

REACTOR ELECTROLÍTICO PARA TRATAR AGUAS ARSENICALES DE CONSUMO HUMANO

LUJÁN, JUAN C.¹; ÁVILA, NÉSTOR M.²; CAMPOS, JUAN E.³; ECHEVARRÍA, CARLOS J.⁴
Y TORANZOS, MARTÍN A.⁵

1. CEDIA-Universidad Tecnológica Nacional Facultad Regional Tucumán
Rivadavia 1050 (4.000) Tucumán, E-mail : jclujan53@yahoo.com.ar

2,3. Departamento Electrónica FRT-UTN

4,5. Becarios, FRT-UTN

Resumen *El presente trabajo, consiste en un desarrollo de laboratorio-taller, que aplica un principio electroquímico, utilizando corriente eléctrica para provocar la electro corrosión de electrodos compuestos por aleaciones particulares, para producir partículas coloidales capaces de abatir el arsénico, siendo innecesario oxidar previamente el agua con hipoclorito u ozono, ni agregar agentes químicos. La eficacia en el abatimiento es superior al 99%. El método requiere de una inversión inicial considerable, pero luego el costo operativo en escala doméstica es bajo y no necesita más que el recambio de los electrodos, por lo tanto no deja contaminantes residuales y solo utiliza electricidad domiciliaria, aunque también es posible trabajar con baterías y paneles solares o energía eólica. Se realizaron numerosos ensayos de abatimiento en aguas arsenicales de zonas rurales en la provincia de Tucumán, que contenían concentraciones de arsénico comprendidas entre 0,150 mg/l y 1,000 mg/l con alto grado de remoción.*

Se construyó un dispositivo electroquímico de laboratorio de 5 litros de capacidad que cuenta con una fuente de alimentación eléctrica mixta, convencional y solar, con paneles de 75 W, equipado con amperímetro, voltímetro, kilowatímetro y cronómetro. La inversión inicial del prototipo es importante, pero luego solo requiere de electricidad y cambio de electrodos. La operación del abatimiento consiste en electrolizar el agua durante 30 minutos, dejar reposar para que el flóculo sedimente eliminando el arsénico por adsorción, luego se purgan los lodos y se filtra por cartucho utilizándose una bomba de baja potencia, obteniéndose agua límpida cristalina y libre de arsénico. También se puede usar la filtración por gravedad si no se dispone de la bomba. El costo de la electricidad es muy bajo y equivale al funcionamiento de una heladera doméstica durante 1 hora. El mantenimiento consiste en retro lavados diarios y el cambio cuatrimestral de electrodos. El parámetro eléctrico crítico es la densidad de corriente óptima que deberá aplicarse, y esta depende de la mineralización del agua, de la conductividad eléctrica y de la concentración del arsénico.

Palabras clave: Hidroarsenismo, Electrofloculación, Desarsenicación.

1. INTRODUCCIÓN

Existe una gran preocupación en el ámbito de salud por las consecuencias que acarrea beber aguas conteniendo concentraciones de arsénico por encima de la concentración límite. Es

ampliamente conocido el problema causado por el arsénico en el agua de bebida de zonas rurales de algunas provincias argentinas donde se extrae el fluido de pozos de primera napa [1].

Históricamente existen numerosas propuestas sobre métodos para abatir el arsénico utilizando agentes químicos oxidantes y floculantes que requerirían entre otras cosas de la distribución regular y permanente de estos insumos químicos por parte del estado provincial y sus organismos sanitarios [2].

La falta de redes de agua potable y la distribución geográfica dispersa de la población, radicada en la zona de monte de la provincia de Tucumán, hace que se requiera de métodos domisanitarios para alcanzar la posibilidad de potabilizar y desarsenicar el agua de bebida contaminada con arsénico [3].

Por este motivo, se pensó en el desarrollo de un prototipo basado en un método electroquímico, que no requiera del agregado permanente de sustancias para tratar las aguas, y solo funcionase con electricidad.

Es ampliamente conocido el problema causado por el arsénico en el agua de bebida de zonas rurales de algunas provincias argentinas donde se extrae el fluido de pozos de primera napa [4].

La electro reducción y la electro oxidación implican la transformación química sobre la superficie del electrodo de la especie indeseable, dando lugar a un producto no contaminante o eliminándolo directamente de la solución, como es el caso de la deposición de metales por electrólisis. En algunas situaciones, mediante electro oxidación es posible obtener en forma controlada especies altamente reactivas (cloro, hidrógeno, oxígeno) que pueden actuar como descontaminantes de sustancias indeseable [5].

La electrocoagulación ocurre cuando los iones metálicos formados por oxidación del ánodo reaccionan con grupos hidroxilos generados en el ánodo. El hidróxido formado rigurosamente, un óxido hidratado generalmente de hierro, magnesio, aluminio o cinc, actúan como agentes floculantes y adsorbentes del contaminante. Hay dos mecanismos propuestos para la formación anódica del hidróxido, siempre con formación de hidrógeno en el cátodo.

2. OBJETIVO

El objetivo de este trabajo fue el desarrollo de un prototipo para abatir el arsénico en forma eficiente sin utilizar insumos químicos, apelando solamente a la electricidad y un mantenimiento mínimo consistente en la reposición de electrodos y retro lavado de filtros.

3. LUGARES DE ESTUDIO Y TOMA DE MUESTRAS DE AGUA

Se realizaron numerosos ensayos de abatimiento en aguas arsenicales naturales de las localidades de Árboles Grandes, Agua Dulce y Los Pereyra de la provincia de Tucumán, conteniendo concentraciones de Arsénico comprendidas entre 0,150 mg/l y 1.000 mg/l , es decir 15 a 100 veces por encima del límite permitido en la Argentina por el código alimentario actualizado (10 mg/l).

4. MATERIALES Y MÉTODOS EXPERIMENTALES

4.1 Reactor de electrólisis

Se trabajó con un recipiente de polietileno de 5 litros, conteniendo un paquete de electrodos compuesto por 6 duplas de ánodos y cátodos de geometría rectangular, precintados y conectados en paralelo, con separadores de polietileno atóxico de alta densidad.

Las fuentes eléctricas utilizadas fueron, una batería de 12 voltios con una capacidad de 75 Ah, un micro cargador para reponer la electricidad de la batería y un opcional de dos paneles solares de 75 W de potencia y 13 voltios de tensión máxima.

La tensión máxima alcanzada al inicio de la experiencia fue de 12,5 voltios, en tanto que la tensión al promediar el tratamiento fue de 12,0 voltios descendiendo a un valor final de 11,5 voltios con una intensidad de corriente media de 10 amperes.

La potencia media estimada fue de 0,120 KW, lo cual permite calcular la energía eléctrica consumida por cada sesión de abatimiento en un valor de 0,060 KWh para tratamientos de media hora.

4.2 Operación del prototipo electroquímico para abatir el arsénico en el agua

El dispositivo prototipo “figura 1”, contiene un depósito de agua cruda arsenical que alimenta al reactor electrolítico a través de una micro bomba de acople magnético, aunque también podría cargarse también por gravedad.

Para iniciar la desarsenicación se envía electricidad desde la batería, produciéndose la electrólisis acompañada por la electro emisión hacia el agua de coloides compuestos por hidrogeles metálicos formados en los electrodos, confiriéndole al agua un aspecto “caseoso y gelatinoso” tal como se observa en la figura 2; estas partículas coloidales, mientras sedimentan capturan al arsénico por fenómenos de atracción eléctrica superficial.

Una partícula esférica de 10 nanómetros de $Zn(OH)_2 \cdot nH_2O$, adquiere un área efectiva de 5 cm^2 , lo cual la hace muy eficaz en la adsorción de aniones tales como los meta arsenitos disueltos en el agua.

Transcurrido el tiempo de electro corrosión establecido empíricamente para cada tipo de agua, se corta el suministro de electricidad y se transfiere el agua al depósito sedimentador, en el cual permanece aproximadamente 2 horas, luego se procede a la filtración mediante una segunda bomba reteniéndose los lodos arsenicales en un microfiltro de 20 micrones, los cuales se eliminan posteriormente por retro lavado mediante la apropiada apertura y cierre de válvulas.

Esta última operación, en caso de no disponerse del prototipo anterior, puede realizarse armando un cono con papel secador de cocina dispuesto en un embudo de diámetro apropiado; curiosamente el poro de este tipo de papel, retiene totalmente los hidrogeles contaminados con arsénico dejando filtrar el agua límpida y cristalina tal como se aprecia en la figura 3.

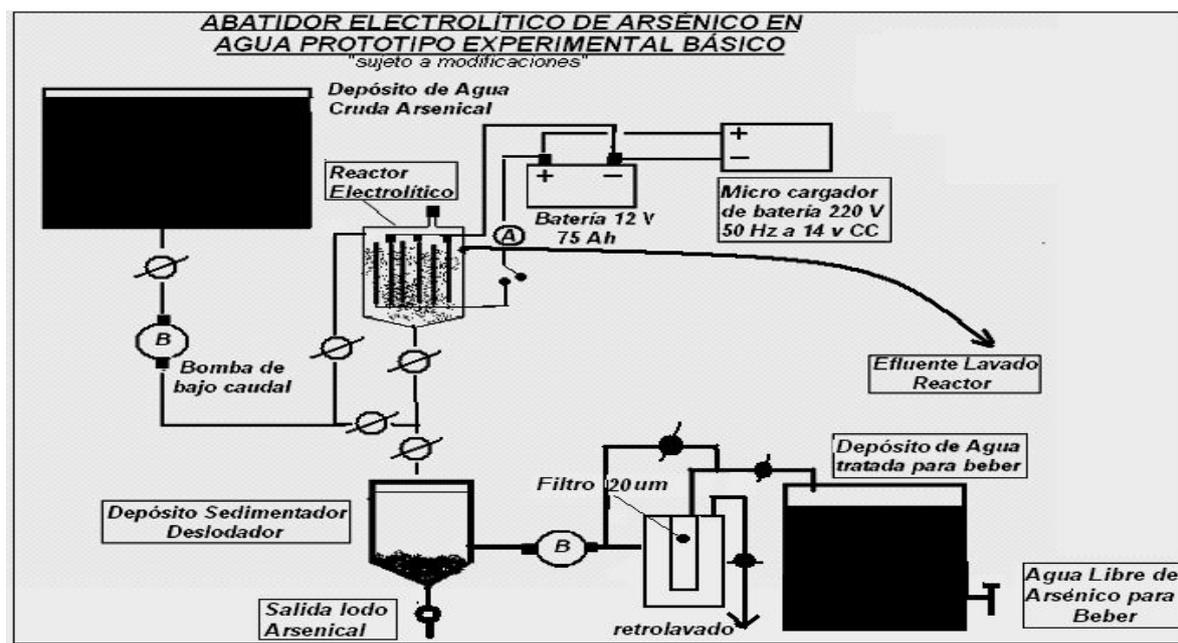


Figura 1 Croquis del reactor utilizando batería y micro cargador, (opcional – panel solar de 75 W 12 V)



Figura 2 Aguas recientemente electro floculadas con aluminio (izquierda) y cinc (derecha) previo a sedimentar.

El aspecto visual del agua tratada es poco agradable para el usuario, sin embargo se transforma en un agua límpida, incolora, cristalina y de sabor agradable, luego de ser filtrada, adquiriendo el aspecto que se observa en la figura 3.

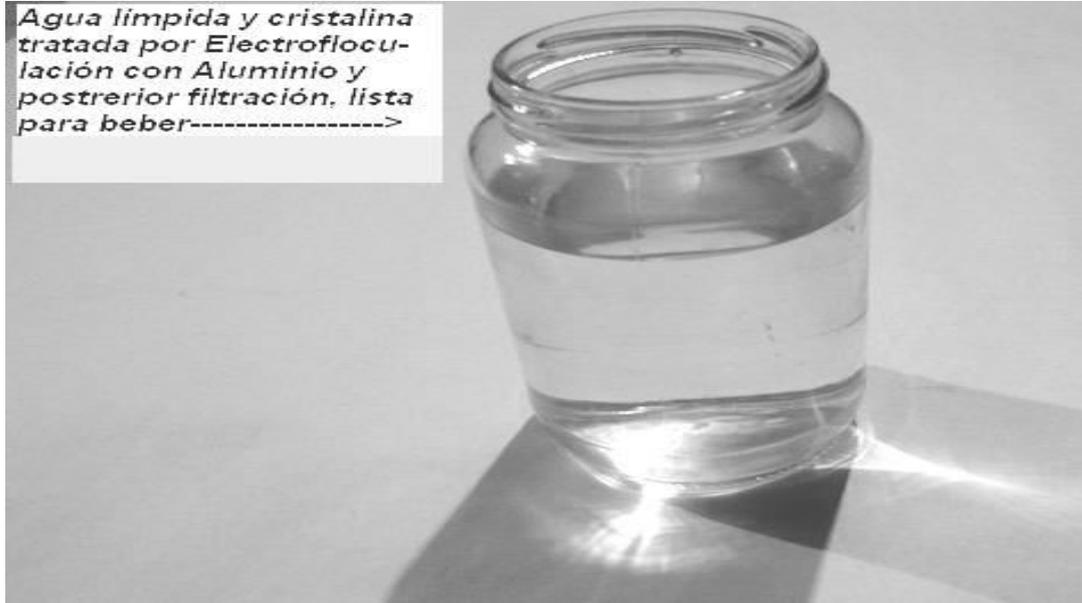


Figura 3 Agua tratada lista para el consumo humano

En el caso de pobladores que no dispongan de redes eléctricas rurales, se puede reemplazar el micro cargador por dos paneles solares de 75 W cada uno tal como muestra la “ figura 4 “ para reponer carga a las baterías durante el día, siendo el horario óptimo entre las 11 y las 14 horas con una inclinación de media de 45°, o buscando el óptimo ángulo guiándose mediante un amperímetro colocado entre los paneles y la batería.

Además habría un excedente de electricidad para otros fines tales como luminarias de bajo consumo, televisores de 12 V y otros artefactos que funcionan con corriente continua de baja tensión.



Figura 4. Alternativa de cargar la batería con paneles solares de 75 W en vez de usar un cargador de red.

4.3 Residuos químicos

Se estudiaron los residuos químicos presentes en las aguas como consecuencia de la electrólisis y la liberación de iones metálicos, resultando muy preocupante las concentraciones de aluminio y hierro cuando se utilizan estos metales en los electrodos; no así cuando se usaron aleaciones de cinc magnesio con otros agregados.

El uso de chapa de acero galvanizado, inicialmente dio resultados satisfactorios, pero luego de unos pocos tratamientos con lotes de aguas arsenicales, desapareció la capa de cinc y liberó abundantes coloides de hidróxido férrico que le confieren al agua un color ocre muy intenso y un aspecto repulsivo, que seguramente creará un rechazo en la aceptación de uso por parte del poblador rural que deba consumir esa agua tratada, no obstante en las pruebas de filtración, los hidrogeles de hidróxido férrico son satisfactoriamente eliminados obteniéndose un agua cristalina libre de color y turbiedad, pero la presencia de hierro mancha y acorta la vida útil de los filtros de cartucho. Preocupa la alta concentración de aluminio residual post electro floculación cuando se utilizan electrodos de ese metal, no así con aleaciones de cinc.

5. RESULTADOS EXPERIMENTALES

Para la remoción del arsénico se accionó el reactor con diferentes composiciones de electrodos y variando algunos parámetros eléctricos, tales como la densidad de corriente, la tensión eléctrica, la superficie de los electrodos y el diseño de la celda electroquímica.

5.1. Algunos parámetros de interés y costos

Con la información de varias decenas de ensayos se obtuvieron los siguientes valores: la duración del abatimiento electroquímico del arsénico estuvo comprendida entre 20 y 30 minutos, dependiendo de la salinidad y la conductividad eléctrica del agua. La energía eléctrica media consumida para tratar 5 litros fue de 0,060 KWh. El rendimiento eléctrico del abatimiento del arsénico es de 0,012 KWh por litro de agua tratada. El precio del tratamiento considerando el valor actual del KWh provisto por EDET (Empresa de Energía Tucumán), correspondiente a la franja de bajo consumo, equivale a 10,2 pesos cada mil litros de agua tratada, esto no incluye los gastos anuales de sustitución de electrodos y cartuchos filtrantes. Sobre estos dos últimos rubros, aun no se dispone de información comercial, y seguramente serán los más costosos.

5.2. Resultados comparativos usando 3 materiales de electrodos y 2 tipos de agua

Material de Electrodo	(#)	As inicial mg/l	As final mg/l	Al mg/l max : 0,2 *	Fe mg/l max: 2,0 *	Zn mg/l max 5,0 *	SO4 = mg/l	Cl- mg/l	Ke μ S/cm a 25°C
1.Chapa de acero galvanizado	1	0,150	<0,010	<0,01	2,4	0,3	200	63	985
	2	1,000	<0,010	<0,01		0,7	430	150	1.355
2. Chapa de aluminio	1	0,150	<0,010	0,9	<0,01	---	200	63	982
	2	1,000	<0,010				430	150	1.358
3.Aleación magnesio-cinc silicio.	1	0,150	<0,010	<0,01	<0,01	0,2	200	63	980
	2	1,000	<0,010	<0,01	<0,01	0,3	430	150	1.360

Tabla N° 1 Muestra panorámicamente una serie de parámetros que indican las modificaciones que sufren dos muestras de aguas arsenicales naturales consignadas como 1 y 2 , al ser tratada con 3 tipos de electrodos diferentes.

Ref / (*) concentración límite del código alimentario argentino en mg/l. (#) : tipo de agua natural, 1 con contenido de arsénico bajo y 2 con contenido de arsénico extremadamente alto.

Obsérvese en la tabla 1 que los electrodos de aluminio y acero galvanizado liberan concentraciones de aluminio y hierro, que superan los límites admisibles por el código alimentario argentino para aguas de consumo humano, alcanzando el aluminio residual en el agua desarsenicada 0,9 mg/l y el hierro 2,4 mg/l lo cual además de superar los niveles

máximos permitidos, en el caso del hierro le confiere un “sabor metálico” y objetable al agua; en cambio el electrodo de cinc-silicio está lejos de superar dichos límites. Por otra parte en la tabla 2 se consignan las concentraciones y los parámetros físico químicos de base, correspondientes a los dos tipos de aguas sometidas a los ensayos de electrofloculación, (1) contenido de arsénico bajo y (2) con un contenido extremadamente alto.

Agua Natural con As	As nat. mg/l	Al mg/l	Fe mg/l	Zn mg/l	SO4= mg/l	Cl- mg/l	Ke 25°C μS/cm
Agua (1)	150	<0,01	<0,01	<0,01	200	65	977
Agua (2)	1000	<0,01	<0,01	<0,01	430	150	1.350

Tabla N° 2 Características de dos aguas arsenicales que fueron tratadas por electro floculación.

5.2. Análisis de elementos químicos residuales

En la tabla 1 se vuelcan los resultados promedio de varias decenas de muestras tratadas con tres materiales de electrodos diferentes. En las dos primeras columnas se presentan los valores de arsénico antes y después del tratamiento, lo cual se indica como As inicial y As final. Luego se muestran las concentraciones residuales de aluminio, hierro y cinc que se obtienen en el agua desarsenicada como producto de la liberación de estos metales procedentes de los electrodos. Las columnas restantes a la derecha indican las concentraciones de sulfatos, cloruros y conductividad, los cuales no presentan cambios preocupantes. No se encontró cloro libre ni cloro residual en las aguas tratadas, a pesar que las mismas contienen cloruros que se habrían depositado en el ánodo, pero como las distancias inter electrodos es pequeña, la acción reductora del hidrógeno naciente reduce al hipoclorito a cloruro.

5.3 Algunos aspectos relacionados con la seguridad a tener en cuenta

Se investigaron dos situaciones de potencial riesgo, el peligro de la toxicidad atmosférica por la generación de arsina gaseosa y la posibilidad de explosión por la formación de una mezcla estequiometría de hidrógeno y oxígeno.

5.4. Generación de Arsina

Durante la electrólisis, al producirse hidrógeno atómico en el cátodo, se forman y liberan pequeñas concentraciones de arsina gaseosa o trihidruro de arsénico (AsH_3), que se eliminan por el respiradero del reactor, no superando el valor de 0,5 ppm en el aire interno del reactor, no obstante se prevé ventear este compuesto volátil junto al hidrógeno y el oxígeno, a unos 2 metros de altura por encima del dispositivo. Esa concentración de arsina se sitúa 500 veces por debajo del límite de letalidad. La medición de arsina se realizó en forma semicuantitativa generando la electrólisis de un agua arsenical dentro de una botella plástica, colocando tiras impregnadas en bromuro mercurico en la cámara de aire debajo de la tapa, tal

como se muestra en la figura 5 , y en la misma prueba se realiza un test de explosividad mediante una bujía de encendido y un electrificador de alta tensión “ figura 6 “.

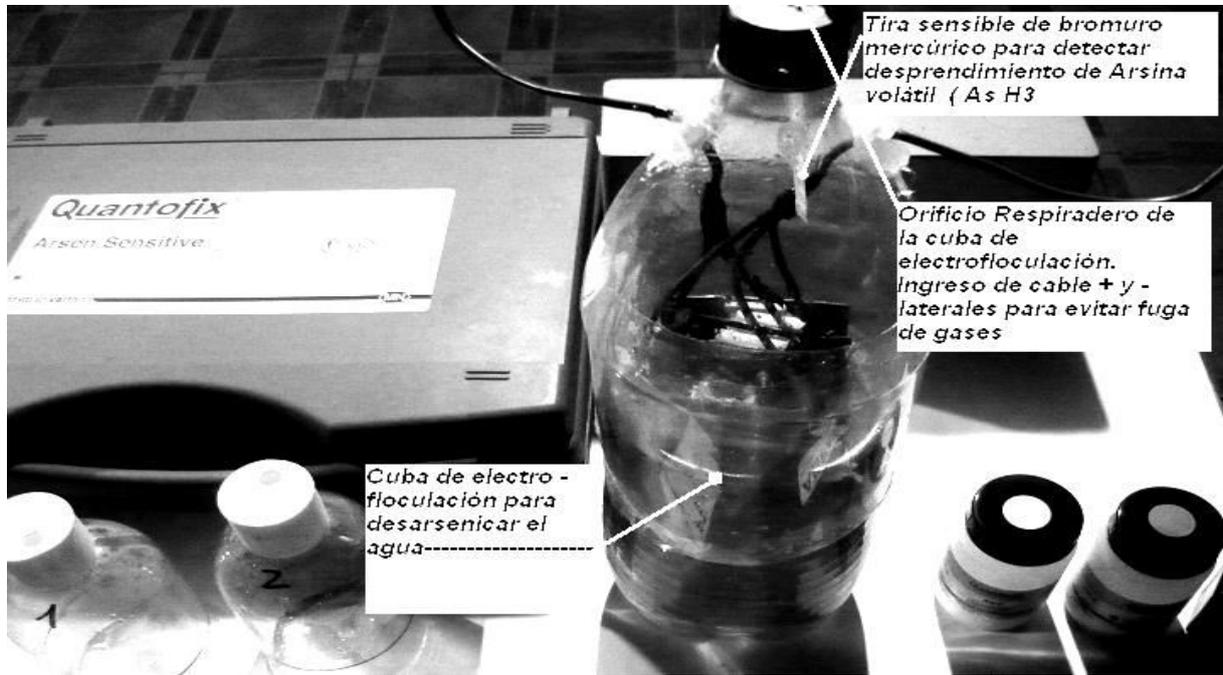


Figura 5 Ensayo para determinar arsina en la atmósfera interna del reactor

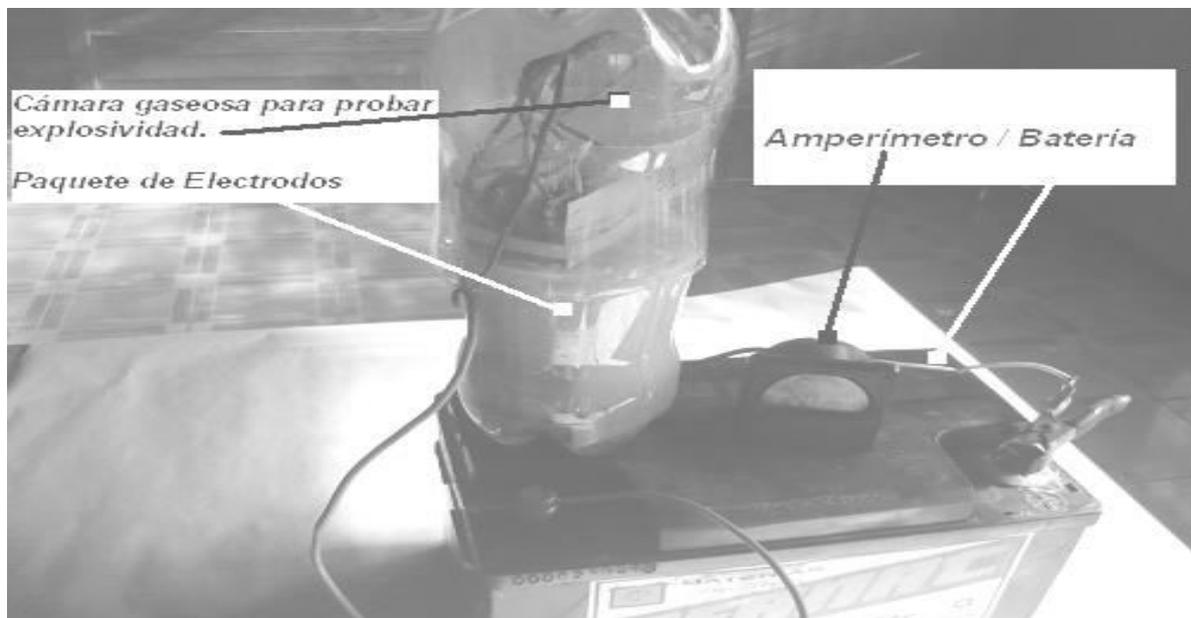


Figura 6 Con campana invertida para probar explosividad de los gases de la electrólisis.

La experiencia fue realizada en un reactor de 1 litro de capacidad donde se genera la electrofloculación y a través de un respiradero se coloca una tira impregnada en bromuro mercurico para detectar y cuantificar la concentración de arsina que despiden el equipo hacia la atmósfera, encontrándose solo vestigios de trihidruro de arsénico. También se aprovechó la misma experiencia para investigar la explosividad de la cámara gaseosa, encontrándose que es levemente positiva, debido al oxígeno desprendido por el ánodo y el hidrógeno producido en el cátodo; solo la presencia de una chispa podría generar una detonación suave ya que la mezcla es pobre en oxígeno.

5.5. Referencia bibliográfica sobre la arsina

La intoxicación por arsina es una emergencia médica con un alto índice de mortalidad; la exposición a 250 ppm es letal al instante; también es letal de 25 a 50 ppm durante 30 minutos. La arsina es un gas incoloro, de olor aliáceo, que pasa directo a la circulación y actúa enzimáticamente reduciendo en forma drástica el contenido de glutatión en los eritrocitos. Provoca manifestaciones generales sugestivas de estado tóxico, como trastornos de conciencia (desde confusión hasta delirio), choque, hematuria, ictericia e impone establecer un tratamiento oportuno para evitar la muerte o las secuelas por arsina. Debe sospecharse en trabajadores de plantas con procesos electrolíticos: fundidoras de plomo, cobre, zinc, hierro, oro, plata y estaño, principalmente.

5.6 Uso de corriente alterna

Las experiencias con corriente alterna de tensión media, producen abundante cantidad de flóculos de hidróxidos metálicos, sin embargo estos no provocan el abatimiento del arsénico. Como hipótesis, se estima que los hidrogeles producidos con corriente variable no adquieren la carga eléctrica necesaria para atraer y precipitar los iones arsenicales.

5.7. Temas pendientes de investigar

Dado el breve tiempo y la poca experiencia que se posee con las investigaciones electroquímicas, quedan todavía algunos puntos por investigar tales como :

Saber si la producción anódica de oxígeno atómico producido en el ánodo posee acción bactericida equivalente a la del cloro, lo cual puede llevar unos 4 meses mas de estudio, mientras se define el diseño final del prototipo que se usará.

Realizar pruebas en campo y determinar la aceptación de uso por parte de los pobladores.

Gestionar la aprobación del método por parte de las autoridades sanitarias correspondientes.

Transferir el desarrollo.

6. CONCLUSIONES

.La remoción electroquímica del arsénico por electrofloculación, es un método viable para la población rural dispersa, aún cuando las concentraciones del metaloide sean muy elevadas.

.El agua obtenida cuando se usan aleaciones de magnesio-cinc-silicio en los electrodos, cumple con los requisitos del código alimentario argentino actualizado.

.El costo inicial del prototipo es considerable, pero su mantenimiento libre de insumos químicos lo compensa y evita la toxicidad de los agregados químicos a largo plazo.

.La operación del equipo requiere de un mínimo entrenamiento y el mantenimiento es sencillo.

.El método permite remover el arsénico con una eficiencia superior a los tradicionales métodos de floculación que utilizan el agregado de sales de hierro, aluminio y oxidantes clorados.

REFERENCIAS

- [1] Viapiano J.S. Informe breve sobre Hidroarsenicismo (HACRE). Departamento Básico. Documento SIPROSA. Sistema Provincial de Salud - Tucumán. 1996.
- [2] Luján J.C., An Aluminum Hydroxide Hydrogel to Remove Arsenic from Water, Pan American Journal Of Public Health, Washington EEUU, ISSN 1020-4989 Año 80, Vol 9, N°5 Mayo 2001.
- [3] Luján J.C. Polvo Alúmino Calcáreo para Abatir Arsénico en el Agua, Revista Ciencia Tecnología y Medio Ambiente, Año V, Número V ISSN 1667-457X Ejemplar N°1 ,2006.
- [4] Nicoli H. Garcia W. Falcon C. y Tineo A. Contaminación con arsénico de fuentes de aguas subterráneas en la Cuenca del Rio Salí – Argentina. Water Rock Interaction – Kuming Yunnan (China) 2.007.
- [5] Chantrill C. V. y Lavorante M. J., Eliminación de arsénico en agua mediante electrocoagulación a escala piloto, XXVII Congreso Argentino de Química, Lanús, Provincia de Buenos Aires, 2010.