



UNIVERSIDAD NACIONAL DE GENERAL SAN MARTÍN  
INSTITUTO DE INVESTIGACIÓN E INGENIERÍA AMBIENTAL

DOCTORADO EN CIENCIA Y TECNOLOGÍA MENCIÓN QUÍMICA

**ESTUDIOS FUNDAMENTALES DE RETENCIÓN DE ARSÉNICO [As(V)]  
EN SÓLIDOS SUSPENDIDOS Y MATRICES POROSAS  
DE MATERIALES BIOGÉNICOS DE HIDROXIAPATITA**

**LIC. MARIELA CZERNICZYNIC**

**Director: Daniel S. Cicerone**

**Tesis presentada para optar al título de  
Doctor en Ciencia y Tecnología – Mención Química**

**2008**

## RESUMEN

La abundancia y disponibilidad de huesos de vaca en las zonas rurales principalmente afectadas por As en Argentina, sus propiedades y usos en la descontaminación de agua y la necesidad de encontrar nuevos materiales para el desarrollo de tecnologías para potabilizar aguas arsenicales, de bajo costo, buena eficiencia, fácil uso o adaptabilidad al medio socioeconómico y cultural, motivaron este trabajo de tesis.

En el mismo se evalúa purificar aguas arsenicales mediante el uso de hidroxiapatita biogénica (HAPb) como sorbente. Para ello, se describen y cuantifican las propiedades físicas y químicas del sorbente HAPb obtenido por calcinación de hueso de vaca molido y calcinado a 500 y 900°C; el proceso de adsorción, el efecto de la matriz (dureza, alcalinidad, salinidad y pH) y la influencia del potencial superficial sobre la eficiencia del proceso de adsorción de As(V) sobre HAPb. Finalmente se presenta el diseño, desarrollo y evaluación de la *performance* de un filtro para inmovilizar As, a escala de laboratorio.

El arsénico (As) es un elemento que se encuentra en las rocas, el suelo, el agua superficial y subterránea, el aire y los organismos. Se moviliza a través de una combinación de procesos naturales, entre los cuales podemos mencionar: la meteorización, la actividad biológica y las emisiones volcánicas. El hombre favorece su transporte a través de la actividad minera, la combustión de combustibles fósiles y el uso de compuestos químicos tales como los pesticidas, herbicidas y preservantes en el tratamiento de maderas, entre otros, que contienen As. Si bien su empleo en pesticidas y herbicidas ha decrecido en las últimas décadas, su uso en la preservación de la madera es muy extendido.

La mayoría de los problemas ambientales asociados al As están relacionados con la salud. Son producto de su movilización natural o antropogénica y del grado de exposición al mismo en ambientes de trabajo. Claramente se puede afirmar que las fuentes naturales de As son las responsables primarias de su efecto sobre la salud en la Argentina, siendo el Hidroarsenismo Crónico Regional Endémico (HACRE) una de las enfermedades más graves provocadas por el mismo, la cual produce una serie de manifestaciones dermatológicas y viscerales. Entre sus efectos se destacan las lesiones de cáncer de piel, vejiga, riñón, hígado y pulmón. La zona afectada por este mal abarca las provincias de Buenos Aires, Córdoba, La Pampa, Santa Fe; Santiago del Estero, Chaco, Salta, Tucumán, Catamarca, Formosa y San Luis, entre otras.

Se prepararon dos materiales por calcinación a 500 y 900°C de hueso de vaca que se utilizaron como sorbatos en los experimentos de sorción. Se trata en ambos casos de hidroxiapatita biogénica (Ca, Mg, Fe, Na, K, Zn, Sr)  $(\text{PO}_4^{3-})(\text{Si}, \text{C}, \text{OH})$  con contenido decreciente de C y un aumento del grado de cristalinidad con el aumento de la temperatura de calcinación. Luego de la molienda y tamizado de las muestras se trabajó con partículas submicrométricas que forman agregados micrométricos de bordes y aristas más pronunciados a medida que aumenta la temperatura de calcinación y el pCa de la solución. Se trata de HAPb enriquecida en calcio en su superficie. El aumento en la temperatura de calcinación favoreció el proceso de sinterizado de partículas, hecho que con la disminución del porcentaje de carbono justifica la disminución del área superficial (70,60 a 5,67  $\text{m}^2\text{g}^{-1}$ ) y la pérdida de porosidad del material que pasa de ser mesoporoso a no poroso. La presencia de grupos superficiales  $\text{OH}^-$ ,  $\text{Ca}^{2+}$  y  $\text{PO}_4^{3-}$  favorece las interacciones de cationes y aniones en solución con el sorbato sea por reacciones de intercambio iónico o complejación superficial. El material mesoporoso HAPb calcinado a 500°C es estable térmicamente y cuenta con los sitios de reacción y el área superficial necesarios para ser un muy buen sorbato de arsénico en agua.

Las concentraciones de Ca y P total medidas en solución luego de la equilibración de la HAPb en agua a fuerza iónica y temperatura constante muestran que la HAPb es más soluble que lo predicho por la termodinámica en el intervalo de pH estudiado ( $5 < \text{pH} < 11$ ). A partir de pH 7,5 se produce una inversión en la relación de las concentraciones de Ca y P total medidas en solución. A medida que aumenta el pH la relación  $\text{Ca}_T / \text{P}_T$  en solución disminuye al igual que la relación  $\text{Ca}^{2+} / \text{PO}_4^{3-}$  y es mucho menor que la relación teórica de 1,66, hecho que nos permite inferir que la HAPb se disuelve incongruentemente, alcanzando un estado estacionario luego de 15 días de equilibración.

El As (V) se adsorbe sobre la HAPb. Para un tiempo de contacto HAPb - As(V) en solución mayor de 2 horas no varía la concentración de As (V) en la solución. La HAPb es un buen sorbente para el As(V) disuelto en aguas bajo las condiciones exploradas por este estudio ( $5 < \text{pH} < 11$ ;  $1,5 < \text{pCa} < 4,5$ ;  $0,01 < I < 0,1$ ). El efecto de la matriz modifica significativamente la capacidad de retención del As(V) por la HAPb. La salinidad, el pH y la dureza son las principales variables que afectan el proceso de retención. Las condiciones para un óptimo tratamiento de aguas arsenicales con HAPb corresponden a altas salinidades, bajo pH y altas durezas.

Los resultados de adsorción fueron descritos por el modelo fenomenológico sencillo de Langmuir. La HAPb 900°C presenta mayor número de sitios superficiales de adsorción por gramo de material estudiado que la HAPb 500°C. Es decir que el cubrimiento máximo de la superficie aumenta con la temperatura de calcinación del material en estudio ( $4,12 \times 10^{-5}$  a  $5,24 \times 10^{-5}$  mol g<sup>-1</sup>). Así mismo, se encontró que la afinidad del As(V) por la HAPb (a 500 y 900°C) aumentó con la disminución del pCa de la solución, hecho que se atribuye a la competencia del fosfato por los sitios calcio de la superficie. La HAPb 500°C es mejor sorbente que la HAPb 900°C dado que la constante de adsorción ( $K_L$ ) es mayor ( $K_L$  HAPb 500°C =  $2,84 \times 10^5$  dm<sup>3</sup>mol<sup>-1</sup> y  $K_L$  HAPb 900°C =  $1,04 \times 10^5$  dm<sup>3</sup>mol<sup>-1</sup>); y el área superficial es mayor, con lo cual el número de sitios superficiales disponibles para la interacción As(V) HAPb es mayor.

Los iones constitutivos de la red cristalina de la HAPb son iones determinantes de potencial del sistema HAPb/H<sub>2</sub>O/CaCl<sub>2</sub> (Punto Isoeléctrico (pCa) = 3,1 y 4,0 para HAPb 500 y 900°C respectivamente), al igual que el As(V) adsorbido. Este último disminuye la carga superficial de las partículas, hecho que sugiere su adsorción como anión.

Se propuso un modelo mecanicístico del tipo de quimisorción para la adsorción de As(V) sobre HAPb, que involucra el pegado de las especies aniónicas del ión en solución sobre sitios superficiales Ca del sorbato [ $pK(\equiv \text{CaHAsO}_4^{2-}) = 5,45$ ], con competición de fosfato y oxidrilo por los mismos.

El funcionamiento de columnas rellenas con HAPb y perlitas de vidrio pudo ser descrito por un flujo del tipo pistón. El agregado de perlitas de vidrio (inertes a la adsorción de As(V)) brindó un mejor soporte para la HAPb 500°C, mejorando el empaquetado dentro de la columna y aumento el tiempo residencia del As(V) dentro de la misma, logrando de esta manera aumentar la eficiencia del reactor. Los resultados experimentales de adsorción de As(V) en una columna de HAPb fueron modelizados satisfactoriamente a partir del modelo de complejación superficial de los aniones  $\text{HAsO}_4^{2-}$ ,  $\text{HPO}_4^{2-}$  y  $\text{OH}^-$  sobre una superficie de sitios Ca, utilizando el código de cálculo PREEQC para evaluar la eficiencia de la columna de HAPb para distintas composiciones de agua a tratar y condiciones de trabajo. Estos experimentos mostraron que la HAPb puede utilizarse como material de relleno en filtros para el tratamiento de aguas arsenicales.

	ESTUDIOS FUNDAMENTALES DE RETENCIÓN DE ARSÉNICO [As(V)]	1
CAPÍTULO I		20
INTRODUCCIÓN		20
1	ARSENICO EN AGUAS NATURALES	21
1.1	Especiación	21
1.2	Abundancia y distribución	24
1.2.1	Precipitación atmosférica	24
1.2.2	Ríos	24
1.2.3	Lagos	24
1.2.4	Agua de mar y estuarios	25
1.2.5	Agua subterránea	25
1.2.6	Agua de poro en sedimentos	25
1.3	Fuentes de arsénico	25
1.3.1	Minerales	25
1.3.2	Rocas	26
1.3.2.1	Ígneas	26
1.3.2.2	Rocas metamórficas y Sedimentarias	27
1.3.3	Sedimentos no consolidados	27
1.3.4	Suelos	27
1.3.5	Atmósfera	27
1.4	El As en la República Argentina	27
1.4.1	Hydroarsenicismo Crónico Regional Endémico (HACRE)	27
1.4.2	Aguas arsenicales	28
1.4.3	Situación socioeconómica de las regiones afectadas por aguas arsenicales.	30
1.5	Soluciones tecnológicas para la remoción de As	33
1.5.1	Métodos convencionales	33
1.5.2	Soluciones tecnológicas sencillas y de bajo costo	34
1.6	Uso de hidroxiapatita biogénica (HAPb) en la remoción de contaminantes. Estudios previos	34
2	JUSTIFICACIÓN DEL TRABAJO DE TESIS	35
3	HIPÓTESIS DE ESTE ESTUDIO	35
3.1	Hipótesis específicas	35
4	OBJETIVO DEL TRABAJO DE TESIS	35
4.1	Objetivos Específicos	36
CAPITULO II		40
EL MATERIAL HIDROXIAPATITA DE ORIGEN BIOGENICO		40
1	INTRODUCCIÓN	40
1.1	La hidroxiapatita	40
1.2	La hidroxiapatita biogénica (HAPb)	41
1.2.1	Estructura cristalina de las apatitas biológicas	42
1.2.2	Los huesos	43
2	MATERIAL Y MÉTODOS	43
2.1	Obtención de HAPb	43
2.1.1	Caracterización del material	44
2.1.1.1	Análisis termogravimétrico	44
2.1.1.2	Composición química	44
2.1.1.3	Morfología y composición química superficial	44
2.1.1.4	Área superficial y porosidad	45
2.1.1.5	Características espectroscópicas de la HAPb	49
2.1.1.6	Difracción de rayos X	49
3	RESULTADOS	49
3.1	Análisis Termogravimétrico	49
3.2	Composición química elemental	50
3.3	Morfología y composición elemental superficial	52
3.4	Área superficial	53
3.5	Porosidad	54
3.6	Caracterización de los grupos superficiales del material biogénico	56
3.7	Caracterización mineralógica del material biogénico	57
4	CONCLUSIONES	60

CAPÍTULO III	64
INTERACCION DEL AS(V) CON LA HIDROXIAPATITA BIOGÉNICA	64
1 INTRODUCCION	64
2 MATERIAL Y METODOS	69
2.1 Solubilidad de HAPb en agua a distintos pH	69
2.1.1 Especiación química del sistema HAP/H <sub>2</sub> O/KCl	69
Tabla 1. Valores de las constantes termodinámicas de las ecuaciones 2 a 9. T = 25 C, P = 1 atm.	70
2.1.2 Experimentos de Solubilidad de HAPb en agua a distintos pHs	70
2.2 Experimentos de sorción	70
2.2.1 Preparación de suspensiones madre de HAPb calcinada a 500 y 900°C	70
2.2.2 Preparación de solución patrón de As(V)	71
2.2.3 Determinación de las concentraciones de As, Ca y P	71
2.2.4 Adsorción de As(V) en función del tiempo	71
2.2.5 Desorción de As(V) en función del tiempo	72
2.2.6 Isotermas de adsorción de As en HAPb	72
2.3 Efectos de la matriz acuosa	73
2.4 Electrificación de la Interfaz HAPb/H <sub>2</sub> O	76
2.4.1 Medición de Movilidades Electroforéticas en función del pH, pCa y pAs	79
3 RESULTADOS Y DISCUSIÓN	80
3.1 Solubilidad de HAPb en agua	80
3.2 Evidencias de sorción de As(V) en suspensiones de HAPb	85
3.2.1 El fenómeno de sorción	85
3.2.2 Adsorción de As en HAPb 500 y 900°C en función del tiempo	87
3.2.3 Desorción de As en HAPb 500 y 900° C en función del tiempo	88
3.3 Efectos de la matriz sobre el proceso de sorción	90
3.4 Adsorción de As en HAPb 500 y 900°C	95
3.4.1 Modelos de equilibrio: Modelos fenomenológicos	95
3.4.1.1 Modelos lineales	95
3.4.1.2 Modelos no lineales	96
3.4.2 Isotermas de Adsorción	98
3.5 Evidencias de un posible mecanismo	104
3.5.1 Mecanismo de intercambio iónico	104
3.5.2 Mecanismo de complejación superficial	105
3.5.3 Electrificación de la Interfaz HAPb-H <sub>2</sub> O: Carga superficial y doble capa eléctrica	107
3.5.3.1 Modelo de Gouy – Chapman	108
3.5.3.2 Modelo de Stern	110
3.5.3.3 Movilidades electroforéticas y potencial zeta	111
3.5.4 Interacción de As(V) con HAPb: modelo propuesto	117
4 CONCLUSIONES	118
CAPITULO IV	122
DISEÑO Y EVALUACIÓN DE LA EFICIENCIA DE UN FILTRO DE HAPB PARA LA PURIFICACIÓN DE AGUAS ARSENICALES	122
1 ANTECEDENTES	122
2 TRANSPORTE DE SOLUTOS EN MEDIOS POROSOS	126
2.1 La ley de Darcy	126
2.2 Mecanismos de transporte de solutos en medios porosos	129
2.3 Las matemáticas del transporte de materia: Difusión – Advección	130
2.3.1 Ley de Fick	131
2.3.2 Difusión molecular	131
2.3.3 Advección	133
3 SEPARACIONES CON LECHO FIJO	135
3.1 Introducción	135
3.2 Distribución del tiempo de residencia en los reactores	137
3.2.1 Curva E. Distribución de edades del fluido que sale de un recipiente	138
3.2.1.1 Modos experimentales	139
3.2.1.2 Relaciones entre las curvas F, C y E y el tiempo medio de residencia en el recipiente	140
4 CODIGO DE CALCULO PHREEQC	142
4.1 Introducción	142
4.2 Organización del código de cálculo	143
4.3 Método numérico y ecuaciones utilizadas por el código de cálculo para modelizar el transporte	144

4.4	Modelos utilizados para los cálculos relacionados con la complejación superficial	144
5	MATERIALES Y MÉTODOS	146
5.1	Columnas de HAPb	146
5.1.1	Ensamblado de las columna	147
5.1.2	Preparación del relleno	148
5.1.3	Caracterización hidrodinámica de la columna	148
5.1.4	Inmovilización de As en filtros de HAPb	149
5.2	Columnas rellenas únicamente con perlitas de vidrio	149
5.2.1	Caracterización hidrodinámica	149
5.2.2	Inmovilización de As en filtros únicamente rellenos con perlitas de vidrio	150
5.3	Columnas rellenas con HAPb 500°C y perlitas de vidrio de 1 mm de diámetro	150
5.3.1	Ensamblado de la columna	150
5.3.2	Preparación del relleno	150
5.3.3	Caracterización hidrodinámica de la columna	150
5.3.4	Inmovilización de As en filtros de HAPb	151
6	RESULTADOS	151
6.1	Columnas rellenas únicamente con HAPb 500 y 900°C	151
6.1.1	Descripción hidrodinámica de las columnas de HAPb 500 y 900°C	151
6.2	Columnas únicamente rellenas con perlitas de vidrio	156
6.2.1	Descripción hidrodinámica	156
6.3	Columnas rellenas con HAPb 500°C y perlitas de vidrio	158
6.3.1	Descripción hidrodinámica	158
6.4	Utilización del código de cálculo PHREEQC para evaluar la eficiencia del filtro de HAPb 500°C frente a distintas composiciones de aguas arsenicales	159
7	CONCLUSIONES	162
	BIBLIOGRAFÍA	172

CAPÍTULO I  
INTRODUCCIÓN