu\text{g/l}$ ,  $<3 \text{ NTU}$ ).

**Condiciones de tratamiento:**

- a) Dosis de adsorbente: 200 Kg.
- b) Volumen de agua a tratar: 2.000 litros.
- c) Aditivos: coagulante: PAC.
- d) Oxidante-bactericida:  $\text{NaClO}$ .
- e) Agitación en el tanque 1 (de reacción): 1 hora.
- f) Velocidad final de agitación: 800 rpm.
- g) Sedimentación en el tanque: 1:23 hs.
- h) Tiempo en el tanque 2: mínimo 6 hs.

En base a los resultados obtenidos ha sido posible la instalación de una primera planta de tratamiento en la localidad de Punta Indio, en la Escuela N°1 del Paraje La Viruta la que, en función de la calidad de las aguas cuyo único parámetro que se apartaba de la normalidad era la concentración de arsénico,

(alcanzando valores que temporalmente oscilaban entre 160 y 200  $\mu\text{g/l}$ ) se logró el procesamiento de más de 200.000 litros de agua sin cambio de adsorbente. La Figura 6.2 corresponde a fotos de la planta experimental de referencia.



**Figura 6. 2.** A) Planta experimental ubicada en Escuela N°1 Paraje La Viruta. Punta Indio Provincia de Buenos Aires. B. Planta de tratamiento con capacidad de tratamiento de 2000 litros/día instalada.

Los resultados reportados precedentemente han sentado las bases para proponer un nuevo objetivo, y es así que en este trabajo de tesis doctoral se trabajó para establecer el mecanismo de diseño que permita escalar el procedimiento de remoción del contaminante para el tratamiento de un volumen de agua mayor. Dicho procedimiento es conocido como *Diseño por Similitud*. Para ello, avanzando sobre aspectos básicos analizados a nivel escala laboratorio/piloto/banco, referidos al empleo de especies minerales ricas en hierro como geoadsorbentes del contaminante, se propone profundizar la etapa de diseño y desarrollo de una planta de tratamiento de aproximadamente 20.000-30.000 litros, que permita el abastecimiento de agua de consumo a pequeñas-medianas poblaciones.

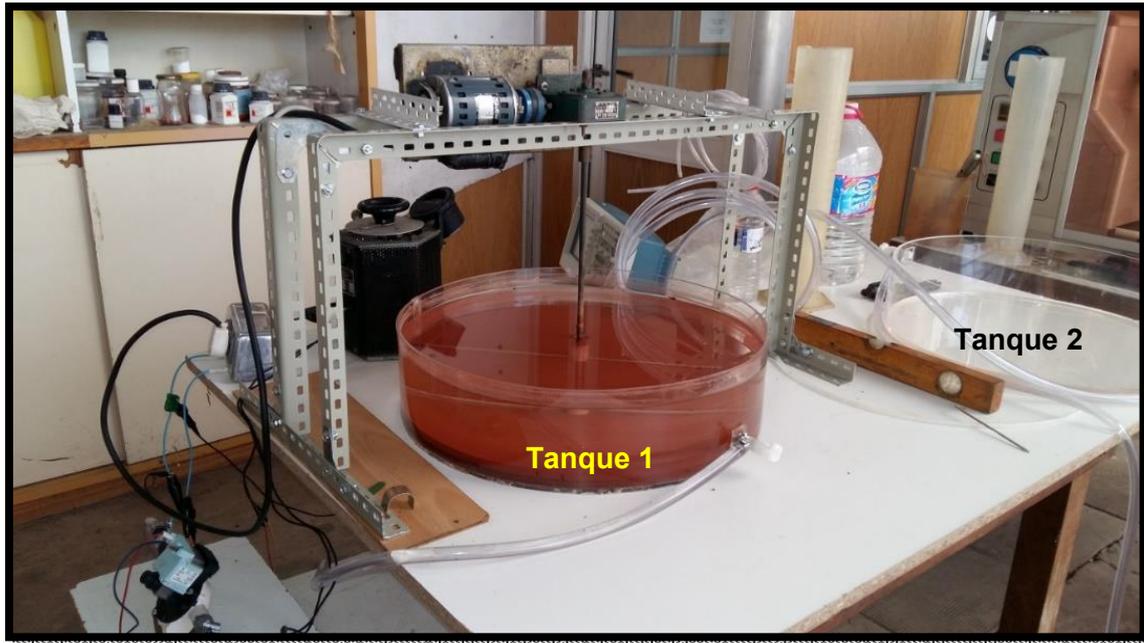
Para el cumplimiento del objetivo planteado, se desarrolló un modelo a escala, utilizando los conceptos del análisis dimensional, logrando similitud geométrica, cinemática y dinámica entre un modelo y un prototipo, planteado para tratar capacidades de 20.000 a 30.000 litros de agua. Se procura que el modelo permita predecir los requerimientos de diseño de la planta prototipo.

La ventaja del mencionado análisis es predecir los resultados de un proyecto y al respecto, cabe señalar que mediante el análisis dimensional se pueden formar agrupaciones adimensionales y trabajar con ellas en lugar de utilizar las magnitudes físicas reales, reduciendo el número de variables. Así, el modelo físico consiste en un sistema semejante simplificado que permite su estudio y medición con mayor facilidad.

Asimismo, es de remarcar que, para asegurar que el modelo represente adecuadamente al prototipo, es necesario que ambos guarden similitud geométrica, cinemática y dinámica.

## **6.2. Características del modelo.**

El modelo consiste en dos tanques cilíndricos, uno con agitación (Tanque 1) y otro que cumple funciones de almacenamiento del agua tratada (Tanque 2). La Figura 6.3 corresponde al modelo utilizado.



**Figura 6.3.** Diseño del modelo.

En el tanque 1 se ponen en contacto agua conteniendo arsénico y el material ferruginoso, de forma equivalente al tanque 1 de la Figura 6.1, en el que tiene lugar el proceso de adsorción.

Cabe mencionar que el proceso de agitación ha sido previsto en la parte inferior del tanque, como se detalla más adelante, observando el sistema con más detalle en la Figura 6.4 correspondiente al primer tanque del prototipo, para el tratamiento de un volumen de agua del orden de 20.000 litros de agua.



**Figura 6.4.** Diseño del Prototipo. Detalle del sistema de agitación.

### 6.2.1. Análisis dimensional para el diseño del modelo: características geométricas.

El diseño del modelo comenzó con el **planteamiento de la geometría del prototipo**, estableciendo que el mismo consista en dos depósitos circulares de cemento, de medidas estandarizadas: 5 metros de diámetro ( $D$ ) y 1,3 metros de altura ( $H$ ).

La capacidad total prevista para estos tanques queda determinada por la expresión:

$$Vol = \pi * \left(\frac{D}{2}\right)^2 * H = \pi * \left(\frac{5m}{2}\right)^2 * 1.3m$$

$$Vol = 25,5m^3 = 25000l.$$

Se utilizará como volumen útil 20.000 l.

El modelo se planteó con una escala prototipo/modelo  $\lambda=10$ , por lo que la semejanza geométrica se aplica a:

#### a) Cálculo del Diámetro ( $D$ ) del modelo.

$$\frac{D_P}{D_M} = \frac{5m}{0,5m} = 10 = \lambda$$

Donde el subíndice  $M$  significa modelo y  $P$  prototipo.

#### b) Cálculo de la Altura ( $H$ ) del modelo.

$$\frac{H_P}{H_M} = \frac{1,3m}{0,13m} = 10$$

$$H_M = 0,13m$$

#### c) Cálculo del Volumen ( $V$ ) del modelo

$$Vol_M = \pi * \left(\frac{D_M}{2}\right)^2 * H_M$$

$$Vol_M = \pi * \left(\frac{0,5}{2}\right)^2 m^2 * 0,13m = 25,5 m^3$$

$$\frac{Vol_P}{Vol_M} = \frac{25500l}{25,5l} = 1000 = \lambda^3$$

A continuación, se hace referencia a otros datos empleados en el diseño del modelo, basados en datos obtenidos previamente (Bird, 2002).

- Densidad material ferruginoso = 2,3 g/cm<sup>3</sup>.

- Cantidad de agua = 20 l.
- Relación material ferruginoso/agua = 1/10.
- Cantidad de material ferruginoso = 2 Kg.

A partir de estos datos es posible calcular la altura que alcanzará el material adsorbente una vez decantado, dato necesario para definir la colocación del orificio de descarga del agua tratada, el que obviamente deberá localizarse por encima de la masa del sólido adsorbente, de modo que, al momento de pasar el agua al segundo tanque, el material quede en el tanque 1.

La serie de ecuaciones indicadas a continuación, permiten definir este último aspecto:

$$\text{Volumen arcilla} = \frac{\text{masa arcilla}}{\text{densidad arcilla}} = \pi R^2 ha$$

$$\frac{2kg}{2,3 \text{ g/cm}^3} = \pi (25cm)^2 ha$$

$$ha = \frac{2kg}{2,3 \text{ g/cm}^3} \frac{1}{\pi (25cm)^2} \frac{1000g}{1kg} = 0,44 \text{ cm}$$

$$ha = 0,44 \text{ cm} = 0,0044m$$

Siendo *ha* la altura del material arcilloso en el tanque 1.

Considerando una altura aproximada de las paletas del agitador de 2 cm, el orificio de descarga quedará localizado a 3 cm de altura sobre la base del tanque 1.

#### **d) Cálculo del Conducto de salida.**

Considerando el dato indicado a continuación para el prototipo y por la ley de similitud se puede calcular el diámetro del conducto de salida.

Del prototipo = 2" = 5 cm.

Del modelo  $\rightarrow \lambda = D_p/D_m = 10 \rightarrow D_m = 0,5 \text{ cm}$ .

Se concluye que el diámetro del conducto de salida del modelo será de 0,5 cm.

### 6.2.2. Análisis dimensional para el diseño del modelo: características técnicas.

Con el modelo en funcionamiento se pueden calcular los parámetros referidos a la operatividad del equipo, tales como potencia del motor, número de vueltas del agitador, potencia de la bomba de descarga del tanque 1 al tanque 2 y caudal de descarga, para luego obtener mediante las leyes de semejanza los mismos parámetros para el desarrollo del prototipo.

#### Potencia de agitación en el modelo.

Para el modelo se desarrolló un sistema de agitación que consiste en una paleta de igual medida al diámetro del tanque, con un eje central conectado a un motor con un reductor de velocidad.

Para obtener el dato de potencia suministrada al sistema de agitación se midió con un osciloscopio los valores de tensión y corriente con el sistema en funcionamiento. Para medir la corriente se usó una resistencia de alta precisión de 0,042  $\Omega$ .

Para la realización de los cálculos correspondientes es necesario utilizar algunos números adimensionales relevantes, como por ejemplo el **Número de Potencia**. El mismo se calcula a partir de la siguiente expresión:

$$Np = \frac{P}{V^3 d^5 \rho}$$

P = Potencia de agitación del impulsor [Watt].

V = en esta expresión se refiere a la velocidad de rotación [rps].

d = diámetro del agitador [m].

$\rho$  = densidad del fluido [kg/m<sup>3</sup>].

Recordando que para la similitud geométrica se empleó un valor de  $\lambda = 10$  (Prototipo/Modelo), la **similitud cinemática** implica:

$$V_P = \left(\frac{1}{\lambda}\right)^n V_M$$

donde:

n = 1 para movimiento de fluidos.

$n = 3/4 \rightarrow$  para suspensión de sólidos.

$n = 2/3 \rightarrow$  para iguales tasas de transferencia de masa.

Teniendo en cuenta que, en este caso,  $n=1$ , se concluye que:

$$V_P = 1/\lambda V_M$$

Los números adimensionales son iguales tanto en el modelo como en el prototipo. Por lo tanto, igualando los números de potencia:

$$\frac{P_M}{V_M^3 d_M^5 \rho} = \frac{P_P}{V_P^3 d_P^5 \rho}$$

El primer término es el número de potencia del modelo y el segundo corresponde al número de potencia del prototipo.

Por consiguiente:

$$P_P = P_M \frac{V_P^3 d_P^5}{V_M^3 d_M^5}$$

La razón  $D_P^5/D_M^5$  es igual a  $\lambda^5$ , y la razón  $V_P^3/V_M^3$  es igual a  $(1/\lambda)^3$ , por lo que la ecuación queda igual a:

$$P_P = P_M \left(\frac{1}{\lambda}\right)^3 \lambda^5$$

$$P_P = P_M \lambda^2$$

La semejanza de velocidad puede calcularse también haciendo uso de los Números de Reynolds, considerando que los mismos deben permanecer iguales en modelo y prototipo  $\rightarrow Re_M = Re_P$ .

$$\frac{V_M d_M \rho}{\mu} = \frac{V_P d_P \rho}{\mu}$$

$$V_M d_M = V_P d_P$$

$$V_P = V_M \frac{d_M}{d_P}$$

$$V_P = V_M \frac{1}{\lambda}$$

### 6.3. Datos experimentales y cálculos.

Para obtener el dato de potencia en el modelo se midieron los valores de tensión y corriente con un osciloscopio, con el sistema en funcionamiento y sin agitación para lo cual se desmontó el eje del agitador, haciendo funcionar solo el motor. Para medir la corriente se usó una resistencia de alta precisión de  $0,042 \Omega$ .

#### i) Sistema en funcionamiento.

Se obtuvieron los siguientes valores:

Tensión efectiva = 208 V.

Tensión en la resistencia = 19,8 mV.

$\Delta T = 1,7$  seg.

A partir de estos datos se pudo calcular la intensidad de corriente  $I$ , a partir de la expresión:  $V = R I$ .

Donde:

$V$  es en este caso el voltaje aplicado y

$R$  es la resistencia.

$$19,8 \text{ mV} = 0,042 \Omega I$$

$$I = \frac{19,8 \text{ mV}}{0,042 \Omega} = 0,471 \text{ A}$$

Por otra parte, la potencia se calcula con la expresión:

$$P = V I \cos \varphi$$

Donde  $\cos \varphi$  se calcula de la siguiente manera:

Si 20 segundos corresponde a un giro de  $360^\circ$ , 1,7 segundos, el tiempo observado precedentemente son  $30,6^\circ \rightarrow \varphi = 30,6^\circ$

$$\cos \varphi = \cos 30,6^\circ = 0,866$$

Por consiguiente y utilizando el dato del voltaje ( $V= 208 \text{ v}$ ) se obtiene la Potencia requerida para el funcionamiento:

$$P = 208V \cdot 0,42A \cdot 0,866 = 75,6 \text{ Watt}$$

**ii) Sistema sin funcionamiento.**

Se obtuvieron los siguientes valores:

Tensión efectiva = 208 V.

Tensión en la resistencia = 19 V.

$\Delta T = 1,7 \text{ seg.}$

Estos datos permitieron realizar los cálculos de corriente y potencia, como en el caso anterior (con funcionamiento).

$$V = R I$$

$$19mV = 0,047\Omega I$$

$$I = \frac{19mV}{0,047\Omega}$$

Como se calculó más arriba  $\varphi = 30,6^\circ$

$$\cos \varphi = \cos 30,66 = 0,866$$

$$P = V I \cos \varphi$$

$$P = 208V \cdot 0,4A \cdot 0,866 = 72 \text{ Watt}$$

**La Potencia de agitación pura(Ppu)** surge de la diferencia de los valores obtenidos en i) e ii).

Potencia de agitación pura = potencia con agitación – potencia sin agitación.

$$P_{pu} = 75,6Watt - 72Watt = 3,6Watt$$

A partir de estos datos es posible calcular la potencia de agitación en el prototipo:

$$P_p = P_M \lambda^2$$

$$P_p = 75,6W * 10^2$$

$$P_p = 7560W \approx 10HP$$

Se concluye que el prototipo requiere una Potencia de 10 HP.

En lo que respecta a la **velocidad de agitación**, para el prototipo, la misma se calcula según:

$$V_p = \left(\frac{1}{10}\right)^1 27rpm$$

$$V_p = 2,7rpm \approx 3rpm$$

Se concluye que la velocidad de agitación del prototipo = 3 rpm.

Finalmente, los siguientes datos correspondientes a la bomba centrífuga utilizada en el modelo (datos del instrumento: 30 W, rendimiento  $\eta$  del 10%,  $P_M = 4 \times 10^{-3}$  HP,  $D_M$  (rodete) = 2" y  $N_M$  (velocidad rotación) = 2700 rpm) permiten realizar el cálculo para el prototipo.

Para el mismo, debe hacerse uso de las leyes de semejanza y el análisis de los números adimensionales.

El número adimensional de potencia de la bomba es:

$$C_p = \frac{P}{N^3 D^5}$$

Es necesario remarcar que se necesita una bomba de alto caudal, ya que se precisa vaciar un tanque de 20.000 litros en menos de una hora, y descargar el líquido a una altura de 2 metros.

A partir de los datos de las bombas de alto caudal existentes en el mercado, se analizan las características de aquellas que eventualmente puedan cumplir con los requisitos mencionados. A partir del análisis dimensional se efectúan los cálculos requeridos de la potencia de la bomba para comparar con los ofrecidos por el mercado para verificar se satisfagan las necesidades. Al

respecto cabe mencionar que una bomba que se obtiene en el mercado y que seguramente se encuentra en condiciones aceptables para atender con los requerimientos de caudal y altura es aquella de 2 HP de potencia.

Por ley de semejanza,  $C_{PM} = C_{PP}$

$$\frac{P_M}{N_M^3 D_M^5} = \frac{P_P}{N_P^3 D_P^5}$$

Donde:

$P_P$  = Potencia consumida en el prototipo.

$D_P$  = diámetro del rodete de la bomba.

$N_P$  = velocidad rotación.

Se puede calcular la potencia consumida en el prototipo a partir de la expresión:

$$P_P = \left(\frac{N_P}{N_M}\right)^5 \left(\frac{D_P}{D_M}\right)^3 P_M$$

$$P_P = \left(\frac{2900}{2700}\right)^5 \left(\frac{6}{2}\right)^3$$

Concluyendo que la potencia necesaria para la bomba del prototipo es de:

$$P_P = 1,2HP$$

ajustándose a los de la bomba comercial.

El **Caudal de la bomba del prototipo** puede calcularse a partir del número de potencia:

$$P = \frac{Qh}{\eta 75}$$

Siendo  $P$  la potencia en HP.

$Q$  el caudal en l/s.

$h$  la altura de elevación en metros y

$\eta$  el rendimiento de la bomba.

El **rendimiento de la bomba** en las condiciones de funcionamiento para la bomba seleccionada se calcula según los datos de fabricación, teniendo en cuenta una altura de 5 metros (estipulada), una potencia de 2 HP y un caudal de  $32 \text{ m}^3/\text{h} = 8,89 \text{ l/seg}$ :

$$\eta = \frac{Qh}{P 75}$$

$$\eta = \frac{8,89 \text{ l/s} 5\text{m}}{2\text{HP} 75} = 0,296$$

$$\eta = 29,6\%$$

Considerando que la altura de elevación del líquido es considerablemente menor (1,5 m), utilizando la bomba de 2 HP y  $\eta = 30\%$  se obtiene un caudal de 29,6 l/s.

$$Q = \frac{29,6\% 2\text{HP} 75}{1,5\text{m}} = 29,6 \frac{\text{l}}{\text{s}}$$

#### 6.4. Parámetros operacionales.

En este ítem se reportan los ensayos realizados para optimizar las condiciones operativas que permitan el funcionamiento adecuado del modelo a fin de escalar al correspondiente prototipo. Los parámetros operacionales utilizados en las plantas de 2000 litros/día, sirven de base para ser utilizados en el modelo. Cabe recordar que, en las mismas, la relación sol/liq =10, el tiempo de agitación es de 1 hora, la velocidad de rotación en el agitador es de 26 r.p.m, y 24 hs de reposo para promover la sedimentación del sólido. Ésta se acelera mediante el agregado de PAC, 5 min antes de la finalización de la agitación. La relación PAC agua utilizada fue de 260 ml por 2000 litros de agua,

##### a) Relación adsorbente/agua.

Se utilizaron 20 litros de agua y 2 Kg material ferruginoso

##### b) Tiempo de agitación.

El primer ensayo realizado sobre la base de las condiciones mencionadas en las plantas de 2000 litros, hace uso de agua preparada en el laboratorio

conteniendo 250 ppb de arsénico. El agregado de 2,4 ml de PAC, a los 55 minutos de agitación fue seguido de una etapa de reposo de 23 horas. La toma de muestra se realizó por la parte inferior, según el diseño original) y también se tomó una muestra usando una bomba adaptada para que flote en superficie del líquido para efectuar la toma de muestra. Los resultados de la concentración de arsénico y turbidez son 10-25 ppb y 12,5 NTU en la parte inferior y 5 ppb y 1,23 NTU en el agua extraída de la parte superior.

Los ensayos posteriores tratan de analizar el efecto del tiempo de agitación. Para la realización de los mismos se toman 100 ml de muestra de agua de la parte superior del tanque, a los 15, 30 y 45 minutos de comenzada la agitación. El vaso de precipitado conteniendo los 100 ml se coloca en agitador magnético y se agrega la cantidad de PAC según la relación establecida, durante 2 minutos. A tal fin se diluye el PAC comercial (25 ml PAC completando a 100 ml con agua destilada). Debido a que 1 gota equivale a 0,05 ml, se utiliza 1 gota del PAC diluido para los 100 ml de agua a tratar. De esta forma se mantiene la relación líquido/PAC necesaria. En el volumen tratado se determina concentración de arsénico, de aluminio y turbidez, después de 24 horas totales.

La Tabla 6.1 presenta los resultados obtenidos, para las muestras que se detallan:

**Muestra 1:** extracción a los 15 minutos de comenzada la agitación. Una gota de floculante y reposo durante 23 horas 45 min.

**Muestra 2:** extracción a los 30 minutos de comenzada la agitación. Una gota de floculante y reposo durante 23 horas 30 min.

**Muestra 3:** extracción a los 45 minutos de comenzada la agitación. Una gota de floculante y reposo durante 23 horas 15 min.

**Tabla 6.1. Concentración de arsénico, aluminio y turbidez para los distintos tiempos de agitación.**

MUESTRA	Concentración As (ppb)	Concentración Al (mg/l)	Turbidez NTU
1	25	0,0535	10,6
2	10-25	0,0462	7,2
3	<10	0,0322	2,9

Básicamente, de las condiciones experimentales empleadas en el modelo se lograron resultados de turbidez y calidad de agua correctas para el consumo, con tiempos de agitación inferiores a 1 hora. Es importante resaltar la importancia del agregado de PAC para acelerar el proceso adsorción/coagulación/sedimentación.

### 6.5. Conclusiones.

Con el desarrollo de un equipo para el tratamiento de 20.000 litros/día se procura ampliar el campo de acción de la estrategia tecnológica de adsorción mediante el empleo de un geoadsorbente. El escalado y los resultados obtenidos son altamente auspiciosos para sustentar el pasaje modelo-prototipo, para poder atender las situaciones y necesidades planteadas regionalmente. El sistema de agitación planteado a nivel del modelo ha resultado más efectivo que el empleado en el sistema experimental de tratamiento de 2.000 litros/día, contribuyendo a mejorar las condiciones de operabilidad y costo del equipo. De los resultados obtenidos, el modelo diseñado parece ser un sistema adecuado para el tratamiento de remoción de arsénico debiendo aun optimizarse las condiciones de trabajo en el prototipo cuya construcción se encuentra prácticamente terminada. Es de destacar, la importancia de la toma de muestra, ya que, extrayendo el agua tratada de la parte superior, mejora los valores de turbidez. Por otra parte, los ensayos sugieren que, es posible lograr valores aceptables de concentración de arsénico y turbidez a menores tiempos de agitación. Por otra parte, el contenido de Al remanente en solución, se encuentra por debajo de los valores límites establecidos en el CAA, estimando entonces, que la cantidad de coagulante agregada es correcta. Se espera que la nueva

tecnología desarrollada resulte de importancia para su implementación en amplias zonas del país, sin acceso al vital recurso en condiciones aptas para su consumo, que han manifestado su interés en el proceso diseñado por el grupo de la UNLP, atentas al mejoramiento socio-sanitario y económico regional.

A partir del diseño del modelo y mediante la aplicación del análisis adimensional, así como de las leyes de semejanza y con el aporte de los respectivos estudios fisicoquímicos y analíticos, se busca desarrollar plantas de mayor capacidad de tratamiento.

### **Referencias**

Bird, R.B., Stewart, W.E., Lightfoot, E.N., 2002. Transport Phenomena. 2<sup>th</sup>.Ed. John Wiley & Sons, Inc. <http://www.wiley.com/college/bird>

Boucher, D. and Alves, G. 1959. Dimensionless Numbers. Chemical Engineering Progress Vol 55, N° 9.4.

Soto, E., María J. González, Horacio J. Thomas, Isidoro B. Schalamuk, Irma Lía Botto. 2013. Removal of Arsenic in groundwater: technological design for using in rural areas AUGM DOMUS 5:109-119. ISSN 1852-2181.

Zlokamic, M. 1991. Dimensional Analysis and Scale-up in Chemical Engineering. Berlin – Germany. Springer-Verlag.

# *Capítulo 7*

---

## *Conclusiones Finales*

## 7. Conclusiones Finales.

En el presente trabajo, se aborda el análisis de la factibilidad de empleo de un mineral de arcilla rico en hierro procedente de depósitos del centro de la Provincia de Buenos Aires como adsorbente de contaminantes acuosos. Dicho material, fue utilizado exitosamente como geo-adsorbente de arsénico, elemento de origen geogénico presente en aguas subterráneas en la amplia región Chaco-Pampeana. En este trabajo de tesis doctoral se reporta el estudio del mineral como constituyente en la preparación de conformados que, como alternativa tecnológica, pueda sustituir la actividad adsorbente del mineral molido. El objetivo final estuvo dirigido a la obtención de conformados que cumplan los siguientes aspectos:

a) Presentar suficiente resistencia mecánica para la manipulación y transporte de los mismos, para que puedan soportar, sin alteración, el peso de una columna de material en el caso de filtros (proceso continuo) o bien, el choque entre los mismos en el caso de un sistema batch con agitación.

b) No sufrir efectos de disgregación por el simple contacto con el agua a tratar.

c) Conservar su efectividad como geo adsorbente (mantenimiento de las condiciones de retención del contaminante ya sea en un proceso continuo o que brinde el mayor número posible de ciclos de tratamiento en un sistema batch.

d) Presentar un tamaño que permita satisfacer adecuadamente las condiciones del tratamiento.

Para abordar la preparación de conformados aptos para la remoción del arsénico, se programaron ensayos tipo batch tendientes a la obtención de mezclas que conduzcan a productos estables y de alta resistencia en medio acuoso, empleando a tal fin dos materiales cementíceos (Cemento Portland CP y Cemento de Aluminato Cálcico CAC) los que desempeñaron el rol de ligantes que aseguren las propiedades mecánicas y de resistencia requeridas. Por otra parte, se adicionaron, en mínima proporción, otros productos con el fin de

mejorar la calidad del conformado y/o incrementar las propiedades de superficie. Entre éstos materiales el agregado de carboxi metil celulosa (CMC) mejoró las propiedades reológicas de las pastas en tanto que un tratamiento térmico suave de los conformados contribuyó a mejorar las propiedades de superficie

De los ensayos de obtención de premezclas conducentes a la pasta generadora del conformado, se seleccionó la mezcla constituida por 20% de CAC y 80% de mineral, complementado con la cantidad mínima necesaria de agua y el empleo de una pequeña cantidad de CMC al 2% (del orden de 2,5 ml por cada 10 g de cemento) facilitando el manejo de la pasta. En la selección de condiciones se optó por un tamaño de extrudado cilíndrico de diámetro (D) = 3,6 mm y una relación L/D = 1.

Tanto las materias primas, como los conformados resultantes, fueron caracterizados por métodos fisicoquímicos (DRX. Análisis Químico. Microscopía SEM-EDS y Propiedades Texturales. La Espectroscopía vibracional, no brindó un aporte de relevancia, debido a la complejidad química y estructural de las materias primas individuales.

Mineralógicamente la arcilla, reveló la presencia de pirofilita, Illita, caolinita, cuarzo y hematita como fases mayoritarias, en tanto que el CAC mostró que el componente principal es el aluminato de calcio de fórmula  $\text{CaAl}_2\text{O}_4$ .

En lo que respecta a la composición química, el mineral de arcilla presenta una relación  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  del orden de 1,3 con un contenido de  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  del orden del 54% (másico por ICP-AS) o 73% (superficial por SEM-EDS). La presencia de CaO y otros óxidos alcalinos en su conjunto resultan inferiores al 10%.

Por otra parte, el CAC presenta una relación  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  del orden de 4, en tanto que el contenido de CaO oscila entre 55 y 70%. Este exceso de CaO, libera  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  en el proceso de hidratación del cemento, con el consiguiente incremento del pH del medio.

Para analizar la efectividad del proceso se realizaron ensayos tipo batch utilizando los conformados preparados según la composición seleccionada, trabajando sin y con agitación y un contacto total de 24 hs. Se trabajó con relaciones sólido/ líquido de 133 y 67 g/l respectivamente, para analizar el efecto

de la dilución, habiéndose detectado que, en el segundo caso, para una masa de conformados menor, el número de ciclos de tratamiento es ligeramente mayor (aproximadamente 30), logrando en todos los casos valores finales de As del orden de 10 ppb. En tales condiciones los valores de pH se mantuvieron del orden de los requeridos por la legislación vigente (valor promedio 7,5). Estos aspectos indican que el proceso se encuentra directamente vinculado al equilibrio ácido-base del sistema, por el cual una cantidad menor de CAC produce una menor liberación de hidróxido, manteniendo un valor de pH que aplica a los diagramas de estabilidad de las especies involucradas en el proceso, tanto en lo referente a las formas del/los oxoanion/es de arsénico aptos para la interacción como la forma sólida de la especie de aluminio. Cabe mencionar que, entre los procesos convencionales, el tratamiento mediante el empleo de policloruro de aluminio (PAC) conduce a un proceso de coagulación y filtración dependiente del pH, lográndose buenos resultados que permiten diferenciar estos procedimientos de las tecnologías de membrana, caracterizadas por un costo mayor y asistencia de mayor complejidad.

Es importante señalar que el pH indicado en el proceso ensayado, compatible con la existencia del aluminio como sólido, conduce a una situación que se ve reflejada en un valor bajo de Al en solución, el que oscila entre 0,3-0,5 mg/l (próximo al valor establecido en la normativa vigente). Sin embargo, los valores de turbidez son superiores a los requeridos en un agua de consumo (en general mayores a 10 NTU), concomitantes con el hidróxido de aluminio que queda en suspensión, requiriendo de un proceso final de filtrado para llegar a los valores adecuados.

En lo que respecta al proceso de adsorción del arsénico, la complejidad del sistema resultante del conformado, sugiere que el proceso de adsorción mediante el empleo de especies de óxido de hierro (III) presentes en el mineral (a través de un mecanismo de formación superficial de complejos de esfera interna de tipo Fe-O-As) puede complementarse con la eventual formación de arseniatos de calcio, y/o adsorción por la fase de aluminio sólida.

Como corolario se infiere que el proceso es altamente dependiente de parámetros como estabilidad del extrudado y contenido de CAC, el que a su vez regula el pH del medio. Las proporciones de mineral y ligante seleccionadas conducen a un producto económico que, utilizado como proceso batch, puede significar una variante a la estrategia de remoción del contaminante mediante mineral de arcilla molido. Finalmente, cabe mencionar que en el presente trabajo se realizó el estudio teórico de escalado para alcanzar una capacidad de procesamiento de 20.000 l/día. Sobre la base de los conceptos del análisis dimensional se han obtenido resultados auspiciosos trabajando con un modelo de una capacidad de 20 l/día utilizando mineral molido y siguiendo la técnica convencional que dio sustento al presente estudio. Partiendo de soluciones conteniendo 250 ppb de As se han logrado valores del contaminante inferiores a 10 ppb.

#### **Perspectivas a Futuro.**

Las perspectivas en el área de investigación de ésta temática se encuentran generadas por el creciente interés en resolver el problema ambiental y socio sanitario asociado a la presencia de arsénico en aguas subterráneas para consumo. Por lo tanto, el diseño de estrategias de tratamiento sencillas de bajo costo y buen rendimiento basadas en el empleo de conformados de base mineral para su empleo en filtros continuos para el tratamiento del agua a nivel domiciliario, resultaría altamente promisorio, por lo que se considera continuar e intensificar el estudio de éste tipo de sistemas.