



## II-066 - REMOCIÓN DE HIERRO Y ARSÉNICO DE AGUA PARA CONSUMO HUMANO MEDIANTE PRECIPITACIÓN Y ADSORCIÓN EN ZIMAPÁN, HIDALGO, MÉXICO

### María de Lourdes Rivera Huerta<sup>(1)</sup>

Ingeniera Química por la Universidad Nacional Autónoma de México (UNAM). Maestra en Ingeniería Ambiental por la División de Estudios de Posgrado de la Facultad de Ingeniería de la UNAM. Especialista en hidráulica en la subcoordinación de potabilización del Instituto Mexicano de Tecnología del Agua (IMTA).

### Juana Enriqueta Cortés Muñoz

Química Farmacobióloga por la Universidad Autónoma Metropolitana (UAM). Maestra en Ciencias en Salud Ambiental por la Escuela Nacional de Salud Pública. Especialista en hidráulica en la subcoordinación de potabilización del IMTA.

### Martín Piña Soberanis

Ingeniero Químico por la Universidad Autónoma del Estado de Morelos (UAEM). Maestro en Ingeniería Ambiental por la Universidad Nacional Autónoma de México. Especialista en hidráulica en la subcoordinación de potabilización del IMTA.

### Alejandra Martín Domínguez

Ingeniera Industrial Química por el Tecnológico Regional de Durango. Maestra en Ciencias en Ingeniería Química por el Instituto Tecnológico Regional de Celaya y. Doctora en Ingeniería de tratamiento y depuración de agua por el Instituto Nacional de Ciencias Aplicadas, Toluose, Francia. Especialista en hidráulica en la subcoordinación de potabilización del IMTA.



**Dirección<sup>(1)</sup>:** Instituto Mexicano de Tecnología del Agua. Paseo Cuauhnáhuac 8532, Jiutepec, Morelos - México C.P. 62550 - Tel: (73) 194299 - e-mail: [rivera@tlaloc.imta.mx](mailto:rivera@tlaloc.imta.mx)

## RESUMEN

Zimapán es una localidad del Estado de Hidalgo que se sitúa en la región central de la República Mexicana. Su población, 15 000 habitantes, se abastece de agua de fuentes subterráneas cuyas concentraciones de arsénico son variables. El sistema de suministro se compone de un tanque donde se colecta el agua de cuatro pozos, entre los que se encuentra el número 5 que aporta el 45% del agua distribuida a la población. Su contenido de hierro que va de 0.4 a 0.8 mg/l y el de arsénico que fluctúa entre 0.4 y 0.5 mg/l sobrepasan los límites máximos permisibles que establece la normatividad mexicana en cuanto a calidad de agua para uso y consumo humano y que son 0.3 y 0.05 mg/l respectivamente.

Con el fin de evaluar la tratabilidad del agua del pozo no. 5 para remover arsénico mediante adsorción con alúmina activada, el IMTA en coordinación con la Comisión Nacional del Agua y las autoridades del municipio, puso en operación dos plantas potabilizadoras piloto, con capacidad de 0.8 l/s. El tren de tratamiento está conformado por un tanque donde se adiciona hipoclorito de sodio al agua a fin de oxidar el arsénico a estado pentavalente, acidificación con ácido clorhídrico con objeto de favorecer la adsorción de arsénico sobre la de otros aniones, adsorción de arsénico con alúmina activada, y finalmente el reajuste del pH del agua tratada con la aplicación de una solución de hidróxido de sodio.

La adición de hipoclorito además de oxidar el arsénico provoca también la oxidación del hierro formando compuestos insolubles asociados con arsénico. Durante la operación del sistema se ha observado que entre el 40 y el 50% del arsénico total presente en el agua cruda forma este tipo de compuestos con hierro y es retenido físicamente en el lecho de alúmina. El arsénico restante permanece soluble y es removido por adsorción en el mismo lecho.

La eficiencia de remoción de hierro y arsénico con este tren de tratamiento va del 90 al 100%. La concentración del arsénico en el agua tratada es diez veces menor que el límite máximo permisible marcado por la NOM 127SSA-1 de agua para consumo humano.

Los resultados anteriores demuestran que el tren de tratamiento para la disminución de los niveles de hierro y arsénico en el agua tratada es técnicamente aplicable.

**PALABRAS-CLAVE:** Remoción de Arsénico, Remoción de Hierro, Óxidación de Hierro Y Arsénico, Precipitación, Adsorción En Alúmina Activada.



## INTRODUCCIÓN

La ingestión de agua contaminada con arsénico es un problema de salud pública al que se está siendo frente a nivel mundial debido a la toxicidad de este elemento. La exposición crónica a través de esta vía ocasiona lesiones cutáneas características tales como alteraciones de la pigmentación, hiperqueratosis palmoplantar e hiperqueratosis papular. Se han presentado alteraciones caracterizadas por cianosis y pérdida progresiva de la circulación en las extremidades, que puede dar lugar a un tipo de gangrena llamada gangrena de Reynud (conocida como enfermedad del pie negro) y por consecuencia a amputaciones. También se ha escrito sobre afectaciones como conjuntivitis, miocarditis, problemas vasculares e irritación del aparato respiratorio y la piel [Galvao y Corey; Pontius y Brown, 1994].

Las tecnologías utilizadas actualmente a nivel internacional para la remoción de arsénico son coagulación, adsorción sobre alúmina activada, intercambio iónico, electrodiálisis y ósmosis inversa [Cheng, *et al.*, 1994].

La coagulación de arsénico pentavalente, As(V) con sales de hierro o aluminio es un método reconocido como uno de los más eficientes para la remoción de arsénico. Estas sales se hidrolizan formando hidróxidos sobre los cuales el As(V) se adsorbe y coprecipita. Este proceso requiere de oxidación previa y es aplicable para aguas superficiales con alta turbiedad, donde además de arsénico deben removerse otros contaminantes. En estos casos es justificable un tratamiento convencional que incluya: mezcla rápida, floculación, sedimentación y filtración, donde la mayor parte del arsénico se remueve durante la sedimentación.

En fuentes subterráneas donde el agua es de mejor calidad, el tratamiento convencional no es recomendable por la complejidad de la operación, la cantidad de coagulante requerido, los volúmenes de lodo producido y el costo de la planta. En estos casos, por lo general, el intercambio iónico o la adsorción en alúmina activada resultan más adecuados, no obstante el costo de las resinas (200 USD/ft<sup>3</sup>) o de la alúmina activada (3.16 USD/Kg) [Petkova, *et al.*, 1998].

Otra consideración para la elección de un tratamiento es la disponibilidad de agua en la zona, ya que los procesos de membrana como la ósmosis inversa tienen una fracción de rechazo hasta del 75% del agua que entra a la planta.

Así, como una alternativa de solución para mejorar el agua que se abastece a la población de Zimapán, la Comisión Nacional del Agua en coordinación con el municipio y el IMTA puso en operación dos plantas potabilizadoras piloto basadas en el proceso de alúmina activada, el agua tratada se distribuye a la población para su consumo.

## PRINCIPIOS BÁSICOS DEL PROCESO DE REMOCIÓN DE ARSÉNICO CON ALÚMINA ACTIVADA

La alúmina activada típica usada en el tratamiento de agua es una mezcla de óxidos de aluminio amorfo y gama ( $\gamma$  Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>), preparada por deshidratación de hidróxido de aluminio (Al(OH)<sub>3</sub>) a temperaturas entre 300 y 600 °C. Su área superficial va de 50 a 300 m<sup>2</sup>/g.

En el proceso de remoción de arsénico mediante este mineral los iones contaminantes se intercambian con los hidróxidos localizados en la superficie de la alúmina.

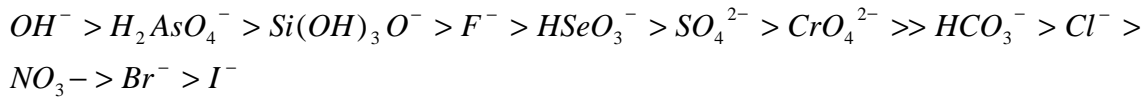
Una factor importante en el proceso de remoción de arsénico es el estado de oxidación del elemento; para lograr la remoción efectiva del arsénico de aguas subterráneas, el arsenito (As(III)) debe ser oxidado a arsenato (As(V)).

En agua en condiciones anaerobias, tales como el agua de pozo, entre el 20 y el 50 % del arsénico total se encuentra como especies de As(III). El ácido arsenoso (H<sub>3</sub>AsO<sub>3</sub>) es la forma predominante de As(III) en agua natural, éste es un ácido débil y a niveles de pH menores a 9 se presenta en forma no ionizada y no se remueve fácilmente por intercambio iónico. El ácido arsénico (H<sub>3</sub>AsO<sub>4</sub>) de donde provienen los arsenatos, es un ácido relativamente fuerte y totalmente ionizado cuando los valores de pH están por arriba de 6.0, por lo que los procesos de remoción en los que se ve involucrada la carga eléctrica de las especies de arsénico, trabajan mejor cuando éste se presenta en forma de arsenatos es decir como As(V). Así, en los procesos de tratamiento basados en alúmina activada debe asegurarse que todo el arsénico esté en forma de As(V).



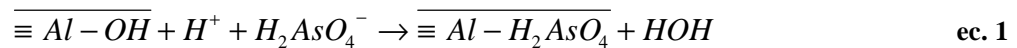
Una forma efectiva de convertir los arsenitos a arsenatos es la oxidación con cloro. Con la aplicación de 1 mg de cloro libre/l se logra oxidar aproximadamente el 95% del arsenito en menos de 5 segundos de tiempo de contacto, cuando el pH del agua está en el intervalo de 6.5 a 9.5. La velocidad de reacción decrece substancialmente fuera de estos valores [AWWA, ASCE, 1990].

La selectividad de adsorción de la alúmina activada por diferentes iones está en función del pH, cuando se opera en el intervalo de 5.5 a 8.5 la secuencia de preferencia de aniones es la siguiente:

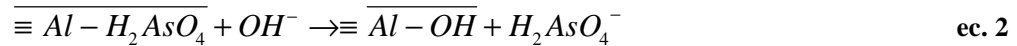


La adsorción de silicatos,  $Si(OH)_3O^-$ , sobre alúmina ocurre aproximadamente a valores de pH = 7.0 o mayores y puede causar una seria reducción en la capacidad de adsorción de arsénico en el intervalo de pH de 7.0 a 9.0. Cuando el objetivo del tratamiento es la remoción de fluoruros o arsenatos la presencia de otros iones como bicarbonatos y cloruros es casi irrelevante en el establecimiento de la longitud de la carrera.

Clifford (1990) propuso un modelo que describe el mecanismo de adsorción de aniones en alúmina activada. En el que supone que la superficie hidroxilada de la alúmina se ve sujeta a protonación y deprotonación, y que en ella se llevan a cabo las siguientes reacciones de intercambio de ligandos para la adsorción de  $H_2AsO_4^-$  en solución ácida. El símbolo  $\equiv Al$  representa la superficie de la alúmina y la barra superior denota la fase sólida.



La ecuación para la desorción de arsenatos con hidróxido es:



Como ya se anotó, los procesos con alúmina activada son sensibles a cambios en el pH y los aniones se adsorben mejor a valores de pH menores a 8.3, el valor típico de punto de carga cero (pcc), bajo el cual la superficie de la alúmina tiene una carga neta positiva y existen protones en exceso, disponibles para su consumo en el proceso [Kinniburgh, D., Jackson, N., 1981]. Arriba de su pcc, la alúmina es predominantemente un intercambiador catiónico, aunque su uso como tal es poco usual en el tratamiento de agua.

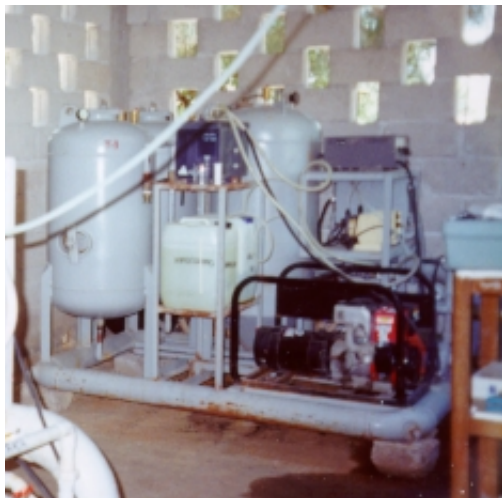
El intercambio de ligandos como se indica en las ecuaciones anteriores ocurre químicamente en la superficie de la alúmina activada.

Para regenerar el adsorbente contaminado con arsénico se usa una solución de NaOH. Debido a que la alúmina es tanto un intercambiador aniónico como catiónico, los iones sodio ( $Na^+$ ) se intercambian por protones ( $H^+$ ), los cuales se combinan inmediatamente con iones oxhidrilo ( $OH^-$ ), para formar HOH en la solución regenerante alcalina.

Para restaurar la capacidad de adsorción de arsenatos, la alúmina básica es acidificada poniéndola en contacto con un exceso de HCl o  $H_2SO_4$  diluido.

### ADECUACIÓN DE LAS INSTALACIONES Y ARRANQUE DE LAS PLANTAS.

Se usaron dos plantas potabilizadoras móviles, que están constituidas por un floculador, un tanque de sedimentación y dos filtros de 0.5 m de diámetro conectados en serie, y accesorios para la regulación del flujo de agua y bombas para la dosificación de reactivos (Figura 1). Los filtros de estas plantas se empacaron con un lecho de alúmina activada de 0.5 m de altura. La alúmina activada tenía las siguientes características: malla 18X35, es decir entre 0.24 y 1.3 mm de diámetro, tamaño efectivo (T.E.) = 0.28 mm, diámetro equivalente, ( $D_{eq}$ ) = 0.43 mm y coeficiente de uniformidad (C.U.) = 3.18.



**Figura 1. Planta potabilizadora 2, instalada en Zimapán, Hgo.**

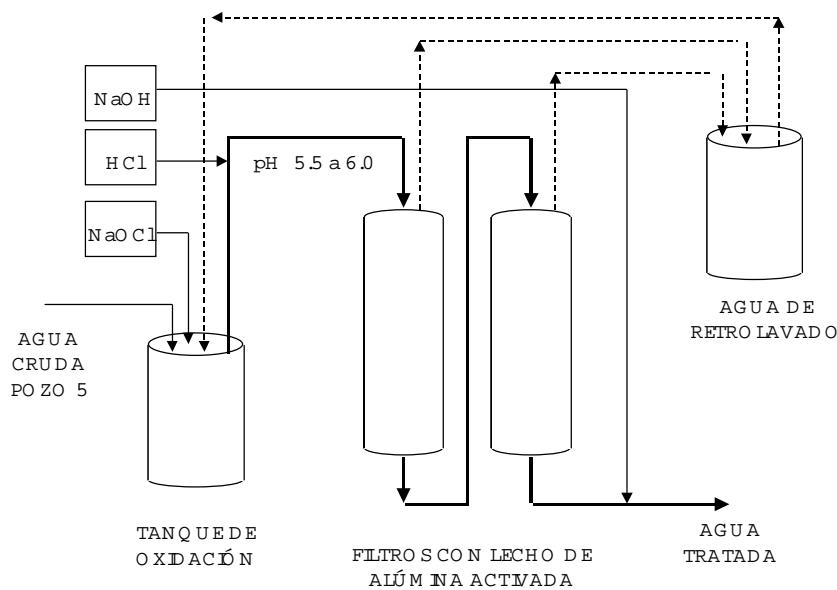
El agua cruda se conduce del pozo No. 5 a un tanque de 1.1 m<sup>3</sup>, en el que se le adiciona hipoclorito de sodio (NaOCl), regulando mediante una bomba la dosis que permita obtener una concentración de 1.0 mg/l de cloro residual libre a la salida del tanque. Ésto permite oxidar el arsénico trivalente a estado pentavalente.

Posteriormente el agua se alimenta a la planta mediante bombeo, se ajusta el pH a valores entre 5.5 y 6.0, adicionando una solución de HCl al 10% en peso, antes de introducirla a los filtros empacados con alúmina. El propósito de este paso es el de favorecer la adsorción de arsénico sobre la de otros aniones contenidos en el agua, en particular silicatos. El tiempo de contacto entre el agua y la alúmina se estableció en 4 minutos, lo que implica tratar un caudal de 0.8 l/s.

El último paso del proceso consiste en inyectar una solución de hidróxido de sodio (50 g/l) en el último tramo recto de la tubería de la planta. Mediante una bomba se regula la dosis adecuada para reajustar el pH del agua tratada a valores entre 6.5 y 8.5 de forma de dar cumplimiento a la NOM-127SSA1. La figura 2 muestra un esquema del tren de tratamiento.

El agua producida se vierte directamente a un carro tanque en el que se distribuye a seis contenedores con capacidad de 2,500 litros cada uno, instalados por la Gerencia Estatal de la Comisión Nacional del Agua en colonias de Zimapán, en las que se carece de agua, los sitios fueron elegidos por el Ayuntamiento de la localidad. Un análisis fisicoquímico realizado al agua cruda mostró que además del arsénico el hierro se encuentra arriba del límite máximo permisible establecido por la NOM 127-SSA1.

El contenido de hierro en el agua cruda y la adición de NaOCl provocan la formación de precipitados de óxidos de hierro asociados con arsénico que se retienen en los lechos de alúmina activada. Lo anterior hace necesario realizar retrolavados periódicos de los filtros para evitar su colmatamiento. Se ha destinado un tanque de 1.1 m<sup>3</sup> para colectar el agua de retrolavado, dicho tanque sirve también como sedimentador de los sólidos del retrolavado, el agua clarificada se regresa al tanque de llegada de agua cruda para su tratamiento.



**Figura 2. Tren de tratamiento.**

### MONITOREO Y CONTROL DEL PROCESO

Las plantas son operadas por personal dependiente del municipio, capacitado por el IMTA en cuanto a los procedimientos de arranque, paro y operación normal, así como en la preparación de las soluciones necesarias y la medición de los parámetros de control del proceso: pH, cloro libre residual y arsénico.

La medición de pH se realiza con un potenciómetro de campo y la medición de cloro libre con un comparador de cloro que utiliza pastillas de DPD (N,N-dietil-p-fenilendiamina). La concentración de arsénico en campo se determina con un método semicuantitativo basado en la formación de arsina que reacciona con la zona impregnada de bromuro mercuríco de una varilla indicadora. La reacción provoca la coloración de dicha zona de amarillo claro a café oscuro, según el contenido de arsénico en la muestra. Los valores que pueden ser leídos con este método son 0, 0.1, 0.5, 1.0, 1.7 y 3.0 mg/l. También se les capacitó para coleccionar y preservar muestras de agua para determinación de arsénico por absorción atómica. Estas muestras se trasladan al laboratorio del IMTA para su análisis. En la tabla 1 se muestran los parámetros de control del tratamiento y la frecuencia de muestreo.

Personal del IMTA realiza visitas de supervisión del proceso en las que se han obtenido muestras del agua cruda y tratada para cuantificar y/o confirmar las concentraciones de fluoruros, sulfatos, cloruros, sílice, sólidos disueltos totales, hierro y aluminio principalmente.

**Tabla 1. Parámetros de control del proceso de tratamiento.**

PUNTO DE COLECCIÓN	ANÁLISIS REALIZADOS	VALOR INDICADO	FRECUENCIA
Salida del tanque de oxidación	Cloro libre	1.0 a 2.0 mg/l	Diario
Después de la adición de HCl	pH	5.5 a 6.0	Diario
Efluente de la planta	Arsénico (semicuantitativo)	As = 0 a 0.1 mg/l	Diario
	pH, cloro libre	pH = 6.0 a 7.0	
Efluente de la planta	Arsénico (absorción atómica)	< 0.05 mg/l	Después de la producción de 70 m <sup>3</sup> de agua



## RESULTADOS

Desde julio hasta noviembre de 1999, se trataron y distribuyeron 600 m<sup>3</sup> de agua. Los resultados obtenidos mostraron que la calidad del agua producida cumple con los límites máximos permisibles establecidos en la NOM-127SSA-1 para todos los parámetros medidos (Tabla 2).

**Tabla 2. Calidad del agua cruda y tratada en el pozo No. 5**

Parámetro <sup>a</sup>	Agua cruda	NOM-127 SSA-1	Agua tratada			
			Jul	Ago	Sep	Nov
Arsénico	0.4-0.5	0.05	0.009	0.009	0.004	0.004
Aluminio	0	0.2	0.00	0.00	0.00	0.00
Hierro	0.44-0.88	0.3	<0.05	0.01	0.01	0.10
Cobre	<0.05	2	<0.05	--	--	<0.05
Plomo	0.017	0.025	<0.1	--	--	0.009
Manganeso	<0.05	0.15	<0.05	--	--	<0.05
Sílice (como SiO <sub>2</sub> )	13-14.8	--	--	11.3	13.8	16.6
Sulfatos	74	400	29	86	70	76
Fluoruros	0.8-1.0	1.5	0.0	0.2	0.28	0.6
Cloruros	7	250	107	79	201	126
pH	7.3	6.5 - 8.5	7.96	5.98	5.91	5.8 <sup>b</sup>
Conductividad (μS/cm)	509	--	463	562	620	--
SDT	234	1000	231	257	335	--
Cloro libre	--	0.2 a 1.5	--	--	0.21	0.25

<sup>a</sup> Todos los resultados en mg/l excepto pH y conductividad

<sup>b</sup> A partir de noviembre de 1999 se inicia el reajuste del pH del agua para cumplir con el ámbito de 6.5 a 8.5.

En un estudio en paralelo con un lecho de una de las plantas se observó que la concentración de arsénico aumentaba en el agua producida si el contenido de hierro lo hacía.

La figura 3 en donde se grafica el tiempo de operación contra la concentración remanente de hierro y arsénico en el agua producida, muestra relación entre el aumento de la concentración de arsénico en el efluente y la de hierro. Las líneas verticales continuas marcan el momento en el que se realizaron los retrolavados del filtro. El retrolavado elimina las partículas de hierro retenidas físicamente en el lecho por lo que disminuye tanto la concentración de hierro como la de arsénico en el efluente. Aún con los retrolavados es posible observar la tendencia en el aumento de la concentración de arsénico a medida que aumenta el tiempo de operación, lo que se explica con la disminución de los sitios de adsorción de la alúmina que conforma el lecho.

Las observaciones anteriores y la fuerte afinidad de los óxidos de hierro por las especies de arsénico son la base para inferir que la remoción de arsénico en el lecho de alúmina se lleva a cabo mediante dos fenómenos:

1) filtración.- la oxidación del hierro y el arsénico simultáneamente provocan la formación de compuestos insolubles de hierro asociados con arsénico que son retenidos en el lecho y 2) adsorción.- el arsénico que permanece soluble es captado en los sitios de adsorción de la alúmina activada.

La adición de ácido clorhídrico para obtener las condiciones de pH requeridas por el proceso, impide la adsorción de silicatos y sulfatos en la alúmina, pero incrementa el contenido de cloruros, sin que éstos rebasen el límite máximo permisible de 250 mg/l establecido en la NOM127-SSA1.

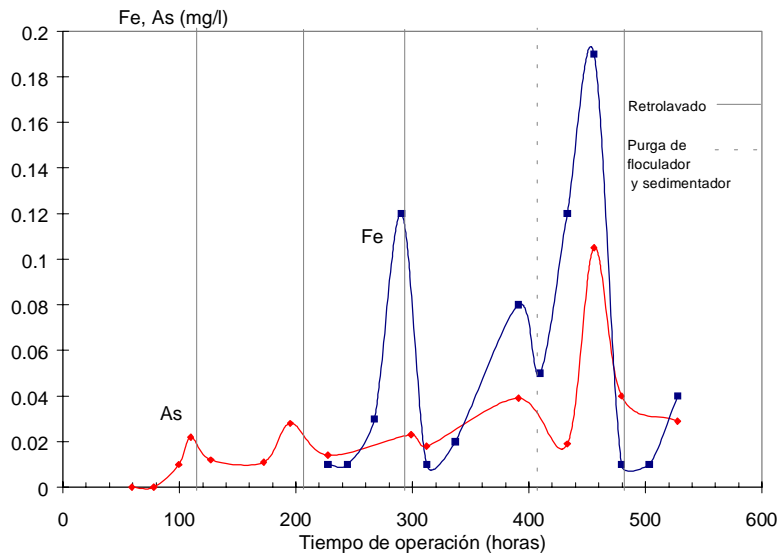


Figura 3. Concentração de ferro y arsênio en el agua producida.

### TRATAMIENTO MEDIANTE FILTRACIÓN EN SERIE CON ARENA Y ALÚMINA ACTIVADA

Dado que parte del arsénico se remueve por filtración como óxidos de hierro-arsénico insolubles en agua, se substituyó en una de las plantas uno de los filtros de alúmina por arena con 0.3 mm de tamaño efectivo y un coeficiente de uniformidad de 3.06, dejando el segundo filtro empacado con alúmina activada, conectados en serie. El sistema operó durante 70 horas con un tiempo de contacto de cinco minutos ( $0.333 \text{ l/s}$ ;  $6 \text{ m}^3/\text{m}^2\text{h}$ ) y, durante 20 horas con un tiempo de contacto de tres minutos ( $0.545 \text{ l/s}$ ;  $10 \text{ m}^3/\text{m}^2\text{h}$ ).

Las Figs. 4 y 5 muestran la concentración de arsénico y hierro en la entrada y la salida de los filtros empacados con arena y alúmina activada. Los resultados mostraron que el filtro de arena remueve el arsénico unido al hierro, y que tanto el arsénico que permanece en forma soluble como el hierro que no se retiene por filtración se eliminan al pasar por el filtro de alúmina activada, de tal manera que el efluente cumple con los límites máximos permisibles establecido en la NOM-127 para ambos parámetros. Cuando se maneja un caudal de  $0.333 \text{ l/s}$ , una vez que el filtro ha madurado, se retiene alrededor del 67% del arsénico y del 7% al 98% del hierro en el lecho de arena. Esta eficiencia disminuye a valores entre 35 y 56% para el arsénico y del 48 al 84% del hierro con un caudal de  $0.545 \text{ l/s}$ .

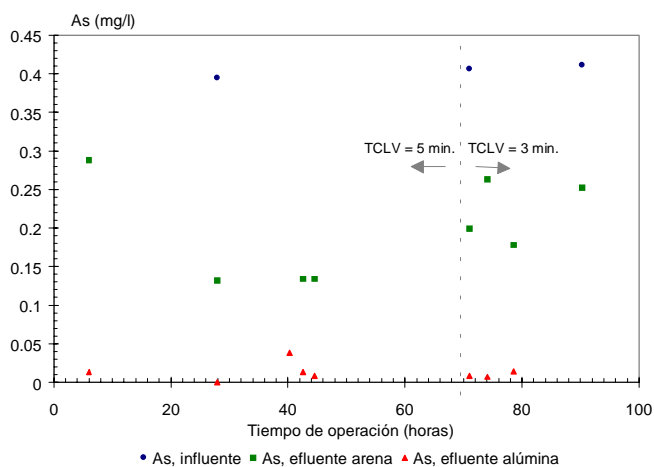
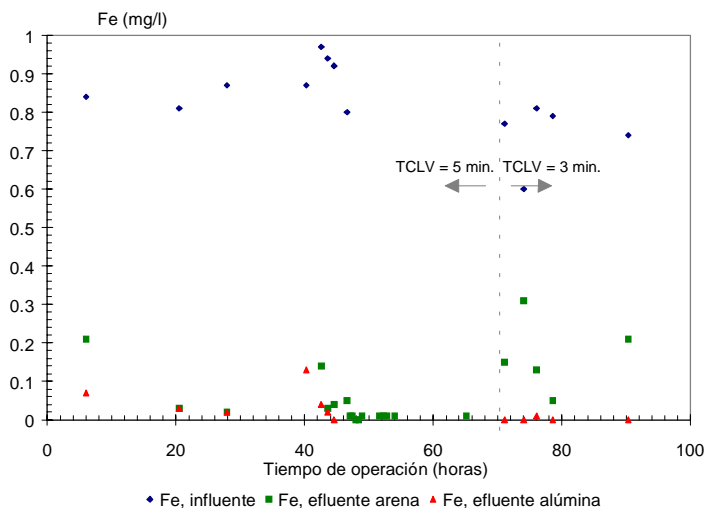


Figura 4. Remoción de arsénico con arena y alúmina.



**Figura 5. Remoción de hierro mediante arena y alúmina.**

## CONCLUSIONES

De acuerdo a los resultados obtenidos se considera que el tratamiento con alúmina activada del agua del pozo 5 de Zimapán, Hgo. es técnicamente viable.

Cumpliendo las condiciones de acidificación del agua cruda puede minimizarse la competencia de otros aniones presentes en el agua, por los sitios activos del medio adsorbente, en especial de silicatos.

La adición de hipoclorito de sodio al agua provoca tanto la oxidación de arsénico como la del hierro, propiciando la formación de compuestos insolubles de hierro asociados con arsénico que pueden separarse del agua mediante filtración por arena.

La remoción de arsénico asociado a arsénico es del 40 al 50% del arsénico total inicial. Este valor varía de acuerdo al contenido de hierro en el agua cruda. De esta forma sólo el porcentaje restante permanece soluble y debe ser retenido por adsorción en la alúmina activada. Lo anterior alarga el tiempo de operación del lecho de alúmina antes de requerir la regeneración del mismo

El tiempo de contacto entre el agua a tratar y el lecho de alúmina puede disminuirse a 3 minutos sin afectar la eficiencia del proceso.

## REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. AMERICAN WATER WORKS ASSOCIATION, AMERICAN SOCIETY OF CIVIL ENGINEERS. 1990. Water Treatment Plant Design. 3ª edición, Mc Graw Hill, pg. 310.
2. CLIFFORD, D. Ion Exchange and Inorganic Adsorption. Water Quality and Treatment 4ª edición, Cap. 9 American Water Works Association. Mc. Graw Hill, Inc., 1990. Pag. 568.
3. CHENG, R., LIANG, S., WANG, H., BEUHLER, M. 1994. Enhanced coagulation for arsenic removal, Journal AWWA. Sep. pp 79-90.
4. GALVAO, C. Y COREY, G. Arsénico-Serie Vigilancia 3. Centro Panamericano de Ecología Humana y Salud. OPS, Organización Mundial de la Salud.
5. HATHAWAY, S. AND RUBEL, F. Removing arsenic from drinking water. 1987. Journal AWWA, August, pp 61-65.
6. KINNIBURGH, D. AND JACKSON, M. 1981. Adsorption by hydrous metal oxides and clay. Chapter 3 en Anderson, M and Rubin, A. Cation Adsorption of inorganics at solid-liquid interface. Ann Arbor Science Publishers, Inc., USA.
7. PETKOVA, V., RIVERA, M.L., PINA, M., AVILÉS, M., PÉREZ, S. 1998. Evaluación de diversos minerales sorbentes para la remoción de arsénico. Ingeniería y Ciencias Ambientales, Año 10, No. 34.
8. PONTIUS, W.F., G. BROWN K., AND J. CHEN C. 1994. Health implications of arsenic in drinking water. Sept., Journal AWWA, pp. 52-78