

REMOCIÓN DE ARSÉNICO DESDE SOLUCIONES ACUOSAS MEDIANTE UN RESIDUO SÓLIDO DE ELECTROOBTENCIÓN DE COBRE

J.P. Ibáñez⁽¹⁾ y H. Rojas⁽²⁾

(1) Departamento de Ciencia de Materiales, Universidad Técnica Federico Santa María, CHILE

(2) Departamento de Ingeniería, Universidad Arturo Prat, CHILE

E-mail: juan.ibanez@usm.cl

RESUMEN

El empleo de residuos industriales en la remoción de arsénico es una alternativa poco investigada y se reduce principalmente a lodos generados en el proceso de producción de aluminio. En la industria extractiva del cobre, una de las rutas productivas de mayor crecimiento ha sido la hidrometalúrgica que finaliza con la electro-obtención de cátodos de cobre de 99.99% de pureza. Sin embargo, esta etapa se caracteriza por generar un residuo sólido en base a plomo a razón de 2 kTon/año en Chile. En este trabajo se analiza el uso de este residuo para remover As(V). Se realizaron experimentos batch e isotérmicos que permitieron establecer la real factibilidad de remover arsénico desde soluciones acuosas de pH 2.9 - 3.2, lográndose remociones de arsénico del orden de 25.6 mg/g. Los valores de remoción alcanzados resultaron ser más elevados que los publicados para materiales sin tratamientos previos o especialmente diseñados para este fin. Mediante análisis de DRX, FRX y SEM-EDX se pudo inferir que la remoción de As(V) se debe a dos mecanismos distintos que ocurren en forma simultánea: i) precipitación de schultenite ($PbHAsO_4$) y ii) adsorción de iones de arsénico (principalmente $H_2AsO_4^-$).

Tópico 1: Metalurgia Extractiva

Palabras clave: remoción de arsénico, borras de plomo, schultenita.

1. INTRODUCCIÓN

La presencia de arsénico en fase acuosa es una preocupación constante tanto desde el punto de vista de proceso como ambiental. Las alternativas de remoción y abatimiento de este metaloide desde efluentes industriales líquidos con alto contenido de arsénico están relativamente bien establecidas, siendo la producción de arseniato de hierro la más empleada [1-6]. Sin embargo, cuando la concentración en la fase acuosa es de algunos pocos mg/L, las alternativas se orientan a procesos de adsorción, entre los que se han estudiado distintos adsorbentes del tipo inorgánicos y orgánicos, naturales y sintéticos, con variados resultados [7-15].

El empleo de residuos industriales para remover arsénico desde soluciones acuosas es una alternativa poco investigada y se reduce básicamente a los lodos del proceso de producción de aluminio [13-15]. En la industria extractiva del cobre, una de las rutas productivas de mayor crecimiento ha sido la hidrometalúrgica que finaliza con la electro-obtención de cátodos de cobre de 99.99% de pureza. Sin embargo, esta etapa se caracteriza por generar un residuo sólido en base a plomo a razón de 2 kTon/año en Chile [16, 17]. En este trabajo se estudia el potencial uso de este

residuo para remover As(V) desde soluciones acuosas comparándose, además, el nivel de remoción de arsénico logrado con los valores reportados en la literatura técnica para una serie de materiales.

2. PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL

La borra de plomo empleada correspondió a una obtenida de una planta de electro-obtención de la Región de Tarapacá. La borra fue sometida a una caracterización física y química.

Una fracción de la borra fue enviada al Laboratorio de Electroquímica Aplicada de la Universidad Libre de Bruselas para su caracterización química mediante análisis por Fluorescencia de Rayos X (FRX) y Difracción de Rayos X (DRX). Lo mismo se hizo con las borras después de los experimentos.

Para los experimentos de remoción de As(V) se contactó 200 mL de solución, preparada a partir de un estándar de As para espectroscopia de absorción atómica (EAA) de 1000 mg/L, con 500 mg de borra y se agitó magnéticamente durante 48 horas a 25 ± 0.1 °C. Cada experimento fue realizado en triplicado para 4 tamaños diferentes de borra: 100#, 150#, 200# y -200#. Finalizado el experimento se filtró la solución, con filtros de membrana de 0.2 μm de diámetro de poro y a la solución filtrada se le midió el pH y se determinó el contenido de Pb y As por EAA. El sólido se lavó con agua destilada, secado por exposición al aire y almacenado en un desecador libre de humedad para su posterior análisis por FRX, DRX y de microscopía electrónica de barrido con sistema de dispersión de energía de rayos X (SEM-EDX) del tipo zonal y puntual.

3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

La densidad de la borra fue 5.4 g/mL, determinada mediante el método del picnómetro, lo cual es concordante con el alto nivel de plomo presente en ella. La composición química de esta borra se muestra en la Tabla 1, la cual indica que un 76.6% de la borra corresponde a plomo el resto a fracciones menores de Cu, Fe y Mn. La humedad está en torno al 20%.

Tabla 1. Composición química de la borra

Componente	Pb	Cu	Fe	Mn	Otros	Humedad
%, (p/p)	76.6	1.2	0.3	0.2	1.2	20.5

La Figura 1 muestra el difractograma obtenido para la muestra -200 # Ty, en éste se aprecian *peaks* de alta intensidad para PbSO_4 y de significativa menor intensidad para PbO_2 . En consecuencia, la borra de plomo se encontraría conformada mayoritariamente por sulfato de plomo. Adicionalmente, la forma de los *peaks*, tanto de sulfato como de óxido de plomo, indica que éstas son estructuras bien cristalizadas.

Los resultados de los experimentos de remoción de As(V) desde soluciones ácidas se presentan en la Tabla 2 (el valor tabulado corresponde al valor promedio de las tres repeticiones). Esta tabla indica claramente que la borra de electro-obtención es capaz de remover oxianiones de As(V), además, muestra que esta disminución en la concentración de arsénico está acompañada de una disminución del pH de la solución. Adicionalmente, se observa una liberación de iones de plomo, representa alrededor de un 0.5% del plomo originalmente presente en la borra.

Lin (Cps)

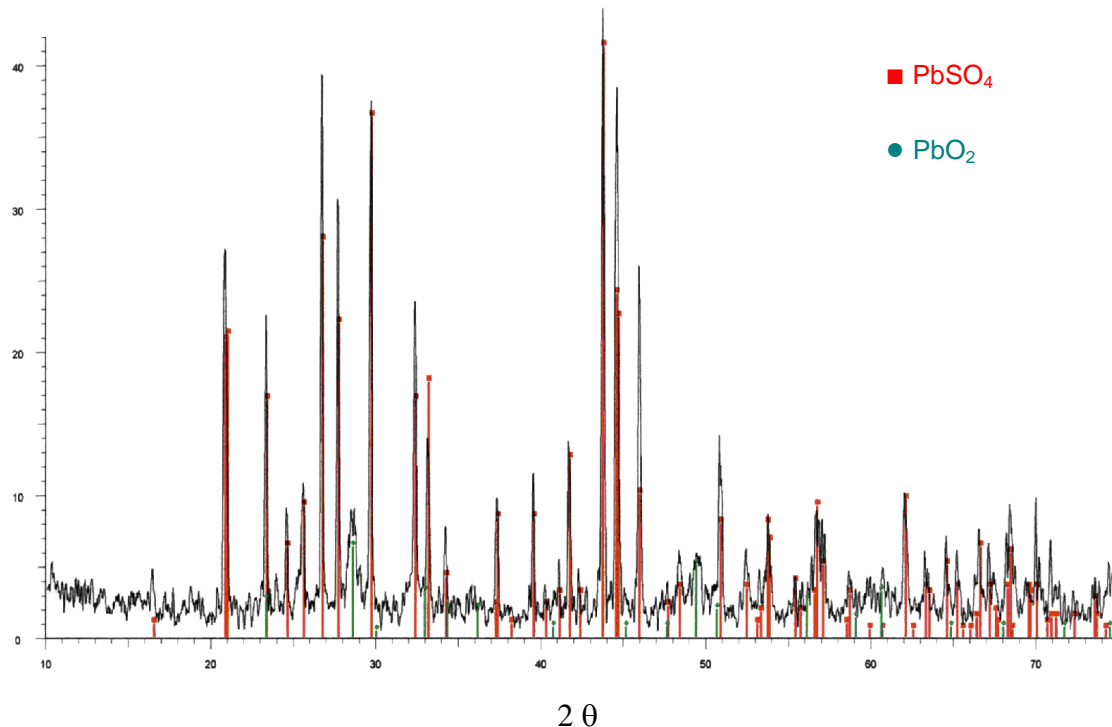


Figura 1. Difractograma de una muestra de borra (-200 # Ty).

Tabla 2. Resultados de adsorción de As(V) en borra de EW a distintas granulometrías. Todas las concentraciones están en mg/L, la remoción en % y la remoción másica (q) está en mg de As(V) por g de borra.

# Tyler	100	150	200	-200
pH inicial	3.2	3.21	3.2	3.22
pH final	2.92	2.96	2.95	2.97
[As] inicial	127.0	127.0	129.0	130.8
[As] final	67.6	57.6	65.8	67.6
[Pb]	10.1	10.3	10.2	9.8
Remoción	46.8	54.6	49.0	48.3
q	23.8	27.8	25.3	25.3

La remoción de arsénico llega a aproximadamente un 47% para partículas de borra de granulometría de 100 #Ty, mientras que para una granulometría de 150 #Ty se observa un incremento en ocho puntos porcentuales, en torno a 55%. Sin embargo, para granulometrías sobre o bajo la malla 200 se observa una remoción inferior, del orden de 49%. Por lo tanto, la remoción de arsénico ocurre con independencia al tamaño de las partículas de la borra, pudiendo establecerse un valor promedio de aproximadamente 50%. Por otro parte, la remoción másica de arsénico llega a un valor promedio de 25.6 mg de arsénico por gramo de borra. Finalmente, se puede indicar que el

plomo liberado durante la remoción de arsénico en promedio corresponde a aproximadamente 10 mg/L, lo cual duplica el valor de la norma chilena de emisión de plomo en cursos de agua. Esta preocupación se resuelve mediante la operación con partículas de borra inmobilizada en esferas de alginato [18].

El análisis DRX de los sólidos, indicó la presencia de una estructura cristalina de As(V) como se observa en la Figura 2. Esta figura muestra el difractograma de una de las muestras (-150 # Ty), indicando la aparición de la especie PbHAsO_4 (*schultenite*).

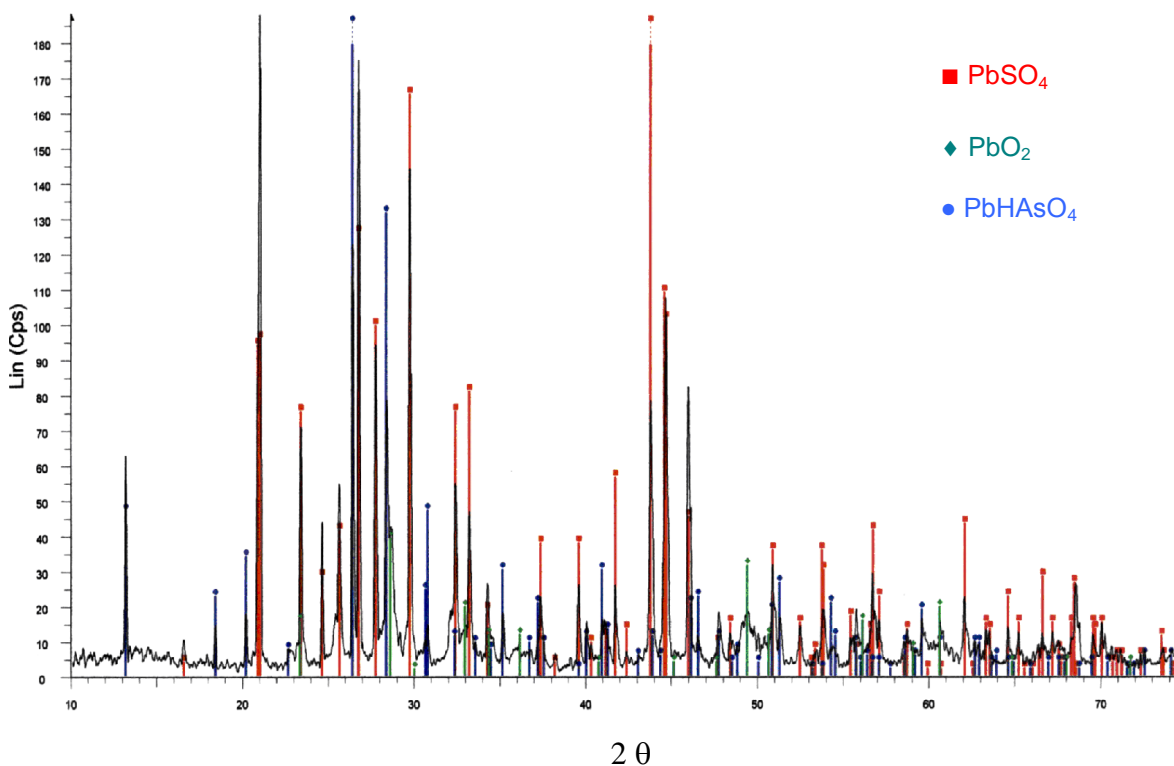
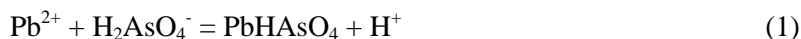


Figura 2. Difractograma de una muestra de borra (-150 # Ty) después de estar en contacto con solución de As(V).

De acuerdo a la especiación termodinámica del As(V) en solución acuosa a 25 °C, mostrada en la Figura 3, se puede establecer que la especie predominante de arsénico a las condiciones experimentales es el oxianión H_2AsO_4^- , el cual corresponde a la primera disociación del ácido arsénico (H_3AsO_4). Los experimentos se realizaron a valores de pH de 3.2, el que disminuyó a valores del orden de 3.0, por lo tanto, la fracción de H_2AsO_4^- que, termodinámicamente, estaría en la solución se As(V) fluctuaría entre aproximadamente 85 y 90%.

Considerando, además, que existe una liberación de protones durante los experimentos de remoción, como se mostró en la Tabla 2, y que existen iones de plomo en la solución, se puede suponer la formación de *schultenite* mediante la reacción (1), el precipitado generado se podría adsorber en las partículas de borra.



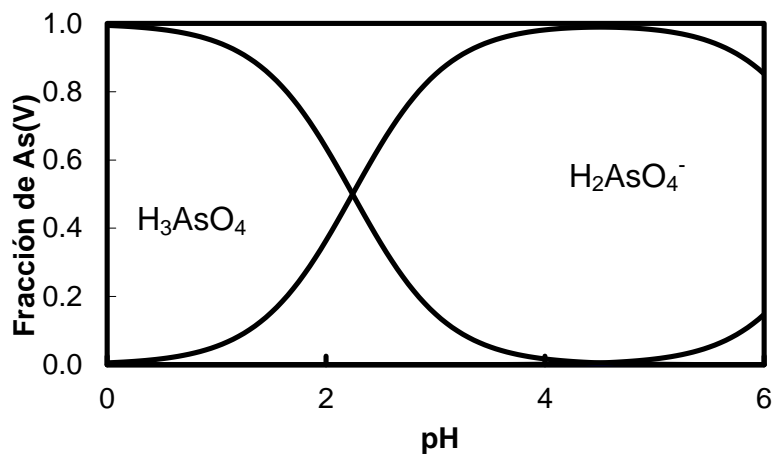


Figura 3. Especiación termodinámica de As(V) a 25 °C.

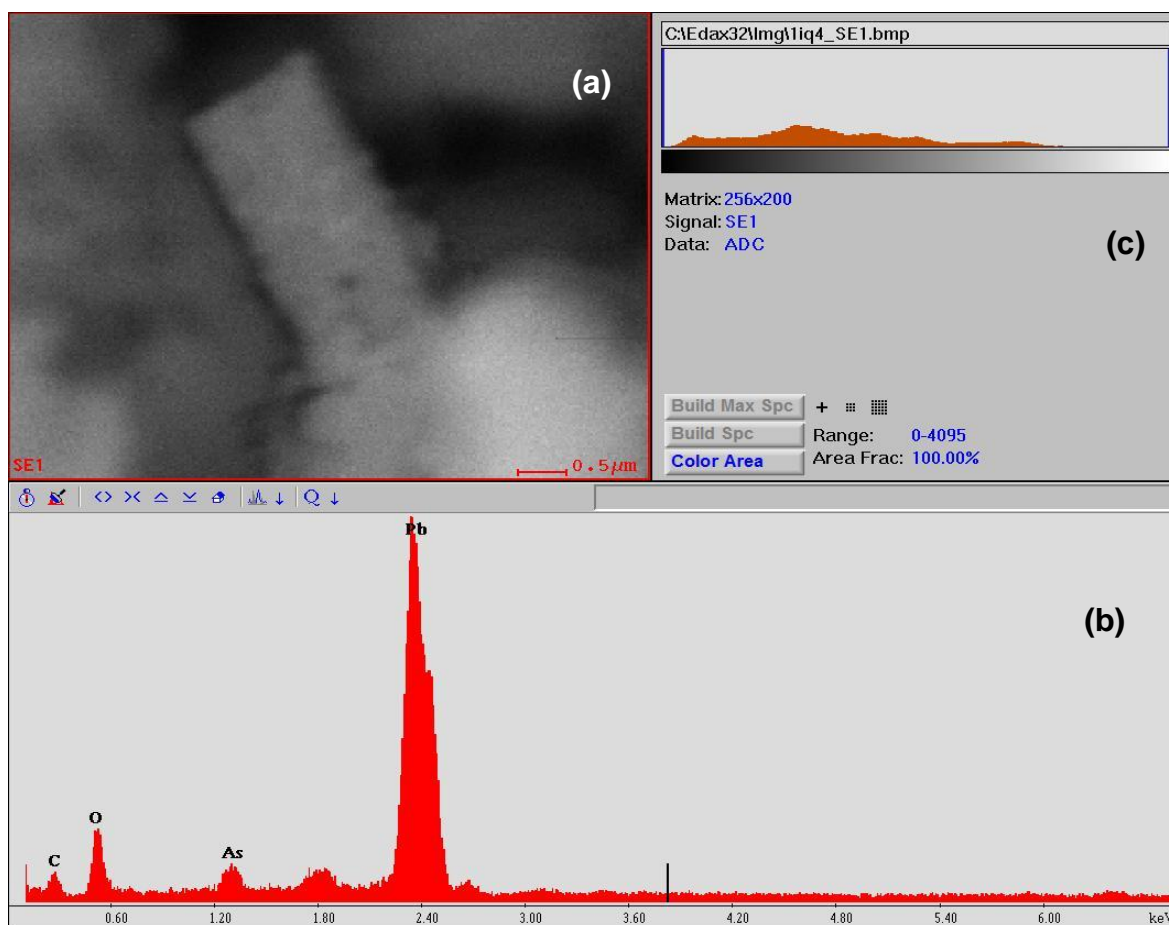


Figura 4. Imagen SEM (a) y análisis EDX zonal (b) a una muestra de borra después de adsorción de As(V). La sección (c) sólo muestra información referida al equipo y el fondo de ruido.

La micrografía SEM, Figura 4 (a), muestra la presencia de una partícula extremadamente fina bien definida morfológicamente de borra de plomo. Al efectuar la dispersión de energía de rayos X (EDX) en todo el campo observado en (a), se obtiene el espectro de la Figura 4 (b). La altura que alcanzan los *peaks* es un indicativo de la abundancia relativa de los elementos que se analizaron, en consecuencia, se observa abundante presencia de plomo, algo de oxígeno y algo menos de arsénico. Por lo tanto, el espectro EDX indica una leve presencia del As distribuido de forma masiva en la borra.

Un análisis puntual de EDX en lugar marcado de la partícula se muestra en la Figura 5. Los *peaks* de abundancia relativa de esta figura indican claramente que además del plomo se encuentra As, es decir, el arsénico se ubicaría preferencialmente en la partícula morfológicamente bien definida. Esta distribución indica la presencia de un mecanismo de adsorción del oxianión $H_2AsO_4^-$.

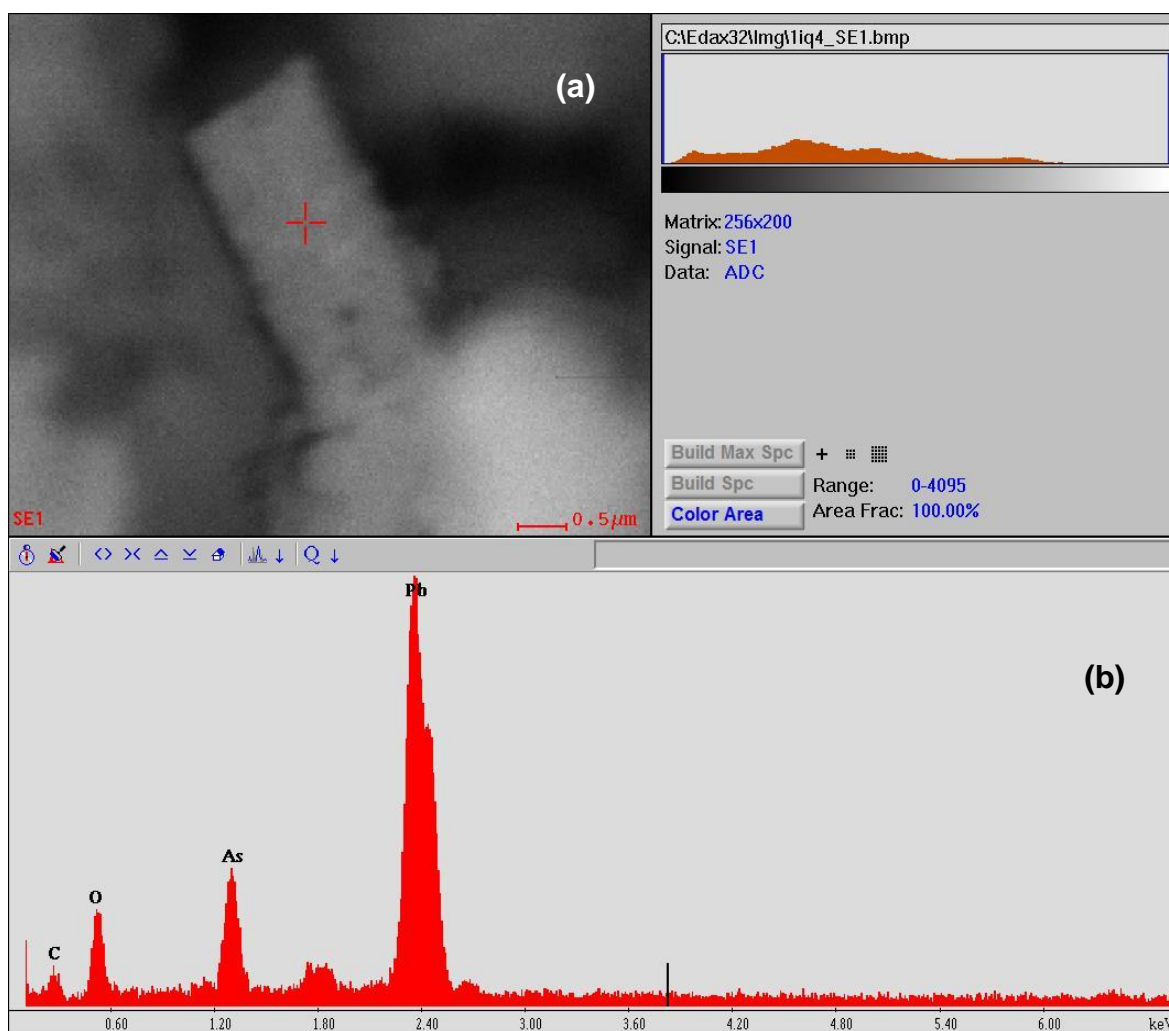


Figura 5. Análisis puntual a la partícula, marcada con la cruz en la imagen SEM (a) y EDX (b) a la misma muestra indicada en la Figura 4.

En la Tabla 3 se presenta un cuadro resumen de la remoción de As(V) reportada en la literatura técnica, se indica el valor encontrado en este estudio. Se puede observar que el nivel logrado con

otro residuo industrial es de a lo menos un orden de magnitud inferior al valor de remoción másica logrado con las borras de plomo. Además, se observa que para la mayoría de los materiales sin tratamientos previos probados se reportan valores de remoción menores al encontrado en este estudio. Por otra parte, aquellos materiales que fueron tratados previamente a su uso presentan valores relativamente mayores; siendo el compósito de sílice–poliamina con Zr(V) y los nanocristales de dióxido de titanio los que presentan valores superior.

Tabla 3. Remoción de As(V) mediante diversos materiales. Materiales con valores reportados inferiores a 1 mg/g de remoción no se han incluido en la tabla.

Material	Remoción, mg/g	Referencia
Borras de plomo	25.6	Este estudio
Carbón activado	3.1	[19]
Carbón activado modificado ¹	12.0	[21]
Compósito funcionalizado ²	98.0	[20]
Geotita	12.4	[9]
Gibsita	4.6	[9]
Nanocristales de TiO ₂	37.5	[10]
Red mud activado	1.3	[14]

¹ Carbón activado modificado con hierro metálico nanométrico en su superficie.

² Compósito nanoporoso de sílice-poliamina funcionalizado con Zr(IV)-H₃PO₃

4. CONCLUSIONES

Se evaluó el uso de un residuo sólido de la electro-obtención del cobre para remover As(V) desde soluciones acuosas, lográndose niveles de remoción del orden de 25.6 mg/g. La ocurrencia simultánea de precipitación de schultenita y de adsorción del oxianión H₂AsO₄⁻ serían los mecanismos por los cuales la borra de plomo remueve As(V).

La remoción de As(V) lograda con este residuo de la industria extractiva del cobre es superior a la mayoría de los niveles reportados en la literatura técnica para distintos tipos de materiales existentes. Materiales con procesos relativamente costos de preparación o funcionalización logran niveles relativamente superiores de remoción al mostrado por la borra de plomo.

REFERENCIAS

1. Demopoulos, G., “Review: Aqueous processing and its role in the production of inorganic materials and environmental protection”; Can. Met. Quart. Vol.-37 (1998), p. 1-18 (*paper*)
2. Filippou, D. and Demopoulos, G., “Overview: Arsenic immobilization by controlled scorodite precipitation”, JOM, December 1997, p. 52-55 (*paper*)
3. Nishimura, T., Robins, R.G. and Twidwell, L.G., “The removal of arsenic from hydrometallurgical process and effluent streams”, Proc. Waste Treatment and Environmental Impact in the Mining Industry, Edited by M. Sánchez, F. Vergara and S. Castro. Universidad de Concepción, Santiago, May 2000, p. 131-414 (*paper in proceeding*)
4. Robins, R.G., “Arsenic hydrometallurgy”. Proc. Int. Sym. Arsenic Hydrometallurgy. Arsenic Metallurgy: Fundamentals and Applications, Edited by R.G. Reddy, J.L. Hendrix and P.B. Queneau, TMS-AIME, Phoenix, 1998, p. 215-247 (*paper in proceeding*)

5. Robins, R.G., Wong, P.L.M., Nishimura, T., Khoe, G.H. and Huang, J.C.Y., "Basic ferric arsenates – non existent", Proc. EPD Congress, Edited by J.P. Hager. TMS, Warrendale, USA, 1992, p. 31-39 (*paper in proceeding*)
6. Richmond, W.R., Loan, M., Morton, J. and Parkinson, G.M., "Arsenic removal from aqueous solution via ferrihydrite crystallization control", Environ. Sci. Technol. Vol. 38 (2004) p. 2368-2372 (*paper*)
7. Shevade, S. and Ford, R.G., "Use of zeolites for arsenate removal from pollutant water", Water Research Vol. 38 (2004), p. 3197-3204 (*paper*)
8. Maity, S., Chakravarty, S., Bhattacharjee, S. and Roy, B.C., "A study on arsenic adsorption on polymetallic sea nodule in aqueous medium," Water Research Vol. 39 (2005), p. 2579-2590 (*paper*)
9. Ladeira, A.C.Q. and Ciminelli V.S.T., "Adsorption and desorption of arsenic on an oxisol and its constituents", Water Research Vol. 38 (2004), p. 2087-2094 (*paper*)
10. Pena, M.E., Korfiatis, G.P., Patel, M., Lippincontt, L. and Meng, X., "Adsorption of Av(V) and As(III) by nanocrystalline titanium dioxide", Water Research Vol. 39 (2005), p. 2327-2337 (*paper*)
11. Zhang, W., Singh, P., Paling, S. and Delides, S., "Arsenic removal from contaminated water by natural iron ores", Minerals Engineering Vol. 17 (2004), p. 517-524 (*paper*)
12. Jackson, B.P. and Miller, W.P., "Effectiveness of phosphate and hydroxide for desorption of arsenic and selenium species from iron oxides". Soil Sci. Soc. Amer. Jr. Vol. 64 (2000), p. 1616-1622 (*paper*)
13. Altundogan, H.S., Altundogan, S., Tümen, F. and Bildik, M., "Arsenic removal from aqueous solutions by adsorption on red mud", Waste Management Vol. 20 (2000), p. 761-767 (*paper*)
14. Altundogan H.S., Altundogan, S., Tümen, F. and Bildik, M., "Arsenic adsorption from aqueous solutions by activated red mud", Waste Management Vol. 22 (2002), p. 357-363 (*paper*)
15. Rubinos, D.A., Árias, M., Díaz-Fierros, F. and Barral, M.T., "Speciation of adsorbed arsenic (V) on red mud using a sequential extraction procedure", Mineralogical Magazine Vol. 69 (2005), 591-600 (*paper*)
16. Ipinza, J., Ibáñez, J.P., Vergara, F. and Pagliero, A., "Study of anodic slime formation from Chilean copper electrowinning plants". 5th International Symposium Hydrometallurgy. Edited by C. Young et al., Volume 2, TMS-EPD, Warrendale, USA, 2003, p. 1267-1277 (*paper in proceeding*)
17. Ipinza, J., Ibáñez, J.P., Vergara, F. and Pagliero, A., "Anodic slime formation in copper electrometallurgy", Rev. Metalurgia Madrid Vol. 40 (2004), p. 13-20 (*paper*)
18. Rojas H. "Desarrollo de un adsorbente en base a borra de electroobtención de cobre para la remoción de oxianiones de arsénico desde soluciones acuosas", Memoria para optar al título de Ingeniero Civil Metalúrgico, Universidad Arturo Prat, 2008.
19. Chuang, C.L., Fan, M., Xu, M., Brown, R.C., Sung, S., Saha, B. and Huang, C.P. "Adsorption of arsenic (V) by activated carbon prepared from oat hulls", Chemosphere Vol. 61 (2005), p. 478-483 (*paper*)
20. Varadharajan Kailasam, E.R. and Nielsen, D., "Characterization of surface-bound Zr(IV) and its application to removal of As(V) and As(III) from aqueous systems using phosphonic a modified nanoporous silica polyamine composites", Ind. Eng. Chem. Res. Vol. 48 (2009), p. 3991-4001 (*paper*)
21. Zhu, H., Jia, Y., Wu, X. and Wang, H., "Removal of arsenic from water by supported nano zero-valent iron on activated carbon, Journal of Hazardous Materials Vol. 172 (2009), p. 1591-1596 (*paper*)