

## FILTROS CERÁMICOS PARA REDUCCIÓN DE ARSENICO EN AGUAS DE CONSUMO HUMANO

VISCARRET, ADRIÁN.<sup>1</sup>; MELITÓN, LAURA B.<sup>1</sup>; LARREA HÉCTOR L.<sup>3</sup> Y ARDENGHI RUBÉN D.<sup>4</sup>

Departamento de Ing. Química  
Universidad Tecnológica Nacional Facultad Regional Avellaneda, Ramón franco 5050 Villa Dominico, Avellaneda,  
Buenos Aires:

<sup>1</sup>viscarretadrian@gmail.com

<sup>2</sup>laurameliton@gmail.com, <sup>3</sup>hectorleonardolarrea@hotmail.com.ar,

<sup>4</sup>rubenardenghi@gmail.com

**Resumen.** *El presente trabajo se aboca al estudio comparativo del comportamiento de diferentes mezclas de arcillas con el objetivo de disminuir la concentración de arsénico en aguas de consumo.*

*Debido a que muchas zonas en el norte, centro y sur de la Argentina tienen niveles elevados de arsénico en las napas subterráneas y los sistemas para disminuir el mismo son costosos, se busca brindar al ciudadano común un tipo de filtro eficiente y de bajo costo.*

*En particular se optó por un tratamiento por adsorción sobre combinación de arcillas con contenido de hierro y caolín, que no producen alteraciones sobre el agua excepto la remoción específica de arsénico.*

*Para dar solución al problema se fabricaron filtros cilíndricos en forma de pastilla con diferentes mezclas de arcillas*

*Se utilizó un agua de prueba de 200 ppb de arsénico. Una de las formulaciones produjo una disminución a un tercio del contenido de arsénico en el agua de prueba original.*

*Este valor puede mejorarse cambiando las condiciones fisicoquímicas de elaboración de las pastillas.*

**Palabras clave:** Arsénico, filtros cerámicos, económicos, mullita, hierro.

### 1. INTRODUCCIÓN

La presencia de arsénico (As) en aguas subterráneas para consumo humano es una problemática a nivel nacional e internacional. Es uno de los principales contaminantes que se encuentra en una amplia región del norte y centro de Argentina, incluyendo la provincia de Santa Fe, Santiago del Estero, La Pampa. Puede llegar al agua por vía natural o antropogénica. La exposición del hombre a este tóxico constituye un problema de salud pública, en muchas áreas geográficas de nuestro planeta. La enfermedad que produce se la conoce como HACRE (HidroArsenicismo Crónico Regional Endémico), la patología comienza con problemas en la piel que hasta pueden inhabilitar al enfermo y en los casos extremos puede llegar a producir tumores cancerígenos.

El As, está ubicado en el puesto 20 entre los elementos más abundantes de la tierra, representa el 0,00005% de la corteza terrestre. Su concentración en las rocas oscila entre 0.5 a 2.5 mg/kg [1,2]. Este contaminante aparece en un amplio rango de concentraciones en agua, suelos, vegetales y animales. Puede sorberse o desorberse de partículas, puede cambiar de estado de oxidación al reaccionar con oxígeno o con otros componentes del agua, del suelo, o por la acción de microorganismos. Las fuentes más comunes de As en ambientes naturales son las rocas volcánicas, específicamente sus productos de erosión y cenizas, rocas sedimentarias marinas depósitos minerales hidrotermales y las aguas geotermales asociadas, así como combustibles fósiles, incluyendo carbón y petróleo. [3,4].

El principal mineral del As es el arsenopirita ( $\text{FeAsS}$ ); otros arseniuros metálicos son los minerales  $\text{FeAs}_2$  (löllingita),  $\text{NiAs}$  (niccolita), cobalto brillante ( $\text{CoAsS}$ ), gersdorfito ( $\text{NiAsS}$ ) y esmaltita ( $\text{CoAs}_2$ ). Los arseniatos y tioarseniato naturales son comunes, y la mayor parte de los minerales de sulfuro contienen arsénico.

El arseniato [ $\text{As (V)}$ ] es la especie arsenical más difundida en el medio ambiente, y la mayoritaria en agua y suelos. Está presente en plantas, algas y animales acuáticos y terrestres. El arsenito [ $\text{As (III)}$ ] es la forma inorgánica reducida y está presente en forma minoritaria. Y es considerada la especie arsenical más tóxica [5].

## 2. FUNDAMENTOS TEÓRICOS

### 2.1 Cerámica

El término “cerámica” es multifacético. Cualquiera que sea el emisor, evoca al receptor distintas ideas según su actividad, nivel cultural y experiencia personal. Así la palabra cerámica aislada puede dar la idea de por ejemplo de “arcilla cocida”.

SINGER dice “Se denominan cerámicos a los productos fabricados a partir de materiales inorgánicos que primeramente se modelan y posteriormente se endurece n por el calor”. Las cerámicas tradicionales están compuestas casi exclusivamente por óxidos siendo en su mayoría silicatos y silicoaluminatos, un criterio amplio es el enunciado por Van Valck:

“Los materiales cerámicos comprenden fases que están compuestas de elementos metálicos y no metálicos”. En general casi todos los materiales cerámicos presentan desde el punto de vista estructural, enlaces covalentes con grados variables de carácter iónico y no iónico.

En las formas cristalinas de la sílice en cuanto a los silicatos y silicoaluminatos, el silicio se une al oxígeno con hibridación  $sp^3$  los orbitales híbridos  $sp^3$  presentan fuerte direccionalidad, estando siempre dirigidos así los vértices de un tetraedro. Si se supone al silicio en el centro de los mismos; los cuatro enlaces Si-O son por lo tanto geoméricamente y electroestáticamente equivalentes [6].

Los hidróxidos dobles laminares (HDL), son arcillas aniónicas cuya fórmula general es:

$[M^{2+}_{(1-x)} M^{3+}_x (OH)^{2-x}] [A^{-n}]_x \cdot mH_2O$ , y por calcinación generan óxidos mixtos.

Estos materiales han sido ampliamente estudiados en la remediación de agua contaminada con oxianiones como cromatos, nitratos, boratos, fosfatos, etc. Los HDL tienen una alta capacidad de intercambiar el anión de la interlámina, por otro lado, los óxidos mixtos poseen un área superficial relativamente grande y capacidad de reconstruir la estructura laminar mediante la propiedad llamada efecto memoria al ponerlos en contacto con soluciones acuosas [7].

## 2.2 Filtros Cerámicos.

En este trabajo se buscó utilizar un material, que no requiere el uso de energía eléctrica para su funcionamiento, pueda ser portable, económico y que no se necesite un costo alto para su fabricación.

Se decide usar filtros cerámicos para la reducción de Arsénico en agua, ya que cumple perfectamente con todos los ítems mencionados anteriormente. Otras de las ventajas que presenta, es que si se lo impregna con Plata Coloidal le confiere propiedades bactericidas. La plata reacciona con el grupo Tiol (Sulfidrido) de las células, causa cambios estructurales en las membranas de las bacterias, interactúa con los ácidos nucleicos y es un inhibidor enzimático, dando como resultado 99,99% de remoción de coliformes totales y un 100% de coliformes fecales [8].

## 2.3 Estado del arte.

Los trabajos hallados se basan en la adsorción del Arsénico mediante óxido de hierro y alúmina activada.

Brunori utilizó barro rojo para tratar las aguas contaminadas con arsénico de los suelos. Los experimentos realizados fueron sobre capacidad del barro rojo tratado y la posterior liberación de estos metales atrapados en condiciones de pH ácido [9].

El barro rojo tratado exhibió una alta capacidad de captura del metal y una remoción después de 48 h, sólo del 35% de As, cuando aumentó la concentración del barro, el porcentaje aumentó significativamente hasta un 70%.

Lenoble comprobó la capacidad de adsorción de arcillas con hidróxido de hierro amorfo y titanio, estas presentaron adsorción tanto hacia arseniato como arsenito. Sus capacidades hacia el arseniato eran similares, pero hacia el arsenito eran diferentes.

Se realizaron experimentos de desorción sobre ambas matrices dando como resultado las arcillas pilares de hierro y titanio mostraron una capacidad de desorción por encima del 95% y alrededor del 40% respectivamente [10].

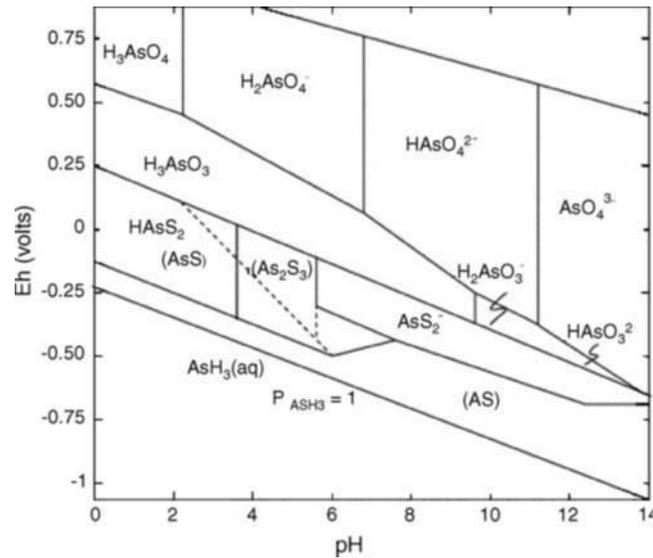


Figura 1. Diagrama de Eh-Ph de arsénico 25°C y 101.3 Kpa.[6]

Singh ha encontrado que la alúmina activada es un adsorbente adecuado para la eliminación de As (III) del agua potable. Se encontró que la adsorción era fuertemente dependiente del pH, la dosis adsorbente y el tiempo de contacto. En la Fig. 1 se observa un diagrama con los distintos estados de oxidación del Arsenico.

Un máximo de 96,2% As (III) se logró eliminar a pH 7.6. El proceso de adsorción siguió una cinética de primer orden, en el análisis de regresión del equilibrio, los datos se ajustaron a la adsorción de Langmuir, Freundlich y DR Isotermas [11].

### 3. METODOLOGÍA

El trabajo consiste en mezclar diferentes arcillas, procesarlas y obtener medios filtrantes que tengan la capacidad de retener arsénico

Se utilizaron las siguientes arcillas:

-Caolín ( $2\text{SiO}_2 \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ): Es una arcilla primaria, refractaria, de poca plasticidad y cuando se la somete a temperaturas mayores a 1000 °C la caolinita forma mullita ( $2\text{SiO}_2 \cdot 3\text{Al}_2\text{O}_3$ )

-Alúmina ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ): Se agrega para favorecer la formación de mullita, sube el punto de fusión y le da blancura al filtro.

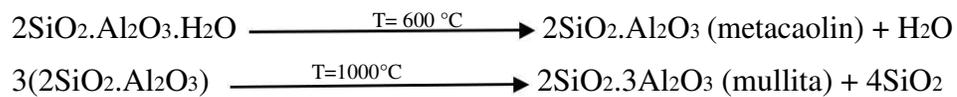
-Carbonato de Calcio ( $\text{CaCO}_3$ ): Proporciona aglomeración entre las cargas de las arcillas dándole mayor solidez. Es un fundente secundario (baja el punto de fusión de la mezcla).

-Bentonita: Pertenece a la familia de las montmorillonita. Es una arcilla de origen volcánico, otorga incorpora una mayor plasticidad y mejora mucho la resistencia mecánica del caolín.

- Feldespato: Es el principal fundente para alta temperatura (<1150°C)
- Chamote: Le da mayor resistencia mecánica al filtro y le resta contracción porque es una arcilla ya horneada.
- Apm: Es una arcilla secundaria, pero con mayor contenido de óxido de hierro, por eso su color es rojizo.
- Arena: Se usa porque es inerte como el chamote y su costo es bajo.

### 3.1. Selección de las Arcillas

En base a los estudios mencionados se decidió usar arcillas con altos contenidos de hierro y caolinita, que cuando es sometida a altas temperaturas pasa formar mullita.



Obtención de la mullita [6].

Debido a la composición química de la misma puede llegar a actuar como una alúmina activada, además presenta un cambio importante en su geometría espacial, como se aprecia en la (Fig. 2) tiene forma de agujas puntiagudas, de esta manera catión  $\text{Al}^{+3}$  tiene mayor superficie contacto con los contaminantes que pasan por el filtro otorgándole mas adsorción de los contaminantes.

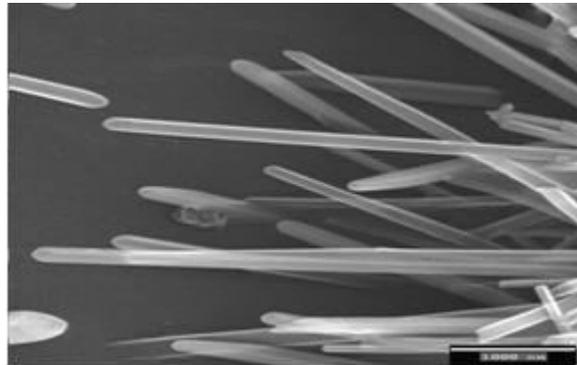


Figura 2 Estructura de la mullita.

### 3.2. Formulación

Se formulan los filtros cerámicos con distintos porcentajes de Arcillas, para otorgarle porosidad a los mismos se formó la pasta con una parte de aserrín (ya que este a los 400°C se quema) y dos partes de arcillas. Las fórmulas usadas fueron las siguientes.

| Arcilla           | Fórmula 1 | Fórmula 2 | Fórmula 3 | Fórmula 4 | Formula 5 |
|-------------------|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|
| Caolín            | 65        | 70        | 40        | 20        | <u>50</u> |
| Apm               |           |           | 40        | 40        |           |
| CaCO <sub>3</sub> |           | 5         |           | 5         | 5         |
| Bentonita         | 10        | 5         |           |           | 5         |
| Alúmina           | 5         |           |           | 15        | 15        |
| Chamote imp.      | 20        | 20        |           |           | 20        |
| Arena fina        |           |           | 20        | 20        |           |
| Feldespato        |           |           |           |           | 5         |

Tabla N°1. Porcentajes de arcillas agregados

A todas las fórmulas mencionadas en la tabla 1, se hornearon a dos temperaturas, a 900°C (Baja Temperatura) y otra a 1230°C (Alta Temperatura). De cada fórmula se obtuvieron dos filtros posteriormente llamados “baja” y “alta”.

### 3.3. Preparación de Filtros

Se llevó a cabo la preparación en la Instituto Municipal de Cerámica Avellaneda “Emilio Villafañe”. de la siguiente manera:

A-Se pesó con precisión de 0,1g, las arcillas según la fórmula indicada en tabla 1. B-Se incorporó el Aserrín (previamente Tamizado por Malla ASTM #200) en relación 1-2 al volumen de las materias primas ya pesadas.

C-Se agregó agua hasta obtener una pasta consistente y se amasa durante 15 minutos, para eliminar todo el aire que pueda estar ocluido adentro (ya que este es muy perjudicial en el horno).

D-Luego se le dio la forma deseada manualmente, pero se pueden usar distintas técnicas como Shablon, prensa o alfarería. Se utilizó un molde plástico para darle la forma a la pastilla. E-Se la dejó secar en desecador con sílica gel, para que elimine la mayor humedad posible. Esto puede tardar de 3 a 5 días dependiendo de la humedad de la masa, hasta peso contante.

F-Una vez que está seca se la cargo en el horno eléctrico, (tipo mufla).

G-La primera parte de la horneada se la llama temple (es muy importante ya que si se acelera el proceso los filtros van a fisurar) se realizó aumentando 100°C por hora para poder eliminar de a poco el agua retenida hasta llegar a los 400°C, luego se fue calentando cada vez más hasta llegar a la temperatura deseada. Normalmente tarda entre 3 a 5 horas más dependiendo del horno, una vez que se alcanzó hicimos un remojo que es mantener dicha temperatura unos 15 o 20 minutos.

### **3.4. Pruebas en laboratorio.**

Se preparó en el laboratorio de ensayos especiales del Dto. de Ing. Química de la Universidad Tecnológica Nacional Facultad Regional Avellaneda, una solución patrón de 200 ppb de arsénico en agua de red libre de As. Esta solución preparada tiene un pH de 7,6.

- Se filtró por cada uno de los filtros cerámicos, un litro de agua de red para eliminar impureza
- Se tomaron 500 mL de solución patrón de As y se la hace pasar por cada filtro. Se realizó por triplicado.
- Se recogió el filtrado para ser analizado. Los líquidos recogidos son analizados mediante un espectrofotómetro de absorción atómica con generación de hidruros.

### **3.4. Resultados.**

Se comprobó que el pH no varió una vez que pasa por los filtros, tanto los que se hornearon en alta y baja temperatura, para las fórmulas horneadas a 900 °C, F1 y F2, se descartan por haber tenido una tasa de filtración muy baja, en cambio para F3, F4 y F5 tuvieron una tasa de filtración de 750 ml/hora, aproximadamente cada una. La reducción del Arsénico fue baja en todas estas entre el 22-28%.

Para las fórmulas horneadas a 1230°C, todas presentaron una tasa de filtración de alrededor de 1 litro/hora. En estas se produjo una diferencia significativa entre el filtro F3 respecto a los otros, ya que esta obtuvo una reducción de As del 66% mientras que las otras estuvieron entre el 25 - 33%, como se observa en la (Fig. 3).

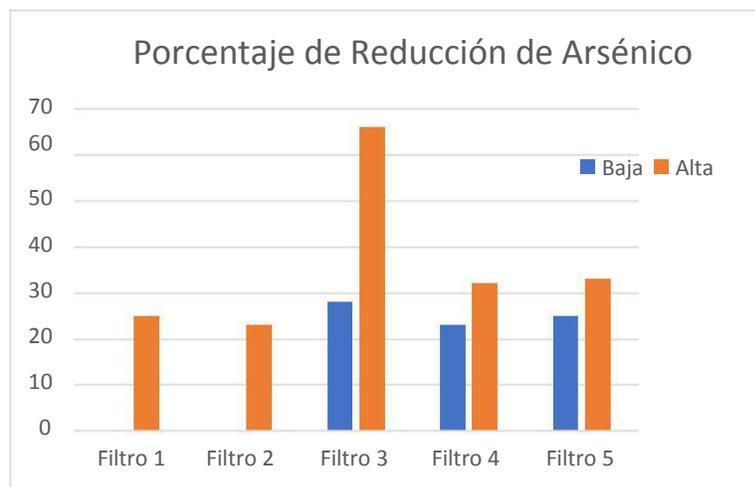


Figura 3 Representación gráfica de los resultados

#### 4. CONCLUSIONES

El filtro 3 en alta temperatura fue el que dio mejor resultado. Existe una diferencia muy grande en trabajar a 900°C a 1230°C ya que el mismo filtro presenta valores de reducción muy distintos.

La fórmula del filtro 3 tiene la misma cantidad de apm (arcilla con alto contenido de hierro) y caolín, podemos deducir que al hornear a 1230°C obtenemos una cerámica en la cual el hierro está en mayor contacto con el agua que pasa por el filtro y esto podría deberse a la formación de mullita haciendo que tanto el  $\text{Fe}^{+3}$ , como  $\text{Al}^{+3}$  puedan tener más superficie de contacto con el agua contaminada y de esta forma producir una mayor reducción.

##### 4.1. Perspectivas Abiertas

En un futuro habría que hacer más ensayos e ir variando las proporciones de caolín y apm, trabajar a temperaturas intermedias entre 900°C-1230°C, ver cuáles son los resultados. Hacer ensayos con nuevas arcillas (en nuestro país hay una gran variedad de arcillas con las cuales podríamos trabajar, lateritas, zeolitas, entre otras).

Realizar filtros impregnados con plata coloidal e ir cambiando el aserrín por algún desecho orgánico como puede ser la cascara del maíz, o cualquier otro cereal e ir variando su proporción para poder obtener una tasa de filtración mayor.

Como podemos ver las variantes y ensayos futuros son muchos, pero esta primera perspectiva, es alentadora para seguir investigando y desarrollar un filtro que tenga una mayor reducción de Arsénico y una buena tasa de filtración.

## 5. REFERENCIAS

- [1] B.K. Mandal, K.T. Suzuki, Arsenic round the world: a review, *Talanta* 58 (2002) pp. 201–235.
- [2] Kabata-Pendias, A. y Pendias, H. Trace elements in soils and plants, CRC Press, Boca Raton, FL, 2000.
- [3] Korte, N. y Fernando, Q.: A review of arsenic(III) in groundwater. *Critical Rev. Environ. Control* 21 (1991), pp. 1-39.
- [4]. Smedley, P. y Kinniburgh, D.: A review of the source, behaviour and distribution of arsenic in natural waters. *Appl. Geochem.* 17 (2002), pp. 517-568.
- [5] Litter, M.; Pérez Carrera, A. L.; Morgada, M.E.; Ramos, O.; Quintanilla, J. y Fernández Cirelli, A. *Formas presentes de arsénico en agua y suelo, Programa Iberoamericano de Ciencia y Tecnología para el Desarrollo*, Ciudad de Buenos Aires, Argentina (2008).
- [6] Mari Eduardo A. “*Los materiales cerámicos*”. Alsina, Argentina. (1998).
- [7] Martínez, D. R. y Carbajal, G. G., Hidróxidos dobles laminares: arcillas sintéticas con aplicaciones en nanotecnología, *Avances en Química, vol. 7, núm. 1, enero-abril*, (2012), pp. 87-99.
- [8] Vidal, H. y Sandra, M. *Evaluación de la efectividad del filtro a base de arcilla y plata coloidal en la potabilización de agua, medida por pruebas fisicoquímicas y microbiológicas*. Diss. Pereira: Universidad Tecnológica de Pereira, (2010)
- [9] Brunori, C., et al. "Reuse of a treated red mud bauxite waste: studies on environmental compatibility." *Journal of Hazardous Materials* 117.1 (2005), pp. 55-63.
- [10] Lenoble, V., Bouras, O., Deluchat, V., Serpaud, B., y Bollinger, J. C. Arsenic adsorption onto pillared clays and iron oxides. *Journal of Colloid and Interface Science*, 255, (2002), pp. 52-58.
- [11] Singh, T. S., & Pant, K. K. Equilibrium, kinetics and thermodynamic studies for adsorption of As (III) on activated alumina. *Separation and purification technology*, 36(2), (2004). pp. 139-147.