

MATERIALE NECONVENȚIONALE UTILIZATE ÎN ADSORBȚIA ARSENULUI DIN APE SUBTERANE

Ș. I. dr. ing. Adina NEGREA
Universitatea „Politehnica” din Timișoara



Absolventă a Facultății de Chimie Industrială și Ingineria Mediului din cadrul Universității „Politehnica” din Timișoara, promoția 1991. În anul 1996 a absolvit studiile aprofundate, specializarea „Tehnologii de proces nepoluante”. A obținut titlul de doctor în anul 2002. A publicat 91 de lucrări științifice în reviste de specialitate și volumele manifestărilor științifice din țară și străinătate, 11 cărți în editură și a colaborat la realizarea a 34 contracte de cercetare în domeniul ingineriei chimice.



Asist. dr. ing. Lavinia LUPA
Universitatea „Politehnica” din Timișoara

Absolventă a Facultății de Chimie Industrială și Ingineria Mediului din cadrul Universității „Politehnica” din Timișoara, promoția 2003. În anul 2004 a absolvit studiile aprofundate, specializarea „Tehnologii de proces nepoluante”. Este asistent din anul 2007 în domeniul Ingineriei chimice. A publicat 67 articole și a fost colaborator la 13 contracte de cercetare.

Conf. dr. ing. Petru NEGREA
Universitatea „Politehnica” Timișoara



Absolvent al Facultății de Chimie Industrială și Ingineria Mediului din cadrul Universității „Politehnica” din Timișoara, promoția 1991. A obținut titlul de Doctor inginer la Universitatea „Politehnica” Timișoara în 1996. A publicat 101 de lucrări științifice în reviste de specialitate și volumele manifestărilor științifice din țară și străinătate, 2 cărți în editură și a colaborat la realizarea a 35 contracte de cercetare și 1 brevet de invenție în domeniul ingineriei chimice



Cerc. șt. dr. ing. Mihaela CIOPEC
Universitatea „Politehnica” din Timișoara

Absolventă a Facultății de Chimie Industrială și Ingineria Mediului din cadrul Universității „Politehnica” din Timișoara, promoția 2001. În anul 2004 a absolvit studiile aprofundate, specializarea „Tehnologii de proces nepoluante”. Este cercetător științific din anul 2007 în domeniul Ingineriei chimice. A publicat 42 articole și a fost colaborator la 10 contracte de cercetare.

Ș. I. dr. ing. Cornelia MUNTEAN
Universitatea „Politehnica” din Timișoara



Absolventă a Facultății de Chimie Industrială și Ingineria Mediului din cadrul Universității „Politehnica” din Timișoara, promoția 1991. A obținut titlul de doctor în anul 2003. A publicat 4 cărți și 43 de lucrări științifice în reviste de specialitate și volumele manifestărilor științifice din țară și străinătate. A colaborat la realizarea a 13 contracte de cercetare

REZUMAT. Protecția mediului este una din marile provocări actuale ale Europei și nu numai, dată fiind amploarea prejudiciilor aduse mediului de către poluare. Ea reprezintă o problemă de interes major, în scopul păstrării echilibrului ecologic, menținerii și îmbunătățirii calității factorilor naturali și asigurării unor condiții de viață și de muncă, corespunzătoare pentru generațiile actuale și viitoare. Deteriorarea gravă a mediului înconjurător din unele zone ale globului la care se adaugă și epuizarea unor resurse naturale neregenerabile a constituit și va constitui și în viitor o preocupare permanentă a ecologilor. Arsenul este un element ce ajunge în mediul înconjurător dintr-o varietate de surse naturale și antropice. Apa este un element esențial pentru viață și pentru procesele naturale. Existența noastră și activitățile noastre economice sunt în totalitate dependente de această prețioasă resursă. Ținând cont de cele prezentate, în lucrarea de față s-au efectuat studii privind posibilitățile de eliminare a arsenului din ape folosind

materiale adsorbante neconvenționale. În cadrul lucrării se urmărește depoluarea apelor cu conținut de arsen, prin adsorbție pe nămoluri cu conținut de oxid de fier rezultate din alte procese de prelucrare a unor deșeuri provenite de la zincarea termică.

Cuvinte cheie: arsen, poluare, materiale neconvenționale, ape subterane.

ABSTRACT. Environmental protection represents today one of the greatest challenge in Europe and also in the whole world, due to the extension of the damages caused to the environment by the pollution. Environmental protection is a problem of major interest (significance) with the object of preserving the ecological balance, maintaining and improving the natural factors and assuring the adequate living and working conditions for present and future generations. Serious deterioration of the environment in some areas, together with the exhaustion of some non-regenerable natural resources, represents today and will also represent in the future a permanent concern for the ecologists. Arsenic is an element which comes in the environment from a variety of natural and anthropological sources. Water is essential for life and natural processes. Our existence and our economic activities are totally dependent on this important resource. Taking all these problems into consideration, the present paper presents studies regarding the possibilities of removing arsenic from water using unconventional adsorbent materials. The studies aim the depollution of waters containing arsenic, by adsorption on mud containing iron oxide. This mud resulted in the processing of some wastes from thermal zincing.

Keywords: arsenic, pollution, unconventional materials, underground waters.

1. INTRODUCERE

Apa este un element esențial pentru viața și pentru procesele naturale. Existența noastră și activitățile noastre economice sunt în totalitate dependente de această prețioasă resursă. Mai mult decât atât, la nivel global, apa reprezintă o resursă limitată. Astfel, principalul obiectiv strategic al României în domeniul apelor este legat de integrarea europeană, ceea ce implică armonizarea și implementarea AQUIS-ului comunitar în domeniul protecției calității apei [1,2].

Arsenul este un element ce ajunge în mediul înconjurător dintr-o varietate de surse naturale și antropice.

Sursele naturale de arsen asociate cu emisiile vulcanice sunt recunoscute a fi semnificative. Concentrația medie în scoarța terestră este cuprinsă între 1,5-5 mg/kg. O concentrație mare a fost găsită în roci sedimentare și vulcanice, în special în minereurile de fier și magneziu. În plus, o varietate de minerale obișnuite cum ar fi arsenopirita (FeAsS), sulfura de arsen (AsS), și auripigment (As_2S_3) conțin arsen. Conținutul natural de arsen în sol este cuprins între 0,1 și 40 mg/kg.

Deoarece arsenul se găsește în mod obișnuit în roci, sol sau sedimente, aceste surse sunt determinanți particulari importanți ai nivelului zonal de arsen în apa de adâncime și de suprafață. Deasemenea, prin eroziune, descompunere și datorită factorilor atmosferici, arsenul poate fi eliberat în apa subterană și de suprafață.

Din *surse antropice*, arsenul este emis în mediile terestre, acvatice și în atmosferă prin activități industriale, ca rezultat al proceselor industriale, însoțind sulful în gazele de ardere, dar și ca urmare a utilizării în agricultură a pesticidelor cu arsen (rodenticide, insecticide și ierbicide), acestea având un timp de remanență îndelungat și totodată și capacitate de acumulare crescută [3,4]. Astfel, există o serie de compuși anorganici ai arsenului care se găsesc în mediu, ca de exemplu,

oxizi (As_2O_3 , As_2O_5 etc.) și sulfuri (As_2S_3 , AsS , HAsS_2 , HAsS_3^{3-}). Speciile de arsen anorganic stabile în ape ce conțin oxigen dizolvat includ specii de acid arsenic (H_2AsO_4^- , H_3AsO_4 , HAsO_4^{2-} și AsO_4^{3-}). Acidul arsenios este de asemenea stabil ca H_3AsO_3 și H_2AsO_3^- în condiții de reducere ușoară în apă.

Arsenul anorganic cu stările de oxidare +5 (arseniat) și +3 (arsenit), se găsește într-o varietate de minerale și în apele naturale. Multe din comportările chimice ale arsenului sunt legate de ușurința de conversie între stările de valență +3 și +5. Starea de valență afectează toxicitatea componentelor arsenului. În timp ce arsenul (-3) este cel mai toxic, tendința scade în ordinea: arsen organic, arseniți (+3), arseniați (+5), și arsen elementar (0) [5,6].

Factorii geochimici și agenții microbieni pot influența starea de oxidare a arsenului în apă și pot favoriza metilarea arsenului anorganic pentru a forma compuși organici ai arsenului. Microorganismele pot oxida arsenitul la arseniat sau pot reduce arseniatul la arsenit. Prin acțiunea bacteriilor se pot de asemenea oxida mineralele precum auripigment (As_2S_3) și arsenopirita (FeAsS).

Pe lângă compușii anorganici ai arsenului, în apă se găsesc și *compuși organici ai arsenului*, precum acidul monometilarsenic (MMAA), acidul dimetilarsenic (DMAA), trimetilarsen (TMA) și oxidul de trimetilarsen (TMAO) [7,8].

Există dovezi clare că expunerea cronică la compuși anorganici ai arsenului crește riscul de cancer. Studiile au arătat că inhalarea arsenului duce la un risc crescut de cancer pulmonar. Mai mult, ingestia arsenului a fost asociată cu un risc crescut de cancer de piele și cancer la vezică, ficat și plămâni.

Agenția de Protecție a Mediului din S.U.A. a clasificat compușii anorganici ai arsenului în Grupa A – Substanțe carcinogene umane cunoscute și astfel Orga-

nizația Mondială a Sănătății a schimbat concentrația maxim admisă (CMA) pentru arsen de la 0,05 mg/L la 0,01 mg/L începând cu 23 ianuarie 2006 [4].

Ca urmare a celor prezentate anterior, se subliniază importanța eliminării compușilor cu arsen din ape, în special din apa potabilă. Câteva metode de eliminare sunt:

– *precipitarea/co-precipitarea* care a fost cea mai folosită metodă pentru eliminarea arsenului. Conform informațiilor din literatură [9,10], prin această metodă se poate reduce concentrația de arsen la mai puțin de 0,05 mg/L și în unele cazuri chiar și sub 0,01 mg/L.

– *filtrarea prin membrană* poate îndepărta o gamă largă de contaminanți din apă. Conform datelor din literatură [11,12] prin această metodă se poate reduce în mod obișnuit concentrația arsenului la mai puțin de 0,05mg/L în schimb metoda prezintă o serie de dezavantaje și anume: eficacitate redusă, cantități mari de deșeuri și cost ridicat. Metoda este utilizată ca procedeu de tratare avansată în cazul potabilizării apelor subterane și a apelor de suprafață.

– *schimbul ionic* este utilizat în cazul tratării apelor subterane și a apei potabile ce conțin arsen, prezentând avantajul unei eficacități ridicate fapt pentru care se utilizează în etapa de tratare avansată a apelor. Bazându-ne pe datele din literatură [13], în urma utilizării metodei concentrațiile arsenului pot ajunge până la 0,01 mg/L.

Conform datelor din literatură [4, 9,10, 13-15], *adsorbția* este una dintre metodele mai des utilizate pentru eliminarea arsenului, atingându-se concentrații reziduale de 0,01 mg/L.

Prin adsorbție, contaminanții se concentrează la suprafața adsorbantului. Natura procesului de adsorbție este explicată pe baza a două teorii: una fizică și una chimică.

Teoria fizică, cea mai răspândită, este așa numita teorie potențială sau teoria stratului concentrat conform căreia reacția dintre atomii care se găsesc pe suprafața corpului solid (adsorbantul) și moleculele absorbite este determinată de forțe de atracție van der Waals.

Teoria chimică a adsorbției admite existența unui singur strat de adsorbție monomolecular pe suprafața corpului solid (adsorbant); forțele de adsorbție acționează numai la distanțe foarte mici care nu trec de diametrul unei molecule.

Astfel, mediul de adsorbție trebuie să îndeplinească anumite condiții cum ar fi: un anumit tip de granulație, capacitate de adsorbție ridicată, selectivitate ridicată, grad de adsorbție ridicat, legături fizice puternice în apă, preț scăzut. Rezultatele depind în mare măsură de caracteristicile fizico-chimice ale adsorbantului: natura chimică, suprafața specifică, structura etc.

Tipuri de adsorbanți folosiți în eliminarea arsenului prin această metodă sunt: alumină activată, cărbune activ, granule de cupru-zinc, granule de hidroxid feric, oxizi de fier, de aluminiu, de mangan etc. Aceste materiale pot fi medii de adsorbție utilizate ca atare sau pe diferite suporturi ca de exemplu: silicați, materiale ceramice, celuloză etc. [16-18].

În ultimii ani, mulți cercetători [9-15] au pus accent pe acest lucru utilizând pentru depoluarea apelor cu arsen o diversitate de materiale, în special adsorbanți pe bază de oxizi de fier.

Este important de menționat că utilizarea acestor materiale implică costuri ridicate și deasemenea duce la epuizarea resurselor naturale.

Astfel, ne propunem studierea unor materiale neconvenționale, ca de exemplu nămoluri cu conținut de hidroxizi, oxizi hidratați și săruri metalice provenite de la tratarea apelor uzate [18,19].

Datorită conținutului ridicat de fier, aceste nămoluri pot fi utilizate ca și materiale adsorbante. Utilizarea acestui deșeu sub formă de adsorbant pentru depoluarea apelor cu conținut de arsen prezintă eficiență pe de o parte datorită prevenirii poluării mediului înconjurător, iar pe de altă parte din punct de vedere economic, datorită reducerii utilizării resurselor naturale [20,21].

2. MATERIALE ȘI METODE

Ca material neconvențional utilizat pentru eliminarea arsenului din ape prin adsorbție s-a utilizat un nămol cu conținut ridicat de fier, rezultat la neutralizarea apelor reziduale provenite din procesul de zincare termică. Nămolul a fost uscat, mojarat și separat pe fracțiuni. Pentru studiu s-a utilizat fracțiunea cea mai mică (<0,5 mm).

Pentru studiul posibilităților de eliminare a arsenului din apă, s-au preparat soluții sintetice de concentrații inițiale diferite (20, 40, 60, 80 și 100 mg/L).

Un volum bine determinat de soluție sintetică (50 mL) a fost tratat cu cantități diferite de nămol (4, 8, 12, 16 și 20 g nămol/L). Probele au fost supuse agitării cu ajutorul unui shaker KUTESZ TIP 609/A, la timpi diferiți de agitare (5, 15, 30, 45 și 60 minute). După agitare probele au fost filtrate, iar în soluția rezultată a fost determinată concentrația reziduală a arsenului prin spectrofotometrie de adsorbție atomică, utilizând spectrofotometrul Varian Spectr AA 110.

Pentru determinarea condițiilor optime de eliminare a arsenului din apă, s-a determinat dependența concentrației reziduale de concentrația inițială a arsenului din soluție, cantitatea de nămol utilizată și timpul de agitare.

3. REZULTATE OBȚINUTE

În continuare sunt prezentate datele experimentale privind dependența concentrației reziduale de concentrația inițială a arsenului din soluție, de cantitatea de nămol utilizată și de timpul de agitare.

3.1. Influența cantității de nămol utilizate

Datele experimentale privind dependența concentrației reziduale de cantitatea de nămol utilizată, pentru

diferite concentrații inițiale ale arsenului din soluție și pentru timpi de agitare diferiți sunt prezentate în figurile 1-5.

Din datele experimentale se observă că odată cu creșterea concentrației inițiale a arsenului are loc și creșterea concentrației reziduale a acestuia. De asemenea se observă că odată cu creșterea cantității de nămol, scade concentrația reziduală a arsenului, pentru toți timpii de agitare studiați, dar această influență nu este semnificativă în cazul utilizării unei cantități de nămol mai mari de 16 g/L. Prin urmare, considerăm cantitatea optimă de nămol ca fiind cea de 16 g/L.

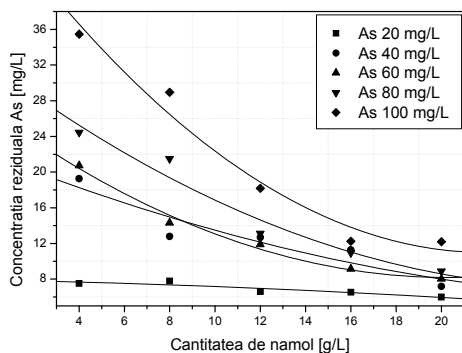


Fig. 1. Dependenta concentrației reziduale a arsenului de cantitatea de nămol, la un timp de agitare de 5 minute

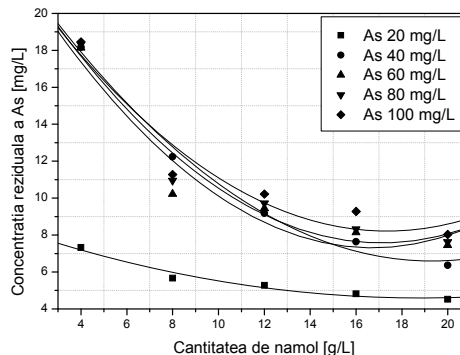


Fig. 2. Dependenta concentrației reziduale a arsenului de cantitatea de nămol, la un timp de agitare de 15 minute

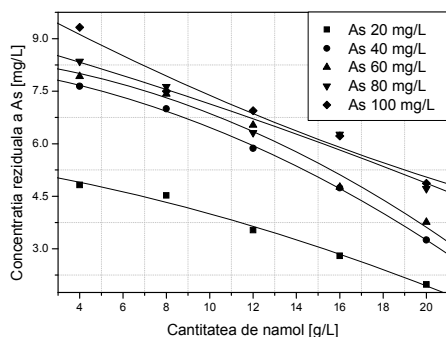


Fig. 3. Dependenta concentrației reziduale a arsenului de cantitatea de nămol, la un timp de agitare de 30 minute

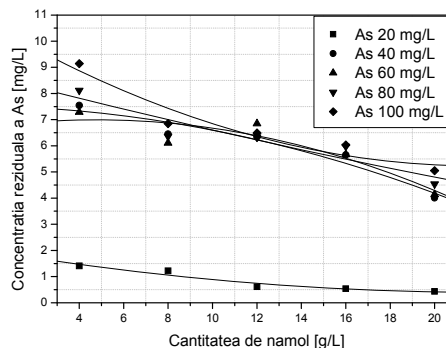


Fig. 4. Dependenta concentrației reziduale a arsenului de cantitatea de nămol, la un timp de agitare de 45 minute

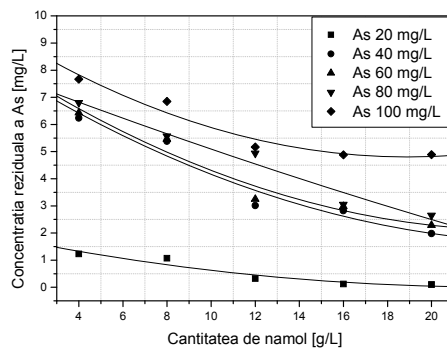


Fig. 5. Dependenta concentrației reziduale a arsenului de cantitatea de nămol, la un timp de agitare de 60 minute.

3.2. Influența timpului de agitare

Datele experimentale privind dependența concentrației reziduale a arsenului de timpul de agitare, pentru diferite concentrații inițiale în cazul utilizării a 16 g/L nămol, sunt prezentate în figura 6.

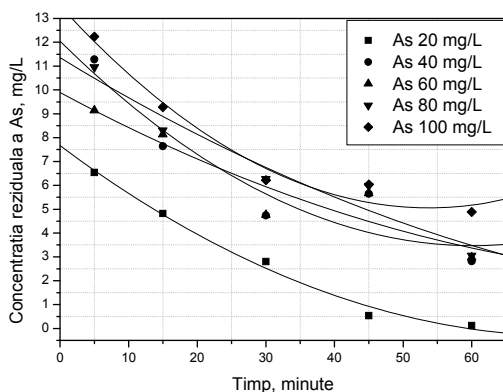


Fig. 6. Dependența concentrației reziduale a arsenului de timpul de agitare în cazul utilizării a 16 g/L nămol

Din datele experimentale se observă că odată cu creșterea timpului de agitare, are loc scăderea concentrației reziduale a arsenului, pentru toate concentrațiile inițiale ale arsenului din soluție. Astfel, considerăm timpul optim de separare, cel de 60 minute când se obțin grade de separare mai mari de 95%.

4. CONCLUZII

În lucrarea de față s-au făcut studii privind posibilitatea de eliminare a arsenului din ape prin adsorbție pe materiale neconvenționale și anume nămoluri cu un conținut ridicat de fier, provenite de la zincarea termică.

Nămolul utilizat a fost uscat, mojarat și separat pe fracțiuni. Pentru studiile prezentate în lucrare s-a utilizat fracțiunea cea mai mică (<0,5 mm).

S-au stabilit condițiile optime de eliminare a arsenului din apă, determinându-se dependența concentrației reziduale a arsenului din soluție de cantitatea de nămol și de timpul de agitare, pentru diferite concentrații inițiale.

Din datele experimentale privind dependența concentrației reziduale a arsenului de concentrația inițială a acestuia din soluție, de cantitatea de nămol utilizată și de timpul de agitare s-a observat că:

- odată cu creșterea concentrației inițiale de arsen din soluție are loc și creșterea concentrației reziduale a acestuia;

- odată cu creșterea cantității de nămol utilizate, scade concentrația reziduală a arsenului, această influență

ne fiind semnificativă în cazul utilizării unei cantități de nămol mai mari de 16 g/L.

Astfel, considerăm cantitatea optimă de nămol ca fiind cea de 16 g/L și timpul optim de agitare, cel de 60 minute obținându-se o concentrație reziduală de arsen mai mică de 0,5 mg/L

În cadrul acestei lucrări s-a urmărit o nouă abordare în utilizarea unor materiale neconvenționale (nămol rezultat la neutralizarea apelor uzate cu un conținut ridicat de oxizi metalici) în procesul de depoluare a apelor cu conținut de arsen, deșeurile rezultate putând fi apoi imobilizate prin inertizare în matrici vitroase în scopul obținerii de produse utile.

BIBLIOGRAFIE

1. Alexandra Tatcu, Andreea Ionescu, Poluarea – o problema majoră a producătorilor de ciment. Alinierea la normele europene, sarcină prioritară, Bul. Tehnic informativ, nr.2, 2002.
2. ***, Agenția Națională de Protecția Mediului – Raport privind starea mediului în România.
3. Timothy C. Marrs, Pesticide Toxicology and International Regulation, John Wiley and Sons, Ltd, 2004.
4. Youngran Jeong, Maohong Fan, Shilpi Slingh et.al, Evaluation of iron oxide and aluminium oxide as potential arsenic (V) adsorbents, *Chemical Engineering and Processing*, 46 (2007), pp. 1030-1039.
5. ***, ATSDR (Agency for Toxic Substances and Disease Registry), 1993. Toxicological Profile for Arsenic, US Public Health Service; US Department of Health and Human Services, Atlanta.
6. ***, US EPA (Environmental Protection Agency), Integrated Risk Information System on Arsenic, 1995.
7. ***, U.S. EPA (Environmental Protection Agency), 1998. Locating and Estimating Air Emissions from Sources of Arsenic and Arsenic Compounds.
8. Veronique Lenoble, Elimination de l'arsenic pour la production d'eau potable: oxydation chimique et adsorption sur des substrats solides innovants, Teza de doctorat, Univ. De Limoper, 2003.
9. A. Pinisakul, C. Polprasert, P. Porkplan and J. Satayaroed, Arsenic removal efficiency and mechanisms by electro-chemical precipitation process, *Water Science and Technology*, vol 46, no 9, pp. 247-254.
10. Mark C. Ciardelli, Huifang Xu, Nita Sahai, Role of Fe(II), phosphate, silicate, sulphate, and carbonate în arsenic uptake by co precipitation în synthetic and natural groundwater, *Water Research*, 42 (2008), pp. 625-624.
11. Mustafa Ersoz, Transport of mercury through liquid membranes containing calixarene carriers, *Advances in Colloid and Interface Science*, 134-135 (2007), pp. 96-104.
12. A. Bodalo, J.L. Gomez, E. Gomez, A.M. Hidalgo, A. Aleman, Viability study of different reverse osmosis membranes for application în the tertiary treatment of wastes from the tanning industry, *Desalination*, 180, (2005), pp. 277-284.
13. Cheuk Yan Kwan, Wei Chu, Effect of ferrioxalate-exchanged resin on the removal of 2,4-D by a photocatalytic process, *Journal of Molecular Catalysis*, 255 (2006), pp. 236-242.
14. P. Mondal, C.B. Majumder, B. Mohanty, Effects of absorbent dose, its particle size and initial arsenic concentration on the

- removal of arsenic, iron and manganese from simulated ground water by Fe(III) impregnated activated carbon, *Journal of Hazardous Materials*, 150 (2008), pp. 695-702.
15. Veronique Lenoble, Cristelle Laclautre, et. all., *Journal of Hazardous Materials*, B123 (2005), pp. 262-268.
 16. Huaming Guo, Doris Stuben, Zsolt Berner, Absorbtion of arsenic (III) and arsenic (V) from groundwater using natural siderite as the absorbent, *Colloid and Interface Science*, 315 (2007), pp. 47-53.
 17. Le Zeng, A method preparing silica-containing iron (III) oxide adsorbents for arsenic removal, *Water Research*, 37 (2003), pp. 4351-4358.
 18. M. Streat, K. Hellgardt, N.L.R. Newton, Hydrous ferric oxide as an adsorbent in water treatment. Part2. Adsorption studies, *Process Safety and Environmental Protection*, 86 (2008), pp. 11-20.
 19. Qaio Li Zhang, Y.C. Lin, X. Chen, Nai Yun Gao, A method for preparing ferric activated carbon composites adsorbents to remove arsenic from drinking water, *Journal of Hazardous Materials*, 148 (2007), pp. 671-678.
 20. Gustavo Rossini, Andrea Moura Bernades, Galvanic sludge metals recovery by pyrometallurgical and hydrometallurgical treatment, *Journal of Hazardous Materials*, 131 (2006), pp. 210-216.
 21. J.E. Silva, D. Soares, A.P. Paiva, J.A. Labrincha, F. Castro, Leaching behaviour of galvanic sludge in sulphuric acid and ammoniacal media, *Journal of Hazardous Materials*, B121 (2005), pp. 195-202.