

COAGULACION DE COMPLEJOS DE HIERRO (III) EN LAS AGUAS DEL RIO TARUCACHI, TACNA

Leoncio Molina Vásquez¹

1. INTRODUCCION

Las aguas del río Tarucachi (situado en la provincia de Tarata, departamento de Tacna) de origen geotermal tienen una concentración de hierro entre 3,25 y 4,50 mg dm⁻³; y de arsénico entre 0,125 mg dm⁻³ a un pH que fluctúa entre 2,35 y 3,45 y que mediante reacciones experimentales con CaCO₃ (caliza) es modificado, logrando formar dispersiones coloidales de hierro de estabilidad extensa, cuyas partículas varían en tamaño con la elevación del pH. A medida que el pH es neutro o ligeramente ácido se observa que la coagulación es más rápida e involucra iones metálico y arsénico, por su gran capacidad de absorción.

Las principales características y análisis físico químicos del agua del río Tarucachi se aprecian en las tablas No. 01 y No. 02.

TABLA No. 1: Características del agua del río Tarucachi.

PARAMETRO	
Aspecto	Con gránulos rojizos
Turbidez	23 - 3,0 UNT
pH	2,35 - 3,0
Conductividad	1,180 μ /CM
Alcalinidad	0
Fenoltaleína	0
Alcalinidad Total	0
CO ₂ libre	182 pp.m

Fuente : Análisis LFQ - UNJBG.

TABLA No. 2: Análisis físico-químico del agua del río Tarucachi.

SUSTANCIA	CONCENTRACION mg / dm ³
Na (K incluido)	86,73 - 100,15
Ca	168 - 416
Mg	28,8 - 32,6
Fe Total	3,25 - 4,5
Fe Soluble	0,55 - 0,80
Cu	0,45 - 0,70
Cl ₂	20,00 - 21,00
SO ₄	539,04
As	0,059 - 0,125

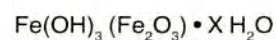
Fuente : Análisis LFQ - UNJBG.

2. REACCIONES DE HIERRO

2.1. COMPORTAMIENTO DEL HIERRO EN EL AGUA DEL RIO TARUCACHI

Las soluciones de Fe (III) son amarillas o de color pardo rojizo (la coloración diferente de las soluciones de las sales de hierro depende del tipo de complejos que existen en las soluciones).

El hidróxido de Fe (III), prácticamente no posee propiedades anfóteras, por eso es insoluble en un exceso alcali. La precipitación de Fe(OH)₃ se consigue con un pH mayor a 3,5 como un complejo (1)



El Fe (III), en frío, forma un complejo soluble en agua cuando se encuentra a un pH menor de 3,5.

Los carbonatos de metales alcalinos y alcalinotérreos forman con Fe (III) un precipitado

1. Magister e ingeniero químico

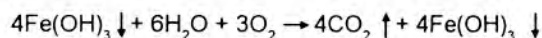
pardo de sales básicas, que si se calentaran se convertirían en hidróxido.

2.2. REACCIONES DE LO IONES Fe (II)

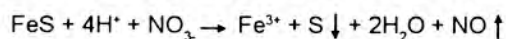
Las sales de Fe (II) tienen un color verde pálido, pero en soluciones diluidas son incoloras.

En condiciones ordinarias, pueden tener una oxidación parcial y el precipitado mostrar un color turbio. En cambio, cuando se expone al aire, se le puede observar cómodamente filtrándolo. El producto final de la oxidación es $\text{Fe}(\text{OH})_3$. Los precipitados de $\text{Fe}(\text{OH})_2$ y $\text{Fe}(\text{OH})_3$ se disuelven en ácidos, pero son insolubles en alcalis.

Los carbonatos metales alcalinos dan con Fe (II) un precipitado blanco de FeCO_3 , el cual, muy pronto, expuesto al aire, toma un color pardo, debido a su oxidación, produciéndose $\text{Fe}(\text{OH})_3$.



El ión Fe^{2+} es un reductor muy fuerte y capaz de oxidarse bajo la acción de una serie de oxidantes, tales como H_2 , O_2 y otros en medio ácido, como ocurre con los sulfuros de las aguas que tienen NO_3^- .

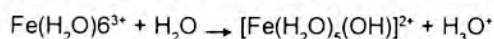


El hierro en el agua, cuando el pH es mayor que 3,5, se encontrará en forma de Fe^{3+} . Por esta razón, la precipitación de Fe^{3+} es mayor que el Fe^{2+} .

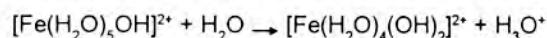
2.3. HIDROLISIS DE Fe^{3+}

Los iones metálicos hidratados son ácidos en el sentido dado por Brønsted.

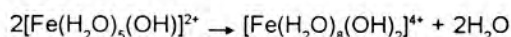
El equilibrio ácido base para el ión férrico es:



Al transferir un protón a una molécula de agua, una agua coordinada se convierte en hidróxido; la base conjugada puede entonces transferir un protón.

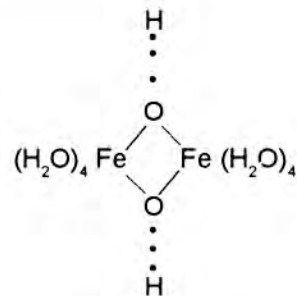


Los complejos hidroférricos tienen una enorme tendencia a polimerización produciendo reacción, así como:



Los iones metálicos se encuentran ligados probablemente mediante dos puentes hidroxilo.

Este dímero puede sufrir reacciones hidrolíticas adicionales y formar complejos mayores de hidróxidos los cuales formarían entonces más puentes hidroxilo.



Una secuencia de reacciones hidrolíticas acompañada probablemente de reacciones de deshidratación, conduce a una coordinación progresiva del ión férrico con iones hidróxido.

Conforme disminuye la carga de las especies, el Fe (III) por la coordinación con los grupos hidroxilo, hace disminuir la repulsión entre iones y se da una mayor tendencia hacia la polimerización. Así se forman polímeros hidroxocoloidales y precipitados insolubles de óxido férrico hidratado.

La posición de una estructura polimérica por parte del óxido férrico, se basa en la observación de que el momento magnético del óxido de hierro hidratado, menor que el de las sales de Fe (III). Debido a que los complejos catiónicos hidroxoférricos prevalecen en soluciones ligeramente ácidas o neutras se forman coloides de óxido férrico cargados positivamente en esta gama de pH.

2.4. COAGULACION DEL Fe^{3+} (10)

Los complejos hidroxilo polinucleares disueltos que son intermedios en la transición de los iones de hierro, son coagulantes eficientes.

- A valores de pH menores de 3 el Fe^{3+} no se encuentra hidrolizado.
- A valores más altos de pH. Los complejos hidroxilo polinucleares, altamente cargados se forman y se adhieren fuertemente sobre las superficies de los coloides. Por consiguiente son capaces de invertir la carga de los coloides cuando se encuentran a una concentración algo más alta, esto se incrementa con la sílice en suspensión.
- A partir de a concentración de inversión de la cara se concluye que las especies hidrolizadas y no el Fe^{3+} , causan la inversión de la carga.
- A concentraciones más elevadas de Fe (III), se precipita óxido férrico.

2.5. POTENCIAL ZETA

El equilibrio químico específico de las sustancias coloidales y disueltas así como la interacción química entre las impurezas y los iones metálicos son, algunas veces, más importantes que las fuerzas electrostáticas que compactan la fuerza difusa de la capa doble. La absorción de los iones metálicos hidrolizados sobre los coloides dispersos es un ejemplo.

El aumento de la concentración de iones origina la relativa facilidad para obtener la coagulación de óxidos e hidróxidos férricos en agua son sales, alcalino y alcalino térreas, en comparación con el agua destilada.

La presencia de iones SO_4^{2-} proporciona ayuda en la coagulación de los coloides cargados positivamente con óxidos de hierro.

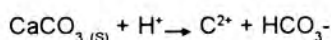
2.6. PRECIPITACION

La precipitación es esencialmente un proceso opuesto a la disolución; donde se puede requerir cantidades superiores a las calculadas para mantener el comportamiento deseado. Como la regla, los precipitantes se deben seleccionar entre:

- Compuestos químicos que se encuentran normalmente en la naturaleza como carbonatos.
- Cuerpos químicos relativamente insolubles como hierro y aluminio trivalente.
- Materiales químicos que no producen residuos tóxicos, como por ejemplo el Ba^{2+} .

La mayor parte de los cationes multivalentes en el agua se pueden precipitar en cantidades predecibles como carbonatos o hidróxidos. Porque su solubilidad gobierna a procesos importantes de tratamiento, incluyendo la estabilización química y la precipitación del Ca^{2+} y Mg^{2+} , así como de otros cationes en la suavización de aguas.

Sin embargo, no basta conocer la magnitud del producto de solubilidad. Las especies que se disuelven cuando se agrega CaCO_3 al agua son Ca^{2+} , CO_3^{2-} y HCO_3^- ; los productos de su reacción con el agua son predominantemente, HCO_3^- y OH^- . En términos generales CaCO_3 reacciona con los iones hidrógeno o con un ácido en la siguiente forma:



Es obvio que al disminuir el pH mediante la adición de un ácido aumenta la solubilidad de CaCO_3 , mientras que la elevación del pH a través del

aporte de una base, disminuye la solubilidad. De hecho la elevación del pH gobierna la remoción del Ca^{2+} mediante el proceso de suavización por cal / carbonato.

3. TRABAJO EXPERIMENTAL

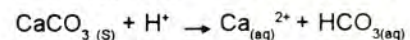
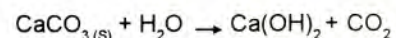
3.1. PROGRAMA DE TRABAJO

El programa elaborado para el trabajo experimental fue:

- Enumeración de las principales especies que existen en la solución en el equilibrio; tablas No. 01 y 02.
- Diseño de un canal experimental con un emboquillado de caliza; figuras No. 1, 2 y 3.
- Establecimiento de los diversos equilibrios de los iones principales, para formar las redes coloidales de hierro (III).
- Reacciones que identifican a los componentes del soluto en las aguas en contacto con el CaCO_3 (caliza).
- Se calculó las concentraciones de equilibrio de los solutos del CaCO_3 con variación del pH y del tiempo en agua del río Tarucachi.
- Se construyó un canal experimental en sistema abierto a la atmósfera, con caliza emboquillada, en este caso no se despreja el CO_2 de la atmósfera, si no que se trata al H_2CO_3 en soluciones, como ácido no volátil.

3.2. RESULTADOS EXPERIMENTALES

- En el laboratorio se demuestra que la estabilidad de Fe (III) y su precipitación se modifican cuando se agrega o entra en contacto la caliza con el agua de pH ácido del río Tarucachi; las especies que se forman son:



Es obvio que al disminuir el pH, la solubilidad del CaCO_3 aumenta, mientras que al disminuir el pH es a la inversa, tal como se aprecia en la tabla No. 3.

b) Coagulación del hierro

Los complejos hidroxilo polinucleares disueltos intermedios en la transición de los iones de hierro a óxidos hidratados, son coagulantes eficientes. Bajo las condiciones favorables de pH, temperatura y tiempo de añejamiento con la caliza, los productos de hidrólisis de los iones metálicos

TABLA No. 3

No	t (min)	pH	Ca ²⁺ mg / dm ³
1	0	3,35	168
2	0,5	5,90	212
3	1,0	6,50	216
4	1,5	6,80	236
5	3,0	6,80	236
6	5,0	6,85	236
7	10,0	6,90	248
8	15,0	7,00	264

Fuente : Análisis LFQ - UNJBG.

poseen una mayor carga que los iones metálicos mismos se absorben fuertemente sobre las dispersiones coloidales. De acuerdo a la experimentación realizada:

- A pH menores de 3,5 el Fe (III) no se encuentra hidrolizado, pero a pH mayores de 4 todo el hierro es trivalente.
- A valores más altos de pH 4 se forman los complejos hidroxilo polinucleares de Fe (III) observados al microscopio.
- Al llegar a pH 6,8 los complejos altamente cargados se adhieren fuertemente sobre la superficie de los coloides.

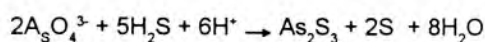
TABLA No. 4: Hierro (III) soluble en el agua del río Tarucachi

No.	pH	Fe mg dm ⁻³
1	< 3,5	4,45
2	3,5	0,66
3	5,90	0,44
4	6,65	0,25
5	6,85	0,06
6	7,00	0,013

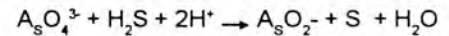
c) Arsénico en el agua del río Tarucachi

El arsénico proveniente de las arsenopiritas de la caja donde discurren las aguas, al saturarse con aire se oxidan a arsénico (V) porque el arsénico (III) tiene una breve existencia en esas condiciones.

Por la presencia del H₂S de las aguas geotermales que ingresan al río Tarucachi, tenemos:



La reducción del As₂O₄³⁻ a As₂O₂⁻ por hidrógeno sulfuro transcurre muy lentamente, la precipitación se lleva a cabo en frío, una parte de los iones se transforman a As₂O₂⁻.



que da lugar a la formación de una mezcla de As₂S₅ y As₂S₃.

Los metales alcalino térreos están combinados con arseniatos (V), como sales escasamente solubles, en consecuencia el arsénico tiene tendencia a formar frecuentemente precipitado en asociación con los carbonatos y redes coloidales de Fe (III).

En la tabla No. 5 se aprecia el arsénico soluble al tener el agua en contacto con la caliza y modificar su pH al formar parte de las redes de los complejos polinucleares de Fe (III). La determinación se realizó por el método de la plata dietil carbamato.

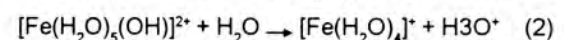
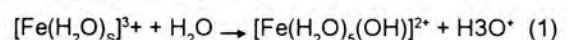
TABLA No. 5: Arsénico soluble en agua del río Tarucachi tratada con caliza

pH	Tiempo (min)	As soluble mgdm ⁻³
3,35	0	0,050
5,90	0,5	0,028
6,50	1,0	0,018
6,65	1,5	0,009
6,80	3,0	0,005
6,85	5,0	0,005
6,90	10,0	0,005
7,00	15,0	0,005

Fuente : Análisis LFQ - UNJBG.

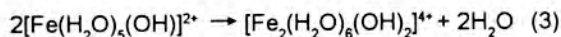
4. ANALISIS DE LOS RESULTADOS

- Utilizando CaCO₃, (caliza), en el laboratorio como en el canal experimental construido en la quebrada de Kejane - Tarucachi se demuestra que en períodos diferentes se logra la neutralización del pH. En el laboratorio en el plazo de 15 minutos aproximadamente se llega a un pH neutro.
- El hierro comienza su transformación a pH 3,35 - 4,0 a Fe(III).
- El equilibrio ácido - base para el hierro (III) está dado por las ecuaciones:

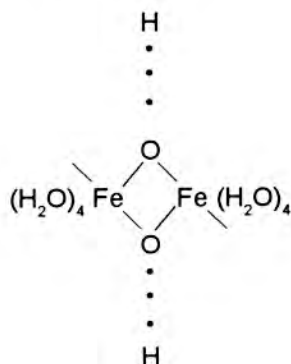


Pueden continuar transferencias similares. De acuerdo al pH encontrado en el agua y confrontada con la bibliografía al formarse sales férricas se produce la disminución del pH.

- d) Los complejos de hierro (III) hidroxido tienen una enorme tendencia a polimerizarse, produciendo reacciones como (1), (2) y (3).



Los dos iones metálicos se encuentran probablemente ligados mediante puentes hidroxilo.



Esta unidad polimérica sufre reacciones hidrolíticas adicionales formando complejos mayores de hidróxidos, los cuales originan otros puentes hidroxilo que dan lugar al polímero coloidal.

- e) La sílice en suspensión y otras sales insolubles hace que se rompan las redes de los polímeros

hidroxilo coloidales y formen precipitados insolubles de hierro (III) hidroxilo hidratados.

- f) Las especies hidrolizadas y no el hierro (III) libre causan la inversión de la carga.
- g) La modificación del pH establece diferentes equilibrios arsénicos como AsO_4^{3-} que, al reaccionar con los elementos alcalino térreos, y al incrementarse las redes coloidales del Fe (III), son capturados y se precipitan.
- h) En el canal experimental debe construirse filtros cada cierta distancia para eliminar los glomérulos y permitir que la caliza en las siguientes etapas, tenga una mayor eficiencia en la modificación del pH y las reacciones y equilibrios anteriormente mencionados.
- i) La limpieza del canal experimental se hace manualmente, en periodos que varían de acuerdo a los periodos de estiaje y lluvia

CONCLUSION

El trabajo muestra que la eliminación del arsénico de las aguas naturales del río Tarucachi es gobernada por el hierro (III) de los complejos polinucleares formados al modificar el pH con CaCO_3 (caliza) y no por el ión Fe^{3+} libre, ya que estos complejos absorben fuertemente en su red estructural una porción variable de diferentes iones que dentro de los límites de neutralidad eléctrica precipitan, y, por filtración, son eliminados purificando así las aguas de origen geotermal con elevadas concentraciones de hierro y arsénico.

BIBLIOGRAFIA

- Fair - Okun, 1979. **Purificación de Aguas**. Tomos II, Ed. Limusa.
- Gastany, G. 1975. **Prospección y explotación de las aguas subterráneas**. Ed. Omega.
- Molina, L., 1989. **Interacción y eliminación de arsénico y hierro de agua del río Tarucachi**. Tesis

MSC - UNSA

Molina, L., Alvarez, R. y otros, 1992. **Canal experimental para la eliminación de Fe y AS de las aguas del río Tarucachi**. Informe UNJBG.

World Health organization, 1971. **International Standards For Drinkins Water**. Tercera edición.