

ELIMINACIÓN DE ARSÉNICO EN AGUA UTILIZANDO RESINAS DE INTERCAMBIO IÓNICO MODIFICADAS CON HIERRO

Gutierrez Rodrigo, Lucca Melani

^AInstituto de Investigaciones en Catálisis y Petroquímica (INCAPE) - UNL - CONICET
^BFacultad de Ingeniería Química - UNL

Área: Ingeniería
Sub-Área: Química
Grupo: X

Palabras clave: Agua, Resinas, Arsénico

INTRODUCCIÓN

El arsénico se encuentra abundantemente en la corteza terrestre y es un contaminante del agua cuyo origen puede ser natural o antropogénico. Los seres humanos están expuestos al arsénico en una variedad de formas y fuentes, que incluyen predominantemente los alimentos y el agua. La ingesta de arsénico en tiempo prolongado y en valores superiores a los recomendados por los organismos de salud puede producir Hidroarsenicismo Crónico Regional Endémico (HACRE). En la provincia de Santa Fe existen varias localidades cuyos valores de arsénico son superiores a los $10 \mu\text{g L}^{-1}$, el cual es el permitido por la Organización Mundial de la Salud. Una de ellas es la localidad de Progreso, ubicada a 80 km al norte de la ciudad de Santa Fe. En dicha localidad el tratamiento de agua se realiza por ósmosis en una planta, a la cual las personas deben concurrir para abastecerse y poder llevar el agua a sus respectivos domicilios. Debido a esta dificultad existe un gran porcentaje de habitantes que consumen el agua de red sin ningún tratamiento previo para reducir el contenido de este elemento. Por lo tanto, el objetivo de este trabajo es preparar un adsorbente que pueda ser utilizado en forma domiciliaria. Para ellos, se estudió la adsorción de arsénico sobre resinas de intercambio modificadas con nanopartículas de hierro.

METODOLOGÍA

Materiales y métodos

Se prepararon varias muestras de hierro soportado sobre resinas comerciales de intercambio aniónico: Diaion® WA30 y Amberlite PWA5. Las muestras con WA30 se denominaron R1a, R1c, y R4 mientras que con PWA5 se obtuvo R2a, R2c y R3. Aprovechando las propiedades de ambas resinas, el hierro se depositó por intercambio de FeCl_4^- en las muestras R1, R3 y R4 (Goettlieb & Meyers, 2006). En todos estos casos, se utilizó el mismo método de fijación del hierro sólo variando el tratamiento final. El ión FeCl_4^- se obtuvo por disolución de $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (Anedra, Químicamente puro) con NaCl (Biopack, proanálisis) al 38% en peso y con una relación entre ambas sales de 2:1, respectivamente. La relación g FeCl_3 /g resina es de 0.9 tal de obtener un 10% Fe. Después de 24 h de reacción, se elimina el

Proyecto: CAI+D orientado "Resinas de intercambio iónico impregnadas con precursores de hierro para eliminación de arsénico en aguas destinadas a consumo humano"

Director del proyecto: Gustavo Mendow

Director del becario/tesista: Bárbara Sánchez

sobrenadante y se procede al tratamiento final. En el caso de la muestra R1a, se trató con NaOH al 25% por 2 h y después se lavó con agua destilada hasta obtener un sobrenadante límpido y con pH neutro. Realizando el mismo procedimiento en forma sucesiva, se obtuvo una resina con un 30% Fe que se llamó R1c. En la muestra R3, el tratamiento se realiza con NaOH al 25% por 2 h y después se lava con agua destilada. En R4, el tratamiento se realiza con una solución de hidracina más NaOH al 20% (relación 1:1 en volumen).

Para la preparación de las muestras R2, se intercambié la resina primeramente con un agente oxidante (solución de KMnO_4 al 0.2%, p.a. - Biopack) y posteriormente se reaccionó con FeSO_4 al 5% durante 5 h. con agitación suave. De esta forma se busca obtener una muestra de 10% Fe a la que se llamó R2a. La muestra se lavó con agua destilada. El mismo proceso se realizó en forma sucesiva para obtener en la resina un 30% de Fe, muestra q se denominó R2c. Este método de preparación no pudo realizarse sobre la resina WA30 debido a que no se logró el intercambio del oxidante.

Las muestras sin reaccionar se caracterizaron por Fluorescencia de rayos X, Microscopía Óptica y Espectroscopía IR. Sobre las muestras preparadas se estudió la adsorción de arsénico utilizando un reactor en flujo alimentado con una bomba peristáltica a un caudal de 1.4 mL/min. El agua de alimentación a este reactor contiene 0,084 ppm de As y aniones competidores comúnmente presentes en agua: 19 ppm NO_3^- , 49 ppm SO_4^{2-} , 125 ppm HCO_3^- , 51 ppm Cl^- y 14 ppm SiO_3^{2-} . Se tomaron muestras a distintos intervalos de tiempo en el agua de salida. Las concentraciones de arsénico se determinaron con un test de arsénico (MQuant, Arsenic Test, Merck) que permite determinar concentraciones de arsénico en solución entre 5 y 500 $\mu\text{g/L}$. Luego algunos resultados se verificaron con mayor precisión por Absorción Atómica(HG FI AAS).

Tabla 1: Muestras preparadas

Resultados y discusión:

Para saber la cantidad de hierro real impregnado en las distintas preparaciones se analizaron las muestras por fluorescencia de rayos X. Los resultados obtenidos se presentan en la **Tabla**

MUESTRA	%Fe teorico	%Fe	Soporte	Tratamiento final
R1a	10	4.25	WA30	NaOH 25%
R1c	30	16.6	WA30	NaOH 25%
R2a	10	3.2	PWA5	--
R2c	30	6.1	PWA5	--
R3	10	7.5	PWA5	NaOH 25%
R4	10	10	WA30	Hidracina

1. Las muestras también fueron estudiadas por microscopía óptica con el fin de analizar la distribución de hierro en el interior de la resina. Los cortes transversales de las partículas de resina se muestran en la **Figura 1**. Se observa que las resinas utilizadas como soporte son inicialmente blancas. La fijación de hierro pasa a colorear la resina con distintas tonalidades, indicando la formación de distintos estados de oxidación de hierro. El método de preparación por

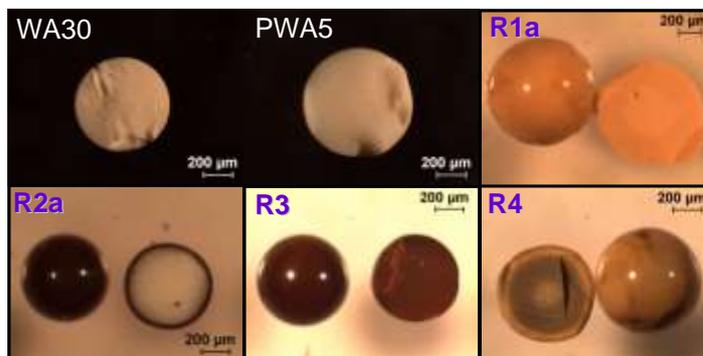


Figura 1 Cortes transversales y partícula entera observados por Microscopía Óptica

intercambio de FeCl_4^- logra en las muestras R1a y R3 una coloración uniforme. En R4 se observa una distribución menos homogénea que en R3. Se encuentran tonalidades concéntricas distintas que podría deberse a una mezcla de óxidos. En la muestra R2a se observa una distribución de especies de hierro sólo sobre la superficie, indicando una distribución 'egg shell'

Los difractogramas obtenidos con estas muestras se presentan en la **Figura 2**. En las resinas puras no se observan señales, debido a su estructura amorfa. Las muestras R2a y R2c presentan difractogramas

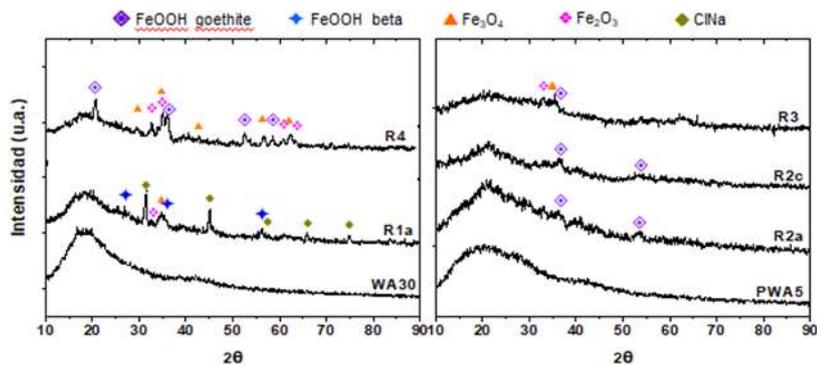


Figura 2 Difractogramas de las muestras preparadas

similares con señales de muy baja

intensidad de FeOOH goethite (JCPDS-ICDD 1-401). Lo mismo sucede en la muestra R3, donde también se observa Fe_3O_4 (JCPDS-ICDD 72-2303) y Fe_2O_3 hematite (JCPDS-ICDD 24-72). Tanto R2a y R2c como R3 no presentan picos de especies de hierro de alta intensidad, lo cual indicaría una buena distribución y/o la formación de partículas de pequeño tamaño que no son claramente observables por esta técnica. La muestra R4 presenta varios óxidos: FeOOH beta (JCPDS-ICDD 1-662), Fe_3O_4 (JCPDS-ICDD 72-2303), Fe_2O_3 hematite (JCPDS-ICDD 24-72) y FeOOH goethite (JCPDS-ICDD 1-401).

Sobre las muestras preparadas se estudió la adsorción de arsénico en continuo por medio de curvas breakthrough. En la **Figura 3** se grafica la concentración de As medida en el agua de salida en función del volumen de agua tratada, calculado como volumen de agua circulada sobre volumen de resina utilizado. Se puede visualizar que las muestras logran un mayor rendimiento que su respectiva resina de base (WA30 y PWA5), lo cual demuestra que la presencia de partículas de hierro mejora sustancialmente la capacidad de adsorción de la resina. Además se observa que las preparaciones con impregnaciones de hierro sobre la resina PWA5 son más eficientes que las preparadas a partir de WA30. Dentro de las muestras soportadas en WA30, cuando se compara R1a con R1c (ambas preparadas de igual forma sólo que con distinto %Fe) la muestra con mayor contenido de hierro genera mayor adsorción. Las muestras R1c y R4

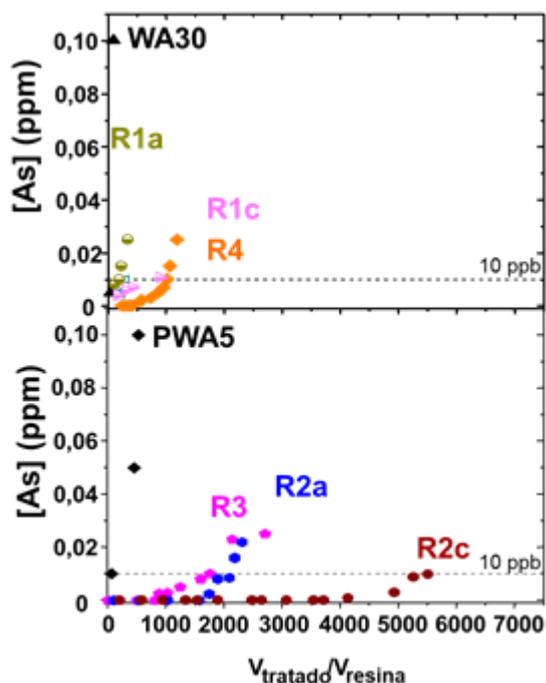


Figura 3 Curvas breakthrough

presentan la mejor adsorción. Sin embargo según fluorescencia de rayos X la muestra de R4 tiene 10% de hierro mientras que R1 tiene 16.6%. Es decir, que no solo hay un efecto del contenido de hierro sino también del tratamiento que estas recibieron en su preparación, ya que R4 aún teniendo menor cantidad de hierro mostró mayor capacidad de adsorción. Esto nos indica que la preparación con hidracina sería la mejor opción, de las investigadas en este estudio. Entre las muestras preparadas a partir de PWA5, R2 es la más indicada para la fijación de hierro

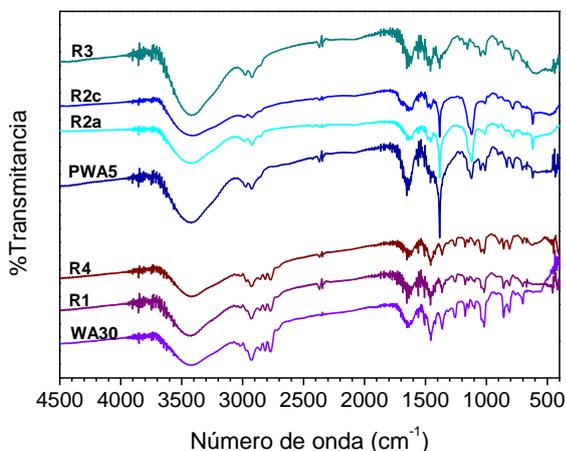


Figura 4 Espectroscopias IR

y adsorción de arsénico, concluyendo que el mejor tratamiento es el de KMnO_4 y FeSO_4 .

Dentro de este mismo método R2c mejora considerablemente su rendimiento con respecto a R2a, llegando a la conclusión de que a mayor cantidad de hierro impregnado en la resina mayor será la cantidad de arsénico adsorbido.

En la **Figura 4** se presentan las espectroscopias IR de las muestras de resina con hierro soportado, así como también las resinas puras PWA5 y WA30. El fin de este estudio es verificar la estabilidad de la resina después de la fijación de hierro y su posterior tratamiento. Si bien la compleja estructura polimérica de los soportes dificulta la asignación de cada pico en particular, se pueden observar muy pocos cambios en las señales observadas. Como se puede ver en la figura no se observan cambios por aparición o desaparición de señales.

Conclusiones

Si bien este trabajo se encuentra en una etapa preliminar, los resultados obtenidos permiten confirmar que con los distintos métodos de preparación utilizados, el hierro se fija sobre las resinas sin alterarlas. Se observó que el hierro se encuentra uniformemente distribuido o en forma de *egg shell* y en distintos estados de oxidación dependiendo de los tratamientos realizados. Las muestras preparadas con hierro presentan una mayor adsorción de arsénico que las resinas puras, siendo las obtenidas sobre PWA5 las que presentaron mejores resultados. Dentro de las muestras con PWA5, las preparadas con KMnO_4 como oxidante presentan la mejor capacidad de adsorción de As. Si bien el estudio de estas muestras continúa en desarrollo se puede inducir de estos resultados el efecto positivo del Fe al ser impregnado sobre la resina PWA5.

BIBLIOGRAFÍA BÁSICA

Goettlieb M., Meyers P., Patente US 2006/ 0037913 A1 (2006).