

Iron oxide Natural Zeolites functionalized for arsenic removal in water

Fernando Massaro, PhD¹, Osvaldo Butrej, Eng¹

¹Laboratorio LMFA Facultad de Ingeniería - UNLZ, Argentina, massarofernando@yahoo.co.uk

Abstract– This paper presents results of laboratory and real test conditions for several iron oxide functionalization process on Natural Zeolites for arsenic removal in water. Test are driven under two specific conditions. Firstly, by laboratory proceedings to obtain six different materials. Secondly, by choosen material with the best response to the oxidation process, test are driven under specific standard method NSF58, NSF53 and Argentine satandar IRAM27300 according to WHO requierements in terms of level arsenic removal.

Keywords– Arsenic, Filtration, Water, Zeolites.

igital Ob ect Identifier OI :

http: dx.doi.org 0. 8 87 A 12020. . 8

IS N: 78 58 5207 ISSN:2 3 0

Abatimiento de arsénico en aguas subterráneas mediante zeolitas naturales funcionalizadas con óxidos de hierro.

Fernando Massaro, PhD¹, Osvaldo Butrej, Eng¹

¹Laboratorio LMFA Facultad de Ingeniería - UNLZ, Argentina, massarofernando@yahoo.co.uk

Resumen– *El presente trabajo informa los resultados de un estudio comparado del rendimiento de distintas alternativas de funcionalización de Zeolitas Naturales para ser utilizadas como nuevas tecnologías de filtración de aguas domiciliarias destinadas al abatimiento del arsénico en las condiciones de exigencia presentes con mayor frecuencia en las aguas subterráneas de la Argentina.*

El estudio comparado se llevó a cabo mediante la funcionalización del mineral con tres métodos alternativos de deposición superficial de óxidos de hierro, el armado de cartuchos filtrantes de tamaños comerciales y la posterior caracterización de los mismos bajo estándares y normas nacionales e internacionales (IRAM 27300, NSF58 y NSF53), donde se evaluó la calidad final del agua filtrada considerando el nivel de arsénico máximo permitido por el Código Alimentario Argentino y la Organización Mundial de la Salud.

Palabras clave—*Arsénico, Aguas, Zeolitas, Óxidos de Hierro, Filtración.*

I. INTRODUCCIÓN: PROBLEMÁTICA DEL ARSÉNICO

El arsénico (As) es uno de los elementos tóxicos más abundantes en la corteza terrestre y Argentina es uno de los países con el mayor número de población vulnerable, debido a los altos niveles del contaminante presentes en el agua subterránea y la amplia distribución geográfica del mismo.

En particular, en nuestro país, más de 5 millones de personas de las regiones comprendidas dentro de la gran cuenca chaco-pampeana y del NOA consumen agua con concentraciones de arsénico superiores al límite de tolerancia de 10 µg/L (0,01 mg/l) recomendado por la Organización Mundial de la Salud (WHO) [22].

Considerando el contaminante y las tecnologías para su abatimiento, el arsénico es un metaloide que puede estar presente en distintos estados de oxidación (-III, 0, III, V), y en formas inorgánicas y orgánicas, en un amplio rango de concentraciones en aire, agua, suelos, vegetales y animales.

En general, el arsénico tiende a no ser estable y a re-combinarse permanentemente dependiendo de las condiciones del medio en el cual se encuentre, por lo cual las concentraciones en una misma zona, geografía o cuenca puede variar con el tiempo, mientras que la mezcla de diferentes aguas subterráneas y/o superficiales con bajos niveles de contaminación pueden derivar en aguas contaminadas con concentraciones mayores a las que podrían

esperarse por la simple suma de sus partes (encontrando ciertas reacciones sinérgicas entre los diferentes estados o especies disociadas) (Litter, Marta I. 2010)

II. ZEOLITAS NATURALES: MARCO CONCEPTUAL

A. Tecnologías disponibles

A nivel mundial los desarrollos tecnológicos disponibles generalmente están destinados al abastecimiento de grandes núcleos poblacionales, dados los costos y complejidades de las técnicas utilizadas como la coagulación-filtración, intercambio iónico, adsorción en alúmina activada y ósmosis inversa [16].

A nivel regional existen desarrollos de tecnologías de bajo costo, aunque aún se trata de investigaciones de laboratorio o de prototipos de plantas piloto de baja escala (tierras lateritas, arcillas, diatomeas, etc). Sin embargo, estas tecnologías presentan la desventaja de ser un medio filtrante que en la mayoría de los casos se degrada o diluye luego de un determinado caudal de trabajo.

B. Zeolitas Naturales

Las Zeolitas naturales, por su parte, presentan excelentes condiciones hidráulicas y estabilidad mecánica frente al uso con el potencial de ser regeneradas y/o reactivadas luego del uso, reduciendo potencialmente sus costos y los desechos tóxicos frente a otras alternativas, aunque las condiciones necesarias para su activación y/o regeneración en escala industrial aún no son poco conocidas, limitando su potencial.

En consecuencia surge esta investigación proponiendo alternativas de funcionalización de las Zeolitas Naturales específicamente diseñadas para retener arsénico mediante técnicas que sean fácilmente escalables a nivel industrial y a bajo costo.

Las alternativas propuestas se basan en óxidos de hierro, aprovechando sus excelentes propiedades como adsorbentes de una gran variedad de especies químicas, que combinándolos con las propiedades de intercambio de cationes de las Zeolitas Naturales permitirían usarlas como soporte para ser recubierto con estos óxidos, integrando las propiedades químicas con la estabilidad mecánica e hidráulica, combinando así las ventajas de un filtro convencional con las de un medio adsorbente que podría

proporcionar un tratamiento en continuo de bajo costo y relativamente fácil de operar.

A la fecha, sólo se conocen resultados de ensayos en condiciones de laboratorio, sin considerar ensayos bajo condiciones normalizadas, incluyendo las características geoquímicas del agua de desafío, las del medio filtrante, o las condiciones que hacen a la vida útil del sistema, haciendo que los resultados difícilmente sean escalables, ya que no representan las condiciones reales de uso.

III. HIPÓTESIS DE TRABAJO

Considerando el acondicionamiento de las Zeolitas Naturales (tipo clinoptilolita) con tres sales de hierro, (nitrato férrico $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$, cloruro férrico $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ y sulfato ferroso $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$), se logrará obtener en cada caso una película de óxidos de hierro sobre el mineral, que va a favorecer la transferencia del arsénico de la fase acuosa a la fase sólida, ya sea in vitro como escalando a un prototipo.

IV. MATERIALES Y MÉTODOS

A. Caracterización mineralógica de la Zeolita Natural utilizada

Las zeolitas naturales a utilizar han sido aportadas por la empresa Minera San Juan y previamente fueron caracterizadas por la Universidad Nacional de la Plata [1].

Las medidas de superficie BET indican para la misma una superficie específica de $8,5 \text{ m}^2/\text{g}$, resultando predominantemente mesoporosa, concluyendo que la muestra seleccionada para la realización de los ensayos indicados una Zeolita Natural del tipo CLI sódica. Para determinar la composición de las muestras [1] realizó análisis químicos a través de la técnica de Espectroscopia de Emisión por Plasma Inductivamente Acoplado (ICP-AES) para elementos mayoritarios.

B. Preparación del material en el Laboratorio

Para el armado del prototipo se seleccionó inicialmente una muestra triturada en molino con abundancia de residuos pulverulentos, que permitió obtener granos finos y medios con diámetros entre 0.86 y 1.3 mm (malla 14x20). El mineral fue sumergido en agua destilada durante 48 hs para realizar un lavado inicial, y para este material se verificaron los datos presentados en la Tabla I.

TABLA I
VOLUMEN APARENTE Y ABSORCIÓN DE AGUA

Zeolita del tipo CLI sódica		
Tamaño de grano	Volumen aparente	Absorción de agua
Grano Medio	1154 ml/gr	35% en peso (sin expansion)
Grano Fino	1259 ml/gr	70% en peso (sin expansion)

Se verificó que ambas granulometrías presentan excelentes condiciones de circulación de flujo, prácticamente sin caída de presión interna en un cartucho comercial con ensayos a presión y caudal de red (con bomba booster a 2 kg/cm^2 y régimen de 5 litros por minuto).

Considerando los resultados se optó por la granulometría fina, que presenta mayor área de intercambio y mayor capacidad de carga para el posterior armado de cartuchos.

C. Acondicionamiento inicial de la Zeolita Natural mediante lavado y tratamiento con NaCl y HCl

Se realizó un tratamiento inicial de lavado de 48 hs con agua destilada en recirculación y una regeneración inicial con cloruro de sodio, y luego de la regeneración se realizaron tres lavados posteriores con agua destilada verificando en el agua residual una dureza de 0 ppm.

Luego se procedió a realizar una activación ácida para lograr un incremento de la porosidad y de la capacidad de adsorción de moléculas de mayor tamaño, debido a que el reemplazo de cationes mono y divalentes hidratados (de considerable tamaño) conduce al incremento del espacio intra-red disponible.



Fig. 1 Zeolita Natural del tipo CLI sódica de grano medio y grano fino utilizada en la investigación.

Asimismo, como fuera reportado por Fuoco [5], NRC USA [13] y Yokoi [23], se puede esperar una mejora del BET, observando un incremento en la superficie específica al realizar ensayos previos de reducción de dureza, al comparar resultados entre una Zeolita lavada y regenerada con NaCl y otra que además fue tratada con HCl.

Luego, se realizaron dos tipos de acondicionamiento combinados con tres sales de hierro (nitrato férrico $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$, cloruro férrico $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ y sulfato ferroso $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$) para lograr una película de óxidos de hierro sobre la zeolita natural, obteniéndose en total seis muestras diferentes de Zeolita preparada.

D. Funcionalización de las Zeolitas Naturales

El acondicionamiento tipo 1 consistió en poner en contacto la Zeolita Natural, durante dos horas, con una solución de hierro (1 mg Fe/ml) preparada con cada una de las sales antes mencionadas con el fin de permitir el intercambio de cationes de la zeolita (Na^+ , K^+ y Ca^{2+}) por los iones Fe^{2+} y Fe^{3+} de la solución.

Posteriormente se enjuagó y se sumergió a la Zeolita en una solución de hipoclorito de sodio durante una hora, finalmente se retiró el sobrenadante y se seco a temperatura ambiente.

El acondicionamiento tipo 2 consistió en la precipitación de óxidos de hierro sobre el mineral, mediante evaporación a 100°C de una solución de compuestos de hierro, realizado en cada caso con uno de los tres reactivos antes mencionados (concentración 0.5 M de hierro).

Una vez frío el material se lavó con agua desionizada y se seco a temperatura ambiente.

Los seis materiales obtenidos se analizaron para determinar su potencial electrocinético pZ a diferentes valores de pH con el fin de conocer su carga superficial y el contenido de hierro en la superficie del medio.

D. Obtención de parámetros de operación de un lecho in vitro

Con el propósito de evaluar la habilidad para adsorber arsénico in vitro de cada uno de los materiales acondicionados con óxidos de hierro se realizó el plan experimental previsto con cada uno de ellos.

De acuerdo a la información disponible las principales variables o factores que podían favorecer la transferencia del arsénico de la fase acuosa a la fase sólida son el pH del agua, la cantidad de sorbente y el tiempo de contacto del sorbente (Zeolita Natural acondicionada) con la solución que contiene el sorbato (arsénico).

El parámetro que se estableció como indicador de la eficiencia de adsorción fue el porcentaje de arsénico inicial adsorbido en cada prueba.

Las pruebas in vitro se realizaron en una columna circular de 2 centímetros de diámetro interno, empacada con un lecho de 0.40 m de Zeolita Natural recubierta con óxidos de hierro en cada una de sus variantes, colocado sobre una capa de soporte de gravilla de sílice para la distribución uniforme de flujo.

La solución de arsénico fue preparada sobre el batch de control del banco de ensayos que opera bajo norma IRAM 27300 desde allí se alimentó la columna con una bomba a diafragma de baja capacidad, utilizando un tiempo inicial de retención hidráulico de cinco minutos en el lecho.

Se tomaron muestras a diferentes horas de operación de la columna a una profundidad de 21cm y 40 cm para observar la evolución de la concentración de arsénico en el agua tratada respecto al tiempo de contacto.

La operación del sistema se detuvo cuando la concentración de arsénico en el efluente estaba cercana a la saturación del medio (concentración de entrada casi igual a la concentración de salida), para poder construir la isocurva completa de cada caso a ensayar.

Las muestras colectadas fueron analizadas para determinación de pH, la cuantificación de hierro y de arsénico totales mediante espectrofotometría UV visible.

E. Obtención de muestras bajo norma para determinar la eficiencia en la remoción de arsénico total del sistema filtrante

Las condiciones de ensayo bajo norma respetaron los parámetros establecidos para el funcionamiento de los filtros en condiciones de uso real en aplicaciones domiciliarias (Tabla II).

TABLA II
CONDICIONES NORMALIZADAS DE ENSAYO

Norma NSF 53, NSF 58, WQA S-300 e IRAM 27300		
Caudal de circulación mínimo/máximo	Presión de ingreso mínima/máxima	Temperatura de trabajo mínima/máxima
0,1 a 5 lts/min	1 a 2 bar	15 a 25°C

Las principales lecturas y registros realizados en el Laboratorio, conforme NSF 53, NSF 58, WQA S-300 e IRAM 27300, fueron: a) caudal de circulación y presión de ingreso y a la salida del dispositivo, b) pH del agua de ingreso y pH del agua de salida del dispositivo, c) temperatura del agua de ingreso y salida del dispositivo, d) turbidez (NTU) al ingreso y a la salida del dispositivo, e) sólidos totales disueltos mg/l (verificación de contaminantes que afecten las lecturas de arsénico), al ingreso y a la salida del dispositivo, f) agua de ensayo o “agua de desafío” con un mínimo de 0,05 mg/l de Arsénico hasta un máximo de 0,1 mg/l).



Fig. 2 Banco de Ensayos bajo Norma IRAM 27300 utilizado en la investigación (Laboratorio LMFA Facultad de Ingeniería – UNLZ, Argentina).

Conforme lo indicado en la norma NSF 58, la obtención de muestras aguas arriba del sistema filtrante y aguas abajo se realizó repitiendo mediciones desde el inicio de la vida útil

cada 12 horas hasta un total de 122 hs continuas de funcionamiento o completar la vida útil del dispositivo (durante el ensayo se comprobó en todos los casos que antes de las 122 horas los dispositivos completaron su vida útil).

F. Configuración del prototipo, composición y arreglo del cartucho filtrante en tamaño comercial

Considerando los resultados obtenidos en la etapa in vitro, el prototipo fue fabricado a partir de gránulos finos de aquellas Zeolitas Naturales que presentaron la mejor performance in vitro, acomodados y compactados por vibración mecánica dentro de un cartucho comercial domisanitario de 500 gramos.

El montaje y la disposición de los filtros, las conexiones y la ubicación de los toma-muestras se ha realizado conforme a los parámetros establecidos en la norma IRAM 27300 y NSF 58.

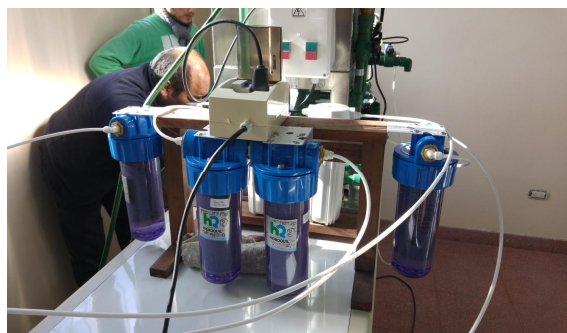


Fig. 3 Disposición de los cartuchos prototipo de 500 gramos en el Banco de Ensayos bajo Norma IRAM 27300 (Laboratorio LMFA Facultad de Ingeniería – UNLZ, Argentina).

V. RESULTADOS

A. Potencial electrocinético pZ, a diferentes valores de pH

Con el fin de conocer la carga superficial en las Zeolitas Naturales antes y luego de la funcionalización se determinó el pZ a diferentes valores de pH.

Los resultados verificaron lo que a priori otros trabajos de investigación nos anticipaban sobre el acondicionamiento tipo 2 (precipitación de óxidos de hierro sobre el mineral, mediante evaporación a 100°C de una solución de compuestos de hierro) ya que cambia la carga superficial de la Zeolita Natural, de negativa a positiva bajo ciertas condiciones de pH.

El estado de carga cero en Zeolitas Naturales funcionalizadas con nitrato y cloruro férrico se halló a valores de pH = 8, y con valores de pH = 5,5 se halló el máximo de carga positiva pZ. En el caso de la Zeolita Natural funcionalizada con sulfato ferroso el estado de carga cero se halló a valores de pH = 6,0 y el máximo de carga positiva con el pH = 4,6.

B. Distribución del hierro sobre la superficie de la Zeolita Natural

Las imágenes obtenidas en el Microscopio SEM junto con la distribución de silicio, aluminio y hierro sobre la superficie de las Zeolitas Naturales y el análisis químico semicuantitativo EDS nos permitieron observar la morfología y topografía del material así como la presencia de los distintos compuestos clave para identificar la estructura matriz (sílice y aluminio) y la del hierro, y su distribución sobre la superficie del mismo mediante el análisis de difracción.

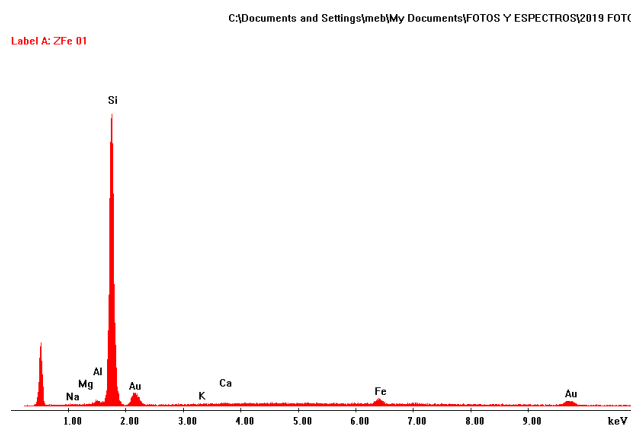
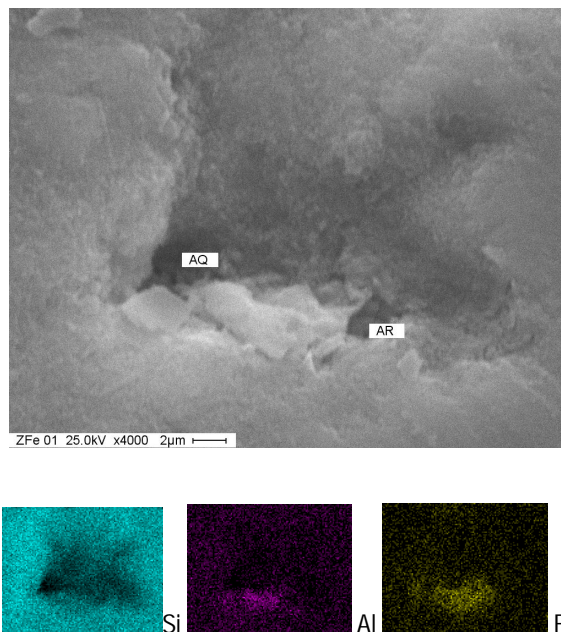


Fig. 4 Zeolita Natural modificada tipo 1 (nitrato férrico por vía húmeda en frío) a) Micrografía SEM, b) Distribución superficial de Silicio, Aluminio y Hierro (análisis de difracción), y c) Espectro - Análisis químico semicuantitativo EDS.

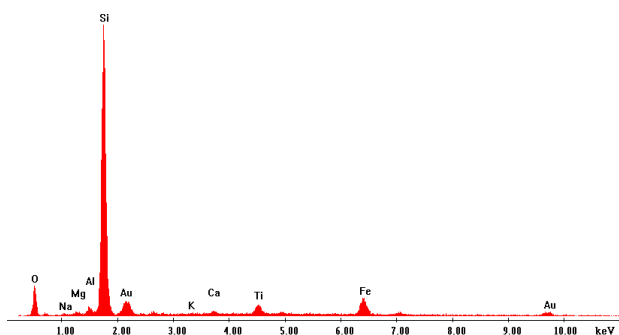
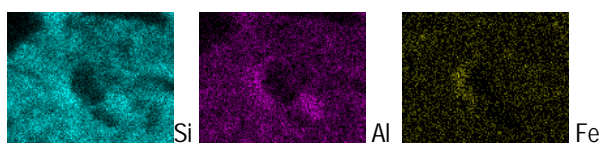
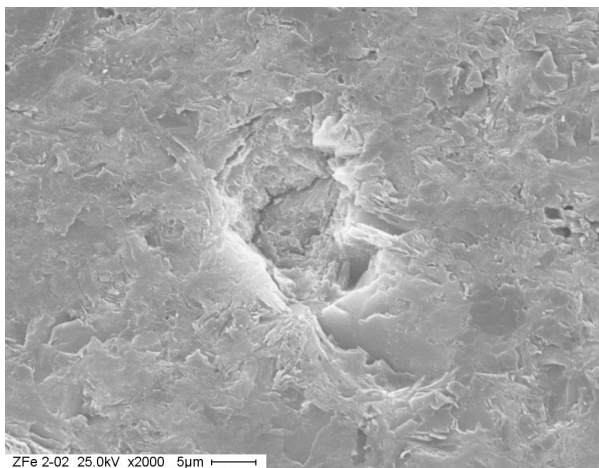


Fig. 5 Zeolita Natural modificada del tipo 2 (cloruro férrico por vía gaseosa), a) Micrografía SEM, b) Distribución superficial de Silicio, Aluminio y Hierro (análisis de difracción), y c) Espectro - Análisis químico semicuantitativo EDS.

C. Eficiencia *in vitro* en el abatimiento de Arsénico

Sobre las 6 especies logradas, mediante los 2 acondicionamientos y las tres variantes de sales utilizadas, 3 de ellas mostraron una excesiva dispersión de resultados que llegaron inclusive hasta el 0% de eficiencia, siendo por ello descartados el acondicionamiento 1 por vía húmeda en frío con cloruro férrico y sulfato ferroso, y el acondicionamiento 2 por vía gaseosa con sulfato ferroso.

Las tres muestras restantes mostraron rendimientos superiores al 30%, 60% y 90% respectivamente para el acondicionamiento 1 con nitrato férrico, acondicionamiento 2 con nitrato férrico y con cloruro férrico. Además, en todos los casos, las muestras obtenidas en la sección intermedia de la

columna registraban valores muy bajos en comparación con el logrado al final de la misma.

Estos resultados nos llevaron a tomar la muestra basada en el acondicionamiento 1, por vía húmeda en frío con nitrato férrico, y el acondicionamiento 2 por vía gaseosa con cloruro férrico como las variantes de mejor performance en cada tipo de acondicionamiento (con eficiencias máximas del 50 % y 95 % respectivamente).

Si bien la variante del acondicionamiento 2 presentaba mayor rendimiento también lo ha sido su consumo de energía, por ello, al considerarlo como un posible método escalable industrialmente a bajo costo, se ha tomado también la variante acondicionada del tipo 1 en frío.

D. Ensayos de cartuchos bajo condiciones reales normalizadas

Las dos variantes de Zeolitas Naturales modificadas seleccionadas se utilizaron para armar 2 cartuchos comerciales de 500 gramos para los ensayos normalizados bajo condiciones reales de uso, junto con un tercer cartucho testigo de Zeolita Natural solamente acondicionada mediante la limpieza inicial con una solución de cloruro de sodio.

De la lectura de las isocurvas de saturación se ha podido estimar el caudal acumulado de fuga o de ruptura, es decir cuando la concentración del contaminante en el efluente alcanza el límite de 0.01 y de 0.05 mg/l respectivamente, y con ello los niveles de Arsénico total presentes en el agua filtrada superan los valores actuales establecidos por la OMS.

Así mismo, se puede observar la evolución de la curva de saturación desde el punto de fuga o ruptura hasta el punto de saturación, cuando el Arsénico total presente en el agua filtrada se estabiliza en valores cercanos o similares al del agua de desafío.

En el cartucho testigo (Zeolita Natural sin funcionalizar) el caudal de fuga o ruptura ocurrió en el caudal 0, ya que desde el inicio los valores post-filtro superan este límite de 0,01 mg/l (con un valor de 0,03 mg/l), mostrando un rendimiento inicial y máximo del 57% que evoluciona de manera inestable, acumulando y expulsando Arsénico, con valores de concentración que incluso han superado al del agua de desafío.

El segundo punto de ruptura (0,05 mg/l) se alcanzó a los 20 litros, equivalentes a 50 volúmenes de lecho filtrados. A los 40 litros se alcanzó el caudal de saturación, equivalente a unos 100 volúmenes de lecho filtrados, y al alcanzar los 70 litros acumulados se detuvo la prueba, dada la inestabilidad cíclica de los resultados.

En el cartucho con Zeolita Natural modificada del tipo 1 (a partir de nitrato férrico por vía húmeda en frío) el caudal de fuga o ruptura también ocurrió en el caudal 0, ya que desde el inicio los valores post-filtro fueron iguales o superaron este límite de 0,01 mg/l (con un valor de 0,01 mg/l inicial),

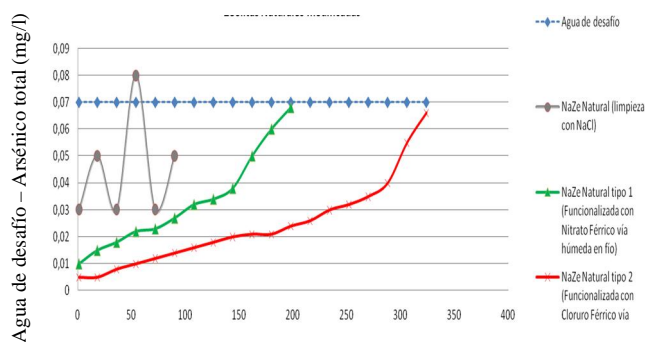
mostrando un rendimiento inicial y máximo del 86%, que evoluciona de manera estable.

El segundo punto de ruptura (0,05 mg/l) se alcanzó a los 160 litros, equivalentes a 400 volúmenes de lecho filtrados. A los 140 litros, equivalentes a 350 volúmenes de lecho filtrados el rendimiento declinó al 50%. A los 195 litros se alcanzó el caudal de saturación, equivalente a unos 488 volúmenes de lecho filtrados, y al alcanzar los 210 litros acumulados se detuvo la prueba, dado que los valores post-filtro se mantuvieron estables y casi iguales al agua de desafío.

En el cartucho con Zeolita Natural modificada del tipo 2 (a partir de cloruro férrico por vía gaseosa) el caudal de fuga o ruptura ocurrió en el caudal 60 litros, equivalentes a 150 volúmenes de lecho filtrados, mostrando un rendimiento inicial y máximo del 93%, que evoluciona de manera estable.

El segundo punto de ruptura (0,05 mg/l) se alcanzó a los 300 litros, equivalentes a 750 volúmenes de lecho filtrados. A los 270 litros, equivalentes a 675 volúmenes de lecho filtrados el rendimiento declinó al 50%.

A los 330 litros se alcanzó el caudal de saturación, equivalente a unos 825 volúmenes de lecho filtrados, y al alcanzar los 350 litros acumulados se detuvo la prueba, dado que los valores post-filtro se mantuvieron estables y casi iguales al agua de desafío.



Caudal acumulado (lts) en cartuchos de 500 gramos
Fig. 6 Isocurvas obtenidas. Velocidad de avance de lecho: 18 cm/min (con 100 segundos de residencia)

Los resultados en ensayos normalizados han mostrado que el cartucho testigo, compuesto por 400 ml o 380 g de Zeolitas Naturales, luego de circular 20 litros de agua de desafío (segundo punto de ruptura) se adsorbieron 1,4 mg de Arsénico total, y luego de los 40 litros (punto de saturación) se adsorbieron 2,8 mg de Arsénico total.

La capacidad de adsorción de este material ha sido, entonces de 0,004 mg As / gramo de lecho (segunda ruptura), y de 0,008 mg As / gramo de lecho (saturación).

El cartucho compuesto por 400 ml o 380 g de Zeolitas Naturales modificadas del tipo 1, luego de circular 160 litros de agua de desafío (segundo punto de ruptura) se adsorbieron 11,2 mg de Arsénico total, y luego de los 195 litros (punto de saturación) se adsorbieron 13,65 mg de Arsénico total.

La capacidad de adsorción de este material ha sido, entonces de 0,029 mg As / gramo de lecho (segunda ruptura), y de 0,036 mg As / gramo de lecho (saturación).

El cartucho compuesto por 400 ml o 380 g de Zeolitas Naturales modificadas del tipo 2, luego de circular 60 litros de agua de desafío (primer punto de ruptura) se adsorbieron 4,2 mg de Arsénico total, luego de circular 300 litros de agua de desafío (segundo punto de ruptura) se adsorbieron 21 mg de Arsénico total, y luego de los 330 litros (punto de saturación) se adsorbieron 23,1 mg de Arsénico total.

La capacidad de adsorción de este material ha sido, entonces de 0,011 mg As / gramo de lecho (primera ruptura), 0,055 mg As / gramo de lecho (segunda ruptura), y de 0,061 mg As / gramo de lecho (saturación).

VI. VERIFICACIÓN DE LAS HIPÓTESIS DE TRABAJO Y CONCLUSIONES

La hipótesis planteada se cumple parcialmente. Las etapas in vitro se han verificado, pero al escalar hacia cartuchos de tamaño comercial en condiciones reales de uso los resultados muestran una vida útil limitada y efectos de anclaje de las moléculas de Arsénico III y V inestables, según cuál sea el proceso de deposición de óxidos utilizado.

Frente a los resultados obtenidos, entonces, y considerando los aspectos tecnológicos del presente trabajo con mayor grado de detalle, podemos llegar a las conclusiones que abordaremos a continuación.

Los métodos de funcionalización utilizados fueron capaces de modificar la carga eléctrica superficial (potencial electrocinético pZ) de la Zeolita Natural.

Se observó cierta inestabilidad cíclica en la adsorción de Arsénico en aquellas Zeolitas naturales sin funcionalizar, luego estabilizadas a partir de la funcionalización con hierro (cartuchos del tipo 1 y 2).

Este hecho sugiere que la retención del Arsénico total (mayoritariamente constituido por Arsénico III y Arsénico V) se ve parcialmente afectada por la carga eléctrica superficial de la Zeolita Natural funcionalizada, ya que a menores valores de pH en el medio y con cargas superficiales positivas, han mejorado los rendimientos in vitro, cabiendo suponer que la mejora se debe especialmente a interacciones electrostáticas en presencia de especies de Arsénico V que tienen cargas negativas en medios acuosos.

Por otro lado, las aguas naturalmente contaminadas con Arsénico en Argentina contienen principalmente especies de Arsénico III (tendientes a valores neutros de carga eléctrica) y el pH de esas aguas ronda valores de 7.5 (donde las Zeolitas Naturales funcionalizadas presentarían valores cercanos al cero de pZ).

Ello nos lleva a suponer que además de los efectos electrostáticos inciden en la inestabilidad cíclica/estabilidad en la adsorción otras variables que deberían ser analizadas.

Se ha podido observar que aquellos procesos que depositan las sales de hierro III más finamente dispersas sobre las Zeolitas Naturales presentan mejores resultados en términos de adsorción (estabilidad, vida útil).

La microscopia SEM ha permitido verificar que la funcionalización del material ocurre sobre la superficie del mismo, y no así en el interior del material (comportamiento mesoporoso).

Por un lado, este hecho verificaría que la habilidad del hierro para penetrar en los espacios interiores de la estructura de la Zeolita Natural es limitada y los fenómenos electrostáticos antes mencionados se limitarían a la superficie del material.

Lo anterior podría explicarse considerando que la estructura cristalina de las Zeolitas Naturales contiene internamente poros uniformes del orden de 0,3 a 1 nanómetros que funcionan como un “tamiz molecular” y que presentan, por su particular geometría en su estructura molecular, un efecto de “selectividad de formas” en las moléculas que son capaces de penetrar en su interior. Dicho en otros términos, todo sugiere que el fenómeno de funcionalización y adsorción sería netamente superficial y de escala micrométrica.

En línea con todo lo anterior, una de las conclusiones de mayor interés desde el punto de vista tecnológico es el hecho que el mismo compuesto (considerando cada sal de hierro utilizada) ha dado distintos resultados según cuál ha sido el método de deposición de los óxidos en la superficie de la Zeolita Natural. Esto reforzaría la idea antes mencionada que, además de los efectos electrostáticos, existen otros fenómenos de superficie microscópicos, moleculares y tal vez macromoleculares.

Por otro lado, también se ha verificado que los distintos tiempos de residencia dentro del lecho (en particular en los ensayos in vitro, con extracciones intermedias) no presentan linealidad. Por ejemplo, una duplicación en el tiempo de residencia no ha producido el doble de rendimiento, y lo mismo parecería suceder con la velocidad del frente de avance en el lecho.

Los resultados obtenidos, a priori, parecerían indicar que existe una simultaneidad de efectos al menos entre el tiempo de residencia, la velocidad del frente de avance, la geometría del lecho y el área efectiva de contacto entre el hierro y el Arsénico.

AGRADECIMIENTOS

A las empresas Minera San Juan e Hidroquil SRL de Argentina por el aporte de las zeolitas naturales utilizadas así como la provisión de cartuchos y accesorios comerciales para el armado de prototipos, a la Universidad Nacional de la Plata por su trabajo previo de caracterización mineralógica del material y al Instituto Nacional de Tecnología Industrial –

INTI Mecánica, por el aporte del equipamiento y personal especializado para las técnicas SEM empleadas.

BIBLIOGRAFÍA

- [1] M. Agosto. Tesis doctoral: *Estudios de Zeolitas procedentes de depósitos argentinos. Aspectos tecnológicos que posibiliten su aplicación en agroindustria y contralor ambiental*. Universidad Nacional de La Plata (2012).
- [2] J. Bundschuh, A. Pérez Carrera, M. Litter (eds.) *Distribución del arsénico en las Regiones Ibérica e Iberoamericana*. Buenos Aires: CYTED. 2008:5-32.
- [3] Código Alimentario Argentino. Capítulo XII: Bebidas hídricas, agua y agua gasificada. *Artículos 982 al 1079. Ley 18284. Decreto 2126/71*. Actualizado en junio 2007.
- [4] A. Estupiñan. et al. *Remoción de cobre y níquel por intercambio catiónico con una Zeolita Natural*. Revista Colombiana de Química Vo27 n°1 1998 pg 31 a 39
- [5] D. Fuoco. *A new method for characterization of natural zeolites and organic nanostructures using atomic force microscopy*. *Nanomaterials* 2012, 2, 79-91 doi: 10.3390/nano2010079. ISSN 2079-4991
- [6] P. Gallagher, D. St. Germain. *Arsenic In Drinking Water: Regulation And Treatment Options*, WC&P november 2003, pag 45 to 60
- [7] N. Gandy, R. Maas. *Extractable arsenic from activated carbon drinking water filters*; WC&P International (Water Conditioning & Purification Magazine) November 2004, pag 44 to 48.
- [8] G. Glibota. *Universidad Nacional del Nordeste, Facultad de Agroindustrias, Cátedra de Preservación y envasado de alimentos. Adsorción de arsénico en filtros de carbón activado comerciales* (Mimeo análisis y comparación de resultados, 2005)
- [9] O. Gutiérrez et al. *Zeolita Natural para la reducción de la dureza del agua*. Working Paper Revista Cubana de Ciencia Agrícola Tomo 40 n° 2 pg 191-192.
- [10] E. Koslow et al. *Extractable arsenic an antimony in activated carbon* WC&P 2003; 45.
- [11] J. Lillo. GEMM Grupo de Estudios de Minería y Medioambiente: *Peligros geoquímicos: arsénico de origen natural en las aguas*. 2012
- [12] M. Litter *La problemática del arsénico en la Argentina: el HACRE*. Working paper CNEA 2010
- [13] Nuclear Regulatory Commission USA. *Progress in experimental studies on the thermodynamic and ion exchange properties of clinoptilolita* (1990).
- [14] P. Meyer. *An introduction to Arsenic adsorbents*, WC&P International, march 2005, pag 52 to 56.
- [15] T. Pavón *Evaluación del efecto de la temperatura en la remoción de cadmio, cobre, hierro, níquel, plomo y zinc del agua utilizando zeolita natural tipo clinoptilolita*. Working Paper 1998 Universidad Autónoma de México.
- [16] J. Rivera Huerta et al. *Tratamiento de agua para remoción de arsénico mediante adsorción sobre Zeolita Natural acondicionada*. Instituto Mexicano de Tecnología del Agua 2001.
- [17] J. Robinson, R. Legible R. “Arsenic Removal: Defining the Characteristics of Arsenic during Water Treatment”. *AWWA WQTC Proceedings, Paper Tu11-31, 1999*.
- [18] J. Saha. PhD. Thesis. *Removal of Arsenic from Water Environment by New Adsorbent*. 1999
- [19] D. St. Germain, P. Di Benedetto *Opciones para eliminación del arsénico*. *Agua Latinoamericana Magazine* marzo abril 2005 Pág. 18-19.
- [20] P. Tapia et al *Utilización de una zeolita natural en la sorción de iones cobre*. Working Paper Universidad de Atacama, 2011 Chile
- [21] United Nations. *Synthesis Report on Arsenic in Drinking Water*. Disponible en: http://www.who.int/water_sanitation_health/dwq/arsenic3/en/ (acceso 15 de noviembre, 2014).
- [22] World Health Organization. *Guidelines for drinking-water quality (3ª edición), Vol. 1. Recommendations*. Geneva: WHO. 2004.
- [23] T. Yokoi. *Characterization of Zeolites by advanced SEM / STEM techniques*. Technical magazine of Electron Microscope and Analytical Instruments, 2016 Vol 7 September.