

ELIMINACIÓN ELECTROQUÍMICA DE ARSÉNICO PARA EL TRATAMIENTO DE AGUA DE CONSUMO

Héctor J. Fasoli

Facultad de Ingeniería, Universidad de Buenos Aires y Facultad de Ingeniería y C. Fisicomatemáticas,
Pontificia Universidad Católica Argentina, Alicia M. de Justo 1500, (1107) Buenos Aires, Argentina
hfasoli@yahoo.com

María José Lavorante¹, Carolina Chantrill¹

Abstract — *Se estima que actualmente en la Argentina una población mayor que 2,5 millones de habitantes está localizada en áreas con aguas subterráneas contaminadas con arsénico, expuesta a sufrir Hidroarsenicismo Crónico Regional Endémico (HACRE). La Organización Mundial de la Salud (OMS) determinó que el arsénico inorgánico es un agente carcinógeno humano debidamente probado, estableciendo 0,01 mg/L como valor guía provisional.*

De los numerosos métodos propuestos para la eliminación de arsénico, la electrocoagulación resulta especialmente atractiva, entre otras razones, porque permite una gran eficiencia especialmente en lo que respecta a la inmovilización del contaminante en una baja cantidad de barro. Presentamos en este trabajo un estudio que emplea como tratamiento la floculación de arsénico mediante generación electroquímica del coloide precipitante. La combinación más promisorio para pasar a escala de planta piloto es la que emplea en ambos electrodos malla de acero en una configuración cilíndrica. El método permite reducir rápidamente la concentración de arsénico en agua por debajo del límite aceptado por la OMS.

Index Terms — *Arsénico, hidroarsenicismo, electrocoagulación, eliminación electroquímica de arsénico.*

INTRODUCCIÓN

Se define al Hidroarsenicismo Crónico Regional Endémico (HACRE) como una enfermedad producida por exposición de la población a la ingestión prolongada de agua que contenga sales de arsénico, que afecta a gran parte de la población de una región. El

problema está ampliamente difundido en la Argentina y ha sido objeto de numerosos estudios [1]-[3]. Hay prueba suficiente en seres humanos de que el arsénico en agua potable causa cáncer de vejiga urinaria, de pulmón y de piel, entre otras enfermedades. Según la OMS en relación a la calidad del agua potable: el arsénico inorgánico es un agente carcinógeno humano documentado y 0,01 mg/L fue establecido como valor guía provisional. [4] El Código Alimentario Argentino ha adoptado también este valor.[5]

Existen diversos métodos de tratamiento para reducir la concentración de arsénico en agua de consumo, los que van desde el empleo de agentes oxidantes, coagulación, adsorción, filtración, membranas, intercambio iónico, ósmosis inversa, disposición en medios con hierro; todos estos métodos permiten alcanzar los niveles de arsénico aceptados. [6] En los últimos años, con los estándares y las regulaciones más estrictas, ha resurgido el interés por disponer de métodos de eliminación de arsénico efectivos, rápidos, de fácil operación y mantenimiento, y, asimismo, suficientemente económicos como para su aplicación en poblaciones rurales, aisladas y/o de bajos recursos. Es por ello que se encuentran en investigación nuevos materiales adsorbentes, diversos medios filtrantes, técnicas basadas en hierro cero-valente, nanofiltración y ultrafiltración, y métodos electroquímicos como la electrocoagulación. [7]-[8]

La electrocoagulación es un método que combina los principios de la electroquímica (específicamente de la electrólisis) y el mecanismo de remoción por coagulación. Tiene la ventaja que la cantidad de agente floculante que se genera electroquímicamente puede controlarse de acuerdo con el contenido de arsénico a eliminar, por lo que la cantidad de barros contaminados que se producen puede reducirse significativamente en comparación con la coagulación química.

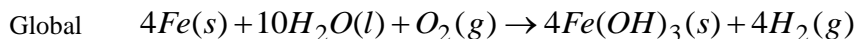
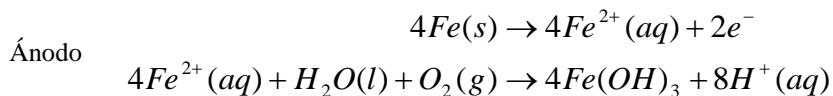
La electrocoagulación requiere de una celda electrolítica cuyos electrodos están contruidos con un metal que por oxidación forma hidróxidos metálicos que adsorben los compuestos de arsénico inorgánicos presentes en el agua.

En el proceso de electrocoagulación el material de los electrodos que se emplea más frecuentemente es hierro (o acero) o aluminio. Ambos metales generan hidróxidos insolubles probados extensamente como agentes coagulantes de una gran variedad de componentes del agua natural.

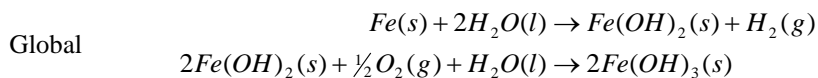
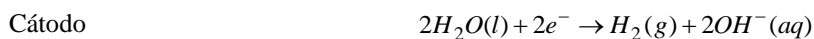
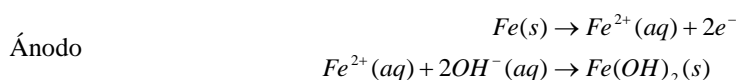
¹ María José Lavorante y Carolina Chantrell, Facultad de Ciencias Fisicomatemáticas e Ingeniería, Universidad Católica Argentina, Alicia

Los mecanismos posibles de formación de hidróxidos a partir de electrodos de hierro involucran las siguientes reacciones [9]:

Mecanismo 1



Mecanismo 2



En el caso de aluminio los posibles mecanismos son similares.

Nótese que en ambos mecanismos la reacción global, naturalmente, es la misma: el resultado es siempre la formación del hidróxido y el desprendimiento de hidrógeno gaseoso.

Para hacer eficiente el método es necesario considerar las condiciones y características del agua que se desea tratar, ya que tanto el proceso electrolítico como el fenómeno de coagulación dependen del pH, la temperatura, la concentración de sales, los compuestos químicos presentes, entre otros. Sobre la base de nuestra propia experiencia en el tratamiento de efluentes por electrocoagulación [10], nos propusimos aplicar un método similar para la eliminación de arsénico de agua empleadas para consumo. En este trabajo se presentan los resultados a escala de laboratorio que sirven de punto de partida para intentar el tratamiento de agua contaminada a escala de planta piloto.

PARTE EXPERIMENTAL

Materiales y métodos

Para la elección de los electrodos de la celda electrolítica se optó por utilizar mallas metálicas disponibles comercialmente a bajo costo. Éste es el caso de mallas de alambres tejidos como los que se emplean para mosquiteros. Siguiendo los fundamentos explicados anteriormente, los materiales utilizados fueron mallas comerciales de acero y de aluminio. El uso de mallas metálicas posee la ventaja no solo de encontrarse disponibles comercialmente sino también que brinda una gran superficie de contacto con el fluido.

Para el diseño de la celda o reactor se consideró que la conformación fuera sencilla, no presentara posibilidad de cortocircuitos ni de problemas hidráulicos debido a la formación de especies gaseosas, y permitiera su armado y desarmado fácilmente. Por lo tanto, fue elegido una conformación cilíndrica, en la cual dos mallas metálicas se dispusieran en forma concéntrica: una de ellas constituye el cátodo de la celda, y la otra el ánodo. Esta conformación ha dado buenos resultados para el tratamiento electroquímico por electrocoagulación de efluentes textiles. [10]

Como celda electroquímica se emplearon vasos de precipitados de 600 cm³ de capacidad. Los electrodos se armaron uniendo los extremos de secciones rectangulares de tejido de acero o aluminio, de manera de formar cilindros. Para cada par de electrodos se utilizó un cilindro de menor diámetro que el otro, para colocarlos concéntricamente.

Como se observa en la Figura 1, la distancia entre los cilindros se mantiene fija mediante el empleo de separadores de polietileno que los atraviesan arriba y abajo en forma radial entre sí, manteniendo concéntricos a los tejidos.



FIGURA 1
DOS VISTAS DE LOS REACTORES ELECTROQUÍMICOS

Se construyeron 3 pares de electrodos: un par con ambas mallas de acero, un par con la malla externa de acero y la interna de aluminio, y otro de malla de acero interna y aluminio externa. Se probaron prototipos con electrodos separados 1,75 cm y 1,00 cm. En el primero de ellos el diámetro de la malla interna es de 4,5 cm y el de la externa 8 cm; en el segundo caso el diámetro de la malla interna es de 5,5 cm y el externa 7,5 cm.

Para la alimentación de la celda se utiliza una fuente de tensión y corriente System DC Power Supply, AGILENT TECHNOLOGIES, cuyas especificaciones son 12,5 V, 60 A y 750 W.

El análisis químico de arsénico se realizó mediante un equipo de reactivos de Merk (Test Arsénico altamente sensible; Merckoquant, número 1.17927.0001). La reacción se basa en la reducción con Zn en medio ácido del arsénico presente en la solución. La reducción produce el desprendimiento de gas arsina, la que se reconoce y evalúa colorimétricamente mediante su reacción con HgBr_2 . El método es simple y adecuado para determinar arsénico en agua en concentración mayor o igual que el nivel guía aceptado (0,01 mg/L). El método fue contrastado repetidamente con la determinación por espectrometría de absorción atómica por formación de arsina. El pH de la solución se determina con pHmetro.

En los casos que se creyó necesario las muestras a analizar fueron filtradas. Para la filtración se utilizó papel de filtro JP41, marca J.Prolab, cuyas especificaciones son 80g/m^2 , masa $0,09\text{ mg}$, permeabilidad 55 L/seg.m^2 y diámetro de poro $28\mu\text{m}$. Este papel de filtro permite filtrar precipitados finos como ácido silícico, sulfato, hidróxido férrico y ferroso.

Para el ensayo con las celdas prototipo se utilizó una muestra de agua arsenical sintética preparada a partir de óxido de arsénico (As_2O_3) grado estándar primario (Mallinckrodt). El óxido se disuelve en una solución de hidróxido de sodio 1N y luego se le agrega ácido sulfúrico o clorhídrico 1N hasta pH levemente ácido (Kolthoff, 1972).

Es necesario que el líquido tenga suficiente conductividad para permitir el flujo iónico entre ánodo y cátodo. Por lo tanto a la muestra se adicionó la dureza mediante el agregado de cloruro de calcio anhidro (CaCl_2 ; $M = 110,99\text{ g/mol}$) y cloruro de magnesio hexahidrato ($\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$; $M = 203,30\text{ g/L}$), p. a. (marca ANEDRA).

Se prepararon 20 L de solución de arsénico de 2,5 mg/L. El volumen de muestra tratado en cada ensayo fue de 500 mL.

El sistema, constituido por la fuente de alimentación y la celda electroquímica, se configuró conectando el borne positivo de la fuente a una malla, para que éste funcione como ánodo de la celda electrolítica; el borne negativo de la fuente se conectó al otro tejido para que funcione como cátodo. En la Figura 2 se observa la conformación del sistema completo.

En algunos casos se utilizó un equipo agitador magnético que permitiera agitar de manera uniforme el líquido durante el tratamiento. La agitación se logra gracias a un buzo magnético sumergido en la solución. En otros casos, se suministró aire mediante un aireador de acuario marca ATMAN, modelo AT-702, cuyas características son que posee dos bocas, con dos velocidades de aireación (HI: 2 L/min por boca; LO: 1 L/min por boca aproximadamente), 220 V CA, 3,5 W y 50 Hz. Debido a la pequeña escala de estos experimentos solo se utilizó una boca de aireación con el menor caudal de aire. Se utilizó un tubo flexible de polietileno de 0,5 cm² de sección conectadas al equipo, en cuyo extremo se colocó una pipeta plástica de 1 cm³ de a modo de difusores. La pipeta se sumergió en el líquido, ubicada entre la pared del vaso de vidrio y el tejido externo del electrodo como se ve en la Figura 2.

Se llevaron a cabo 17 ensayos a escala de laboratorio, cuyos protocolos de análisis se detallan en los anexos de [9]. Empleándose electrodos de hierro, aluminio y combinados, se trabajó a distintos potenciales aplicados, diferentes corrientes y tiempos de tratamiento variables. En todos los casos, además de la determinación de arsénico se realizó la determinación de pH antes, durante y al finalizar los experimentos.



FIGURA 2
SISTEMA COMPLETO, INCLUYENDO EL AIREADOR

Análisis de los resultados

Los electrodos, independientemente de su material, requieren de un tiempo inicial para entrar en régimen de funcionamiento. Esto es necesario cuando los electrodos son nuevos, cuando han estado fuera de funcionamiento por un período prolongado o en contacto con el aire. En el último caso particularmente ocurre porque se forman óxidos en la superficie que disminuye la conductividad del material, aumenta la resistencia de la celda e impide que el metal reaccione en contacto con el medio para formar el hidróxido. Lo que se plantea en este punto se puede asociar a las variaciones de intensidad de corriente durante los primeros minutos de tratamiento. Estas variaciones son significativas y a medida que se usa un electrodo durante más tiempo en forma continua la corriente tiende a estabilizarse.

Tanto el acero como el aluminio demuestran reducir el arsénico presente. Sin embargo el hierro resulta ser un mejor candidato ya que con menores tiempos de tratamiento y menor potencial logra obtener resultados inferiores al valor guía. Además, el hidróxido de aluminio forma un coloide que posee mayor dificultad para precipitar o bien para someter el líquido a filtración. En cambio el hidróxido férrico precipita con facilidad formando un flóculo consistente y fácil de separar por sedimentación y filtración.

La formación de hidróxido férrico se hace evidente fácilmente por la presencia a simple vista de un “floc” que se forma con rapidez y por su color característico anaranjado intenso.

Análisis de los resultados

Los electrodos, independientemente de su material, requieren de un tiempo inicial para entrar en régimen de funcionamiento. Esto es necesario cuando los electrodos son nuevos, cuando han estado fuera de funcionamiento por un período prolongado o en contacto con el aire. En el último caso particularmente ocurre porque se forman óxidos en la superficie que disminuye la conductividad del material, aumenta la resistencia de la celda e impide que el metal reaccione en contacto con el medio para formar el hidróxido. Lo que se plantea en este punto se puede asociar a las variaciones de intensidad de corriente durante los primeros minutos de tratamiento. Estas variaciones son significativas y a medida que se usa un electrodo durante más tiempo en forma continua la corriente tiende a estabilizarse.

Tanto el acero como el aluminio demuestran reducir el arsénico presente. Sin embargo el hierro resulta ser un mejor candidato ya que con menores tiempos de tratamiento y menor potencial logra obtener resultados inferiores al valor guía. Además, el

hidróxido de aluminio forma un coloide que posee mayor dificultad para precipitar o bien para someter el líquido a filtración. En cambio el hidróxido férrico precipita con facilidad formando un flóculo consistente y fácil de separar por sedimentación y filtración. La formación de hidróxido férrico se hace evidente fácilmente por la presencia a simple vista de un “floc” que se forma con rapidez y por su color característico anaranjado intenso. El uso de electrodos de acero para la producción de hidróxido férrico requiere de condiciones oxidantes en el medio de manera que se desfavorezca la formación de hidróxido ferroso. Se observa que si predomina la especie ferrosa, la eliminación de arsénico no es eficiente. Podemos inferir del análisis de los mecanismos posibles de formación del coagulante que la reacción electroquímica producida por la aplicación de tensión a los electrodos resulta en la generación de hidróxido ferroso. Esta reacción es más favorable, tanto termodinámica como cinéticamente.

Por lo tanto, la formación de hidróxido férrico, etapa limitante del proceso, se ha logrado mediante aireación en la celda. Esto permite que el ión ferroso se oxide a férrico gracias a una segunda reacción redox en contacto con el oxígeno atmosférico.

Adicionalmente, la aireación junto al desprendimiento de hidrógeno en el cátodo, genera mezcla en el reactor, favoreciendo la coagulación y formación de los flocs, y homogenizando su composición.

El análisis de muestras que fueron sometidas a filtración en contraposición con el análisis directo del mismo líquido tratado demuestra que el arsénico es removido por mecanismos de adsorción y/o coprecipitación con el hidróxido férrico y los compuestos poliméricos que éste pudiera formar.

Para mayor detalle debe realizarse el análisis de los barros generados para determinar su composición y afirmar fehacientemente que el arsénico ha sido removido por estos mecanismos. Sin embargo, esto no ha sido objeto del presente trabajo.

La mejor configuración, empleando electrodos de malla de acero, separadas 1 cm, con 400 cm³ en vasos de 600 cm³ permitieron que con una corriente de 0,30 A, en 10 minutos la concentración de arsénico se redujera de 2 mg/L a valores por debajo de 0,01 mg/L; para concentraciones de 3 mg/L el tiempo requerido para esto es de 15 minutos. El potencial aplicado está siempre entre 6,5 y 7,0 V. La relación entre la masa de Fe producida y la As

eliminada cuando se alcanza el límite aceptado para esta especie (0,01 mg/L) varía entre 8 y 11.

CONCLUSIONES

- La electrocoagulación se presenta como un método atractivo para la eliminación de arsénico. El empleo de electrodos de acero produce flóculos sedimentables más fácilmente que el aluminio. El tiempo requerido para la eliminación de arsénico de manera de reducir su concentración por debajo del nivel guía es aceptablemente bajo. La cantidad de barros contaminados es reducida en comparación con el método de floculación química.

ACKNOWLEDGEMENT

Uno de los autores (C.C.) agradece a la Facultad de Ciencias Fisicomatemáticas e Ingeniería de la UCA el apoyo para realizar el trabajo final del que este artículo es parte.

REFERENCES

- [1] Fernández-Turiel, J.L., Galindo, G., Parada, M.A., Gimeno, D., García-Vallés, M., Saavedra, J., "Estado actual del conocimiento sobre el arsénico en el agua de Argentina y Chile: origen, movilidad y tratamiento", *II Seminario Hispano-Americano sobre Temas Actuales de Hidrología Subterránea y IV Congreso Hidrogeológico Argentino, Río Cuarto, 2005*.
- [2] Curto, S.I., Mendiburo, N.A., Plastina, R., Boffi, R. "Arsénico en acuíferos: influencia sobre la salud de la población", Ministerios de Salud de la nación, Buenos Aires, 2001.
- [3] Castro, J.A., "Arsénico", *Acta Bioquímica Clínica Latinoamericana*, Vol. XI, Nº 1, 1982, pp. 3-17.
- [4] Yamamura, S., "Drinking Water Guidelines and Standard", *United Nations Synthesis Report in Arsenic in Drinking Water*", Capítulo 5, WHO World Health Organization, 2001.
- [5] Administración Nacional de Medicamentos y Tecnología Médica, "Bebidas hídricas, agua y agua gasificada", *Código Alimentario Argentino*, Capítulo XII, Resolución Conjunta SPR y RS y SAGP y A Nº 68/2007 y 196/2007.
- [6] Johnson, R., Heijnen, H., Wurzel, P., "Safe Water Technology", *United Nations Synthesis Report in Arsenic in Drinking Water*", Capítulo 6, WHO World Health Organization, 2001.
- [7] Melitas, N. Conklin, M., Farrel, J. "Electrochemical Study of Arsenate and Water Reduction on Iron Media for Arsenic Removal from Potable Water", USA Department of Arizona, PubMed, 2002.
- [8] Martín-Domínguez, A., Rivera Huerta, M.L., PiñaSoberanis, M., Pérez castrejón, S., "Incidencia del gradiente de velocidad en la eficiencia de la electrocoagulación para remover arsénico en un reactor flujo pitón", *Interciencia*, Vol. 33, Nº 7, 2008, México, pp. 496-502.
- [9] Chantrill, C., "Eliminación de arsénico en agua mediante electrocoagulación a escala piloto", Tesis para optar al título de Ingeniera Ambiental, Biblioteca de la Universidad Católica Argentina, Buenos Aires, 2009.
- [10] Fasoli, H., Álvarez, H., Lavorante, M.J., Spitale, M., "Tratamiento electroquímico de efluentes de la industria textil mediante métodos químicos, electroquímicos y biológicos", *Jornadas de Desarrollo e Innovación, INTI, 2004*.

COPYRIGHT

"Copyright © 2010. "Name of author": The author assigns to UADI/CAI a license to reproduce this document for the congress purpose provided that this article is used to publish in full or in an abbreviated or edited form in the congress Internet website, on CD and in printed form within World Congress and Exhibition: ENGINEERING 2010-ARGENTINA's proceedings."