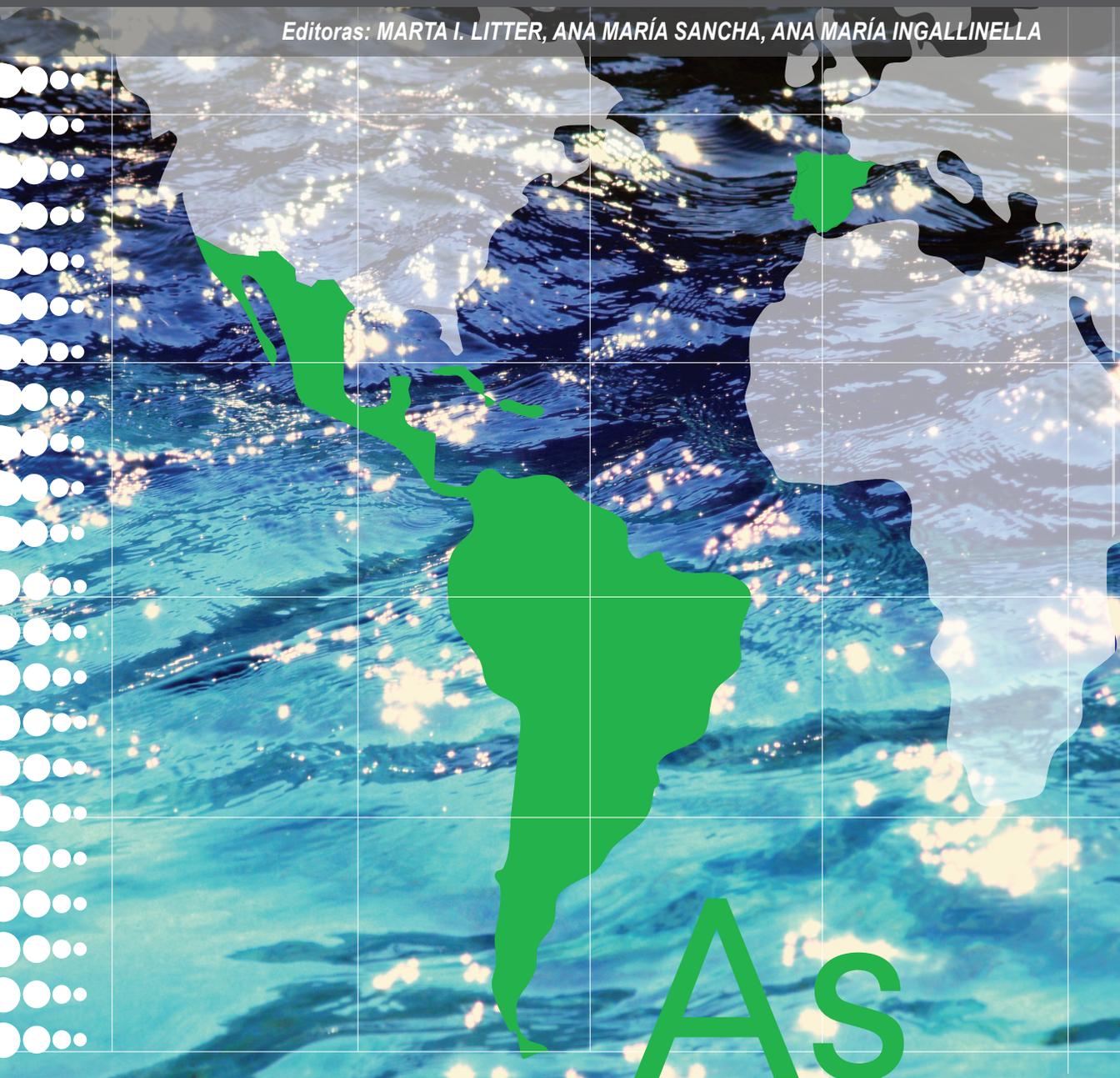


IBEROARSEN

TECNOLOGÍAS ECONÓMICAS PARA EL ABATIMIENTO
DE ARSÉNICO EN AGUAS

Editoras: MARTA I. LITTER, ANA MARÍA SANCHA, ANA MARÍA INGALLINELLA



IBEROARSEN

Tecnologías económicas para el abatimiento de arsénico en aguas

Marta I. Litter
Ana María Sancha
Ana María Ingallinella

(editoras)

Editado por CYTED

A la memoria de Wolfgang Höll y Rosario Guérèquiz, quienes han contribuido al estudio del problema del arsénico en el mundo.

Impreso en Argentina / Printed in Argentina

Octubre de 2010

Editado por CYTED© 2010. Los derechos de edición pertenecen a Editorial CYTED y la obra no podrá ser reproducida ni total ni parcialmente sin permiso escrito por el autor.

Todos los derechos reservados.

ISBN: 978-84-96023-74-1

Contenido

1. Ocurrencia y química del arsénico en aguas. Sumario de tecnologías de remoción de arsénico de aguas

WOLFGANG HÖLL Y MARTA LITTER

1.1. INTRODUCCIÓN	17
1.2. ELECCIÓN DE LA TECNOLOGÍA DE REMOCIÓN	19
1.3. TECNOLOGÍAS CONVENCIONALES	20
1.3.1. Oxidación y reducción	20
1.3.2. Precipitación	20
1.3.3. Coagulación y filtración	22
1.3.4. Eliminación subterránea	22
1.3.5. Ablandamiento con cal	22
1.3.6. Adsorción y precipitación	23
1.3.6.1. Remoción de arsénico usando óxidos / hidróxidos acuosos metálicos	23
1.3.6.2. Otros materiales	24
1.3.6.3. Sorbentes híbridos	24
1.3.6.4. Alúmina activada	24
1.3.7. Procesos de membrana	25
1.3.8. Resinas de intercambio iónico	25
1.4. TECNOLOGÍAS EMERGENTES	26
1.4.1. Remediación <i>in-situ</i>	26
1.4.2. Materiales geológicos como adsorbentes naturales	27
1.4.3. Métodos biológicos	27
1.4.4. Tecnologías fotoquímicas	27
1.5. CONCLUSIONES	27

2. Remoción de arsénico por coagulación y precipitación

ANA MARÍA SANCHA

2.1. PRINCIPIOS BÁSICOS DE LA COAGULACIÓN	33
2.1.1. Antecedentes generales	33
2.1.2. Proceso de coagulación	33

2.1.3. Factores que afectan la eficiencia del proceso de coagulación para la remoción de arsénico	35
2.1.3.1. Parámetros de calidad de agua	35
2.1.3.2. pH	36
2.1.3.3. Alcalinidad	37
2.1.3.4. Condiciones de oxidorreducción o especiación del arsénico	37
2.1.3.5. Constituyentes de la matriz del agua	38
2.2. POTENCIALIDAD DEL PROCESO DE COAGULACIÓN PARA ALCANZAR LAS METAS PROPUESTAS POR LA ORGANIZACIÓN MUNDIAL DE LA SALUD	38
2.3. CONSIDERACIONES FINALES	40
3. Fundamentos de adsorción en sistemas líquido-sólido	
<i>ROBERTO LEYVA RAMOS</i>	
3.1. DEFINICIÓN DE ADSORCIÓN	43
3.2. APLICACIONES DE LA ADSORCIÓN EN EL TRATAMIENTO DE AGUA POTABLE	43
3.3. ISOTERMAS DE ADSORCIÓN	44
3.4. FACTORES QUE INFLUYEN EN LA ADSORCIÓN EN SOLUCIÓN ACUOSA	46
3.4.1. Propiedades de textura del adsorbente	46
3.4.2. Carga superficial del adsorbente	48
3.4.3. Efecto del pH de la solución	48
3.4.4. Efecto de la temperatura	49
3.4.5. Efecto de las características del adsorbente	51
3.5. MATERIALES ADSORBENTES PARA ELIMINAR ARSÉNICO EN SOLUCIONES ACUOSAS	51
3.5.1. Alúmina activada	52
3.5.2. Adsorbentes naturales	54
3.5.3. Adsorbentes sintéticos	54
3.6. CONCLUSIONES FINALES	55
4. Tecnologías de membranas aplicadas al tratamiento de aguas con elevado contenido de arsénico	
<i>GUILLERMO TARQUINI</i>	
4.1. INTRODUCCIÓN	59
4.2. SEPARACIÓN POR MEMBRANAS	59
4.2.1. Nanofiltración	60
4.2.2. Ultrafiltración	60

4.2.3. Microfiltración	60
4.3. ÓSMOSIS INVERSA	60
4.3.1. Principios del proceso	60
4.3.2. Mecanismos de separación	62
4.3.3. Condiciones de operación	62
4.3.4. Variables del proceso	64
4.3.5. Dispositivos de ósmosis inversa	66
4.3.6. Aplicaciones de los procesos de ósmosis inversa	66
4.3.7. Pretratamiento	67
4.3.8. Sistemas de ósmosis inversa	67
4.3.9. Diseño de sistemas de ósmosis inversa	68
4.3.10. Eliminación de arsénico	70
4.4. CONCLUSIONES	71
5. Tecnologías fotoquímicas y solares para la remoción de arsénico de soluciones acuosas. Estado del arte	
<i>MARÍA EUGENIA MORGADA Y MARTA I. LITTER</i>	
5.1. TECNOLOGÍAS FOTOQUÍMICAS. INTRODUCCIÓN	73
5.2. REMOCIÓN DE ARSÉNICO POR LUZ Y OXIDANTES QUÍMICOS	73
5.2.1. Efecto de la luz directa sobre la oxidación de de arsénico	73
5.2.2. Oxidación de arsénico en presencia de luz UV y peróxido de hidrógeno	73
5.2.3. Efecto de la luz y la materia orgánica en aguas naturales sobre la oxidación de de arsénico	74
5.2.4. Procesos Foto-Fenton	74
5.2.5. Remoción de arsénico por oxidación solar (SORAS)	76
5.3. FOTOCATÁLISIS HETEROGÉNEA CON TIO	77
5.3.1. Generalidades	77
5.3.2. Fotocatálisis heterogénea para la remoción de arsénico	81
5.4. OTRAS TECNOLOGÍAS FOTOQUÍMICAS OXIDATIVAS	83
5.5. TECNOLOGÍAS BASADAS EN EL HIERRO CEROVALENTE	84
5.6. CONCLUSIONES	85
6. Materiales poliméricos para la remoción de arsénico	
<i>BERNABÉ RIVAS Y JULIO SÁNCHEZ</i>	
6.1. INTRODUCCIÓN	91
6.2. ASPECTOS GENERALES DE REMOCIÓN DE CONTAMINANTES CON POLÍMEROS	91
6.3. POLÍMEROS CON CAPACIDAD PARA REMOVER ARSÉNICO	92

6.4. ASPECTOS TEÓRICOS DE LA INTERACCIÓN DEL ARSÉNICO CON GRUPOS FUNCIONALES DE LOS POLÍMEROS (INTERCAMBIO IÓNICO, QUELACIÓN)	92
6.5. GENERALIDADES DE LA TÉCNICA DE RETENCIÓN EN FASE LÍQUIDA ASISTIDA POR POLÍMEROS (RFLP)	93
6.6. APLICACIÓN DE RFLP EN LA REMOCIÓN DE ARSÉNICO	95
6.7. USO DE POLÍMEROS PARA MEJORAR LA OXIDACIÓN ELECTROCATALÍTICA (OEC)	100
6.7.1. Fundamentos de la oxidación electrocatalítica	100
6.7.2. Síntesis de nanopartículas para su uso como electrodos para la oxidación electrocatalítica	100
6.7.3. Uso de dispositivos electroanalíticos de nanopartículas metálicas para la remoción de As por oxidación electrocatalítica	102
6.8. ACOPLAMIENTO RFLP-OEC FUERA DE LÍNEA (<i>OFF-LINE</i>) PARA REMOVER ARSÉNICO	104
6.9. CONCLUSIONES	105

7. Tecnologías de tratamiento in-situ de aguas subterráneas

JOSÉ LUIS CORTINA, ANTÓNIO M.A. FIÚZA, AURORA SILVA Y MARTA I. LITTER

7.1. INTRODUCCIÓN: TECNOLOGÍAS IN-SITU PARA EL TRATAMIENTO DE AGUAS SUBTERRÁNEAS	111
7.2. BARRERAS REACTIVAS PERMEABLES	111
7.3. REMOCIÓN DE ARSÉNICO EN AGUAS SUBTERRÁNEAS MEDIANTE BARRERAS GEOQUÍMICAS REACTIVAS	115
7.3.1. Generalidades	115
7.3.2. Tipos de BRP para el tratamiento de As en agua subterránea	116
7.3.2.1. Barreras reactivas de hierro (Fe(0))	116
7.3.2.2. Barreras con escorias de hornos de siderurgias	118
7.3.2.3. Barreras con mezclas de hidróxidos de hierro y alúmina activada	119
7.3.2.4. Barreras compuestas	120
7.4. APLICACIONES DE BRP	120
7.4.1. Aplicación de Montana	120
7.4.2. Aplicación al tratamiento de aguas subterráneas contaminadas por el drenaje de aguas ácidas de minas de pirita	121
7.4.2.1. Caso de las colas de minas de Aznalcóllar	121
7.5. LIMITACIONES DE LAS BARRERAS REACTIVAS DE HIERRO: UTILIZACIÓN DE ZONAS REACTIVAS	124
7.6. USO DE NANOPARTÍCULAS DE HIERRO	127
7.6.1. Aumento de la reactividad por disminución de tamaño	127
7.6.2. Preparación de nanopartículas de hierro	128
7.6.3. Estabilidad de las nanopartículas metálicas	130

7.7. INMOVILIZACIÓN DE NANOPARTÍCULAS METÁLICAS SOBRE SOPORTES POLIMÉRICOS	131
7.8. PROBLEMAS A RESOLVER EN LA TECNOLOGÍA DE BRP DE HIERRO METÁLICO	133
7.9. ELECTROCINÉTICA	134
7.10. TRATAMIENTO QUÍMICO <i>IN-SITU</i>	137
7.11. OTROS ABORDAJES	138

8. Importancia de la matriz de agua a tratar en la selección de las tecnologías de abatimiento de arsénico

ANA MARÍA SANCHA

8.1. INTRODUCCIÓN	145
8.2. TECNOLOGÍAS DE ABATIMIENTO DE ARSÉNICO	146
8.3. CARACTERÍSTICAS DE LA MATRIZ DE AGUA QUE INCIDEN EN LA SELECCIÓN DE LAS TECNOLOGÍAS DE ABATIMIENTO DE ARSÉNICO	147
8.3.1. Forma o especiación del arsénico	148
8.3.2. pH	148
8.3.3. Dureza	149
8.3.4. Sólidos disueltos totales (SDT)	149
8.4. CARACTERÍSTICAS ESPECÍFICAS DE LA MATRIZ DEL AGUA QUE INCIDEN EN LA EFICIENCIA DE LOS PROCESOS DE REMOCIÓN DE ARSÉNICO	149
8.4.1. Sulfato, fosfato, cloruro y nitrato	149
8.4.2. Molibdato, selenato, vanadato, fluoruro y borato	150
8.4.3. Amonio	150
8.4.4. Calcio	150
8.4.5. Hierro	150
8.4.6. Carbono Orgánico Disuelto (COD)	150
8.4.7. Silicatos	150
8.5. CONSIDERACIONES FINALES	151

9. Experiencia argentina en la remoción de arsénico por diversas tecnologías

ANA MARÍA INGALLINELLA Y RUBÉN FERNÁNDEZ

9.1. INTRODUCCIÓN	155
9.2. LA PROVINCIA DE SANTA FE	155
9.3. DESARROLLO DEL PROCESO ARCIS-UNR	156
9.3.1. Ensayos de laboratorio	156
9.3.2. Ensayos de laboratorio	156
9.3.3. Ensayos en planta piloto	157
9.3.4. Proyecto de plantas a escala real	159

9.3.5. Evaluación del funcionamiento de la planta a escala real	160
9.3.6. Nuevos ensayos de laboratorio	160
9.4. OTRAS PLANTAS DISEÑADAS CON EL PROCESO ARCIS-UNR	163
9.5. EXPERIENCIAS SOBRE REMOCIÓN DE ARSÉNICO EN AGUAS SUPERFICIALES	163
9.5.1. Jáchal, provincia de San Juan, Argentina	163
9.5.2. San Antonio de los Cobres, provincia de Salta, Argentina	164
9.6. EXPERIENCIAS EN LA OPERACIÓN DE PLANTAS DE ÓSMOSIS INVERSA EN ARGENTINA	165
9.7. CONCLUSIONES FINALES	166

10. Experiencia chilena en la remoción de arsénico a escala de planta de tratamiento

ANA MARÍA SANCHI

10.1. ANTECEDENTES GENERALES	169
10.2. APLICACIÓN DE LOS PROCESOS DE COAGULACIÓN-FLOCULACIÓN PARA REMOCIÓN DE ARSÉNICO DEL AGUA	170
10.3. EXPERIENCIA CHILENA EN REMOCIÓN DE ARSÉNICO	171
10.3.1. Antecedentes sobre metodologías analíticas para determinación de As en aguas	171
10.3.2. Antecedentes sobre las plantas de tratamiento existentes en Chile por coagulación-floculación y resultados obtenidos	171
10.3.3. Otros antecedentes sobre experiencias de remoción de As de aguas en Chile	175
10.4. NORMATIVA CHILENA SOBRE LÍMITE MÁXIMO DE ARSÉNICO EN AGUA POTABLE	175
10.5. TAREAS PENDIENTES	176
10.6. CONSIDERACIONES FINALES	176

11. Experiencia satisfactoria para la remoción de arsénico en Condado Naranjo, Mixco, Guatemala

SAÚL CARDOSO, CELIA GRAJEDA, SILVIA ARGUETA Y SOFÍA E. GARRIDO

11.1. ANTECEDENTES	179
11.2. IMPLEMENTACIÓN	180
11.3. DESCRIPCIÓN DEL SISTEMA Y OPERACIÓN	181
11.4. PUESTA EN MARCHA	183
11.5. EVALUACIÓN DEL FUNCIONAMIENTO DE LA PLANTA DESPUÉS DE UN AÑO DE OPERACIÓN	185
11.6. CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES	189

12. Experiencias de remoción de arsénico por tecnologías fotoquímicas y solares en Argentina

MARTA I. LITTER, MARÍA E. MORGADA, HURGN LIN, MARÍA G. GARCÍA, MARÍA DEL V. HIDALGO, JOSEFINA D'HIRIART, JUAN GIULLITTI, MIGUEL A. BLESÁ, IVANA K. LEVY, GERARDO LÓPEZ Y MIGUEL MATEU

12.1. TECNOLOGÍAS FOTOQUÍMICAS OXIDATIVAS	191
12.2. ELECCIÓN DE LA LOCALIDAD GEOGRÁFICA DE ESTUDIO	191
12.2.1. Datos de la zona de estudio	191
12.2.2. Composición de las aguas de pozo	192
12.3. REMOCIÓN DE ARSÉNICO POR OXIDACIÓN SOLAR (SORAS) -	193
12.3.1. Antecedentes	193
12.3.2. Experimentos de laboratorio realizados con el método SORAS modificado [3]	193
12.3.2.1. Fuentes de provisión de hierro	193
12.3.2.2. Diseño experimental	194
12.3.2.3. Resultados de SORAS en agua CIC: influencia de la concentración inicial de As	194
12.3.2.4. Resultados de SORAS con diferentes materiales como fuente de hierro en aguas sintéticas	195
12.3.2.5. Resultados de SORAS con diferentes fuentes de provisión de hierro en aguas naturales de pozo	197
12.4. REMOCIÓN DE ARSÉNICO POR FOTOCATÁLISIS HETEROGÉNEA	197
12.4.1. Antecedentes	197
12.4.2. Preparación de botellas plásticas para su uso en FH	197
12.4.3. Diseño experimental	198
12.4.4. Resultados y discusión	198
12.5. REMOCIÓN DE ARSÉNICO MEDIANTE HIERRO CEROVALENTE	199
12.5.1. Antecedentes	199
12.5.2. Diseño experimental	200
12.5.3. Resultados y discusión	200
12.5.3.1. Resultados de SORAS con alambre de enfardar y lana de hierro en aguas CIC	200
12.5.3.2. Resultados de remoción de As mediante ZVI: efecto de la masa de hierro	201
12.5.3.3. Resultados de remoción de As mediante ZVI en aguas reales	201
12.6. HIERRO NANOPARTICULADO	202
12.6.1. Antecedentes	202
12.6.2. Diseño experimental	202
12.6.3. Resultados y discusión	203
12.7. CONCLUSIONES	205

13. Experiencias de remoción de arsénico realizadas en Argentina por corrosión electroquímica de un lecho fijo de hierro

ROBERTO CÁCERES, LUIS AGUIRRE Y CLARA XIMENA CÁCERES

13.1. ABATIMIENTO DE ARSÉNICO POR CORROSIÓN ELECTROQUÍMICA DE UN LECHO FIJO DE HIERRO	209
13.1.1. Introducción	209
13.1.2. Reacciones químicas involucradas	209
13.1.3. Diagrama de flujo del procedimiento	212
13.1.4. Desarrollo del procedimiento	212
13.2. VALIDACIÓN DE LOS RESULTADOS: TRABAJO CON PROTOTIPOS EN CAMPO	213
13.3. OTRAS EXPERIENCIAS	215
13.4. CONCLUSIONES	216

14. Uso de plantas acuáticas para la remoción de arsénico del agua

ALEJO PÉREZ CARRERA, CLAIRE CAYLA, JULIE FABRE Y ALICIA FERNÁNDEZ CIRELLI

14.1. INTRODUCCIÓN	219
14.2. EXPERIMENTOS DE REMOCIÓN DE ARSÉNICO DEL AGUA UTILIZANDO PLANTAS FLOTANTES COLECTADAS EN CUERPOS DE AGUA SUPERFICIAL CONTAMINADOS	220
14.3. EXPERIMENTOS DE REMOCIÓN DE ARSÉNICO DEL AGUA A ESCALA DE LABORATORIO UTILIZANDO MACRÓFITAS	221
14.3.1. Influencia de las condiciones climáticas	225
14.3.2. Toxicidad del arsénico y tolerancia de las plantas	225
14.3.3. Dinámica de entrada de arsénico a las plantas	225
14.3.4. Desorción de arsénico desde los vegetales	226
14.3.5. Interacción con otros elementos	226
14.3.6. Cinética de captura y especiación de arsénico	227
14.3.7. Experimentos con otras especies de macrófitas	227
14.4. CONSIDERACIONES FINALES	227

15. Métodos solares. Tecnología Hierro cero para la remoción de arsénico en aguas naturales con altos niveles de salinidad. Experiencias en implementación y transferencia tecnológica en comunidades rurales del norte de Chile

LORENA CORNEJO, JORGE ACARAPI, HUGO LIENQUEO Y MARÍA ARENAS

15.1. INTRODUCCIÓN	229
15.2. MATERIALES EMPLEADOS EN LA TECNOLOGÍA THC	231
15.2.1. Hierro cerovalente	231
15.3. METODOLOGÍA EMPLEADA EN LOS EXPERIMENTOS DE REMOCIÓN DE ARSÉNICO	233
15.4. CALIDAD DEL AGUA A TRATAR: IMPORTANCIA DE LAS CARACTERÍSTICAS FÍSICOQUÍMICAS DEL AGUA A SER TRATADA	233

15.5. UNIDADES DE REMOCIÓN EN LA TECNOLOGÍA THC	234
15.6. CAUDALES TRATADOS MEDIANTE LA TECNOLOGÍA THC	235
15.7. METODOLOGÍA ANALÍTICA EMPLEADA PARA LA DETERMINACIÓN DE ARSÉNICO TOTAL	235
15.7.1. Determinación de arsénico total en terreno	236
15.7.2. Determinación de arsénico total en laboratorio	236
15.8. EFICIENCIAS OBTENIDAS EN LA REMOCIÓN DE ARSÉNICO MEDIANTE LA TECNOLOGÍA THC.	236
15.9. COSTOS ASOCIADOS	239
15.10. POBLACIÓN INVOLUCRADA Y PERCEPCIÓN DE LA COMUNIDAD FAVORECIDA	239
15.11 CONCLUSIONES	240
16. Remoción de arsénico del agua de pozos de zonas rurales de Puno, Perú empleando ALUFLOC	
<i>MARÍA LUISA CASTRO DE ESPARZA</i>	
16.1. INTRODUCCIÓN	243
16.2. ACTIVIDADES DESARROLLADAS	244
16.3. PROCEDIMIENTO PARA LA REMOCIÓN DE ARSÉNICO	245
16.3.1. Metodología y fundamentos	245
16.3.1.1. ALUFLOC	245
16.3.1.2. Mecanismo de remoción del arsénico con ALUFLOC	246
16.3.2. Toma de muestras y métodos de análisis empleados para evaluar la calidad del agua de los pozos y luego del tratamiento	247
16.3.3. Resultados de la calidad del agua de los pozos y del tratamiento con ALUFLOC	248
16.3.3.1. Parámetros fisicoquímicos del agua de pozo muestreada en Pelipeline.	248
16.3.3.2. Parámetros microbiológicos del agua de pozo muestreada en Pelipeline.	248
16.3.3.3. Traza de metales del agua de pozo muestreada en Pelipeline.	248
16.3.3.4. Resultados de la calidad de agua del río Azángaro y del manantial cercano	250
16.3.3.5. Resultados de las pruebas de remoción de arsénico con ALUFLOC en laboratorio y en campo	251
16.4. ENCUESTA DE ASPECTOS SOCIOECONÓMICOS, DE SALUD Y DISPOSICIÓN DE PAGO POR AGUA SEGURA	252
16.5. TALLER DE CALIDAD DE AGUA	253
16.6. CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES	253
16.7. AGRADECIMIENTOS	254

17. México: Método electroquímico

SOFÍA E. GARRIDO HOYOS, MARTHA AVILÉS FLORES, JURIE PARGARU, JOSÉ SANTOS DE LA PAZ, NORBERTO SEGURA BELTRÁN, YADIRA G. NARVÁEZ Y FRANCISCO ORTIZ

17.1. DESIONIZACIÓN CAPACITIVA	257
17.2. ÁREA DE ESTUDIO	258
17.3. MATERIAL Y MÉTODOS	259
17.3.1. Calidad del agua	259
17.3.2. Pruebas de tratabilidad	260
17.4. RESULTADOS Y DISCUSIÓN	261
17.4.1. Calidad del agua	261
17.4.2. Pruebas de tratabilidad	262
17.4.2.1. Agua tratada	262
17.4.3. Agua de rechazo	264
17.4.4. Consumo de energía	265
17.5. CONCLUSIONES	266

18. Quitosano impregnado con partículas de óxido de hierro: un biosorbente que remueve selectivamente arsénico de aguas

LUIS CUMBAL FLORES Y MARCELO ZÚÑIGA SALAZAR

18.1. MÉTODOS ECONÓMICOS PARA LA REMOCIÓN DE ARSÉNICO	269
18.1.1. Remoción con óxidos de Fe(III)	269
18.1.2. Materiales soporte para partículas de óxido de Fe(III)	270
18.1.2.1. Quitosano	270
18.2. ESFERAS DE QUITOSANO IMPREGNADAS CON PARTÍCULAS DE OXIDO DE FE(III)	272
18.2.1. Preparación	272
18.2.2. Cantidad de óxidos de Fe(III) depositados en las esferas de quitosano	273
18.3. ENSAYOS DE LABORATORIO USANDO ESFERAS DE QUITOSANO IMPREGNADAS CON ÓXIDOS DE HIERRO (Q-OFH)	274
18.3.1. Sorción de As(V) en columnas de lecho fijo y agua sintética	274
18.3.2. Desorción de arsénico en columnas de lecho fijo	276
18.3.3. Efecto de aniones competidores en la remoción de As	278
18.3.4. Isotermas de sorción	279
18.4. RENDIMIENTO DE LAS ESFERAS DE QUITOSANO IMPREGNADAS CON ÓXIDOS DE HIERRO HIDRATADOS USANDO AGUAS NATURALES	279
18.4.1. Localización de las fuentes de agua natural	280
18.4.2. Columna de lecho fijo usando agua de la laguna de Papallacta	280
18.4.3. Sorción de arsénico en columnas de lecho fijo y agua del embalse del río Tuminguina	281
18.4.4. Columna de lecho fijo utilizando agua cruda con una precolumna de carbón activado	282

18.4.5. Regeneración de los gránulos de Q-OFH en columna de lecho fijo	283
18.5. INSTALACIÓN Y OPERACIÓN DE UNA PLANTA PROTOTIPO	283
18.5.1. Diseño del filtro y otros componentes	283
18.5.2. Instalación de los componentes	285
18.5.3. Evaluación de la planta prototipo	286
18.6. CONCLUSIONES	287
19. Conclusiones finales	
<i>MARTA I. LITTER, ANA M. SANCHA Y ANA M. INGALLINELLA</i>	
19.1. UNA MIRADA GLOBAL	291
19.2. TECNOLOGÍAS PARA REMOVER ARSÉNICO USADAS EN AMÉRICA LATINA	292
19.2.1. Coagulación/filtración	292
19.2.2. Adsorción	293
19.2.3. Ósmosis inversa, filtración por membranas y desionización capacitiva	293
19.2.4. Barreras subterráneas reactivas y hierro cerovalente	294
19.2.5. Tecnologías solares y fotoquímicas	294
19.2.6. Fitorremediación	295
19.3. COMPARACIÓN DE TECNOLOGÍAS	295
19.4. SELECCIÓN DEL MÉTODO DE TRATAMIENTO	297
19.5. CONCLUSIONES FINALES	298

Prefacio

MARTA I. LITTER, ANA MARÍA SANCHA, ANA MARÍA INGALLINELLA

En los dos libros anteriores de esta serie [1, 2] se ha indicado que la presencia de arsénico en aguas de consumo ha ocasionado en todo el planeta la diseminación del hidroarsenicismo crónico regional endémico (HACRE), enfermedad crónica que se manifiesta principalmente por alteraciones dermatológicas como melanodermia, leucodermia y/o queratosis palmo-plantar, evolucionando hacia patologías más graves como distintos tipos de cáncer. Las poblaciones más afectadas son las de menores niveles de ingreso y, en América Latina, se estima que la población en riesgo supera los 14 millones de personas, con incidencia en casi todos los países de la región, si se toma como límite de concentración de arsénico en agua potable el recomendado por la Organización Mundial de la Salud ($10 \mu\text{g L}^{-1}$). La problemática también es importante en España y Portugal.

En los volúmenes precedentes, se ha destacado que para dar soluciones al problema, se necesita disponer de la mayor cantidad de datos sobre la distribución geográfica y la génesis geológica del arsénico en acuíferos, sedimentos y suelos, así como de los factores que influyen en su movilidad en el agua subterránea, su permeación a suelos, y su absorción por las plantas. Los trabajos presentados en el volumen inicial de la serie se refieren a estos aspectos [1]. Se enfatizó también la necesidad de contar con metodologías de determinación de As en matrices acuosas a niveles traza que permitan distinguir las especies arsenicales presentes, compatibles con los límites impuestos por la legislación, y estos temas fueron abordados en el segundo volumen [2].

Sin embargo, el tema no estaría cerrado si no se proveen metodologías para brindar a la población agua segura libre de arsénico. Una estrategia sería buscar fuentes alternativas donde no exista As en el agua, pero esta solución es a veces imposible de implementar pues, en muchas zonas, la mayoría de las fuentes de abastecimiento poseen niveles considerables de arsénico, y las aguas de buena calidad están ubicadas en zonas alejadas. Por lo tanto, la estrategia alternativa es ofrecer métodos de remoción del contaminante. En varias regiones, las autoridades de ciudades o pueblos han encarado el problema instalando plantas de abatimiento de arsénico de mediana o gran escala, conectadas a la red de distribución. En otros casos, se han instalado pequeñas plantas para distribuir agua envasada libre de arsénico mientras que la red abastece agua sin tratar. Sin embargo, la población rural o urbana dispersa, no conectada a redes de agua potable, y en condiciones socioeconómicas que impiden la instalación de plantas de tratamiento, requiere métodos económicos eficientes de abatimiento de As, al menos para paliar la situación e impedir la aparición de enfermedades hasta que se provea de agua segura a estas poblaciones.

En el marco de las tres temáticas enunciadas, la distribución del As, la búsqueda de metodologías de análisis a nivel de trazas y la implementación de tecnologías económicas de remoción, la Red IBEROARSEN, integrada por 48 grupos de investigación representantes de 17 países iberoamericanos, lleva una acción continuada desde 2006.

Entre las actividades desarrolladas se cuentan:

- La construcción y actualización periódica de una base de datos y de un mapa completo de distribución geográfica y geológica del arsénico en aguas y suelos de la Península Ibérica e Iberoamérica, incluyendo la identificación de acuíferos “libres” de arsénico para el abastecimiento de agua potable.
- La promoción de la formación de recursos humanos en metodologías analíticas de determinación y especiación de arsénico en aguas y suelos.
- La comunicación y avances en innovación y desarrollo de tecnologías económicas de abatimiento de arsénico en aguas

En este tercer volumen de la serie, se abordan aspectos generales sobre métodos para remover arsénico, así como ejemplos de trabajos desarrollados en Iberoamérica en la temática. Los contenidos del libro son los siguientes:

- El capítulo 1 contiene una reseña de la ocurrencia y química del arsénico en aguas y la descripción de las tecnologías más conocidas, con énfasis en aquéllas que no se describirán en capítulos posteriores.
- Los capítulos 2 a 7 se refieren a los fundamentos de tecnologías convencionales y emergentes como la coagulación-precipitación, adsorción, ósmosis inversa, métodos fotoquímicos, uso de materiales poliméricos y tecnologías de tratamiento in-situ como las barreras subterráneas.
- En el capítulo 8 se hace una extensa referencia a la influencia de la calidad y propiedades de las aguas a tratar en las metodologías para remover arsénico.
- Los capítulos 9, 10 y 11 refieren experiencias iberoamericanas en la remoción de arsénico a escala de planta de tratamiento (Chile, Argentina y Guatemala).
- Los capítulos 12 a 18 reseñan experiencias de remoción de arsénico a nivel familiar y en laboratorio (Argentina, Chile, Perú, México y Ecuador).
- El capítulo 19 resume los contenidos del libro e intenta ofrecer conclusiones y detallar estrategias que pueden ser aplicadas para la resolución del problema del arsénico en Iberoamérica.

Por último, queremos dedicar el volumen a dos colegas muy queridos que hemos perdido en momentos en que este libro se encontraba en elaboración, el Dr. Wolfgang Höll y la M. Sc. Geol. Rosario Guérèquiz. El primero ha sido un activo científico y tecnólogo alemán, que ha contribuido durante toda su vida a la búsqueda de alternativas para la remoción de contaminantes en agua, principalmente el arsénico; por su parte, la tarea de Rosario redundó en que se reconociera la existencia del arsénico geogénico por primera vez en su país natal, Uruguay. Ambos contribuyeron a nuestros libros de IBEROARSEN. Vaya a ellos el reconocimiento de toda la Red.

REFERENCIAS

1. Bundschuh, J., Pérez Carrera, A., Litter, M.I. (eds): *Distribución del arsénico en la región Ibérica e Iberoamericana*. CYTED, Buenos Aires, Argentina, 2008.
2. Litter, M.I., Armienta, M.A., Fariás S.S. (eds): *Metodologías analíticas para la determinación y especiación de arsénico en aguas y suelos*. CYTED, Buenos Aires, Argentina, 2009.

Capítulo 1

Ocurrencia y química del arsénico en aguas. Sumario de tecnologías de remoción de arsénico de aguas

WOLFGANG HÖLL Y MARTA LITTER

1.1. INTRODUCCIÓN

En el primer volumen de esta serie [1] se ha hecho una discusión completa de la química del arsénico y su distribución en la Tierra. En el segundo, hemos descrito las metodologías analíticas más importantes que permiten la medición del elemento a nivel de trazas en aguas y suelos [2]. En el presente libro se tratan los métodos de remoción de arsénico más conocidos, tanto convencionales como emergentes, conjuntamente con ejemplos aplicados o en investigación en América Latina.

En el presente capítulo haremos un breve resumen de la ocurrencia del arsénico, fundamentalmente en aguas, para situar al lector en la problemática del arsénico y permitir la comprensión de cómo deben elegirse las tecnologías de remoción que se describirán más adelante. Se remite al lector a los volúmenes anteriores, donde el tema está más desarrollado [1,2].

El arsénico (As, número atómico 33, peso atómico 74,922) puede estar presente en distintos estados de oxidación (-III, 0, III, V) y en formas inorgánicas y orgánicas, en un amplio rango de concentraciones en aire, agua, suelos, vegetales y animales. Las especies químicas más importantes son:

- Arseniato y otras formas inorgánicas de As(V)
- Arsenito y otras formas inorgánicas de As(III)
- Formas metiladas de As(V) como el ácido dimetilarsínico (DMA(V), el monometilarsonato (MMA(V)) y otras formas orgánicas de As(V).
- Formas metiladas de As(III) como el ácido dimetilarsenioso (DMA(III)) y otras formas orgánicas de As(III)
- Óxido de trimetilarsina (TMAO(V))
- Arsenobetaína (AB)
- Arsenocolina (AC)
- Cation tetrametilarsonio (TMA⁺)

- Arsenozúcares
- Arsenolípidos
- Otras especies

Los niveles de As en el ambiente son variables, ya que es un elemento con muy alta movilidad y capacidad de transformación, pudiendo sorberse o desorberse de partículas, cambiar de estado de oxidación al reaccionar con oxígeno u otras moléculas del aire, del agua o del suelo o por acción de microorganismos [3,4]. La presencia de elevados niveles de As en agua está directamente relacionada con su liberación desde la fase sólida, con fenómenos de transporte y de transferencia a otros medios y a procesos de dilución por mezcla [5].

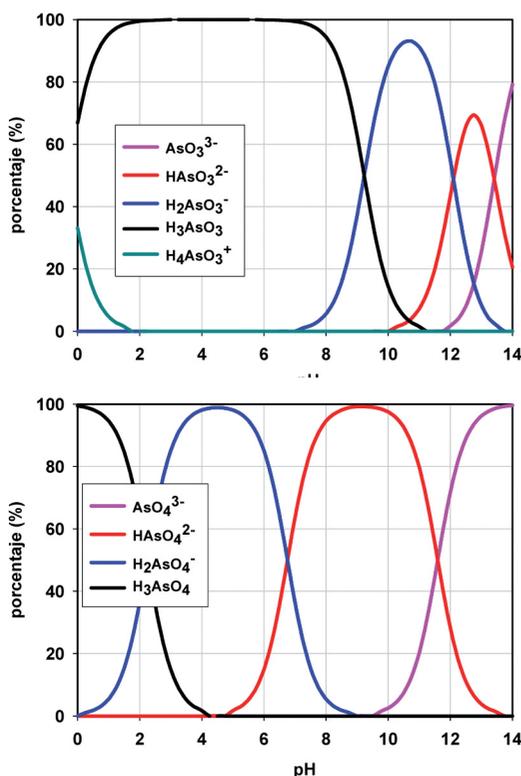


Figura 1.1. Especiación de As(III) (arriba) y As(V) (abajo). Concentración total de As: $100 \mu\text{g L}^{-1}$ [calculado por MINEQL].

El arsénico puede encontrarse en ambientes naturales en los estados de oxidación -3, +3 y +5, formando parte de cerca de 200 diferentes minerales, incluyendo arsénico elemental, arseniuros, sulfuros, óxidos, arseniatos y arsenitos [6,7]. El mineral más abundante es la arsenopirita, $FeAsS$, que con frecuencia aloja oro. El arsénico es un veneno bien conocido, y no es un elemento esencial para el cuerpo humano [6]. En agua, este metaloide se encuentra en dos estados de oxidación, +3 y +5. La forma trivalente, As(III), se hidroliza como ácido arsenioso, H_3AsO_3 , y está presente como ácido libre o como

una de las especies resultantes de su disociación. La forma pentavalente As(V) también se hidroliza como ácido arsénico, H_3AsO_3 , y aparece como ácido no disociado o como sus especies disociadas. Sin embargo, los dos ácidos muestran patrones completamente diferentes de disociación, tal como indica la Fig. 1.1, que contiene la especiación de $100 \mu g L^{-1}$ de As total. El ácido arsénico se disocia casi completamente a $pH > 4$, mientras que el ácido arsenioso muestra disociación sustancial solamente a $pH > 8$.

Las concentraciones de arsénico en cuerpos de agua pueden variar desde concentraciones menores a $1 \mu g L^{-1}$, en aguas superficiales sin interferencias, hasta más de $400 \mu g L^{-1}$ en ríos y lagos afectados por aguas residuales geotermales e industriales. Las concentraciones en acuíferos varían desde valores muy bajos hasta varios $mg L^{-1}$, originándose en fuentes tanto naturales como antrópicas [6].

1.2. ELECCIÓN DE LA TECNOLOGÍA DE REMOCIÓN

Los aspectos económicos son los factores más importantes para la selección de la tecnología de remoción de arsénico, si se tienen en cuenta las características de las poblaciones afectadas. En general, las poblaciones con medio o alto estándar de vida tienen relativamente fácil acceso a métodos para eliminar el arsénico del agua para beber. Esto es diferente en localidades aisladas, dispersas y con pocos medios económicos. Allí, la cantidad de habitantes, la incidencia de enfermedades crónicas, la falta de agua segura, la baja calidad de vida, la pobreza y otras variables socioeconómicas determinarán la tecnología más conveniente para la remoción de As. Además, las unidades de tratamiento requieren un monitoreo muy sensible y un mantenimiento frecuente que a veces no es posible encontrar en las comunidades rurales o en asentamientos urbanos periféricos no conectados a la red de distribución de agua potable. Más aún, un número de factores culturales y políticos juegan roles decisivos en la implementación de nuevas tecnologías [8].

En ambos casos, se disponga o no de medios para afrontar el problema, desde el punto de vista técnico las características fisicoquímicas y microbiológicas de las aguas y los materiales disponibles en la región serán un factor importante para elegir el método de remoción más apropiado. La selección del método dependerá grandemente de la especiación del arsénico, la composición química del agua, el potencial de reducción, la dureza, la presencia de sílice, sulfatos, fosfatos, hierro y otras especies químicas, los volúmenes a ser tratados y el grado de sofisticación que pueda ser aplicado. Adicionalmente, debe tenerse en cuenta la manipulación y disposición final de los residuos generados [9-12]. Se han publicado excelentes revisiones sobre el tema que pueden ser consultadas (véase por ejemplo las referencias [5,13]).

Todas las tecnologías se basan en unos pocos procesos químicos básicos, aplicados simultáneamente o secuencialmente: oxidación/reducción, precipitación, adsorción e intercambio iónico, separación sólido/líquido, exclusión física, etc. Generalmente, la especie más fácilmente eliminable es la forma pentavalente, y la mayoría de las tecnologías considera un tratamiento oxidativo previo para el As(III). Es importante señalar que la ebullición no remueve arsénico del agua; por el contrario, la evaporación puede llevar a un aumento de la concentración, lo cual es lamentablemente ignorado en general por las personas afectadas en regiones socioculturalmente pobres.

1.3. TECNOLOGÍAS CONVENCIONALES

Existen varios métodos disponibles para la remoción de arsénico del agua en grandes plantas de tratamiento convencionales. Las tecnologías más usadas incluyen oxidación, coprecipitación y adsorción en floculos coagulados, tratamiento con carbonato de calcio, adsorción en distintos medios, resinas de intercambio iónico y tecnologías de membrana, las cuales se tratarán en distintos capítulos. Se puede encontrar información general en las referencias [5,14].

Los métodos de coagulación-floculación son los más usados en sistemas a gran escala, aunque no exclusivamente, para remover arsénico [15,16]. Se tratarán extensamente en el Capítulo 2. La adsorción con alúmina activada y el intercambio iónico son dos métodos muy empleados, y se explicarán en los Capítulos 3 y 6, respectivamente.

A escala más pequeña se aplican generalmente métodos como el intercambio iónico, adsorción sobre alúmina activada, ósmosis inversa, nanofiltración y electrodiálisis inversa, métodos solares, etc., los cuales serán abordados también a lo largo de este volumen.

A continuación, haremos una somera presentación de los métodos más usados, con énfasis en aquéllos no tratados específicamente más adelante.

1.3.1. Oxidación y reducción

La mayoría de las tecnologías de remoción de arsénico son eficientes cuando el elemento esta presente en el estado pentavalente, porque la forma trivalente no está cargada a pH debajo de 9.2. Por ello, deben oxidarse previamente los componentes arsenicales. Sin embargo, debe notarse que la oxidación sin ayuda de otros tratamientos físicos o químicos no remueve el arsénico del agua.

El arsenito puede oxidarse directamente por un número de agentes químicos como el cloro gaseoso, el hipoclorito, ozono, permanganato, peróxido de hidrógeno, óxidos de manganeso y el reactivo de Fenton ($\text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe}^{2+}$) [6,13]. El cloro es un oxidante rápido y efectivo, pero puede conducir a reacciones con la materia orgánica, produciendo trihalometanos tóxicos como subproductos. En Europa y en los EE.UU. se usa crecientemente ozono en reemplazo del cloro. El permanganato de potasio (KMnO_4) es un oxidante efectivo del arsenito y es un reactivo comúnmente disponible en los países en desarrollo. El agua oxigenada puede ser un oxidante efectivo si el agua contiene altos niveles de hierro disuelto, lo cual ocurre a menudo conjuntamente con la contaminación arsenical; se producen entonces reacciones de tipo Fenton (ver Capítulo 5).

La irradiación ultravioleta sola o conjuntamente con TiO_2 pueden ser opciones convenientes para la oxidación de As(III) (véase Capítulo 5).

1.3.2. Precipitación

Algunos métodos aprovechan la insolubilidad de ciertos compuestos arsenicales inorgánicos como el sulfuro de As(III), arseniato de calcio y arseniato férrico. La solubilidad de distintos materiales es muy dependiente de la forma, pH y otras variables. El sólido obtenido después del tratamiento puede eliminarse por sedimentación y filtración. Sin embargo, todos estos materiales son inestables e inadecuados para la disposición directa y producirán residuos líquidos conteniendo arsénico [14,17-19].

El sulfuro de arsénico, As_2S_3 , puede ser generado por agregado al agua de soluciones de sulfato ferroso o mediante bacterias reductoras de sulfato, que generan sulfuro de hidrógeno [20]:



El arsénico precipita luego como sulfuro:



El sulfuro de arsénico es menos soluble por debajo de pH 4, pero el valor remanente en solución es aún significativamente más alto que el de los valores recomendados para agua potable. La precipitación por aplicación directa del gas de sulfuro de hidrógeno no es tan efectiva y requiere rangos de pH de 2,5-3,0.

Los compuestos de arseniato de calcio pueden generarse por adición de CaO ó Ca(OH)₂ a las aguas contaminadas. Se pueden producir diferentes precipitados (Tabla 1.1). A valores de pH mayores que 10,5, puede inducirse la precipitación de un alto porcentaje de As usando soluciones de reactivos a concentraciones mayores a 50 mg L⁻¹. Sin embargo, es difícil llegar a concentraciones de As finales menores que 1 mg L⁻¹, aunque se han reportado en algunos casos valores cercanos a 10 µg L⁻¹ [21,22]. Dado que el arseniato de calcio sólido reacciona con dióxido de carbono para formar CaCO₃, esto conduce a la removilización del arsénico.

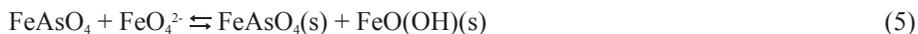
La adición de sales de magnesio produce la formación de Mg₃(AsO₄)₂. En pequeña proporción, este método puede ser aplicado para inducir la inestabilización del arseniato en suelos, sedimentos y residuos [18].

El As(V) puede ser eliminado también por precipitación como arseniato férrico. Una alternativa es la adición de sales ferrosas al agua conteniendo arsénico [23]:



La precipitación es posible a valores de pH menores a 2 y conduce a la formación de un material amorfo con partículas cercanas a 100 nm. La conversión a un material cristalino (escorodita) exige temperaturas mayores a > 90°C [21].

Otra alternativa es la adición de sales ferrosas, como sulfato ferroso, y subsiguiente oxidación mediante iones ferrato [19]:



La solubilidad disminuye con dosis crecientes de Fe³⁺ [17]. El arseniato férrico no es termodinámicamente estable en el rango de pH neutro o mayores. Los materiales tampoco son estables en las mezclas de fundición de cemento alcalino [18].

La solubilidad de los distintos precipitados arsenicales está resumida en la Tabla 1.1.

1.3.3. Coagulación y filtración

La tecnología más común para la remoción de arsénico es la coagulación y filtración, muy efectiva para As(V), que se adsorbe sobre los flóculos coagulados y puede removerse por filtración. Esta tecnología será descripta exhaustivamente en el Capítulo 2.

Tabla 1.1. Concentración total de As en soluciones acuosas en equilibrio con calcio, magnesio y arseniatos de hierro [18].

Fase sólida	Temperatura (K)	pH	As _{total} (mol L ⁻¹)
CaHAsO ₄ ·H ₂ O	308	Ácido	0,12 - 1,2
Ca ₃ (AsO ₄) ₂	293	6,90 - 8,35	1,5 × 10 ⁻² - 3,5 × 10 ⁻³
Ca ₃ (AsO ₄) ₂ · 4,25H ₂ O	296	7,32 - 7,35	1,1 × 10 ⁻² - 6,5 × 10 ⁻³
Ca ₁₀ (As(O ₄) ₆ (OH) ₂)	310	5,56 - 7,16	7,5 × 10 ⁻³ - 4,4 × 10 ⁻⁴
Ca ₁₀ (AsO ₄) ₆ Cl ₂	310	4,67 - 7,42	1,9 × 10 ⁻³ - 3,7 × 10 ⁻⁵
Mg(AsO ₄) ₂	293	650 - 7,40	1,5 × 10 ⁻² - 4,6 × 10 ⁻³
FeAsO ₄	293	1,90 - 2,95	3,7 × 10 ⁻³ - 8,5 × 10 ⁻⁵
FeAsO ₄ ·2H ₂ O	293	5,53 - 6,35	1,4 × 10 ⁻⁴ - 2,5 × 10 ⁻³

Una posibilidad en el tratamiento de agua subterránea es la aplicación de hierro cerovalente, que se describe con más detalle en el Capítulo 7.

1.3.4. Ablandamiento con cal

Es un proceso similar al previo, que consiste en la transformación de piedra caliza en presencia de agua y ácido carbónico para formar carbonato de calcio; este compuesto adsorbe entonces el arsénico, y el proceso continúa por coagulación. El método se emplea usualmente para tratar aguas muy duras y presenta alta eficiencia. Las desventajas son un pH muy alto en las aguas resultantes (10-12) y que se requieren dosis muy altas de coagulante. Sin embargo, es difícil que se pueda llevar el arsénico a niveles bajos, particularmente por debajo de 1 mg L⁻¹, y puede necesitarse un tratamiento secundario. El ablandamiento con cal es más efectivo cuando el pH es alto (> 10,5). Se usa cloro para oxidar arsenito a arseniato [5].

1.3.5. Adsorción y precipitación

El arsénico puede ser fuertemente atraído a los sitios de sorción sobre la superficie de varios materiales sólidos y el proceso puede usarse para remover efectivamente As de la solución. Pueden usarse óxidos de aluminio (alúmina activada), óxidos/hidróxidos de hierro (como hidróxidos de hierro granular (GFH)), dióxido de titanio, óxido de cerio o metales reducidos. Mohan y col. [26] presentan una excelente revisión de la mayoría de los procesos de sorción y de su uso en la remoción de arsénico y más información se presenta en el capítulo 3. Nos limitaremos aquí a dar ejemplos sobre los adsorbentes más usados.

1.3.5.1. Remoción de arsénico usando óxidos / hidróxidos acuosos metálicos

Se ha encontrado una muy buena eficiencia con el empleo de materiales de base de óxido e hidróxido de hierro y se han desarrollado varios productos diferentes, entre ellos el óxido de hierro granular y, especialmente, el hidróxido de hierro granular, GFH®, con rendimiento superior a cualquier otro material absorbente. GFH® es un material sintético

de akaganeíta, con punto de carga cero a pH 8,2. Su ventaja es que retiene fuertemente aniones arseniato que son, por lo tanto, inmovilizados si están a baja concentración en el agua a ser tratada. Una ventaja adicional es que también se remueven efectivamente especies de As(III), probablemente debido a la oxidación a As(V) en la superficie [27-29]. El GFH® granular ha sido empleado en innumerables plantas técnicas en diferentes países y también se ha aplicado en filtros domésticos en Bengala Occidental, en la India [26]. Otro material similar que también fue aplicado con éxito en innumerables plantas de remoción de arsénico es el óxido férrico granular (Bayoxide®, GFO), con alrededor de 70% de Fe₂O₃ y una superficie específica de 120 – 200 m² g⁻¹.

El dióxido de titanio granular también presenta propiedades favorables. El sorbente comercialmente disponible (Adsorbsia®) tiene un área superficial específica de 200 – 300 m² g⁻¹. Ya están en funcionamiento algunas plantas a escala industrial para el abastecimiento de agua potable [30,31].

Por su parte, el óxido de cerio ofrece una alta selectividad para las especies arsenicales. Con esta idea básica, se ha desarrollado un adsorbente que puede ser aplicado a la sorción de especies arsenicales, pero también para fosfato, fluoruro y borato. Se ha informado la remoción de arsénico en escala total en aguas para consumo y en efluentes industriales utilizando este material [32,33].

Se ha observado también una eliminación efectiva de especies de arsénico con el uso del dióxido de manganeso, MnO₂ [34]. En forma semejante al GFH®, las especies de As(III) se oxidan primero en la superficie y después son adsorbidas como especies de As(V) [34]. En forma similar al GFH®, el As(III) se oxida sobre la superficie de MnO₂ y luego se adsorbe como As(V).

En contraste con la alúmina activada, todos estos materiales no se regeneran, sino que se entierran y sustituyen.

1.3.5.2. Otros materiales

Filtros simples de arena pueden ser una opción conveniente para la remoción de As a partir de agua subterránea a concentraciones por arriba de 10 mg L⁻¹ [35].

Se han ensayado también materiales de arena y cuarzo cubiertos con óxidos metálicos como arena recubierta con óxido de hierro (IOCS) [36-39]. Este material es barato, puede ser regenerado y reusado, y se ha encontrado útil para uso doméstico y pequeñas plantas. El material puede ser regenerado y reutilizado [40-42]. Se usó también arena recubierta con dióxido de manganeso [43].

Se han probado partículas de piedra caliza cubiertas por óxido de hierro para remover tanto As(III) como As(V), empleando cartuchos especiales para tratamiento doméstico [44].

Un nuevo método consiste en utilizar partículas de caliza cubiertas por óxido de hierro. Experimentos realizados en escala piloto revelaron que este tipo de material puede sorber especies de As(III) y As(V), además de otros iones como metales pesados y fosfato. Se aplica típicamente en cartuchos para tratamiento doméstico. Después del agotamiento, el material puede ser reciclado fácilmente en forma de concreto [44].

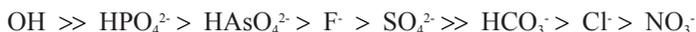
Durante los últimos 20 años, fueron investigados parcialmente en ensayos de campo otros materiales originados a partir de óxidos de hierro/manganeso [5,6,26,38,45-47]. Entre estos materiales, se encuentran el “greensand” y otros minerales naturales. Algunos de estos materiales pueden ser regenerados.

1.3.5.3. *Sorbentes híbridos*

Una de las desventajas de los óxidos/hidróxidos es la pequeña tasa de adsorción, que puede ser mejorada solamente por el aumento de la superficie exterior específica, es decir, mediante el uso de partículas menores. Dado que las micropartículas no permiten una operación de filtro convencional, se están desarrollando micropartículas con propiedades magnéticas y su respectiva tecnología de aplicación [48]. Otra alternativa que se está investigando se basa en una red polimérica de resinas intercambiadoras de iones, en las cuales se introducen nanopartículas de hidróxido u óxido de hierro. Estos adsorbentes combinan la sorción selectiva sobre el material de hidróxido/óxido de hierro con la sorción rápida sobre nanopartículas y la movilidad alta de un intercambiador polimérico. Además, este material puede ser aplicado en lechos empaquetados convencionales [49,50]. Los materiales (ArseneX^{np}, LEWATIT FO 36) se aplican en plantas técnicas y en filtros domésticos, particularmente en Bangladesh y en la India [49-52]. Los sorbentes híbridos pueden fácilmente ser regenerados. Por ello, el material puede ser reutilizado y el arsénico es concentrado a un volumen pequeño [52]. No se ha encontrado remoción satisfactoria con carbón activado.

1.3.5.4. *Alúmina activada*

La alúmina activada, $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Al}(\text{OH})_3$, es un material frecuentemente aplicado a la remoción de arsénico. Este material posee una superficie interna en el rango de 200-300 $\text{m}^2 \text{g}^{-1}$. Su pH_{pzc} es de aproximadamente 8,2. A pH 6, se ha informado una capacidad cercana a 1,6 g L^{-1} de lecho empaquetado [53]. La alúmina activada muestra preferencia por los iones de acuerdo con la siguiente serie de selectividad [54]:



Por ello, las especies de arseniato se pueden tratar muy bien, y la disminución significativa de la capacidad de adsorción se atribuye solamente a la presencia de fosfato, ya que la adsorción competitiva de iones sulfato es menos eficiente. Se puede regenerar el material mediante soluciones de NaOH seguidas de descargas con ácido para restablecer la carga superficial positiva. La regeneración es más difícil y menos efectiva comparada con intercambiadores de resinas iónicos, y conduce a la remoción de solamente 50-80% de las especies de arsénico [55-57]. Además, puede producirse pérdida de material por disolución de la alúmina activada en medios de alcalinidad alta. La tecnología de aplicación es simple y los ciclos de servicio se extienden al tratamiento de varios millares de volúmenes de lechos de agua de partida antes de que sea necesaria la regeneración. Las desventajas incluyen un rango de pH relativamente estrecho y las dificultades de regeneración.

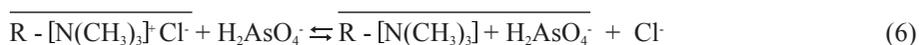
1.3.6. **Procesos de membrana**

Los procesos de membrana ofrecen posibilidades excelentes para la remoción de arsénico. La eliminación puede realizarse por: i) filtrado de las partículas en suspensión conteniendo arsénico (por ejemplo, microfiltración); ii) exclusión por el tamaño de los iones hidratados (nanofiltración, ósmosis inversa) y iii) repulsión eléctrica por las

membranas (ver referencias en [5,6]). El tema será desarrollado ampliamente en el Capítulo 4.

1.3.7. Resinas de intercambio iónico

En este proceso, el contaminante se intercambia con otros iones en una resina, generalmente de matriz polimérica, a la cual se le unen grupos funcionales cargados (por ej., aminas cuaternarias). Para la remoción de arsénico, existen resinas de intercambio iónico fuertemente básicas en forma de cloruro, que están comercialmente disponibles [6]. Pueden aplicarse resinas de intercambio iónico sintéticas, generalmente de matriz polimérica (poliestireno entrecruzado con divinilbenceno), unidas a grupos funcionales cargados. Para el arsénico, se han usado grupos amino cuaternarios, $N^+(CH_3)_3$. El arseniato puede ser eliminado efectivamente, produciendo efluentes con menos de $1 \mu\text{g L}^{-1}$ de arsénico. El arsenito, al no tener carga, no se remueve, y se necesita un paso de oxidación previa:



donde R = matriz; las estructuras con una línea arriba corresponden a la fase del intercambiador.

La regeneración de las resinas se realiza por medio de soluciones de NaCl. La capacidad de intercambio efectivo de estas resinas depende principalmente de la composición del agua de partida y de la influencia de la adsorción competitiva de otros aniones contenidos en el agua. La adsorción relativa sigue las llamadas series de selectividad. Para las resinas fuertemente básicas, del tipo 1, y aniones comunes, se encontró la serie siguiente [54]:



En consecuencia, las especies de arseniato serán eliminadas con facilidad, aunque existe fuerte interferencia de sulfato y de nitrato. La eliminación de arseniato es posible solamente a concentraciones de sulfato por debajo de 50 mg L^{-1} , en las cuales pueden conseguirse tasas de transferencia de filtro de menos de 750 volúmenes de lecho entre dos regeneradores. A las concentraciones más altas, los ciclos se vuelven muy cortos para una eliminación económica. Se ha reportado información sobre la caída de la duración de los ciclos de servicio [58]. Si en el agua de partida existe As(III), se necesita una oxidación antes de la etapa de intercambio iónico. Algunos estudios reportan la aplicación de intercambiadores aniónicos recubiertos con óxido de hierro o dióxido de manganeso [59].

Particularmente convenientes para la remoción de arseniato resultan las resinas convencionales selectivas de sulfato. Las resinas selectivas de nitrato también eliminan arsénico pero la capacidad de retención del arsénico (“breakthrough”) se satura antes. Más comúnmente, las resinas son pretratadas con ácido clorhídrico para proveer iones cloruro sobre la superficie, los cuales son fácilmente desplazados por arsénico. La remoción de arseniato es relativamente independiente del pH y de la concentración del influente. El HAsO_4^{2-} tiene una capacidad de adsorción mayor que la del H_2AsO_4^- . Por otro lado, los aniones competitivos, especialmente sulfato, tienen un fuerte efecto, y el proceso puede no ser económicamente atractivo para aguas con altos niveles de sólidos totales disueltos

o sulfatos [27].

Los más importantes productores de intercambiadoras de iones (Purolite, Bayer, Dow Chem y Rohm & Haas) han introducido nuevos intercambiadores aniónicos especialmente diseñados para alcanzar los valores por debajo de $10 \mu\text{g L}^{-1}$.

En el Capítulo 6 se hará referencia a la técnica de retención en fase líquida asistida por materiales poliméricos para la remoción de arsénico (RFLP).

1.4. TECNOLOGÍAS EMERGENTES

Los métodos convencionales a menudo no son económicamente viables para la remoción de As en zonas de bajos recursos, y en las últimas décadas una gran cantidad de trabajo científico y tecnológico apuntó a desarrollar nuevas tecnologías para la remediación de arsénico que buscan minimizar costos de inversión, operación y mantenimiento (es decir, tecnologías económicas) y el desarrollo tecnológico (es decir, sistemas de baja tecnología).

Algunas de estas tecnologías son meramente la adaptación de métodos convencionales como coagulación y filtración, o adsorción con el uso de materiales muy económicos, algunos de los cuales ya se han mencionado: arena recubierta con hierro, ladrillos, limaduras o granallas de hierro, alúmina activada y carbón. Generalmente, estos métodos se usan a escala doméstica, para proveer agua segura a nivel familiar. Similarmente, a escala de comunidad, la coagulación y filtración, el óxido/hidróxido férrico granular, el intercambio iónico, la osmosis inversa, la filtración con oxidación con aire y los filtros solares son algunos de los métodos de remoción recomendados [8].

1.4.1. Remediación in-situ

Las tecnologías *in-situ* presentan menores costos de operación en comparación con tratamientos en el lugar o fuera del lugar como las tecnología clásicas de bombeo y uso. Entre ellas, se ha postulado el uso de barreras permeables reactivas y zonas reactivas como tecnologías muy eficientes para la remoción de contaminantes orgánicos e inorgánicos, particularmente As de aguas subterráneas. Materiales conteniendo óxidos de hierro pueden usarse como barreras reactivas pasivas y también materiales relativamente económicos conteniendo Fe y Al en altas concentraciones [39,60]. Se hará énfasis en esta tecnología en el Capítulo 7.

El mejoramiento de la eficiencia de remoción ha sido dirigida al uso del hierro cerivalente, propuesto como un nuevo medio de sorción para remover arsenito y arseniato de aguas contaminadas, conduciendo a valores siempre por debajo del límite de la OMS de $10 \mu\text{g L}^{-1}$ [61-65]. En forma de columnas, pueden ser aplicados directamente en aplicaciones domésticas (véase Capítulo 7).

1.4.2. Materiales geológicos como adsorbentes naturales

La adición de óxidos minerales a pequeños volúmenes de agua para la inmovilización de arsénico puede ser un proceso posible para países en desarrollo [66]. Se han investigado un numero de minerales y suelos, incluyendo un oxisol enriquecido en Al y Fe, gibbsita, y muestras de minerales enriquecidos en Mn y Fe [38,67-69].

Laterita, un suelo ácido compuesto por óxidos de hierro y aluminio, y menores proporciones de manganeso y titanio, ha probado ser un material promisorio de bajo costo para altos contenidos de As en agua de bebida [39].

1.4.3. Métodos biológicos

Se conoce muy poco sobre el potencial para la remoción biológica del arsénico del agua. La bioadsorción, es decir, la adsorción del contaminante por una biomasa o biofilme de organismos vivos o muertos tales como algas, bacterias, macrófitas acuáticas u organismos vegetales y biopolímeros, puede aplicarse con éxito en la remoción de arsénico.

La fitorremediación permite la adsorción de metales del suelo a través de las raíces de las plantas, con incorporación de biomasa vegetal. Esto permite la colección por métodos mecánicos con posterior transporte a un lugar seguro, y debería ser investigado con mayor detalle. Se dan mayores detalles en el Capítulo 14.

Ambos, el As(III) y el As(V) pueden ser eficientemente adsorbidos y precipitados sobre flóculos biológicos construidos por las bacterias de hierro [70,71]. El método ha sido ya probado en el Reino Unido a escala piloto, con alto rendimiento cuando el hierro está presente en concentraciones medias y altas. Se reporta un tratamiento a gran escala en Camboya [72].

Una biomasa residual con alto contenido de proteína fibrosa puede ser usada para la adsorción selectiva de As(III) [73].

1.4.4. Tecnologías fotoquímicas

Tecnologías muy económicas se basan en el uso de luz solar, abundante en muchas regiones donde el problema del arsénico es dramático, tales como SORAS, fotocatalisis heterogénea y otras. Para una breve revisión véase el Capítulo 5; algunas aplicaciones se detallan en los Capítulos 12 y 15.

1.5. CONCLUSIONES

El arsénico ocurre en aguas naturales predominantemente en formas inorgánicas, tales como arsenito (As(III)) y arseniato (As(V)). La presencia de arsénico en el agua de consumo humano causa la incidencia del HACRE, una enfermedad endémica que afecta a un gran número de personas en América Latina. El As(V) se remueve más efectivamente de las fuentes de agua que el As(III) por coagulantes de hierro, por precipitación y por medios adsorbentes. Para remover As(III), se necesita una oxidación previa a As(V). Las tecnologías convencionales (coagulación-coprecipitación, adsorción, ósmosis inversa, etc.) pueden ser aplicadas a escala media o grande. Sin embargo, para el tratamiento en hogares o pequeñas comunidades, como las frecuentemente encontradas en poblaciones aisladas rurales o asentamientos urbanos de América Latina, se pueden aplicar desarrollar métodos económicos, que usen materiales baratos o métodos solares o biológicos, todo esto muy accesible en la región. Sin embargo, se necesita avanzar en la investigación para evaluar la efectividad de la tecnología con aguas reales de cada lugar antes de la aplicación.

La composición del agua y las características socioeconómicas deberían ser tenidas en cuenta con mucha atención para la selección de la tecnología.

REFERENCIAS

1. J. Bundschuh, A. Pérez Carrera, M.I. Litter (eds): *Distribución del arsénico en la región Ibérica e Iberoamericana*, CYTED, Buenos Aires, Argentina, 2008.
2. M.I. Litter, M.A. Armienta, S.S. Fariás (eds): *Metodologías analíticas para la determinación y especiación de arsénico en aguas y suelos*. CYTED, Buenos Aires, Argentina, 2009.
3. Smedley, P., Kinniburgh, D.: A review of the source, behaviour and distribution of arsenic in natural waters. *Appl. Geochem.* 17 (2002), págs. 517-568.
4. Mandal, B., Suzuki, K.: Arsenic round the world: a review. *Talanta* 58 (2002), págs. 201-235.
5. Pirnie, M., 2000. *Technologies and costs for removal of arsenic from drinking water*. EPA 815-R-00-028, 2000.
6. Riedel E., *Anorganische Chemie*, 3a. Ed., W. de Gruyter, Berlín, Nueva York, 1994.
7. WHO, 2005: *Towards a More Effective Operational Response Arsenic Contamination of Groundwater in South and East Asian Countries* Volume I: Policy Report Environment and Social Unit South Asia Region Water and Sanitation - WSP Report No. 31303, 46 págs. 106-114
8. Sancha A.M. Removing Arsenic from Drinking Water: A Brief Review of some Lessons Learned and Gaps arisen in Chilean Water Utilities. En: W.R. Chappell, C.O. Abernathy, R.L. Calderon, D.J. Thomas (eds): *Arsenic Exposure and Health Effects V*, Cap. 36, Elsevier, 2003, págs. 471-481.
9. Meng, X.G., Bang, S., Korfiatis, G.P. Effects of silicate, sulfate and carbonate on arsenic removal by ferric chloride. *Water Res.* 34 (2000), págs. 1255-1261.
10. Mc Neill, L.S., Edwards M. Soluble Arsenic Removal at Water Treatment Plants. *J. AWWA* 87 (1995), págs. 4-15.
11. Hering, J., Chen, P.Y., Wilkie, J.A., Elimelech, M., Arsenic removal from drinking water during coagulation. *J. Environ. Eng (ASCE)* 123 (1997), págs. 800-807.
12. Feroze Ahmed, M., 2002. *International Workshop on Arsenic Mitigation in Bangladesh, Water Supply Options, Alternative Water Supply Options For Arsenic Affected Areas of Bangladesh*, Dhaka, 14-16 January, Section 3. Disponible en: http://www.physics.harvard.edu/~wilson/arsenic/conferences/Feroze_Ahmed/Sec_3.htm.
13. Newcombe, R.L., Möller, G., *Arsenic removal from drinking water: A review*, disponible en: <http://www.blueh2o.net/docs/asreview%20080305.pdf>.
14. Ravenscroft, P., Brammer, H., Richards, K., 2009. *Arsenic Pollution: a global synthesis*. Wiley-Blackwell, Oxford, Reino Unido.
15. Kartinen, E.O. Jr., Martin, C.J. An overview of arsenic removal processes. *Desalination*, 103 (1995), págs. 79-88.
16. Sandoval, L. (2000). *Estabilización y disposición de residuos que contienen arsénico*. Instituto Mexicano de Tecnología del Agua.
17. Bothe J.V., Brown, P.W. Arsenic immobilisation by calcium arsenate formation, *Environ. Sci. Technol.* 33 (1999), págs. 3806-3811.
18. Magalhães, M.C.F., Arsenic. An environmental problem limited by solubility. *Pure Appl. Chem.* 74 (2002), págs. 1843-1850.
19. Vogels C. M., Johnson M. D. *Arsenic remediation in drinking waters using ferrate and ferrous ions*, Technical Completion Report, Account No. 01-4-23922, New Mexico Resources Research Institute, 1998.
20. Tenny R. Ferric salts reduce arsenic in mine effluent by combining chemical and biological treatment, *Environ. Sci. Eng.* 14 (2001), págs. 2-29.
21. Rott, U., Friedle, M., 25 Jahre unterirdische Wasseraufbereitung in Deutschland – Rückblick und Perspektiven -, *gwf Wasser-Abwasser* 141 (2000), págs. 99-107.
22. de Goot, W., Sarkhel, S., Hobbes, M. *Delivery of subterranean arsenic removal in Wet Bengal*, CML Institute of Environmental Sciences, University of Leiden, The Netherlands, July, 2007.
23. Mohan, D., Pittman, C.U. jr. Arsenic removal from water/wastewater - a critical review, *J. Hazard. Mat.* 142 (2007), págs. 1-53.
24. www.severntrentservices.com. Bayoxide Arsenic removal Media - Ferric Oxide Adsorptive Media.
25. Wang, L., Chen, A., Fields, K. Arsenic removal from drinking water by ion exchange and activated

- alumina plants, EPA/600/R-00/088, 2000.
26. Driehaus W. Arsenic removal - experience with the GEH® process in Germany, *Water Sci. Technol.: Water supply* 2 (2002), págs. 276-80.
 27. DOW Chem. Comp. Introducing cost-effective arsenic removal you can count on, Brochure, noviembre 2005, Disponible en: http://www.dow.com/liquidseps/prod/pt_as.htm?DCSext_vdm=adsorbsia.com.
 28. Wrigley S.P., Vance F.W. Dow Water Solutions, Understanding Water Chemistry and the Impacts on the Selective Adsorption of Arsenic, Presentation at Seminar “Safe Drinking Water Production”, Izmir, Turkey, Jan. 2-23, 2009.
 29. Shimoto T., Arsenic removal technology - Cerium adsorbent, Nihonkaisui Co. Ltd. Disponible en: http://www.apec-vc.or.jp/e/modules/tinyd00/index.php?id=62&kh_open_%20cid_00%20=7.
 30. H. Amimono, Arsenic removal by inorganic ion-exchanger, Unitaka Environmental Technical Center, Ltd. Disponible en: http://www.apec-vc.or.jp/e/modules/tinyd00/index.php?id=63&kh_open_cid_00=7.
 31. Driehaus, W., Seith, R., Jekel, M. Oxidation of arsenate(III) with manganese oxides in water treatment, *Water Res.* 29 (1995), págs. 297-305.
 32. Luzi S., Berg M., Pham T.K.T., Schertenleib, R., 2004. 2004. *Household Sand Filters for Arsenic Removal - Technical Report*. Swiss Federal Institute for Environmental Science and Technology (EAWAG). Duebendorf, Suiza. Disponible en: www.arsenic.eawag.ch/publications.
 33. Holm T. Effects of CO₃²⁻/bicarbonate, Si and PO₄³⁻ on arsenic sorption to HFO. *J. AWWA*, 94 (2002), págs. 174-181.
 34. Chen A, Wang, L., Sorg, T., Lytle D. (2004) Pilot-plant Evaluation of Adsorptive Media for Arsenic Removal. En: *USEPA- Workshop on the Design and Operation of Adsorptive Media Processes for the Removal of Arsenic from Drinking Water*, agosto 10-11, 2004, Cincinnati, Ohio.
 35. Deschamps E, Ciminelli, V. S.T., Höll, W. H. Removal of As(III) and As(V) from water by means of a natural enriched iron and manganese samples. *Water Res.* 39 (2005), págs. 5212-5220.
 36. Bhattacharya P., Jacks G., Frisbie S.H., Smith E., Naidu R., Sarkar B. Arsenic in the environment: a global perspective. En B. Sarkar (ed.): *Heavy Metals in the Environment*, Cap. 6. Marcel Dekker, Nueva York, 2002, págs. 147-215.
 37. Joshi, A., Chaudhury, M. Removal of arsenic from ground water by iron oxide-coated sand, *J. Env. Eng.* 122 (1996), págs. 769-771.
 38. Ahmed M. F. An overview of arsenic removal technologies in Bangladesh and India. En: F. Ahmed, M. Ashraf Ali, Z. Adeel (eds): *Proc. BUET-UNU Int. Workshop on technologies for arsenic removal from drinking water*, Dhaka, 5-7 May, 2001, págs. 251-269.
 39. Thirunavukkarasu, O.S., Viraraghavan, T., Subramanian, K.S. Arsenic removal from drinking water using iron oxide-coated sand. *Water, Air and Soil Pollution* 142 (2004), págs. 95-111.
 40. Bajpai, S., Chaudhuri, M. Removal of arsenic from ground water by manganese oxide-coated sand, *J. Env. Engin.* 125 (1999), págs. 782-784.
 41. Banavali, R., Trejo, J.A., Parker, G. Low-cost – sustainable – high capacity water treatment media for arsenic removal. En: *AIChE Annual Meeting*, 16 November 2008, Filadelfia, EE.UU.
 42. Prasad G. Removal of arsenic(V) from aqueous systems by adsorption onto some geological materials. En: J. Nriagu (ed.) *Arsenic in the environment*, Part I, John Wiley & Sons, Inc., Nueva York, EE.UU., 1994, págs. 133-154.
 43. Zeng L. A method for preparing silica-containing iron(III) oxide adsorbents for arsenic removal, *Water Res.* 37 (2003), págs. 4351-4358.
 44. Shevade, S., Ford, R.G. Use of synthetic zeolites for arsenate removal from pollutant water, *Water Res.* 38 (2994), págs. 3197-3204.
 45. Dahlke, T., Holzinger, S., Chen, Y.-H., Franzreb, M., Höll, W.H., Eldridge, R., Nguyen, H. Development and application of magnetic microsorbents for removal of undesirable ionic contaminants from waters, *Proc. CHEMCA 200* (31st. Australasian Chemical Engineering Conference), Sept. 28 - Oct. 1o. 2003, Adelaide, South Australia.
 46. DeMarco, M.J., SenGupta, A.K., Greenleaf, J.E. Arsenic removal using a polymeric/inorganic hybrid sorbent, *Water Res.* 37 (2003), págs. 164-176.
 47. SOLMETEX comp., ArsenXNP Rio Rancho field trial report, 2004, www.solmetex.com/pdfs/

- RioRanchodata.pdf.
48. Lanxess, Alemania, Arsenic removal brochure, www.lewatit.com.
 49. SenGupta A. K., Fixed-bed sorption processes for arsenic removal: Shortcomings, long-term environmental impacts and remedial measures. En: C. Yilmaz, A. Kocaoğlu (eds.): *Proc. Int. Congress on safe drinking water production*, Izmir, Turkey, Enero 21 – 23, 2009, págs. 97-98.
 50. Stumm W. *Chemistry at the solid-water interface*, J. Wiley & Sons, Nueva York, Chichester, Brisbane, Toronto, Singapur, 1992.
 51. Clifford D. Ion exchange and inorganic adsorption. En: A. Letterman (ed.): *Water Quality and Treatment*, AWWA, McGraw Hill, Nueva York 1999.
 52. Frank P., Clifford D. *Arsenic (III) oxidation and removal from drinking water*, EPA/600/S-2-86/021, 1990.
 53. Clifford D., Lin C.C. *Arsenic removal from groundwater in Hanford, California - a preliminary report*, University of Houston, Department of Civil / Environmental Engineering, 1986.
 54. Wang, L., Chen, A., Fields, K. *Arsenic removal from drinking water by ion exchange and activated alumina plants*, EPA/600/R-00/088, 2000.
 55. Chwirka J., Thomson B. Arsenic Removal by Ion Exchange. Disponible en: www.epa.gov/OGWDW/arsenic/pdfs/training_2005/6_modified_epa_as_course_ix.ppt.
 56. Lenoble V., Laclautre C., Serpaud B., Deluchat V., Bollinger J.-C., As(V) retention and As(III) simultaneous oxidation and removal on a MnO₂-loaded polystyrene resin, *Sci. Total Environ.* 326 (2004), págs. 197-207.
 57. Lindberg J., Sterneland J., Johansson P.O., Gustafsson J.P. Spodic material for in situ treatment of arsenic in groundwater. *Ground Water Monitor Remediation*, 17 (1997), págs. 25-130.
 58. Su. C., Puls R.,. Removal by Zerovalent Iron: Kinetics, Redox Transformation, and Implications for in Situ Groundwater Remediation. *Env. Sci. Tech.* 35 (2001), págs. 1487-1492.
 59. Su. C., Puls R. In situ Remediation in simulated Groundwater using Zerovalent iron: laboratory Column Tests on Combined Effects of Phosphate and Silicate, *Env. Sci. Tech.* 37 (2003), págs. 2582-2587.
 60. Gibert, O, de Pablo, J., Cortina, J.L., Ayora C., Cama, J., In-situ removal of arsenic from groundwaters by using permeable reactive barriers of organic matter/limestone mixtures, 2nd. *International Symposium on Assessing and Managing Health Risk from Drinking Water Contamination: Approaches and Applications*, November of 2004, Santiago de Chile, Chile.
 61. Gibert, O., de Pablo, J., Cortina, J.L., Ayora, C. Treatment of acid mine drainage by sulphate-reducing bacteria using permeable reactive barriers: A review from laboratory to full-scale experiments. *Re/V. Environ. Sci. Bio/Technol.* 1 (2002), págs. 327-333.
 62. Gibert, O., de Pablo, J., Cortina, J.L., Ayora, C. Evaluation of municipal compost/limestone/iron mixtures as filling material for permeable reactive barriers for in-situ acid mine drainage treatment. *J. Chem. Technol. Biotechnol.* 78 (2003), págs. 489-496.
 63. Weerasooriya, R., Tobschall, H.J., Wijesekara, H.K.D.K., Arachchige, E.K.I.A.U., Pathirathne, K.A.S. On the mechanistic modelling of As(III) adsorption on gibbsite. *Chemosphere* 51 (2003), págs. 1001-1013.
 64. Armienta, M.A., Micete, S., Flores-Valverde, E. Feasibility of arsenic removal from contaminated water using indigenous limestone. En: J. Bundschuh, M.A. Armienta, P. Birkle, P. Bhattacharya, J. Matschullat and A.B. Mukherjee (eds.): *Geogenic Arsenic in Groundwater of Latin America*. En: J. Bundschuh, P. Bhattacharya (series eds): *Arsenic in the Environment*, Volume 1. CRC Press/Balkema Publ., Leiden, Holanda, 2009, págs. 505-510.
 65. Ladeira, A. and Ciminelli, V. Adsorption and desorption of arsenic on an oxisol and its constituents. *Water Res.* 38. (2004), págs. 2087-2094.
 66. Deschamps, E., Ciminelli, V., Weidler, P.G., Ramos, A.Y. Arsenic sorption onto soils enriched with manganese and iron minerals. *Clays and Clay Miner.* 51 (2003), págs. 198-205.
 67. Katsoyiannis, I. A., Zouboulis, A. Application of biological processes for the removal of arsenic from groundwaters, *Water Res.* 38 (2004), págs. 17-26.
 68. Katsoyiannis, I. A., Zouboulis, A. Biological Treatment of Mn(II) and Fe(II) containing groundwater: kinetic considerations and product characterization, *Water Res.* 38 (2004), págs. 1922-1932.

69. Fernández, R.G. *Arsenic Removal from Groundwater using Ferric Chloride*, Master of Science Thesis, SEE07, IHE, Delft, Holanda, 2002.
70. Teixeira, M.C., Ciminelli, V.S.T. Development of a Biosorbent for Arsenite: Structural Modeling Based on X-ray Spectroscopy. *Environ. Sci. Technol.* 39 (2005), págs. 895-900.

Capítulo 2

Remoción de arsénico por coagulación y precipitación

ANA MARÍA SANCHA

2.1. PRINCIPIOS BÁSICOS DE LA COAGULACIÓN

2.1.1. Antecedentes generales

Las aguas naturales, por su gran capacidad disolvente y reactiva y su gran potencial erosivo, contienen en su seno una amplia variedad de materias o especies químicas las que constituyen lo que se conoce como “matriz del agua”. Estas materias no siempre están en solución, sino que algunas se pueden encontrar en suspensión y otras en estado coloidal.

Entre las materias suspendidas, algunas pueden sedimentar y otras como los coloides se mantienen en suspensión dando origen a la turbiedad del agua. En el rango de pH de las aguas naturales (pH 6-9), las materias o partículas que se mantienen suspendidas se encuentran estabilizadas por cargas eléctricas negativas sobre su superficie, lo que impide el choque entre ellas y la formación de aglomerados mayores que puedan separarse del agua. La remoción de turbiedad mediante procesos de coagulación, dadas las características del material coloidal, es una práctica común en el campo del tratamiento de aguas, por lo que en la gran mayoría de los países existe gran experiencia en este proceso de tratamiento [1].

2.1.2. Proceso de coagulación

El proceso de coagulación desestabiliza los coloides del agua, al neutralizar las cargas eléctricas de la superficie de éstos, permitiendo así que las partículas coloidales se aglomeren formando flóculos. Estos flóculos, inicialmente pequeños, al juntarse formarán aglomerados mayores, que son capaces de asentarse o sedimentar. El proceso de desestabilización (neutralización de la carga) corresponde a la coagulación y la etapa de formación de flóculos (formación de aglomerados), a la floculación. Muchos autores se refieren a ambas etapas como “coagulación”. Como agentes coagulantes se usan, en general, sales de Al o Fe [1].

Estos procesos requieren, como complemento a la adición del agente coagulante, la agitación del agua, puesto que la coagulación requiere una buena mezcla para destruir la estabilidad del sistema coloidal y facilitar la colisión o choque entre las partículas, permitiendo así la aglomeración de éstas. La floculación, por el contrario, requiere de un mezclado lento que junte, poco a poco, los flóculos. Una agitación demasiado intensa podría romperlos y éstos difícilmente se volverían a formar con el tamaño y cohesión requeridos para las etapas posteriores de tratamiento (sedimentación y filtración).

La combinación de procesos de coagulación-floculación-sedimentación-filtración se usa, tradicionalmente, para reducir la turbiedad del agua por remoción de materias suspendidas no sedimentables y de sedimentación lenta. En los casos en que la cantidad de materias suspendidas a remover es baja, las unidades en que se producen los procesos de floculación y decantación pueden ser eliminadas, dando origen a la tecnología C/F (coagulación-filtración). De esta forma se reducen los costos de inversión, operación y mantenimiento [2-7].

La coagulación puede remover, además de materias suspendidas, algunos constituyentes disueltos como arsénico, hierro, manganeso, fosfato, fluoruro, etc. En el caso del arsénico, su remoción se basa en que la reacción del coagulante con el agua forma especies metálicas hidrolizadas con carga positiva y que el arsénico pentavalente (As(V)), en la forma de arseniato, es un anión cargado negativamente.

En el caso en que el agente coagulante empleado sea el FeCl₃, se formarán oxihidróxidos precipitados del tipo Fe(OH)₃(s) y complejos del tipo FeOH²⁺, Fe(OH)²⁺, Fe(OH)₄⁻ y Fe₂(OH)₂⁴⁺. La carga positiva de éstos es función del pH del agua. A menor pH del agua, el número de sitios cargados positivamente en las partículas de oxihidróxidos de Fe(III) aumenta.



Durante el proceso de coagulación, el arsénico puede ser removido del agua a través de tres mecanismos principales [8]:

1. adsorción: sorción del arsénico disuelto en la superficie del hidróxido metálico insoluble.
2. precipitación: formación de compuestos arsenicales insolubles de Al o Fe (AlAsO₄ o FeAsO₄).
3. oclusión: atrapamiento del arsénico adsorbido en el interior de los hidróxidos metálicos en formación.

Las especies de arsénico son removidas, principalmente, por mecanismos de adsorción y/u oclusión en los hidróxidos formados. La precipitación de fases sólidas, con el arsénico como un ion constituyente de estas fases sólidas, sólo podría ocurrir si el producto de solubilidad del sólido se excediera, lo cual es poco probable a bajas concentraciones de arsénico [9].

A dosis altas de coagulante, el mecanismo predominante en la remoción de As del agua es la adsorción de éste sobre los hidróxidos metálicos amorfos recién precipitados (frescos). Una vez que el As es adsorbido sobre las partículas de oxihidróxidos de Fe(III), estas partículas se pueden remover por sedimentación y posterior filtración. Se ha demostrado que la coagulación y sedimentación, sin filtración, alcanza eficiencias de

remoción de 30%, mientras que después de la filtración alcanza el 90% [10].

Un desempeño eficiente del proceso de filtración es crucial para prevenir la ruptura de las finas partículas coloidales de oxihidróxidos de Fe(III) sobre las cuales el As está adsorbido. Dicha ruptura puede resultar en un aumento de la concentración total de As residual (As disuelto más As particulado) en el agua tratada.

Los rangos de pH y las dosis mínimas de coagulante adecuados para el tratamiento de remoción de arsénico están gobernados por la solubilidad del hidróxido sólido amorfo metálico. La eficiencia en la remoción de As(V) puede mejorarse aumentando la dosis de agente coagulante [8,11,12]. El proceso puede hacerse pretratando el agua con ácido hasta alcanzar el pH óptimo y después agregar el coagulante, o agregando sólo coagulante. En el primer caso, la dosis de coagulante requerida será más baja.

En el caso de la remoción de arsénico soluble por procesos de coagulación, las condiciones óptimas para la remoción pueden no corresponder a las óptimas para remover otros constituyentes de la matriz de agua, en particular fosfato y fluoruro. Algunas experiencias muestran que el uso de policloruro de aluminio permite la remoción conjunta de As y F [13].

La efectividad total del proceso de remoción de arsénico, aun bajo condiciones óptimas de coagulación-floculación, dependerá del subsiguiente proceso de separación sólido-líquido final. Se requiere una alta eficiencia del proceso de filtración, es decir, de remoción de las partículas coloidales en las cuales el As ha sido adsorbido, para evitar aumentos en la concentración de As residual en el agua tratada, bajo la forma de especies solubles y particuladas [11]. Por esta razón, la presencia de turbiedad residual puede considerarse como un indicador indirecto de arsénico residual en el agua. Cualquier mejoramiento en el proceso de filtración, se traducirá en una mejor remoción del arsénico.

La remoción de arsénico por coagulación genera lodos cuya concentración de arsénico es directamente proporcional al volumen de agua tratada, volumen de agua usada en lavado de filtros, dosis de agente coagulante y eficiencia alcanzada en remoción de arsénico. Estos lodos requieren ser sometidos a un ensayo de lixiviación (TCLP* [14]) cuyos resultados orientarán su manejo y disposición, operación que puede llegar a representar un problema importante, agregando costos significativos a la operación de este sistema de remoción de arsénico.

2.1.3. Factores que afectan la eficiencia del proceso de coagulación para la remoción de arsénico

2.1.3.1. Parámetros de calidad de agua

La eficiencia de cualquier proceso utilizado en remoción de arsénico dependerá de la presencia en el agua de constituyentes que afecten al proceso, constituyentes que compitan con el arsénico y constituyentes que interfieran el manejo y disposición final de los residuos generados en el tratamiento. También influirán las condiciones de operación del proceso.

Los estudios muestran que con relaciones adsorbato/adsorbente bajas, en las cuales la superficie de los hidróxidos metálicos amorfos formados no está saturada, la eficiencia de remoción de arsénico es independiente de la concentración inicial del mismo [10].

En el caso de la remoción de arsénico en base a procesos de coagulación-floculación, los factores más relevantes se relacionan a los parámetros de calidad del agua, como pH

* Toxicity Characteristic Leaching Procedure

y alcalinidad, que favorecen la formación de los hidróxidos metálicos y la adsorción del arsénico en éstos, así como las condiciones de óxido-reducción que favorecen la presencia de arsénico como As(V) y presencia, en la matriz de agua, de componentes que pudieran competir con el As por los sitios de adsorción sobre los hidróxidos metálicos formados. Respecto a las condiciones de operación influirán: dosis de coagulante y tasa y duración de la carrera de filtración.

2.1.3.2. pH

El pH del agua a tratar juega un rol importante en la eficiencia del proceso de coagulación para la remoción de arsénico, al incidir en la especiación del elemento, en el aumento del número de sitios cargados positivamente de las partículas de oxihidróxidos de Fe(III) y de Al (III) y en la solubilidad de los hidróxidos formados.

A concentraciones normales de agente coagulante, en procesos de tratamiento de aguas, el rango de pH en el cual el hidróxido sólido amorfo es estable es más estrecho para el aluminio que para el hierro(III) y, por lo tanto, el uso de sulfato de aluminio (alumbre) para remoción de As se restringe a un rango de pH más estrecho que el que corresponde al uso de cloruro férrico [8, 9,15-17].

La diferencia en los rangos de pH óptimos de tratamiento para la remoción de As(V) cuando se emplean sales de aluminio o hierro como agentes coagulantes (Tabla 2.1) se relaciona con la mayor solubilidad del hidróxido sólido amorfo de aluminio si se compara con el de hierro. Esta diferencia en solubilidad es importante porque, a diferencia de lo que sucede con la remoción de turbiedad, que se lleva a cabo por neutralización de cargas eléctricas, la remoción de As se lleva a cabo por adsorción, y por ello requiere la precipitación del hidróxido metálico amorfo como un sustrato para la adsorción del arsénico.

Algunos estudios muestran que, con coagulante en base a sales férricas, las mejores remociones de As(V) se alcanzan a pH igual o inferior a 7,3. A este pH predominan las especies de Fe(III) cargadas positivamente.

Tabla 2.1. Rango de pH para distintos coagulantes usados en remoción de arsénico [16,17].

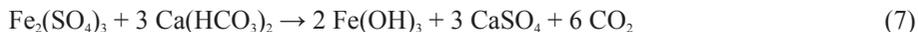
Coagulante	Rango de pH
Sulfato de Aluminio	6,5-7,5
Cloruro férrico	5,5-8,5
Sulfato férrico	9-11
Sulfato ferroso clorado	6,5-8

La experiencia ha mostrado que el proceso de remoción de arsénico por coagulación se puede mejorar optimizando el pH del agua a tratar. Un ajuste previo del pH permite, en algunos casos, reducir significativamente la dosis de coagulante. La adición de ácido, para minimizar la dosis de coagulante, reduce también la concentración de los sólidos suspendidos formados y, por lo tanto, el lodo generado en el tratamiento y, en el caso del proceso coagulación-filtración (C/F), que se aplica a aguas con muy bajo contenido de material suspendido, la carga de sólidos que llegará al filtro [7].

Por otro lado, la adición de ácido puede aumentar la complejidad del proceso de remoción de As y el costo del mismo, porque se requerirá adición de ácido para bajar el pH antes de la coagulación, y la adición de un alcalinizante para elevar el pH después de la filtración.

2.1.3.3. Alcalinidad

La alcalinidad tiene un rol importante en la formación de los hidróxidos metálicos, especies claves en el proceso de remoción de As por coagulación.



La presencia de un exceso de HCO_3^- en el agua a tratar conduce a un aumento del pH, lo que daña el proceso de remoción de As por coagulación. Dosis crecientes de coagulante pueden reducir este efecto del HCO_3^- .

En la práctica, la determinación de la alcalinidad óptima para el proceso de coagulación deberá determinarse mediante pruebas de jarras.

2.1.3.4. Condiciones de oxidorreducción o especiación del arsénico

En aguas naturales, el arsénico se encuentra, en general, como especie disuelta, formando oxianiones, tal como se ha descrito en el Capítulo 1 (Fig. 1.1). En el rango de pH de las aguas naturales, la especie dominante de arsenito es neutra (H_3AsO_3^0) y las especies dominantes de arseniato son aniones negativamente cargados (H_2AsO_4^- y HAsO_4^{2-}). Tanto el arseniato como el arsenito están sujetos a reacciones de oxidorreducción y metilación mediadas química o microbiológicamente. En aguas oxidadas, el As(V) es la forma termodinámicamente estable de arsénico inorgánico y, dado que la oxidación del As(III) a As(V) por el oxígeno es muy lenta, en aguas oxigenadas, el As(III) puede presentarse como una especie metaestable [18].

Algunas investigaciones han mostrado que, bajo condiciones comparables, la remoción de As(III) por coagulación con agentes coagulantes como sulfato de aluminio, cloruro férrico y sulfato férrico es menos eficiente que la remoción de As(V) [7,12,19]. La Tabla 2.2 muestra algunos de estos antecedentes.

Para una remoción eficiente de arsénico por procesos de coagulación, el As debe estar en forma oxidada (As(V)). Por esta razón, cualquier arsenito (As(III)) presente en el agua a tratar debe ser necesariamente oxidado a As(V) usando algún agente oxidante capaz de oxidar rápidamente el As(III). El cloro es uno de los oxidantes más usados para este pretratamiento. La oxidación previa de las formas de As(III) a formas de As(V) es una importante etapa en el tratamiento. La remoción de As(III) con cloruro férrico es menos eficiente y está más fuertemente influenciada por la composición de la matriz de agua que la remoción del As(V).

Tabla 2.2. Eficiencia de remoción según el estado de oxidación del As.

Coagulante	Eficiencia de remoción (%)	
	As(III)	As(V)
Sulfato de aluminio ($\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$)	0-20	70-80
Cloruro férrico (FeCl_3)	40-70	80-100

2.1.3.5. *Constituyentes de la matriz del agua*

En el proceso de coagulación, la presencia en la matriz de agua de componentes que pudieran competir con el As por los sitios de adsorción de los hidróxidos formados para este efecto representa un factor que podría limitar la eficiencia del proceso.

Materia orgánica disuelta (DOC). Estudios de laboratorio muestran que la eficiencia en la remoción de As(V) decrece en presencia de concentraciones de carbono orgánico disuelto. Una posible razón puede ser la competencia de los ácidos húmicos con el As(V) por los sitios de adsorción en la superficie de los coloides de hierro y aluminio formados, porque al pH de las aguas naturales ambos poseen la misma carga negativa. Este efecto de la materia orgánica disuelta disminuye significativamente en presencia de calcio; dado que en aguas naturales hay comúnmente calcio, el efecto del DOC sería muy poco significativo en estos medios [20-22].

Solutos inorgánicos. Algunos constituyentes inorgánicos de la matriz de agua pueden influenciar el grado de adsorción del arsénico en la superficie de los oxihidróxidos y así su remoción durante la coagulación [10].

Solutos como, sulfato y fosfato pueden competir directamente por los sitios de enlace superficial y pueden también influenciar la carga superficial del oxihidróxido, afectando así indirectamente la adsorción de contaminantes traza como el arsénico. Como el sulfato (SO_4^{2-}) y el As(V) forman especies cargadas negativamente, el sulfato presenta una fuerte adsorción sobre la superficie cargada, y compite con el As(V) desfavoreciendo su adsorción.

A pH elevado, la co-ocurrencia de solutos inorgánicos, bajo ciertas condiciones, puede aumentar más que disminuir la remoción por adsorción de contaminantes traza. A pH elevado, por ejemplo, la presencia de Ca(II) favorece la remoción de As(V). Este efecto del Ca(II) a pH alto se debe a que su adsorción provoca una carga superficial positiva, con lo cual se favorece la adsorción de arsénico [10,23].

La presencia de HPO_4^{2-} puede reducir la eficiencia de remoción por competencia con As(V) frente a los sitios de adsorción. Por su parte, la presencia de Ca(II) contrarrestaría el efecto competitivo del fosfato por la misma razón que se ha dado en el párrafo anterior.

Sílice. La presencia de sílice en el agua puede reducir significativamente la tasa de remoción de As(V). Esta reducción en la eficiencia se debería a la fuerte asociación de la sílice con los hidróxidos de hierro y aluminio, lo cual reduce los sitios superficiales disponibles para el As.

A concentraciones elevadas de sílice, adicionalmente a la adsorción en los hidróxidos férricos, ésta puede interactuar con Fe^{3+} para formar polímeros solubles y coloides altamente dispersos, los cuales podrían no ser retenidos posteriormente en el proceso de filtración. La menor concentración de Fe^{3+} disminuiría la cantidad de floculos de hidróxido férrico formados con capacidad de adsorber arsénico [24,25].

2.2. POTENCIALIDAD DEL PROCESO DE COAGULACIÓN PARA ALCANZAR LAS METAS PROPUESTAS POR LA ORGANIZACIÓN MUNDIAL DE LA SALUD

La mayoría de los estudios realizados usando procesos de coagulación para remover arsénico del agua se han orientado a la remoción del arsénico como especie pentavalente, y la eficiencia del proceso de coagulación para remover esta forma de arsénico ha sido ampliamente demostrada en estudios a escala de laboratorio [10,22], escala piloto y planta de tratamiento [11,26-29]. Muchos de estos estudios tuvieron como meta alcanzar, en el agua tratada, una concentración de $50 \mu\text{g L}^{-1}$ y sólo en los estudios más recientes

[8,10,11,20,30,31] se ha probado su potencialidad para producir aguas con concentraciones de $10 \mu\text{g L}^{-1}$ de acuerdo a las últimas recomendaciones de la Organización Mundial de la Salud [32].

Las Tablas 2.3 y 2.4 muestran las ventajas y desventajas de la aplicación de esta tecnología e identifican los principales factores que pueden incidir en la eficiencia de remoción de arsénico por este proceso.

Tabla 2.3. Ventajas y desventajas del uso de procesos de coagulación en la remoción de arsénico.

Ventajas	Desventajas
<ul style="list-style-type: none"> - Remueve arsénico - Remueve turbiedad, color, Fe, Mn, F⁻ - Reduce materias orgánicas naturales - Reduce cantidad de microorganismos - Permite tratar grandes volúmenes de agua - Produce pocas pérdidas de agua - Requiere insumos de fácil obtención - Tiene bajos costos de operación y manutención 	<ul style="list-style-type: none"> - Requiere ajuste de pH y oxidación del As - La presencia en la matriz de agua de fosfatos y sílice reduce la eficiencia - Los costos pueden resultar elevados para sistemas pequeños - Requiere operadores entrenados - Se deben disponer los residuos generados

Tabla 2.4. Factores que influyen en la eficiencia de remoción de arsénico por procesos de coagulación.

Factores	Efecto en procesos
pH	<ul style="list-style-type: none"> - Influencia en la especiación de As y la composición de los grupos funcionales de la superficie de los oxihidróxidos férricos. - La disminución de pH del agua cruda aumenta la remoción de As(V). - La adición de H₂SO₄ reduce la dosis de coagulante requerida.
Matriz del agua	<ul style="list-style-type: none"> - Silicato: compite por sitios de adsorción - Fosfato: compite por sitios de adsorción - Carbonato: compite por sitios de adsorción - Calcio puede mejorar la remoción - COD (sustancias húmicas): compite por sitios de adsorción - Cl⁻, SO₄²⁻, NO₃⁻, F⁻: efecto muy poco significativo
Dosis de agente coagulante	Determina de manera directa el área superficial del hidróxido sobre el cual se adsorbe el arsénico
Variaciones en composición del agua	Por debajo de pH 8 la remoción de As(V) es relativamente muy poco sensible a variaciones en la composición del agua

2.3. CONSIDERACIONES FINALES

La tecnología de tratamiento de aguas en base a procesos de coagulación, ampliamente utilizada para potabilización de aguas por sus bajos costos de operación y mantenimiento, ha demostrado ser altamente eficiente para remover arsénico, permitiendo alcanzar

concentraciones residuales de 10 µg L⁻¹.

En el proceso de coagulación, la presencia en la matriz de agua de componentes que pudieran competir con el As por los sitios de adsorción de los oxihidróxidos formados para este efecto, representa un factor que podría limitar la eficiencia del proceso.

En la práctica, la eficiencia del proceso de coagulación para remover As depende, principalmente, de factores tales como especiación del arsénico, pH del agua, dosis de agente coagulante, tasa de filtración y tiempo de duración de las carreras de filtración o intervalo entre lavados del filtro. Todos estos factores pueden ser controlados y ajustados durante la operación del proceso.

La disposición de los lodos generados en la remoción de arsénico por procesos de coagulación representa un desafío importante. La necesidad de un buen manejo de ellos puede agregar costos significativos al sistema de tratamiento.

Esta tecnología es recomendable para condiciones de tratamiento centralizado, donde se puede disponer de infraestructura y personal calificado para operar y mantener este sistema de tratamiento para remoción de arsénico del agua.

REFERENCIAS

1. Letterman, R.D (ed). American Water Works Association: *Calidad y tratamiento del agua. Manual de suministros de agua comunitaria*. McGraw Hill, Madrid, España, 2002.
2. Barahona, J., Gonzalez, Z.: Estudio a nivel de planta piloto sobre abatimiento de arsénico del agua de Taltal. *Actas del VII Congreso Chileno de Ingeniería Sanitaria y Ambiental*, Chile, (1987), págs. 880-896.
3. Ruiz, G., Perez, O., Sancha A.M.: Filtración directa para el tratamiento de aguas subterráneas con arsénico, Chile. *Proceedings XXII Congreso Interamericano de Ingeniería Sanitaria y Ambiental*, La Habana, Cuba, (1992), págs. 729-739.
4. Sancha, A.M., Fuentealba, C.: Application of coagulation-filtration processes to remove arsenic from low-turbidity waters. En: Eds: J. Bundschuh, M.A. Armienta, P. Birkle, P. Bhattacharya, J. Matschullat, A.B. Mukherjee. *Natural arsenic in groundwaters of Latin America, Arsenic in the Environment*, CRC Press, Londres, Inglaterra, 2009, págs.581-588.
5. Han, B., Zimbron, J., Runnells, T.R., Shen, Z., Wickramasinghe, S.R.: New arsenic Standard spurs search for cost-effective removal techniques. *J. Am. Water Works Assoc.*, 95 (2003), págs. 109-118.
6. Ghurye, G., Clifford, D., Tripp, A.: Iron coagulation and direct microfiltration to remove arsenic from groundwater. *J. Am. Water Works Assoc.*, 96 (2004), págs. 143-152.
7. Chwirka, J., Colvin, C., Gomez, J., Mueller P.: Arsenic removal from drinking water using the coagulation/microfiltration process. *J. Am. Water Works Assoc.*, 96(2000), págs. 106-114.
8. Edwards, M. Chemistry of arsenic removal during coagulation and Fe-Mn oxidation. *J. Am. Water Works Assoc.*, 86 (1994), págs. 64-78.
9. Amirtharajah, A., O'Melia, C.R.: Coagulation processes: Destabilization, mixing and flocculation. En: F.W. Pontius (ed): *Water Quality and Treatment*. McGraw-Hill, 4th ed., Nueva York, N.Y., EE.UU., 1990, págs. 269-365.
10. Hering, J.G., Chen, P.Y., Wilkie, J.A., Elimelech, M. & Liang S.: Arsenic Removal by ferric chloride. *J. Am. Water Works Assoc.* 88 (1996) págs. 155-167.
11. Cheng, R.C., Liang, S., Wang, H.C., Beuhler, M.D.: Enhanced coagulation for arsenic removal. *J. Am. Water Works Assoc.* 86 (1994), págs. 79-90.
12. Gullede, J.H., O'Connor, J.T.: Removal of Arsenic (V) from water by adsorption on aluminum and ferric hydroxides. *J. Am. Water Works Assoc.* 65 (1973), págs. 548-552.
13. Ingallinella, A M., Fernández, R.G., Stecca, L.M.: Proceso ARcis-UNR para la remoción de arsénico y flúor en aguas subterráneas: una experiencia de aplicación. *Rev. Ingen. Sanit. Ambiental*, 66 y 67 (2002), págs. 53-58.
14. US Environmental Protection Agency. Wastes - Hazardous Waste - Test Methods, <http://www.epa.gov/waste/hazard/testmethods/index.htm>.
15. McNeill, L.S., Edwards, M.: Soluble arsenic removal at water treatment plants. *J. Am. Water*

- Works Assoc.* 87 (1995), págs. 105-113.
16. Castro, M.L.: Remoción de arsénico en el agua de bebida y biorremediación de suelos. *HDT 96, CEPIS/SDE/OPS* (2005).
 17. Johnston, R., Heijmen, H., Wurzal, P. *Safe Water Technology*. Cap. 6. World Health organization (2001).
 18. Cullen W.R., Reymer, K.J.: Arsenic speciation in the environment. *Chem. Rev.* 89 (1989), 713-764.
 19. Sorg, T.J., Logsdon, G.S.: Treatment technology to meet the interim primary drinking water regulations for inorganics. Part 2. *J. Am. Water Works Assoc.* 70 (1978), págs. 379-393.
 20. Chang, D.: Pilot testing for removal of arsenic in groundwater. *CA/NVAWWA Source* 5 (1994) 13-14.
 21. Chang, S.D., Ruiz, H, Bellamy W.D., Spangerberg, C.W., Clark D.L.: Removal of arsenic by enhanced coagulation and membrane technology. *Actas de Nat. Conf. on Envir. Engrg., Boulder, Colorado, ASCE, Nueva York, N.Y., EE.UU.* (1994), págs. 632-639.
 22. Hering, J., Chen, P., Wilkie J., Elimelech, M.: Arsenic removal from drinking water during coagulation. *J. Environ. Eng.* 123 (1997), págs. 800-807.
 23. Wilkie, J.A, Hering, J.G.: Adsorption of arsenic onto hydrous ferric oxide: effects of adsorbate/adsorbent ratios and co-occurring solutes. *Colloids & Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects* 107 (1996), págs. 97-110.
 24. Roberts, L.C., Hug, S.J., Ruettimann, T., Billah, M.D.M., Khan, A.W., Rahman, M.T.: Arsenic removal with iron (II) and iron (III) in waters with high silicate and phosphate concentrations. *Environ. Sci. Technol.* 38 (2004), págs. 307-315.
 25. Meng, X., Bang, S., Korfiatis. G. Effects of silicate, sulfate and carbonate on arsenic removal by ferric chloride. *Water Res* 34 (2000), págs. 1255-61.
 26. Sancha, A.M., Ruiz, G.: Estudio del proceso de remoción de arsénico de fuentes de agua potable empleando sales de aluminio. *Actas del XIX Congreso Interamericano de Ingeniería Sanitaria y Ambiental, Chile, 2, 1984*, págs. 380-410.
 27. Scott, K.N., Green, J.F. Do, H.D., McLean, S.J.: Arsenic removal by coagulation. *J. Am. Water Works Assoc.* 87 (1995), págs. 114-126.
 28. Mcneill, L.S., Edwards, M.: Predicting As removal during metal hydroxide precipitation. *J. Am. Water Works Assoc.* 89 (1997), págs. 75-86.
 29. Mcneill, L., Edwards, M.: Arsenic removal during precipitative softening. *J. Envir. Eng.* 123 (1997), págs. 453-460.
 30. Ramberg, S.H.; Pintar, G.M., Stolarik, G.F.: Arsenic removal in a direct filtration plant. *Actas de AWWA Annu. Conf. Am. Water Works Assoc., Denver Colorado, 45* (1995), págs. 191-199.
 31. Granada J., Cerda W., Godoy D. ESSAN: El camino para reducir notoriamente el arsénico en el agua potable. *Revista AIDIS-Chile*, 34 (2003), 44-49.
 32. World Health Organization (WHO). *Guidelines for drinking water quality*. Rep., WHO, Ginebra, Suiza (1993).

Capítulo 3

Fundamentos de adsorción en sistemas líquido-sólido

ROBERTO LEYVA RAMOS

3.1. DEFINICIÓN DE ADSORCIÓN

La adsorción es la acumulación preferencial de una sustancia sobre la superficie de un sólido normalmente poroso. La sustancia que se adsorbe se le llama adsorbato y puede ser un ion o una molécula. Por otro lado, el sólido sobre el cual ocurre la adsorción se conoce como adsorbente [1].

La adsorción es un fenómeno superficial ya que el adsorbato se acumula en la superficie del sólido gracias a las interacciones entre la superficie y el adsorbato. Las fuerzas intermoleculares desequilibradas que existen en la superficie de un sólido provocan la atracción o repulsión entre las moléculas que se encuentran en una solución líquida y la superficie del sólido.

Dependiendo del tipo de interacción entre el adsorbato en solución y la superficie del adsorbente, la adsorción se clasifica en **física** y **química**. La adsorción **física** es un fenómeno reversible que resulta de las interacciones intermoleculares débiles entre los complejos de la superficie del sólido y las moléculas del adsorbato en solución. Las interacciones pueden ser electrostáticas de los tipos siguientes: ion-ion, ion-dipolo y dipolo-dipolo. Las interacciones de van der Waals son las fuerzas atractivas o repulsivas entre moléculas debidas a interacciones dipolares y comprenden los tipos de fuerzas siguientes: dipolo permanente-dipolo permanente, dipolo permanente-dipolo inducido y dipolo inducido-dipolo inducido. Estas últimas son las más débiles y mejor conocidas como fuerzas de dispersión de London. Las moléculas no se adsorben sobre un sitio específico en la superficie y se pueden mover libremente en la superficie.

La adsorción **química** se debe a una interacción química entre los complejos superficiales específicos del adsorbente y las moléculas del adsorbato. Se caracteriza por involucrar generalmente enlaces químicos y, por lo general, es irreversible; el calor de adsorción es alto y muy similar al calor de una reacción química. Además, este tipo de adsorción es muy específica ya que ocurre solamente sobre cierto tipo de sitios activos de la superficie del adsorbente [1].

3.2. APLICACIONES DE LA ADSORCIÓN EN EL TRATAMIENTO DE AGUA POTABLE

El uso de materiales adsorbentes, especialmente carbón activado, para eliminar sustancias

en solución data desde 1550 A.C. En el papiro de Ebers se indica que un carbón activado en forma de madera carbonizada se usaba con fines medicinales en ciertas prácticas médicas [2]. En el año 400 A.C., Hipócrates recomendó filtrar el agua por un cedazo de tela con carbón vegetal para eliminar malos olores y sabores, y para prevenir enfermedades. Posteriormente, este filtro se conoció con el nombre de “Manga de Hipócrates” [3].

La eliminación de compuestos orgánicos e inorgánicos es una de las principales aplicaciones de la adsorción en el tratamiento de agua potable. El carbón activado es el adsorbente más usado, y su principal aplicación es el tratamiento de agua. En EE.UU., 49% se usa en el tratamiento de agua para beber, 41% en aguas residuales y el resto en agua subterránea [4]. El carbón activado se ha empleado tradicionalmente en la remoción de olor, color y sabor del agua que son causadas por contaminantes a niveles traza [5]. Además, la adsorción sobre carbón activado está considerada como una de las mejores tecnologías disponibles para eliminar compuestos orgánicos recalcitrantes y tóxicos presentes en solución acuosa [6]; entre estos compuestos se destacan los pesticidas, compuestos fenólicos, compuestos orgánicos volátiles (VOCs), polibifenilclorados (PCBs) y complejos orgánicos sintéticos [5]. En varios estudios se ha reportado que la capacidad del carbón activado para adsorber los aniones de Se(VI), As(V) y F(I) es muy baja. Esto se debe a que los carbones activados no poseen suficientes sitios básicos donde se adsorban estos aniones [7] y, normalmente, el carbón activado debe ser modificado o impregnado con algún metal para incrementar su capacidad.

La alúmina activada es un material mesoporoso constituido principalmente por óxido de aluminio, Al_2O_3 . La adsorción de fluoruro y arseniato sobre alúmina activada se ha empleado exitosamente en la eliminación de estos aniones de agua de bebida, y se considera que la alúmina activada es probablemente el adsorbente más usado para tales fines.

El creciente consumo de carbón activado, debido principalmente a sus aplicaciones relacionadas con la protección del medio ambiente, ha ocasionado la demanda de nuevos materiales adsorbentes que fueran de bajo costo y que poseyeran elevada capacidad de adsorción. En los últimos 30 años, se han desarrollado varios adsorbentes novedosos y entre éstos destacan los siguientes: fibras de carbón activado, nanotubos de carbono, materiales nanoestructurados, residuos agrícolas naturales y modificados, y arcillas y zeolitas naturales y modificadas con un surfactante catiónico.

El uso de materiales adsorbentes en diferentes aplicaciones ambientales se ha incrementado considerablemente en los últimos años. La gran mayoría de los adsorbentes actuales tienen capacidades de adsorción muy bajas para aniones tales como arseniato y fluoruro, y por esta razón, los adsorbentes actuales no se usan eficientemente en la eliminación de estos aniones en solución acuosa.

3.3. ISOTERMAS DE ADSORCIÓN

La isoterma de adsorción es la representación matemática de la relación entre la masa del soluto adsorbido por unidad de masa del adsorbente y la concentración del soluto en la solución cuando se ha alcanzado el equilibrio a una determinada temperatura [1]. Se han propuesto varios modelos matemáticos de isotermas de adsorción para representar el equilibrio de adsorción en sistemas líquido-sólido, de los cuales los más usados son los de Freundlich y Langmuir [8].

En 1906, Freundlich [9] propuso un modelo empírico de isoterma de adsorción. Posteriormente se demostró que esta isoterma se puede aplicar a adsorbentes con superficies

energéticamente heterogéneas (superficies con sitios activos que tienen diferentes calores de adsorción). Este modelo se representa matemáticamente de la manera siguiente:

$$q = kC^{1/n} \tag{1}$$

donde:

C = concentración de soluto en el equilibrio, mg L⁻¹,

k = constante relacionada a la capacidad de adsorción, mg^{1-1/n}L^{1/n}/g,

n = intensidad de la adsorción,

q = masa de soluto adsorbido por unidad de masa del adsorbente, mg g⁻¹.

Zeldovich [10] dedujo la isoterma de Freundlich considerando que la distribución de la energía de adsorción en los sitios activos del adsorbente disminuye exponencialmente. La isoterma de Freundlich ha sido objetada ya que la masa de soluto adsorbido sobre el adsorbente aumenta continuamente incrementando la concentración del soluto en el equilibrio y no es lineal a bajas concentraciones. Esta última característica indica que la isoterma de Freundlich es termodinámicamente inconsistente.

La isoterma de Freundlich representa satisfactoriamente los datos experimentales del equilibrio de adsorción de fluoruro (F⁻) sobre carbón de hueso, el cual se prepara a partir de la carbonización de huesos de animales vacunos [11]. Las isotermas y los datos experimentales se muestran en la Figura 3.1 para varios valores del pH de la solución. Los datos experimentales exhiben el comportamiento típico de la isoterma de Freundlich.

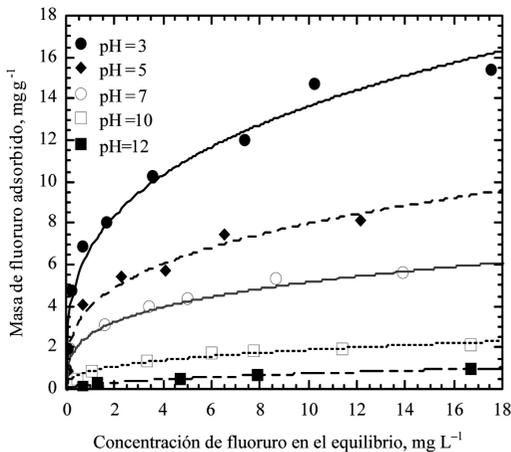


Figura 3.1. Isotermas de adsorción de fluoruro en solución acuosa sobre carbón de hueso a varios pH y T = 25 °C [11]. Las líneas representan la isoterma de Freundlich.

En 1916 Langmuir derivó teóricamente otro modelo [12], fundamentado en las siguientes hipótesis: i) la adsorción ocurre exclusivamente en sitios específicos localizados sobre la superficie del adsorbente; ii) sobre cada sitio se adsorbe únicamente una molécula del adsorbato; iii) no existe interacción entre las moléculas adsorbidas adyacentes; y iv) el calor de adsorción es el mismo para todos los sitios [1,8]. Este modelo se representa matemáticamente como:

$$q = \frac{q_m KC}{1 + KC} \tag{2}$$

donde:

K = constante relacionada con el calor de adsorción, $L\ mg^{-1}$,

q_m = masa máxima de soluto que se adsorbe sobre el adsorbente, $mg\ g^{-1}$,

En sistemas liquido-sólido, q_m corresponde a la máxima capacidad de adsorción ya que la masa de soluto adsorbido se hace asintótica a este valor. En el desarrollo original de la ecuación de Langmuir, este término representa la masa de soluto adsorbido que se requiere para formar una monocapa sobre el adsorbente. Normalmente, en sistemas liquido-sólido, no se alcanza a formar una monocapa.

En la Figura 3.2, se muestran los datos de equilibrio de adsorción del dicromato ($Cr(VI)$) sobre una organobentonita preparada adsorbiendo un surfactante catiónico sobre una bentonita natural [13], y se observa que los datos experimentales ajustan razonablemente bien a una isoterma de Langmuir, exhibiendo el comportamiento típico.

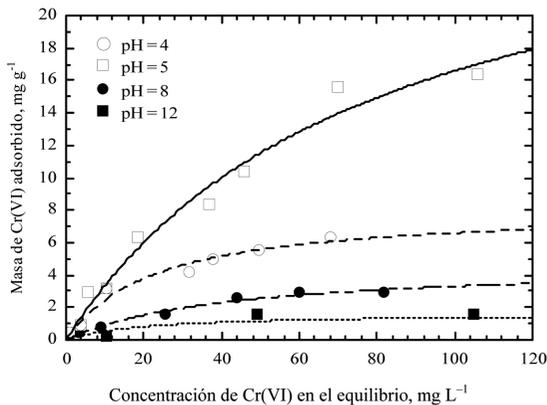


Figura 3.2. Isotermas de adsorción de $Cr(VI)$ en solución acuosa sobre organobentonita a varios pH y $T = 25\ ^\circ C$. Las líneas representan la isoterma de Langmuir [13].

3.4. FACTORES QUE INFLUYEN EN LA ADSORCIÓN EN SOLUCIÓN ACUOSA

La adsorción en fase líquida-sólido se debe a las interacciones entre el soluto en solución y los sitios activos en la superficie del adsorbente; la capacidad de adsorción dependerá de todas aquellas variables o factores que influyan en estas interacciones, relacionados a las características o propiedades del adsorbente, soluto y solución. Los principales factores son: pH, temperatura, propiedades de textura y fisicoquímicas del adsorbente y características fisicoquímicas del adsorbato.

3.4.1. Propiedades de textura del adsorbente

Las propiedades de textura son el área específica, el volumen de los poros y el diámetro promedio de los poros. Estas propiedades permiten conocer la estructura porosa del adsorbente. El área específica representa el área de todos los poros del adsorbente. Estas propiedades se determinan por medio de un equipo de fisisorción de nitrógeno líquido, y se usan varios métodos para interpretar los datos, entre los cuales se destaca el método BET (Brunauer-Emmet-Teller) [14].

La capacidad de adsorción depende de las propiedades de textura ya que ellas afectan la disponibilidad y accesibilidad del área donde se efectúa la adsorción. El área específica

influye en la capacidad de adsorción porque la adsorción es un fenómeno superficial; sin embargo, en la adsorción en fase líquida-sólido normalmente no es muy importante la magnitud sino la cantidad de sitios activos presentes en la superficie del adsorbente. Este comportamiento se ilustra en la Figura 3.3 para el caso de la adsorción de fluoruro sobre carbón activado, alúmina activada y carbón de hueso. Las áreas específicas de estos adsorbentes son 1.050, 240 y 99,6 m² g⁻¹ [11,15], respectivamente.

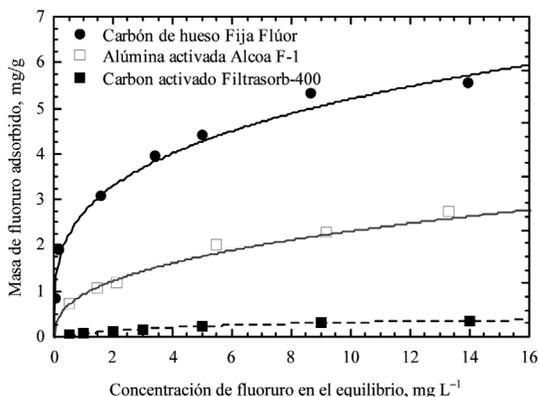


Figura 3.3. Comparación de las capacidades de varios materiales para adsorber fluoruros en solución acuosa a T = 25°C y pH 7. Las líneas representan la isoterma de Freundlich [11].

En la Figura 3.3 se nota que la capacidad de adsorción disminuye en el orden siguiente: carbón de hueso > alúmina activada > carbón activado F-400. Sin embargo, las áreas específicas decrecen en el orden siguiente: carbón activado F-400 > alúmina activada > carbón de hueso. En otras palabras, la capacidad de adsorción disminuye al aumentar el área específica. Esto se debe a que la adsorción de fluoruro se lleva a cabo en los sitios básicos. A una concentración de fluoruro en el equilibrio de 1 mg L⁻¹, la masa de fluoruro adsorbido es de 2,71, 0,96 y 0,075 mg g⁻¹ sobre carbón de hueso, alúmina activada y carbón activado F-400, respectivamente. La capacidad de adsorción del carbón de hueso es 2,8 y 36 veces mayor que la de la alúmina activada y del carbón activado F-400, respectivamente.

Es bien sabido que la adsorción de un soluto se efectúa principalmente en el área interna de los poros. Las moléculas de un adsorbato se tienen que difundir a través de los poros y luego se adsorben en un sitio activo. La difusión de la molécula de un soluto se efectúa siempre y cuando el diámetro del poro sea mayor que el diámetro de la molécula del soluto. Si la molécula del soluto tiene un diámetro molecular mayor o ligeramente menor al diámetro de los poros, entonces la molécula no puede penetrar a través del poro y no se adsorbe, ya que no puede acceder al sitio activo.

3.4.2. Carga superficial del adsorbente

Normalmente, la superficie de un adsorbente en solución acuosa puede estar cargada positiva, neutra o negativamente, dependiendo de la naturaleza de la superficie de la solución, tipo de iones presentes y pH de la solución. La carga superficial de un adsorbente se genera como resultado de las interacciones entre los iones presentes en la solución y los grupos funcionales de la superficie. La distribución de la carga superficial con respecto al pH de la solución es una información importante debido a que ayuda a explicar la adsorción de iones y dilucidar el mecanismo de adsorción. El punto de carga cero (PCC)

se define como el pH al cual la carga neta del adsorbente es neutra. Las concentraciones de H^+ y OH^- adsorbidos sobre la superficie son iguales en el PCC y, por lo tanto, la carga de la superficie es neutra [16]. La carga superficial del adsorbente es positiva para valores de pH menores al PCC, neutra cuando el pH es igual al PCC y negativa para valores de pH mayores al PCC [17].

En la Figura 3.4 se muestra la distribución de la carga del carbón de hueso en solución acuosa. El PCC del carbón de hueso es 8,4 [11]. La carga de la superficie del adsorbente influye en la capacidad de adsorción ya que un anión será atraído a la superficie del adsorbente cuando el pH sea menor al PCC, mientras que un catión será atraído a la superficie cuando el pH sea mayor al PCC.

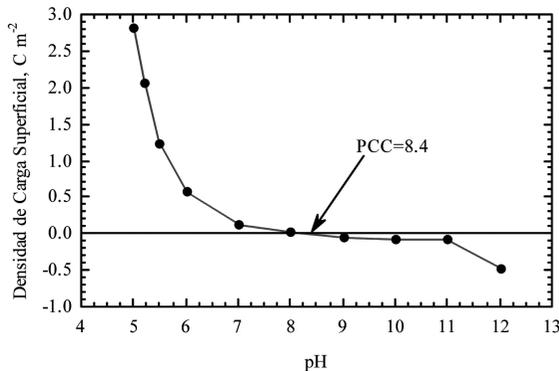


Figura 3.4. Distribución de la carga superficial del carbón de hueso [11].

3.4.3. Efecto del pH de la solución

El pH de la solución es probablemente el factor más importante en la adsorción de iones en solución acuosa sobre sólidos porosos. El pH influye considerablemente en el equilibrio de adsorción ya que la carga de la superficie del adsorbente y las especies o complejos iónicos que forma el adsorbato son función del pH [7]. Como se indica en el Capítulo 1, en el caso del arsénico, las especies presentes en soluciones acuosas dependen del pH, estado de oxidación y potencial de oxidación-reducción [18]. De acuerdo al diagrama presentado en la Figura 1.1 del Capítulo 1, el As(V) en solución acuosa se adsorberá como anión en la superficie del adsorbente. Por lo tanto, se requiere que el adsorbente posea suficientes sitios aniónicos.

En la Figura 3.5 se presenta el efecto del pH en la isoterma de adsorción de As(V) sobre una alúmina activada comercial (CPN 28X48), y en esta figura se observa que el pH afecta significativamente la capacidad de adsorción. Los resultados revelan que la máxima capacidad de adsorción ocurre a pH 5, y disminuye al reducirse el pH de 5 a 3. Cuando el pH se incrementa de 5 a 7, la capacidad de adsorción permanece constante para concentraciones de As(V) menores de 200 mg L^{-1} y decrece para concentraciones de As(V) mayores. Resultados similares han sido reportados por Rosenblum y Clifford [19]. A pH menor de 5, la especie predominante de As(V) es $H_2AsO_4^-$ (Figura 1.1, Capítulo 1) y la superficie de la alúmina CPN 28X48 se encuentra cargada positivamente a pH menores del PCC (pH 8.84). En estas condiciones, el $H_2AsO_4^-$ es atraído por la superficie de la alúmina, y la adsorción de $H_2AsO_4^-$ sobre la superficie se puede efectuar por atracciones electrostáticas. Otra posible explicación es que las atracciones electrostáticas favorecen la acumulación del $H_2AsO_4^-$ en la superficie, pero la adsorción ocurre por otro mecanismo.

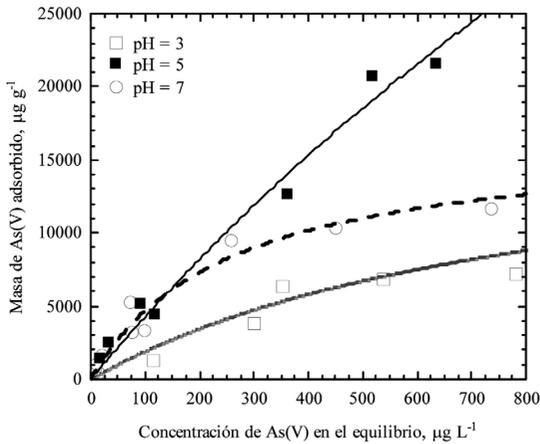


Figura 3.5. Efecto del pH de la solución en la capacidad de la alúmina activada CPN 28X48 para adsorber As(V) a $T = 25\text{ }^{\circ}\text{C}$.

La capacidad de adsorción de la alúmina activada CPN 28X48 decrece cuando el pH se reduce de 5 a 3 y esto se puede explicar recordando que a pH 3 las especies presentes son H_2AsO_4^- y H_3AsO_4 . Esta última especie es neutra y no existe atracción electrostática entre la misma y la superficie de la alúmina activada. A pH 7, no se favorece la adsorción de As(V) debido a la competencia de los iones H_2AsO_4^- y HAsO_4^{2-} con los iones OH^- presentes en solución acuosa y a la preferencia de la alúmina por los iones OH^- [19].

3.4.4. Efecto de la temperatura

Desde un punto de vista termodinámico, el equilibrio de adsorción ocurre cuando no existen gradientes de ningún tipo entre el soluto en solución acuosa y el soluto adsorbido en la superficie del adsorbente. Las interacciones entre el soluto y los sitios activos de la superficie dependen de la temperatura y, por esta razón, el equilibrio de adsorción es función de la temperatura. Dependiendo del adsorbente y el soluto, la temperatura puede favorecer, desfavorecer o no afectar el equilibrio de adsorción [7].

El efecto de la temperatura en el equilibrio de adsorción se ejemplifica con la adsorción de As(V) sobre una zeolita modificada con un surfactante (ZMS), la cual se preparó adsorbiendo el tensioactivo bromuro de hexadeciltrimetilamonio sobre una clinoptilolita [20]. En la Figura 3.6 se presentan los datos del equilibrio de la adsorción y las isotermas de adsorción de As(V) sobre ZMS a 15, 25 y 35 $^{\circ}\text{C}$. Se nota un ligero aumento en la capacidad de adsorción al disminuir la temperatura de 25 a 15 $^{\circ}\text{C}$; en cambio, al aumentar la temperatura de 25 a 35 $^{\circ}\text{C}$, no se puede observar claramente el efecto de la temperatura en la capacidad de adsorción ya que la dispersión de los datos enmascara este efecto.

El efecto de la temperatura en la constante de la isoterma de Langmuir (K) permite calcular el calor de adsorción, ΔH_{ads} . Este cálculo se efectúa por medio de la ecuación de van't Hoff [8], que se representa como:

$$K = K_0 e^{-\Delta H_{\text{ads}}/RT} \quad (3)$$

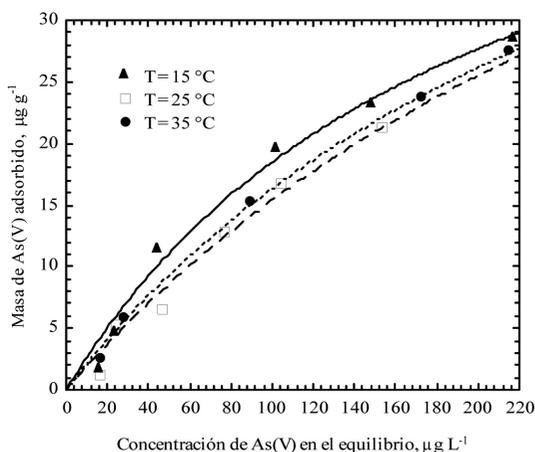


Figura 3.6. Efecto de la temperatura en la adsorción de As(V) sobre la zeolita ZMS a pH 7 [20].

donde:

K_0 = factor de frecuencia, $L\ mg^{-1}$

ΔH_{ads} = calor de adsorción, $J\ mol^{-1}$

R = constante de los gases ideales, $J\ mol^{-1}\ K^{-1}$

T = temperatura, K

Esta ecuación se representa en forma lineal como:

$$\ln K = \ln K_0 - \frac{\Delta H_{ads}}{R} \left(\frac{1}{T} \right) \quad (4)$$

Los valores de K son $5,05 \times 10^{-3}$ y $2,62 \times 10^{-3}\ L\ \mu g^{-1}$ a las temperaturas de 15 y 25 °C, respectivamente [20]. El valor de ΔH_{ads} estimado es de $-16,2\ kJ\ mol^{-1}$. Por lo tanto, la adsorción de As(V) sobre ZMS es exotérmica, y esto explica por qué se favorece la adsorción de As(V) sobre ZMS cuando se disminuye la temperatura de 25 a 15 °C. El orden de magnitud de ΔH_{ads} indica que el As(V) se adsorbe físicamente sobre la superficie de la ZMS. En estudios previos relacionados a la adsorción de aniones metálicos como el dicromato sobre bentonita y clinoptilolita modificadas con HDTMA (hexadeciltrimetilamonio), se han encontrado valores de ΔH_{ads} entre -35 y $-38\ kJ\ mol^{-1}$ [13,21].

3.4.5. Efecto de las características del adsorbente

Las características del adsorbente dependen de la materia prima y del procedimiento de preparación. Los sitios activos donde se efectúa la adsorción dependen de la naturaleza del adsorbente, y esto determina la capacidad de adsorción del mismo.

Se han realizado diversos estudios para discernir el mecanismo de adsorción del As(V) sobre alúmina activada. Los sitios activos de la alúmina activada son los grupos $\equiv Al-OH_2^+$, $\equiv Al-OH$ y $\equiv Al-O^-$, en donde \equiv representa la superficie de la alúmina activada. El primero y último se originan cuando los grupos $\equiv Al-OH$ aceptan o donan protones de acuerdo a las reacciones siguientes [22]:



Los sitios $\equiv \text{Al-OH}_2^+$ y $\equiv \text{Al-O}^-$ son básicos y ácidos, respectivamente. Los aniones y cationes se pueden adsorber en los sitios $\equiv \text{Al-OH}_2^+$ y $\equiv \text{Al-O}^-$ y, por esta razón, se los conoce también como sitios aniónicos y catiónicos, respectivamente.

El As(V) se puede adsorber sobre la alúmina activada por tres mecanismos que se describen a continuación. El primer mecanismo es la atracción electrostática entre los sitios básicos de la alúmina y los aniones del As(V) en solución. Este mecanismo es reversible y se representa esquemáticamente por la reacción siguiente:



El segundo mecanismo es la quimisorción de los aniones de As(V) sobre los sitios básicos, que se lleva a cabo por la reacción siguiente:



El tercer mecanismo es de intercambio iónico de los aniones de As(V), y se efectúa en la superficie de la alúmina conforme a la reacción de intercambio siguiente:



La contribución de cada uno de estos tres mecanismos a la adsorción de As(V) depende del pH de la solución.

3.5. MATERIALES ADSORBENTES PARA ELIMINAR ARSÉNICO EN SOLUCIONES ACUOSAS

La alúmina activada es el adsorbente más comúnmente empleado para el tratamiento de agua potable y subterránea, y se encuentra disponible en diversos tamaños de partícula. Por otra parte, el ion arseniato se puede intercambiar sobre resinas poliméricas, las cuales son más eficientes que la alúmina activada. En este caso, la separación del ion arseniato se efectúa por un mecanismo de intercambio iónico. El ion arseniato en solución acuosa se intercambia por un anión de la superficie del intercambiador. Sin embargo, las resinas presentan las desventajas de mayor costo y menor selectividad. En los últimos años, se han investigado y desarrollado muy diversos materiales adsorbentes.

3.5.1. Alúmina activada

La alúmina activada es el nombre común dado a un material mesoporoso, inorgánico y semicristalino, constituido principalmente por óxido de aluminio. Es un compuesto de carácter anfotérico, es decir, en soluciones ácidas se comporta como base y en soluciones básicas como ácido [23].

Las alúminas activadas tienen una amplia gama de usos industriales tales como material desecante o deshidratante de gases, soporte de catalizadores y catalizador en diferentes reacciones químicas (hidrodesulfuración, craqueo, reformación e isomerización de hidrocarburos del petróleo, entre otras). Además, la alúmina activada es un adsorbente

muy efectivo para eliminar fluoruro y arseniato presentes en soluciones acuosas [7].

El método básico de preparación de la alúmina activada ($\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$) consiste en una deshidratación de óxidos de aluminio a temperaturas relativamente bajas, en un intervalo de 300 a 700 °C. Martínez Rosales [24] señaló que la alúmina activada se puede preparar por dos métodos generales: a) deshidroxilación térmica de hidróxidos de aluminio y b) termólisis de sales de aluminio hidratadas a temperaturas elevadas. Las sustancias precursoras o materias primas son comúnmente hidróxidos y oxihidróxidos de aluminio.

La principal fase de la alúmina activada utilizada como adsorbente es la gamma-alúmina ($\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$). Los valores del área específica y diámetro promedio de poros reportados para este tipo de alúmina están en el intervalo de 150 a 500 $\text{m}^2 \text{g}^{-1}$ y de 3 a 12 nm, respectivamente, y dependen del método de preparación [25].

En varios estudios acerca de la adsorción de arsénico sobre alúmina activada, se ha demostrado que la capacidad de adsorción depende de las características del adsorbente, temperatura, pH, estado de oxidación del arsénico y competitividad de los iones presentes. Las isotermas de adsorción de As(V) sobre las alúminas activadas comercialmente denominadas como CPN y DD2 se muestran en la Figura 3.7. Las alúminas activadas CPN y DD2 son fabricadas por Engelhard y Alcoa. Las propiedades de textura y fisicoquímicas de estas alúminas activadas se muestran en la Tabla 3.1.

Tabla 3.1. Propiedades de textura y fisicoquímicas de las alúminas activadas comerciales.

Propiedad fisicoquímica	CPN 28X48	CPN 48X100	DD2 8X14
Área específica ($\text{m}^2 \text{g}^{-1}$)	322	333	369
Volumen de los poros ($\text{cm}^3 \text{g}^{-1}$)	0,36	0,44	0,40
Diámetro promedio de poros (nm)	4,6	4,8	4,3
Diámetro promedio de partícula (mm)	0,45	0,22	1,79
Punto de carga cero	8,84	9,11	8,78

En la Figura 3.7 se observa que las capacidades de adsorción decrecen en el orden siguiente: CPN 48X100 > CPN 28X48 > DD2. Estas diferencias no se pueden explicar basándose en las propiedades de textura de las tres alúminas ya que éstas son muy parecidas (Tabla 3.1). La alúmina CPN 48X100 tiene mayor capacidad que la alúmina 28X48 porque el diámetro promedio de las partículas de la CPN 28X48 es aproximadamente el doble del de la CPN 48X100. En varios trabajos se ha demostrado que la capacidad de adsorción se incrementa reduciendo el tamaño de la partícula [7]. Rosenblum y Clifford [18] estudiaron el efecto del pH y temperatura en la isoterma de adsorción de arsénico sobre alúmina activada. Los resultados están de acuerdo con lo indicado en la sección 3.4.5 y revelaron que la máxima capacidad de adsorción de arsénico ocurre a pH 6; a pH mayores, la superficie de la alúmina está cargada negativamente, lo que origina que no se favorezca la adsorción de aniones; a pH 9, la capacidad de adsorción disminuyó casi tres veces con respecto a la capacidad obtenida a pH 6. Además, se notó que la masa de arsénico adsorbido aumentó aproximadamente 33% cuando la temperatura se incrementó de 25 a 40 °C. El aumento de la capacidad de adsorción por incremento de la temperatura se puede explicar suponiendo que, al aumentar la temperatura, los aniones de arsénico en solución poseen mayor energía y entonces se puede adsorber mayor cantidad de iones de arsénico sobre la superficie de la alúmina.

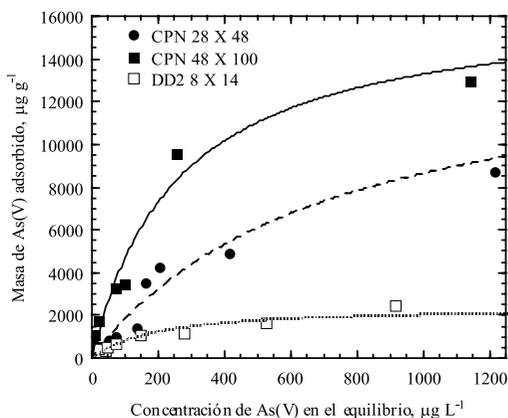
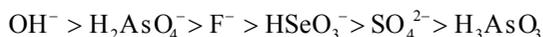


Figura 3.7. Efecto del tipo y tamaño de partícula en la capacidad de la alúmina activada para adsorber As(V) a pH 7 y $T = 25^{\circ}\text{C}$.

La competitividad de otros aniones por los sitios de adsorción puede reducir la capacidad de la alúmina activada para adsorber arsénico. Se ha reportado que otros solutos (sulfato, cloruro y compuestos orgánicos) disminuyen la capacidad de adsorción debido a que éstos pueden ser preferentemente adsorbidos.

La selectividad u orden de preferencia de adsorción de la alúmina activada es el siguiente:



El efecto de los iones competitivos en la adsorción de arsénico sobre alúmina activada también fue investigado por Rosenblum y Clifford [18]. Estos autores encontraron que la capacidad de la alúmina para adsorber arsénico depende significativamente de la presencia de iones competitivos y de la secuencia de la selectividad que tiene la alúmina por los iones competitivos. Por ejemplo, la capacidad de la alúmina se reduce mucho más en presencia de sulfato que de cloruro.

En varios trabajos [26,27], se ha encontrado que la capacidad de la alúmina activada para adsorber As(III) es demasiado baja. Esto se debe a que el As(III) en solución acuosa se encuentra principalmente como H_3AsO_3 [28] y esta especie no es atraída a la superficie de la alúmina. En el caso de la eliminación de As(III) en solución acuosa se recomienda oxidarlo a As(V) y luego adsorberlo en alúmina activada.

3.5.2. Adsorbentes naturales

Se han ensayado muy pocos materiales naturales para adsorber As(V). La gran mayoría de ellos poseen capacidades de adsorción muy bajas y, por esta razón, no se pueden emplear a escala comercial. Algunos de los materiales naturales son minerales tales como zeolitas naturales y siderita (carbonato de hierro) [29], y otros son residuos de actividades agroindustriales tales como el cascarón de huevo [30] y biomasa de sorgo [31]. En el Capítulo 18 se dará un ejemplo de un biosorbente con capacidad para remover arsénico.

3.5.3. Adsorbentes sintéticos

En virtud de la importancia de la eliminación del As(V) presente en agua de consumo humano por medio de adsorción, en los últimos 30 años se han desarrollado e investigado una gran variedad de adsorbentes sintéticos. Es bien sabido que el carbón activado presenta una baja capacidad para adsorber aniones de As(V) porque los sitios básicos del carbón activado poseen una muy baja preferencia o selectividad por estos aniones [28,32]. La capacidad del carbón activado se puede incrementar impregnándolo o modificándolo con diversos metales tales como hierro [33]. Sin embargo, las capacidades de adsorción de los carbones activados modificados son aún menores que la de la alúmina activada.

Las zeolitas naturales son aluminosilicatos cristalinos microporosos con estructuras bien definidas que constan de un andamiaje formado por tetraedros de SiO_4^{4-} y AlO_4^{5-} unidos a través de los átomos de oxígeno. La sustitución isomorfa de Si^{4+} por Al^{3+} en los tetraedros de la estructura de la zeolita hace que ésta tenga carga negativa en donde se encuentran los tetraedros de AlO_4^{5-} [7]. Esta carga negativa es generalmente balanceada por cationes intercambiables que, en el caso de las zeolitas naturales, son principalmente sodio, potasio, calcio y magnesio. Estos cationes se pueden intercambiar por cationes de metales pesados presentes en solución acuosa y, debido a que estos cationes intercambiables son relativamente inocuos, las zeolitas se pueden usar para remover cationes tóxicos presentes en agua. Por lo anterior, las zeolitas naturales tienen una muy baja capacidad para adsorber aniones y es necesario modificarlas para aumentar su capacidad de adsorción. La capacidad de las zeolitas se puede mejorar impregnando su superficie con hierro [33]. Otra forma de modificar la capacidad de la zeolita es adsorber un surfactante catiónico en su superficie externa, adicionando sitios aniónicos donde se pueden adsorber los aniones de As(V) [20]. Las capacidades de adsorción de las zeolitas modificadas son bajas y esto limitará su posible aplicación en el tratamiento de agua potable.

Se han probado varios materiales nanoestructurados para adsorber As(V) en solución acuosa. Las sílices mesoporosas con ordenamiento hexagonal tales como MCM-41 (Mobil Crystalline Material) y SBA-15 (Santa Barbara Amorphous) se han modificado por diversos métodos para incorporar sitios básicos para adsorber aniones de As(V). Las SBA-15 impregnadas con aluminio y hierro [34], y MCM-41 y SBA-1 recubiertas con grupos amino [35] presentaron mayores capacidades para adsorber As(V) que la alúmina activada. Las capacidades de la SBA-15 impregnada con Al y de la SBA-1 con grupos amino son más del doble de la capacidad de la alúmina activada. Por el momento, estas sílices mesoporosas no se podrán aplicar en el tratamiento de agua potable ya que son muy costosas comparadas con la alúmina activada.

En los últimos años, se ha demostrado que los adsorbentes de oxihidróxido de hierro ($\beta\text{-FeOOH}$) e hidróxido férrico granular presentan muy altas capacidades para adsorber As(V) en solución acuosa. Los sitios ácidos y básicos de la superficie de estos adsorbentes a base de hierro, Fe(III), se forman a través de las reacciones siguientes [36]:



En los sitios básicos $\equiv \text{Fe} - \text{OH}_2^+$ y en los sitios $\equiv \text{Fe} - \text{OH}$ se pueden adsorber e intercambiar los aniones de As(V) presentes en soluciones acuosas. Las capacidades de estos adsorbentes a base de Fe(III) son mayores que las de la alúmina activada. El filtro SONO (SONO Filter) se ha usado exitosa y extensamente en la eliminación de arsénico en tomas domiciliarias y comunitarias de agua potable en Bangladesh. Este proceso es bastante económico y eficiente y está basado en el adsorbente oxihidróxido de hierro [36]. En

EE.UU., los adsorbentes a base de hierro se han probado extensamente en varias plantas piloto y se ha demostrado que eliminan eficientemente el arsénico en agua potable.

También, partículas de hierro de valencia cero, Fe(0), se han usado para eliminar As(V) en solución acuosa, siendo las nanopartículas mucho más activas [37,38]. La capacidad de adsorción del Fe(0) se debe a los oxihidróxidos férricos que se forman como resultado de la oxidación del Fe(0) por el oxígeno disuelto en la solución. Esto se tratará más extensamente en otros capítulos de este libro.

3.6. CONCLUSIONES FINALES

La adsorción es uno de los métodos más eficientes de eliminar As(V) presente en agua de consumo humano. La capacidad de un adsorbente depende del pH y temperatura de la solución, método de preparación y propiedades de textura y fisicoquímicas del adsorbente.

La alúmina activada es el adsorbente más usado para eliminar As(V) presente en solución acuosa. En los últimos tiempos se han desarrollado diversos nuevos materiales adsorbentes. Se ha encontrado que los adsorbentes a base de Fe(III) representan una excelente alternativa ya que presentan altas capacidades de adsorción. La única desventaja de estos adsorbentes a base de Fe(III), es que no se pueden regenerar. Los adsorbentes a base de sílice mesoporosa tienen capacidades de adsorción de más del doble de la alúmina activada, pero su uso está limitado porque son muy costosas.

REFERENCIAS

1. Cooney, D.O.: *Adsorption Design for Wastewater Treatment*. Lewis Publishers, Washington, D.C., EE.UU., 1998.
2. Menéndez-Díaz, J.A., Martín Gullon, I.: Types of carbon adsorbents and their production. En: T.J. Bandozs (ed): *Activated Carbon Surfaces in Environmental Remediation*: Elsevier, Ltd., Oxford, UK, 2006, págs. 1-47.
3. Baker, M.N., Taras, M.J.: *The Quest for Pure Water: A History of the Twentieth Century*. Vols. 1 y 2, Denver, EE.UU., AWWA, 1981.
4. Rodríguez Reinoso, F.: Activated Carbon: Structure, Characterization, Preparation and Applications. En: H. Marsh, E.A. Heintz, F. Rodríguez Reinoso (eds): *Introduction to Carbon Technologies*. Universidad de Alicante, España, 1997, págs. 35-101.
5. Noll, K.E., Guonaris, V., Hou, W-S.: *Adsorption Technology for Air and Water Pollution Control*. Lewis Publishers, Inc., Michigan, EE.UU., 1992.
6. U.S. Environmental Protection Agency: *Granular Activated Carbon Treatment*, Report EPA-540/2-91/024, U.S. Government Printing Office: Washington, DC, EE.UU., 1991.
7. Leyva Ramos, R.: Importancia y aplicaciones de la adsorción en fase líquida. En: J.C. Moreno Pijaran (ed): *Sólidos Porosos. Preparación, Caracterización y Aplicaciones*. Ediciones Uniandes, Bogotá, Colombia, 2007, págs. 164-211.
8. Do, D.D.: *Adsorption Analyses: Equilibria and Kinetics*. Imperial College Press, Singapore, 1998, págs. 13-17.
9. Freundlich, H.M.F.: Over the adsorption in solution, *J. Phys. Chem.* 57 (1906), págs. 385-470.
10. Zeldovitch, J.: 1934, Adsorption site energy distribution. *Acta Physicochim. URSS* 1 (1934), págs. 961-974.
11. Medellín-Castillo, N.A., Leyva-Ramos, R., Ocampo-Perez, R., García de la Cruz, R.F., Aragón-Piña, A., Martínez-Rosales, J.M., Guerrero-Coronado, R.M. Fuentes-Rubio, L.: Adsorption of fluoride from water solution on bone char. *Ind. Eng. Chem. Res.* 46 (2007), págs. 9205-9212.
12. Langmuir, I.: The adsorption of gases on plane surface of glass, mica and platinum. *J. Am.*

- Chem. Soc.* 40 (1916), págs. 1361-1368.
13. Leyva-Ramos, R., Jacobo-Azuara, A., Diaz-Flores, P.E., Guerrero-Coronado, R.M., Mendoza-Barron, J., Berber-Mendoza, M.S.: Adsorption of chromium(VI) from an aqueous solution on a surfactant-modified zeolite. *Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects* 330 (2008), págs. 35-41.
 14. Brunauer, S., Emmet, P.H., Teller, E.: Adsorption of gases in multimolecular layers. *J. Am. Chem. Soc.* 60 (1938), págs. 309-319.
 15. Leyva-Ramos, R., Juárez Martínez, A.: Adsorción de fluoruros en varios tipos comerciales de alúmina activada. *Avances en Ingeniería Química* 3 (1991), págs. 107-111.
 16. Brockris, J.O.M., Otagawa, T.: The electrocatalysis of oxygen evolution on perovskites. *J. Electrochem. Soc.* 131 (1984), págs. 290-302.
 17. Babic, B.M., Milonjic, S.K., Polovina, M.J., Kaludierovic, B.V.: Point of zero charge and intrinsic equilibrium constants of activated carbon cloth. *Carbon* 37 (1999), págs. 477-481.
 18. Smedley, P.L., Kinniburgh, D.G.: A review of the source, behaviour and distribution of arsenic in natural waters. *Appl. Geochem.* 17 (2002), págs. 517-568.
 19. Rosenblum, E.R., Clifford, D.A.: *The equilibrium arsenic capacity of activated alumina*, EPA-600/52-83-107, U.S. EPA, Cincinnati, EE.UU., 1984.
 20. Jacobo Azuara, A.: *Adsorción de Compuestos Tóxicos en Solución Acuosa sobre Organobentonita y Zeolita Modificada con Surfactante*, Tesis de Doctorado, Universidad Autónoma de San Luis Potosí, México, 2007.
 21. Jacobo-Azuara, A., Leyva-Ramos, R., Padilla-Ortega, E., Aragon-Piña, A., Guerrero-Coronado, R.M., Mendoza-Barron, J.: Removal of toxic pollutants from water solutions by adsorption on organobentonite. *Adsorp. Sci. Technol.* 24(8) (2007), págs. 687-699.
 22. Hao, O.J., Huang, C.P.: Adsorption characteristics of fluoride onto hydrous alumina. *J. Environ. Eng.-ASCE* 112(6) (1986), 1054-1069.
 23. Clifford, D.A.: Ion exchange and inorganic adsorption. En Letterman, R.: *Water Quality and Treatment*, 5ª. Ed., McGraw-Hill, New York, EE.UU., 1999.
 24. Martínez Rosales, J.M.: *Control de texturas de alúminas activadas vía sustitución del líquido intermicelar*. Tesis de Maestría, Universidad de Guanajuato, Guanajuato, México, 1994.
 25. Suzuki, M.: *Adsorption Engineering*. Chemical Engineering Monographs 25. Copublished by Kodansha LTD, Tokyo y Elsevier Science Publishers B.V., Amsterdam, 1990.
 26. Clifford, D.A., Lin, C.C.: Arsenic (III) and arsenic (V) removal from drinking water in San Isidro, Nuevo México, EPA/600/S2-91/011, U.S. EPA, Cincinnati, EE.UU., 1991.
 27. Frank, P., Clifford, D.A.: Arsenic (III) oxidation and removal from drinking water, EPA/600/52-86/021, U.S. EPA, Cincinnati, EE.UU., 1986.
 28. Dambies, L.: Existing and prospective sorption technologies for the removal of arsenic in water. *Sep. Sci. Technol.* 39 (2004), págs. 603-627.
 29. Guo, H., Stüben, D., Berner, Z.: Adsorption of arsenic(III) and arsenic(V) from groundwater using natural siderite as the adsorbent. *J. Colloid Interf. Sci.* 315 (2007), págs. 47-53.
 30. Oke, I.A., Olarinoye, N.O., Adewusi, S.R.A.: Adsorption kinetics for arsenic removal from aqueous solutions by untreated powdered eggshell. *Adsorption* 14 (2008), págs. 73-83.
 31. Haque, M.N., Morrison, G.M., Perrusquía, G., Gutiérrez, M., Aguilera, A.F., Cano-Aguilera, I., Gardea-Torresdey, J.L.: Characteristics of arsenic adsorption to sorghum biomass. *J. Hazard. Mat.* 145 (2007), págs. 30-35.
 32. Huang, C.P., Fu, P.L.K.: Treatment of arsenic(V)-containing water by the activated carbon process, *J. WPCF* 56(3) (1984), págs. 233-242.
 33. Payne, K.B., Abdel-Fattah, T.M.: Adsorption of arsenate and arsenite by iron-treated activated carbon and zeolites: Effects of pH, temperature, and ionic strength. *J. Environ. Sci. Health. Part A* 40 (2005), págs. 723-749.
 34. Jang, M., Shin, U.W., Park, J.K., Choi, S.I.: Mechanisms of arsenate adsorption by highly-ordered nano-structured silicate media impregnated with metal oxides. *Environ. Sci. Technol.* 37 (2003), págs. 5062-5070.
 35. Yoshitake, H., Yokoi, T., Tatsumi, T.: Adsorption of chromate and arsenate by amino-functionalized MCM-41 and SBA-1. *Chem. Mater.* 14 (2002), págs. 4603-4610.
 36. Hussam, A., Munir, A.K.M.: A simple and effective arsenic filter based on composite iron matrix: Development and deployment studies for groundwater of Bangladesh. *J. Environ. Sci. Health Part A* 42 (2007), págs. 1869-1878.
 37. Bang, S., Korfiatis, G.P., Meng, X.: Removal of arsenic from water by zero-valent iron. *J.*

- Hazard. Mat.* 121 (2005), págs. 61-67.
38. Morgada, M.E., Levy, I.K., Salomone, V., Farías, S.S., López, G., Litter, M.I.: Arsenic(V) removal with nanoparticulate zerovalent iron: effect of UV light and humic acids. *Cat. Today* 143 (2009), págs. 261-268.

Capítulo 4

Tecnologías de membranas aplicadas al tratamiento de aguas con elevado contenido de arsénico

GUILLERMO TARQUINI

4.1. INTRODUCCIÓN

La presencia de arsénico junto con otras especies químicas contaminantes en aguas de alto contenido salino hace a las fuentes de suministro con estas características no aptas para consumo humano. En esas circunstancias, las tecnologías de membranas, principalmente la ósmosis inversa (OI), son particularmente apropiadas para la remoción de arsénico. En este capítulo, se realiza una breve descripción de esta tecnología y se presentan resultados obtenidos en plantas instaladas en Argentina.

4.2. SEPARACIÓN POR MEMBRANAS

Como puede verse en la Figura 4.1, en función del peso molecular o del tamaño de partículas, es posible la aplicación de membranas de diferentes estructuras y tamaños de poro para la reducción o eliminación de contaminantes presentes en soluciones acuosas de forma más o menos selectiva.

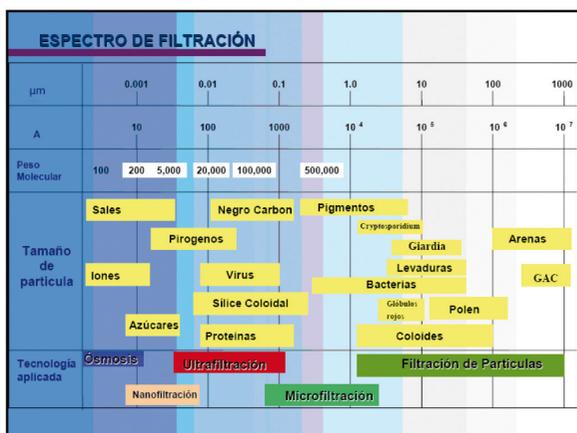


Figura 4.1. Espectro de filtración.

El desarrollo alcanzado en la tecnología de membranas permite hoy clasificarlas de acuerdo a la capacidad de separación en los procesos que se enumeran a continuación:

- Nanofiltración (NF)
- Ultrafiltración (UF)
- Microfiltración (MF)
- Ósmosis Inversa (OI)

4.2.1. Nanofiltración

La nanofiltración, también llamada ósmosis inversa a baja presión o ablandamiento por membranas, relaciona la OI y la UF en términos de selectividad de la membrana, la cual está diseñada para reducir la concentración de iones polivalentes (calcio y magnesio) en operaciones de ablandamiento. Más recientemente, la NF ha sido empleada para eliminar o separar la materia orgánica. La nanofiltración usa elementos filtrantes con poros de tamaño entre 10 y 100 Å y las presiones de trabajo están entre 0 y 3 bares. Permite la remoción de sólidos en suspensión, iones polivalentes y sustancias orgánicas de alto peso molecular como los azúcares.

En esta técnica, los iones monovalentes son rechazados débilmente por la membrana.

4.2.2. Ultrafiltración

En el tratamiento de aguas, la ultrafiltración puede definirse como una operación de clarificación y desinfección mediante el uso de una membrana. Las membranas empleadas en la UF son porosas, con diámetros de poro entre 30 a 100 Å, y permiten sólo el rechazo de solutos gruesos (macromoléculas) y de todo tipo de microorganismos como virus y bacterias. Debido a que los solutos de bajo peso molecular no son retenidos por la UF, la contrapresión osmótica puede ser despreciada, y la presión de trabajo puede mantenerse baja (1 a 10 bares).

4.2.3. Microfiltración

Una diferencia fundamental entre un proceso de microfiltración tangencial (MF) y UF es el tamaño del poro de la membrana; los de las membranas de MF son de 10^3 y 10^4 Å. Este tipo de operación se aplica primariamente a la remoción de partículas (clarificación). Las presiones son similares a las empleadas en UF. La microfiltración puede utilizarse en lugar de una filtración convencional con arena y puede utilizarse para remover arsénico con un tratamiento previo de coagulación.

4.3. ÓSMOSIS INVERSA

4.3.1. Principios del proceso

Los principios fundamentales de la ósmosis son bien conocidos [1]. Se produce cotidianamente en los seres vivos a través de sus membranas biológicas.

Si se coloca agua pura en un recipiente y en otro compartimiento del mismo se coloca una solución salina, separándolas mediante una membrana semipermeable adecuada, se producirá un pasaje espontáneo del agua pura a través de la membrana debido a la diferencia de potenciales químicos entre ambas soluciones. Este pasaje de agua diluye

la solución salina, intentando equilibrar los potenciales químicos de ambas soluciones. Este fenómeno se conoce como ósmosis, y la presión generada por el incremento de la columna hidrostática en el compartimiento de la solución concentrada se denomina presión osmótica.

Aunque las membranas semipermeables perfectas tienen la característica de permitir que el agua pase por ellas debido a la fuerza creada por la presión osmótica, las mismas constituyen una barrera que impide que las sales disueltas en el segundo compartimiento fluyan a través de las membranas, con el resultado de que el agua pura del otro compartimiento permanece sin contaminarse.

La Figura 4.2 ilustra una celda osmótica simple en la cual el agua forzada por la presión osmótica fluye a través de la membrana y diluye la solución concentrada en el otro lado. Cuando se logra el equilibrio en la celda, la altura de la solución concentrada con respecto del nivel de agua pura en el otro lado de la membrana es igual a la presión osmótica creada por el fenómeno de ósmosis.

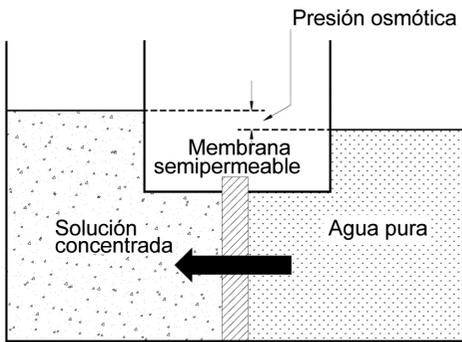


Figura 4.2. Ósmosis.

Utilizando membranas semipermeables adecuadas, es posible invertir el proceso de ósmosis natural. Para que esto ocurra, será necesario aplicar, en el compartimiento de la solución concentrada, una presión externa mayor que la presión osmótica natural de esa solución concentrada en sales. De esta forma, se invierte el sentido del flujo a través de la membrana obligando a que el solvente de la solución salina pase al compartimiento de la solución diluida [2]. El mecanismo de la ósmosis inversa se indica en la Figura 4.3.

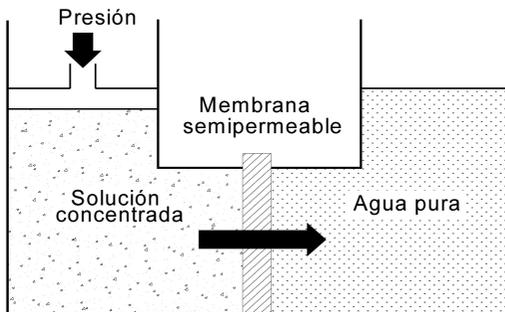


Figura 4.3. Ósmosis inversa.

Las membranas empleadas poseen innumerables poros submicrónicos, cuyos diámetros suelen variar entre 5 y 20 Å.

La presión a ser aplicada deberá superar la presión osmótica de la solución salina considerada. Para el caso de aplicación a la desalinización de aguas salobres (< 10.000 mg L⁻¹ de Sólidos Totales Disueltos, STD), se deberá operar a presiones entre 8 y 20 bares. Cuando se trata de aguas saladas (> 10.000 mg L⁻¹ de STD), se deberán emplear presiones de 25 a 60 bares. Para tratar agua de mar con una salinidad de aproximadamente 34.000 mg L⁻¹ de STD, se suele operar a una presión de 45 a 55 bares [3].

4.3.2. Mecanismos de separación

El rechazo de iones es provocado por los sitios activos de la membrana, el gradiente de concentración existente en la interfaz membrana-solución y sus consecuentes interacciones dieléctricas. Esta repulsión de sales, en la superficie de la membrana, origina una capa de agua pura que se extiende a través de los poros. El rechazo salino logrado con las membranas de ósmosis inversa es superior al 99% (ver Figura 4.4).

Las sustancias orgánicas, sin carga neta, son separadas fundamentalmente por filtrado mecánico, en cuyo caso los grados de selectividad dependen casi exclusivamente del tamaño molecular. Las moléculas orgánicas por encima de 200 de peso molecular son rechazadas por simple efecto de tamiz (ver Figura 4.5).

La estructura polimérica y su tamaño de poro, 100 veces menor que el de un filtro absoluto, permiten a las membranas de ósmosis inversa eliminar virus, bacterias, pirógenos y coloides presentes en la solución a tratar. De esta forma, a partir de aguas contaminadas, se puede producir agua con una marcada reducción en su concentración de componentes inorgánicos, orgánicos y microorganismos.

4.3.3. Condiciones de operación

Una filtración convencional es un proceso destinado a producir una separación física del material en suspensión presente en una solución. En este caso, existen sólo **dos corrientes**, alimentación y filtrado o permeado. La operación es aquí discontinua, el medio filtrante se saturará con el material retenido y deberá ser reemplazado o bien limpiado en contracorriente para poder volver a operar (ver Figura 4.6).

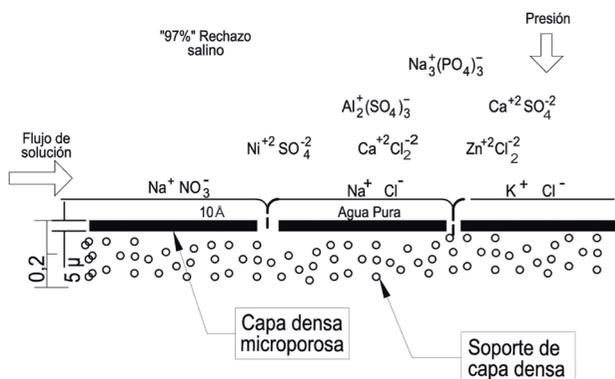


Figura 4.4. Mecanismo de rechazo salino por ósmosis inversa.

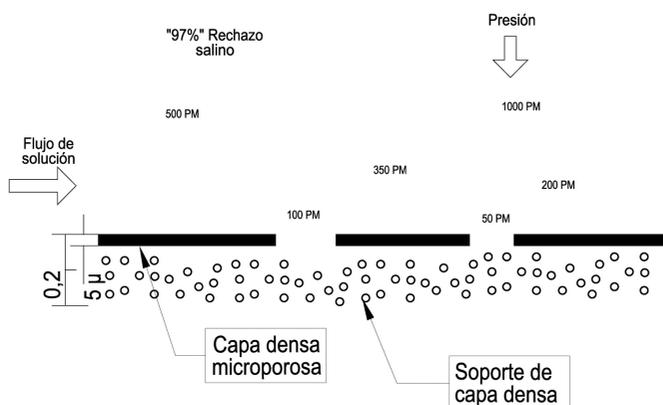


Figura 4.5. Separación de moléculas orgánicas por ósmosis inversa.

La ósmosis inversa es un proceso utilizado para separar el solvente de los solutos presentes en una solución líquida. La membrana de OI es alimentada con una presión adecuada dando lugar a la aparición de tres corrientes, la de **alimentación**, constituida por la solución salina a tratar, el **permeado** o producto conformado fundamentalmente por el solvente de la solución, con muy bajo contenido de sales, y la de **concentrado** o efluente, compuesta por la mayoría de las sales presentes en la alimentación y tan sólo una parte del solvente de la solución inicial (Figura 4.6).

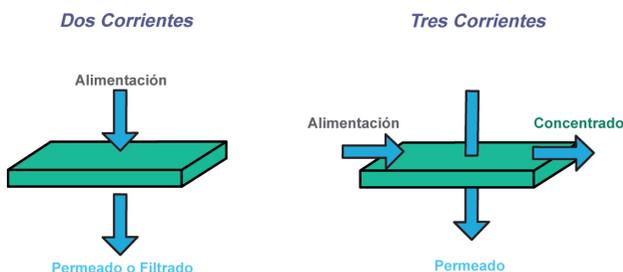


Figura 4.6. Procesos de dos y tres corrientes.

La existencia de la corriente de concentrado evita que las sales saturen y/o precipiten sobre la superficie de la membrana, permitiéndole operar en forma continua sin necesidad de regeneraciones o cambio del medio filtrante.

Este proceso, basado en el empleo de membranas sintéticas asimétricas y semipermeables, constituye una operación unitaria destinada a la separación de sólidos disueltos, donde la transferencia de masa se realiza a temperatura ambiente, en ausencia de potenciales eléctricos y sin necesidad de regeneración.

Cabe señalar que los procesos de nanofiltración, ultrafiltración y microfiltración, al igual que la ósmosis inversa, se basan en la aplicación de la tecnología de membranas en procesos de tres corrientes, también denominados procesos de flujos cruzados o de filtración tangencial.

4.3.4. Variables del proceso

En una primera aproximación, dos ecuaciones definen el pasaje de solvente (agua) y

soluto (sólidos disueltos) a través de una membrana semipermeable.

$$Q_s = K_s (\Delta C) A / t \tag{1}$$

$$Q_w = K_w (\Delta P - \Delta \Pi) A / t \tag{2}$$

donde:

Q : flujo de agua o sal a través de la membrana

K : coeficiente de permeabilidad de la membrana para agua o sales

w : agua

s : sales

ΔP : presión diferencial aplicada

$\Delta \Pi$: presión osmótica diferencial

ΔC : diferencial de concentración de solución

A : área de la membrana

t : espesor de la membrana

$\Delta P - \Delta \Pi$: presión efectiva

Estas dos ecuaciones muestran que el flujo de agua a través de la membrana es proporcional a la presión diferencial aplicada a través de la membrana (para muchas aplicaciones podemos despreñar la presión osmótica, porque ella alcanzará solamente un valor muy pequeño comparada con la presión aplicada), y el flujo de sales a través de la membrana es proporcional al diferencial de concentración a través de la misma. Así, aumentando la presión de operación, aumenta el flujo de agua con una constante de proporcionalidad igual a K_w . De las ecuaciones (1) y (2) resulta que la productividad de agua es proporcional a la presión diferencial aplicada, mientras que no lo es el flujo de sales. La Figura 4.7 muestra el efecto de la reducción de presión en el desempeño de una membrana de ósmosis inversa. Aplicando una presión de alimentación decreciente a partir de un punto dado de funcionamiento de la instalación, se puede observar que aumenta el pasaje de sales y disminuye el caudal de producto.

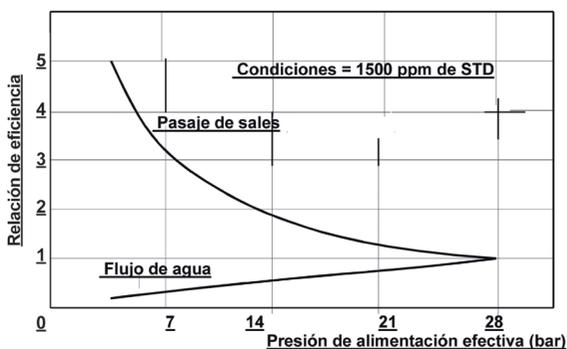


Figura 4.7. Efecto de la presión en ósmosis inversa.

Otros dos términos usados son “recuperación” y “pasaje de sales”. La recuperación o conversión, se define mediante la ecuación 3.

$$Y = \frac{Q_{(prod)}}{Q_{(lim)}} \cdot 100 \tag{3}$$

donde:

Y : porcentaje de recuperación o conversión

$Q_{(prod)}$: caudal de producto

$Q_{(alim)}$: caudal de alimentación

Esto significa simplemente que si se opera a una recuperación del 75%, partiendo de 100 L de agua de alimentación, se producirán 75 L de agua pura y 25 L de corriente de rechazo que contiene las sales disueltas.

Es deseable la operación a altos porcentajes de recuperación, porque los costos de bombeo son más bajos y menores las pérdidas de agua en la corriente de rechazo. La recuperación a la que puede funcionar un sistema de ósmosis inversa depende de la concentración de especies químicas presentes en el agua cruda, que pueden alcanzar su producto de solubilidad en la superficie de las membranas produciéndose la formación de precipitados, en algunos casos de muy difícil remoción. Son deseables recuperaciones del orden de 75-80%; sin embargo, a veces es necesario operar a conversiones más bajas, en áreas donde la composición del agua de alimentación puede forzar niveles de conversión tan bajos como 30-40% [2].

El término “pasaje de sales” se define por la ecuación:

$$P\% = \frac{C_{(alim)} - C_{(prod)}}{C_{(alim)}} \cdot 100 \quad (4)$$

donde:

P : pasaje de sales.

$C_{(prod)}$: concentración de sales (sólidos disueltos totales expresados en $\mu\text{S cm}^{-1}$ o mg L^{-1} de los iones totales presentes) en la corriente de producto.

$C_{(alim)}$: concentración de sales en la corriente de alimentación.

A menudo se usa el término “rechazo de sales”, simplemente igual a 100 menos el “pasaje de sales”, es decir:

$$R\% = \frac{C_{(alim)} - C_{(prod)}}{C_{(alim)}} \cdot 100 \quad (5)$$

El nivel de recuperación seleccionado en el diseño de la planta afectará en cierto grado el desempeño en términos de pasaje de sales, como se muestra en la Figura 4.8.

A medida que se incrementa la recuperación, la corriente de concentrado aumenta su salinidad (alrededor del doble de la concentración de la corriente de alimentación a una conversión del 50% y cerca de 10 veces la concentración de la corriente de alimentación a una conversión del 90%). Esto implica una mayor concentración salina sobre la capa activa de la membrana. A muy altos niveles de recuperación –en exceso de 80%– la presión osmótica de la corriente de concentrado se torna significativa y debe esperarse algún decrecimiento en el caudal de producto a causa de la reducción de la presión efectiva. Como se definió en la ecuación (1), el caudal de producto es proporcional a la presión efectiva [1].

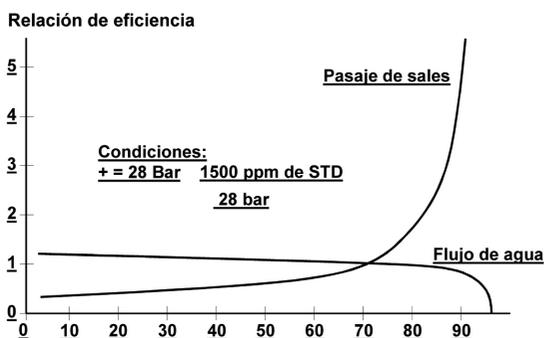


Figura 4.8. Efecto de la recuperación en la eficiencia de la ósmosis inversa.

4.3.5. Dispositivos de ósmosis inversa

El problema básico al construir un dispositivo de ósmosis inversa, o una parte del equipo que use una membrana semipermeable, es cómo disponer una membrana delgada. El caudal de agua a través de la membrana es directamente proporcional al área de la membrana e inversamente proporcional al espesor. Por lo tanto, es obviamente deseable encontrar algún medio de disponer la mayor área posible de la más delgada membrana. Esta consideración y otras de diversos grados de importancia llevaron a lo largo del tiempo al diseño de tres dispositivos.

1. Dispositivo tubular
2. Dispositivo en espiral
3. Dispositivo de fibra hueca fina

El dispositivo más utilizado en la desmineralización de aguas es en espiral. Las membranas dispuestas en espiral permiten obtener una gran superficie de membrana en un reducido volumen de cartucho.

4.3.6. Aplicaciones de los procesos de ósmosis inversa

Como se ha visto, un proceso de ósmosis inversa posee la capacidad de obtener agua con muy bajo contenido salino a partir de aguas saladas o salobres.

La fuga de sales inorgánicas que atraviesan la membrana junto con el permeado o producto es menos del 1% de la concentración salina presente en la alimentación.

Aún a partir de agua de mar se puede obtener agua potable por simple pasaje a través de las membranas de ósmosis inversa.

Estas características han hecho de este proceso el más aplicado para la potabilización de aguas con elevado contenido salino.

4.3.7. Pretratamiento

Si bien el proceso de desalinización es realizado por la membrana de ósmosis inversa, es necesario asegurar la vida útil de ésta, estimada en 3 años, evitando pérdidas de desempeño prematuras. Para ello se debe impedir que le lleguen materiales en suspensión que puedan dar lugar a la obturación de sus poros, sustancias oxidantes (cloro libre) que pueden destruir la estructura polimérica de la membrana y/o valores de pH inadecuados.

La protección de las membranas de ósmosis inversa se realiza colocando una etapa de pretratamiento previa al sistema de membranas propiamente dicho.

Si bien los elementos que integran el pretratamiento dependen del tipo de agua a tratar en cada caso, habitualmente puede estar integrado por una etapa de prefiltración lavable en contracorriente (filtro multimedia), ablandamiento o dosificación de antiincrustantes, ajuste de pH, eliminación de cloro libre y microfiltración (Figura 4.9).

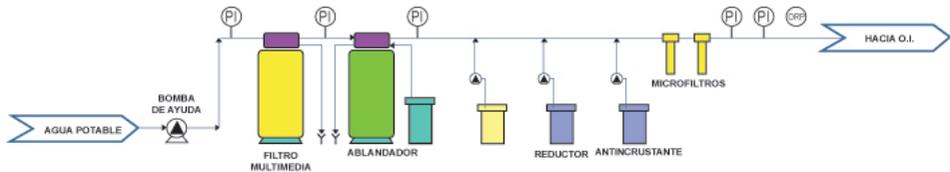


Figura 4.9. Pretratamiento.

Generalmente, cuando se trata de aguas provenientes de perforaciones, la presencia de material en suspensión es muy reducida, situación ésta que puede llegar a permitir trabajar con tan sólo una etapa de microfiltración con cartuchos descartables para atender a la reducción de la concentración de material en suspensión proveniente de esta fuente. Para determinar el tipo de pretratamiento es fundamental medir el índice de atascamiento (*Silt Density Index*, SDI) que consiste en hacer pasar el agua a tratar por un filtro de 0,45 μm y medir el tiempo en el que pasan 100 mL de agua a una determinada presión al inicio de la operación y luego de 15 minutos de comenzada la misma. El SDI debe ser menor que 3 en el agua que ingresa a las membranas de ósmosis.

4.3.8. Sistemas de ósmosis inversa

Un sistema de ósmosis inversa deberá ser alimentado por el agua pretratada y estará integrado por la unidad de bombeo que permita alcanzar la presión de operación requerida, los módulos de ósmosis inversa integrados por las membranas y las correspondientes carcasas para alojarlas, y los instrumentos en línea que permitan controlar los parámetros principales que rigen este proceso (presiones, caudales, conductividad y temperatura). Deberá contar, además, con las válvulas necesarias para su operación (Figura 4.10).

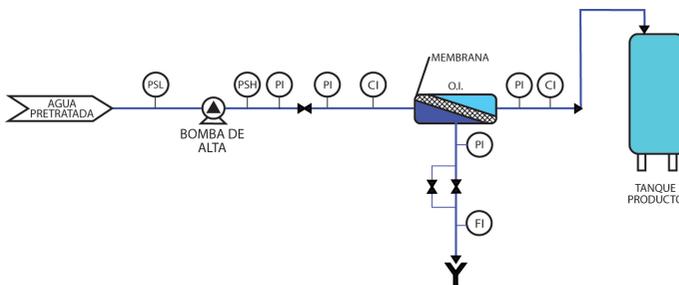


Figura 4.10. Proceso de ósmosis inversa.

4.3.9. Diseño de sistemas de ósmosis inversa

Para una correcta aplicación de esta tecnología es necesario relacionar la composición fisicoquímica del agua a tratar, la calidad de producto que se desea obtener y la producción requerida.

Por tratarse de un proceso donde una de sus corrientes está sometida a un marcado aumento de concentración de las sales presentes, se deberá asegurar que nunca se alcancen concentraciones tales que permitan la precipitación de las mismas sobre los poros de la membrana. Para ello, se deberán considerar todas las especies químicas presentes.

En la “Proyección de Diseño 1” se puede observar un ejemplo con los parámetros básicos y la calidad de agua a ser obtenida aplicando un sistema de ósmosis inversa para el tratamiento de agua de mar.

PROYECCIÓN DE DISEÑO 1:

Proyecto: Chubut	Caudal de permeado: 2,80 m ³ /h
Caudal bomba alta presión: 4,8 m ³ /h	Caudal agua cruda: 6,7 m ³ /h
Presión recomendada para la bomba: 64,2 bares	
Presión alimentación: 61,4 bares	Recuperación: 42,0%
Temp. agua alimentación: 12,8 °C (55 F)	
pH agua alimentación: 7,0	Edad de las membranas: 3,0 años
Dosis química, ppm (100%): 0,0	Disminución flux* %/año: 7,0
Incremento paso sales, %/año: 10,0	Flux promedio: 9,7 L m ² /h
Tipo de alimentación: agua de mar	

* Flux: flujo de agua tratada expresada en litros por metro cuadrado de membrana y por hora.

Ion	agua de alimentación		permeado o producto		concentrado	
	mg L ⁻¹	meq L ⁻¹	mg L ⁻¹	meq L ⁻¹	mg L ⁻¹	meq L ⁻¹
Ca	495,0	24,7	1,183	0,1	852,6	42,5
Mg	1.594,0	131,2	3,811	0,3	2.745,5	226,0
Na	11.842,0	514,9	135,614	5,9	20.319,0	883,4
K	500,0	12,8	7,153	0,2	856,9	22,0
NH ₄	0,0	0,0	0,000	0,0	0,0	0,0
Ba	0,000	0,0	0,000	0,0	0,000	0,0
Sr	0,000	0,0	0,000	0,0	0,000	0,0
CO ₃	0,1	0,0	0,000	0,0	0,2	0,0
HCO ₃	50,6	0,8	0,916	0,0	86,6	1,4
SO ₄	2.804,0	58,4	7,074	0,1	4.829,4	100,6
Cl	22.130,0	624,3	222,956	6,3	37.993,7	1.071,8
F	0,6	0,0	0,012	0,0	1,0	0,1
NO ₃	0,0	0,0	0,000	0,0	0,0	0,0
B	0,00		0,000		0,00	
As	0,000	0,0	0,000	0,0	0,0	0,0
SiO ₂	1,0		0,01		1,7	
TDS	39.417,3		378,7		67.686,6	
pH	7,0		5,5		7,2	

Como puede observarse en este caso, por tratarse de agua de mar y debido a su elevada salinidad, es necesario operar a una presión de 64,2 bares. Las recuperaciones que se suelen alcanzar para estos tipos de aguas van del 35 al 45%.

Aun a partir de un contenido de STD mayor a 34.000 mg L⁻¹, mediante el pasaje a través de una membrana de ósmosis inversa, se puede producir agua potable.

Esta tecnología se aplica habitualmente para potabilizar agua de mar en localidades costeras y en embarcaciones de ultramar.

En la “Proyección de Diseño 2”, se considera como fuente de alimentación agua salobre de pozo donde además de los excesos de concentraciones de sales en general que ésta posee, se encuentra excedida en el valor de arsénico por encima del valor máximo de 0,01 mg L⁻¹ aceptado para agua potable.

PROYECCIÓN DE DISEÑO 2:

Proyecto: agua potable	Caudal de permeado: 20,00 m ³ /h
Caudal bomba alta presión: 31,3 m ³ /h	Caudal agua cruda: 31,3 m ³ /h
Presión recomendada para la bomba: 11,7 bares	
Presión alimentación: 9,7 bares	Recuperación: 64,0%
Temperatura agua alimentación: 20,0 °C (68 F)	
pH agua alimentación: 7,5	Edad de las membranas: 0,0 años
Dosis química, ppm (100%): 0,0	Disminución flux %/año: 7,0
Incremento paso sales, %/año: 10,0	Flux promedio: 24,5 L m ² h
Tipo de alimentación: agua pozo	

Ion	agua de alimentación		permeado o producto		concentrado	
	mg L ⁻¹	meq L ⁻¹	mg L ⁻¹	meq L ⁻¹	mg L ⁻¹	meq L ⁻¹
Ca	53,7	2,7	0,201	0,0	148,8	7,4
Mg	58,0	4,8	0,217	0,0	160,7	13,2
Na	1100,0	47,8	19,605	0,9	3020,7	131,3
K	0,0	0,0	0,000	0,0	0,0	0,0
NH4	0,0	0,0	0,000	0,0	0,0	0,0
Ba	0,000	0,0	0,000	0,0	0,000	0,0
Sr	0,000	0,0	0,000	0,0	0,000	0,0
CO3	0,7	0,0	0,001	0,0	1,9	0,1
HCO3	242,8	4,0	8,598	0,1	659,2	10,8
SO4	938,0	19,5	4,677	0,1	2597,2	54,1
Cl	1125,0	31,7	22,288	0,6	3085,4	87,0
F	0,0	0,0	0,000	0,0	0,0	0,0
NO3	5,8	0,1	0,815	0,0	14,7	0,2
B	0,00		0,000		0,00	
As	0,500	0,0	0,005	0,0	1,500	0,0
SiO2	38,4		0,52		105,7	
TDS	3562,4		56,9		9794,4	
pH	7,5		6,1		7,8	

4.3.10. Eliminación de arsénico

En regiones con déficit pluvial y escasez de recursos superficiales, se crea la necesidad de explotar fuentes de agua subterráneas para obtener agua a ser potabilizada. Suele ocurrir que el principal inconveniente para la utilización de estas fuentes es su elevada salinidad. En otras ocasiones, el elevado contenido de elementos tóxicos como el As y el F convierte esa agua en inapropiada para consumo humano [4].

La capacidad que posee el proceso de ósmosis inversa de eliminar o reducir todas las sustancias inorgánicas presentes en los diferentes tipos de aguas a ser potabilizadas lo hace particularmente adecuado para potabilizar aguas con elevadas concentraciones de iones tóxicos tales como arsénico, flúor, vanadio y metales pesados en general.

Esta capacidad de reducir a menos del 1% la concentración de sustancias inorgánicas presentes cobra aún más importancia si tenemos en cuenta que, en muchos casos, éstas están acompañadas por elevadas concentraciones de sales como en general ocurre con las aguas salobres de origen subterráneo. Es por ello que se podrá potabilizar aguas que contienen elementos tóxicos en exceso y poner a cubierto los alcances de la planta potabilizadora ante posibles salinizaciones de la fuente explotada.

Esta característica puede ser observada en los trabajos y experiencias realizadas por el Centro de Investigaciones de Desalación de Aguas (CIDA), perteneciente al Instituto Nacional de Tecnología Industrial (INTI) de Argentina.

En la Tabla 1 pueden observarse los resultados obtenidos con membranas de ósmosis inversa de baja eficiencia aplicadas al tratamiento de aguas subterráneas de diferentes localidades de Argentina [5,6].

Tabla 4.1. Resultados del tratamiento de aguas subterráneas de Argentina.

Procedencia y tipo de muestra	Sólidos totales disueltos (mg L ⁻¹)	Dureza (CaCO ₃ mg L ⁻¹)	Arsénico (mg L ⁻¹ As)	Fluoruro (mg L ⁻¹ F)	Nitratos (mg L ⁻¹ NO ₃)	Sulfatos (mg L ⁻¹ SO ₄)
1 Concentrado	1697	14	0,4	14	ND	324
Permeado	44	0	< 0,002	0,3	ND2	2
Rechazo %	97,4	100	> 99,5	97,8	--	99,3
2 Concentrado	2990	295	0,3	0,6	130	372
Permeado	35	5	< 0,004	< 0,02	15	2
Rechazo %	98,8	98,3	> 86,7	> 96,7	88,4	99,4
3 Concentrado	3480	170	0,16	1,2	32	848
Permeado	130	2	< 0,003	< 0,02	5	14
Rechazo %	96,3	98,8	> 98,1	> 98,3	84,4	98,3

1. Jacinto Arauz, Prov. de La Pampa; 2. Ing. Luigi, Prov. de La Pampa; 3. Sachayov, Prov. de Santiago del Estero.

4.4. CONCLUSIONES

La aplicación del proceso de ósmosis inversa a la potabilización de aguas conteniendo elevadas concentraciones de arsénico presenta ventajas que pueden resumirse en los conceptos siguientes:

- Permite reducciones de las concentraciones de arsénico mayores al 99%.
- Permite reducir la concentración de las restantes especies químicas presentes para alcanzar los límites exigidos para agua potable.
- Los sistemas pueden ser diseñados para atender producciones de 5 L/h a más de 20.000 m³/h para el abastecimiento de servicios individuales o redes públicas de agua potable.
- Permite determinar, en forma indirecta, la concentración de arsénico y del contenido total de sales presentes en el agua tratada mediante la medición de la conductividad, pudiéndose asegurar la potabilidad del agua tratada sin análisis fisicoquímicos de

laboratorio.

- No requiere regeneraciones químicas para su operación.
- Posee capacidad de atender adecuadamente futuros aumentos en la salinidad y/o en la concentración de elementos tóxicos, como por ejemplo el arsénico.
- Debido a la característica modular permite aumentar la producción de acuerdo con el incremento de la demanda.

En el Capítulo 9 se hará referencia a otras experiencias desarrolladas en Argentina para el tratamiento de arsénico por ósmosis inversa.

REFERENCIAS

1. American Water Works Association Research Foundation, Lyonnaise des Eaux, Water Research Commission of South Africa: *Water treatment membrane processes*, MacGraw-Hill; New York, NY, EE.UU, 1996.
2. Loeb, S., Sourirajan, S.: *Sea water demineralization by means of a semipermeable membrane*. Universidad de California, Report 60-60, Los Angeles, Department of Engineering, 1960.
3. Tarquini, G.: *Agua Tecnología y Tratamiento*, 36, 1976, Buenos Aires.
4. Trelles R.: *Química de las aguas de la República Argentina*, Universidad de Buenos Aires, Facultad de Ingeniería, Instituto de Ingeniería Sanitaria. Argentina. N° 12, 1972.
5. Tarquini G., Dodero E., Abitbol A., Azar H.: Tres años de experiencia en la planta de desalación de aguas de Selva, Provincia de Santiago del Estero. Asociación Argentina de Ingeniería Sanitaria y Ciencias del Ambiente. Publicación XIX Congreso Interamericano de Ingeniería Sanitaria y Ambiental. Vol. 2. Santiago de Chile, 1984.
6. Dodero E., Martínez L., Pirosky A., Tarquini G.: *Ensayos de eliminación de arsénico en agua por ósmosis inversa (2da. parte)*. Asociación Argentina de Ingeniería Sanitaria y Ciencias del Ambiente. Potabilización de aguas con arsénico y flúor. Tomo 1, 1996.

Capítulo 5

Tecnologías fotoquímicas y solares para la remoción de arsénico de soluciones acuosas. Estado del arte

MARÍA EUGENIA MORGADA Y MARTA I. LITTER

5.1. TECNOLOGÍAS FOTOQUÍMICAS. INTRODUCCIÓN

La energía solar, abundante en muchas regiones donde el problema del arsénico es dramático, puede usarse como base de tecnologías muy económicas. El uso de luz solar natural o artificial y hierro disuelto en la remoción de arsénico del agua ha sido objeto de varias investigaciones en la última década. Como ya se ha dicho en los capítulos anteriores de este libro, el As en su forma trivalente es más difícil de ser eliminado que en forma pentavalente. Por lo tanto, el tratamiento debe partir de una etapa de oxidación previa, y es posible para ello utilizar métodos avanzados de oxidación bajo luz UV empleando un fotoabsorbedor. Su combinación con un adsorbente o coprecipitante apropiado permitirá la remoción del As(V) generado. Otra posibilidad es que la tecnología permita la reducción tanto de la forma pentavalente como de la trivalente a arsénico elemental, una forma sólida no móvil que puede eliminarse de esta manera de la fase acuosa.

5.2. REMOCIÓN DE ARSÉNICO POR LUZ Y OXIDANTES QUÍMICOS

5.2.1. Efecto de la luz directa sobre la oxidación de de arsénico

Aunque la oxidación de As(III) por oxígeno atmosférico es termodinámicamente posible, es muy lenta. Sin embargo, la irradiación luminosa puede acelerar el proceso, tal como indican Bissen y col. [1]: si bien los autores no observaron oxidación de As(III) (1 mg L^{-1}) en soluciones oxigenadas al cabo de una semana, la irradiación con un simulador solar produjo la oxidación del 54% del As(III) original en 45 minutos. Los autores atribuyen la aceleración de la oxidación a: i) presencia de contaminantes a nivel de trazas en las paredes del reactor, ii) una muy débil absorbancia de As(III) ($\epsilon < 5 \text{ L mol}^{-1}$) a longitudes de onda mayores a 289 nm o iii) aumento de la temperatura. Sin embargo, el uso de iluminación directa para promover la oxidación de As(III) es muy poco eficiente para su empleo en la remoción de As de aguas.

5.2.2. Oxidación de arsénico en presencia de luz UV y peróxido de hidrógeno

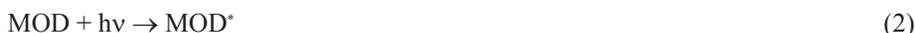
Si bien el peróxido de hidrógeno (H_2O_2) es capaz de oxidar As(III) a As(V) en la oscuridad,

se necesita un gran exceso del mismo para llegar a la oxidación completa. En contraste, Yang y col. [2] encontraron que en presencia de luz UV (con una lámpara de media presión de mercurio), la oxidación se completa en menos de 10 minutos (concentración inicial: 525 μM de As(III) en solución saturada con aire a pH 9). La oxidación se produce debido a la formación de los radicales $\text{HO}\cdot$ (poderosos oxidantes) por fotólisis de H_2O_2 (en realidad su base conjugada HO_2^-) y posterior ataque oxidativo al As(III) por estos radicales:



5.2.3 Efecto de la luz y la materia orgánica en aguas naturales sobre la oxidación de de arsénico

La materia orgánica disuelta (MOD) puede inducir la formación de H_2O_2 en aguas naturales por un proceso fotoquímico. La absorción de luz por ciertos grupos cromóforos de la MOD resulta en un estado excitado intermedio MOD^* , que transfiere electrones al O_2 para formar el radical superóxido, seguido de la dismutación del HO_2^- y posterior reducción de O_2 [3]:



Buschmann y col. [4] observaron que la velocidad de fotooxidación del As(III) en aire en presencia de luz aumenta linealmente con la concentración de MOD (ácidos húmicos).

A pesar de estos hallazgos, el efecto de la materia orgánica disuelta en la fotooxidación de As(III) mediante luz UV y visible ha sido poco estudiado, excepto en combinación con otros metales como Fe, Al y Mn, como veremos a continuación [3].

5.2.3. Procesos Foto-Fenton [5-12]

El efecto de la presencia de MOD sobre la velocidad de fotooxidación del As(III) es mucho mayor en presencia de Fe(III) (como complejos polinucleares Fe(III)-(hidr)oxo o complejos Fe(III)-L, donde L es un ligando orgánico) [4]. Se produce una reacción fotoquímica de transferencia de carga en la cual se forma $\text{HO}\cdot$ o $\text{R}\cdot$ a partir de estos complejos:



Una vía alternativa a las reacciones (2)-(5) sería la formación de H_2O_2 por reacción del superóxido con metales como el Fe(II) [13]:



Una vez formado el H_2O_2 , tiene lugar la conocida reacción de Fenton (9), es decir, la producción de radicales hidroxilo por reacción entre Fe(II) y agua oxigenada:



La oxidación del As(III) puede ser promovida por la acción de $\text{HO}\cdot$ u otras especies reactivas de oxígeno (p. ej., $\text{HO}_2\cdot$, $\text{O}_2\cdot^-$, H_2O_2 , *reactive oxidative species*, ROS) originadas a partir de las reacciones anteriores. Se puede encontrar más detalles sobre estas reacciones en las referencias [5] a [12].

Las reacciones de Fenton son fuertemente dependientes del pH, siendo 2,8 un valor óptimo. A valores mayores que el óptimo, precipitan óxidos e hidróxidos de hierro, lo cual desacelera la reacción y produce barros indeseables que deben eliminarse en un paso posterior. La relación molar $\text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe}^{2+}$ es un parámetro importante, debiéndose agregar continuamente dichos componentes en cantidades estequiométricas. Sin embargo, en las reacciones foto-Fenton sólo debe reponerse H_2O_2 , dado que el Fe^{2+} es continuamente regenerado, permitiendo el uso de menores cantidades del mismo.

Este tipo de reacciones se han aplicado como método para la oxidación de As(III) , y existen de ello varios ejemplos en la literatura, como los que se citan a continuación. Khoe y col. [14] y Zaw y Emmett [15] propusieron y posteriormente patentaron el tratamiento de residuos líquidos ácidos de minas por irradiación con luz UV o solar de sales de hierro. En el proceso, el hierro agregado actúa como oxidante y como coagulante, y la oxidación produce sólidos estables que pueden disponerse en forma segura. En 1996, se realizó una demostración de esta tecnología en Montana (EE.UU.), donde se emplearon dos tipos de fotorreactores para tratar aguas conteniendo varios mg L^{-1} de As : (a) contenedores de plástico de alrededor de 85 L para un proceso solar y (b) un reactor con 24 lámparas de baja presión de mercurio de 65 W de capacidad. Dado que las aguas contenían una alta proporción de hierro como Fe(II) (en relación molar $\text{Fe(II)}/\text{As(III)}$ entre 12 y 506), se favorecía la iniciación del proceso fotoquímico y esto permitía sostener la oxidación de As(III) en el agua ácida. El proceso de oxidación de As en una mina abandonada se completó en alrededor de 1- 6 h en presencia de luz solar [16], y el proceso fue luego adaptado para una demostración de campo en Bangladesh [17]. Se desarrolló más tarde otro proceso asistido por luz UV, efectivo a pH neutro o alcalino, que utiliza S(IV) u otra forma oxidable de azufre como fotoabsorbedor en presencia de oxígeno [15,18].

Kocar e Inskeep [3] evaluaron el uso de ferrioxalato bajo radiación UV para la oxidación de As(III) en un amplio rango de pH (3-7). La fotólisis de trisoxalato ferrato conduce al radical anión oxalilo, $\text{C}_2\text{O}_4^{\cdot-}$, que se descarboxila rápidamente para dar $\text{CO}_2\cdot^-$. En condiciones aeróbicas, este radical reacciona muy rápidamente con O_2 :



y, dependiendo del pH, resulta en la formación radical superóxido o hidroperoxilo, seguido de la formación de H_2O_2 y $\text{HO}\cdot$ de acuerdo a las ecuaciones (5) a (9).

5.2.4. Remoción de arsénico por oxidación solar (SORAS)

El método SORAS (*Solar Oxidation and Removal of Arsenic*) es un proceso muy simple basado en reacciones de tipo foto-Fenton, diseñado para proveer agua potable libre de arsénico en zonas de muy escasos recursos; el proceso ha sido utilizado con considerable éxito en la purificación de aguas subterráneas con altas concentraciones de arsénico para consumo en hogares individuales en Bangladesh e India [19, 20]. Luego veremos que el éxito del método se debe en parte a que esas aguas contienen hierro naturalmente.

El proceso consiste en la irradiación solar del agua en botellas transparentes incoloras de PET (polietiléntereftalato) u otro material transparente a la radiación UV-A durante un cierto tiempo (usualmente varias horas) con el agregado de unas pocas gotas de jugo de limón (pequeñas cantidades de ácido cítrico). Durante la noche, las botellas se colocan en forma vertical permitiendo la precipitación de flóculos que se forman con el hierro presente en el agua; una decantación o filtración posterior produce agua pura [21]. Como se observa en la Figura 5.1, el proceso oxida As(III) y el hierro forma oxihidróxidos de hierro(III) sobre los cuales el As(V) resultante se adsorbe o incorpora fuertemente al sólido. Las especies de tipo ROS se forman a través de las reacciones vistas en la sección anterior.



Figura 5.1. Esquema del método SORAS. Oxidación del As(III) a As(V) a través de los oxidantes formados fotoquímicamente y posterior coprecipitación de los oxihidróxidos de hierro y el As(V).

Las botellas de PET han sido utilizadas con éxito en la llamada Tecnología de Desinfección Solar (Solar Disinfection, SODIS) [22], cuyo objetivo es proveer agua segura en zonas aisladas de bajos recursos. En esta tecnología, se exponen botellas con agua a la luz solar por varias horas. De esta forma, los microorganismos patógenos son inactivados por la radiación UV cercana en sinergia con la radiación infrarroja. Si bien el método no esteriliza el agua, se eliminan microorganismos patógenos, causantes de serias enfermedades (cólera, diarrea, infecciones intestinales, etc.). Las botellas de PET pueden usarse en el método SORAS y presentan varias ventajas con respecto a los contenedores abiertos ya que no hay peligro de contaminación por microbios aéreos, hay una mínima pérdida de CO_2 y la precipitación y decantación de los oxihidróxidos de hierro es más simple en las botellas posicionadas verticalmente, que se ha probado pueden ser reutilizadas durante varios meses sin que exista peligro de contaminación

proveniente del material plástico.

El método SORAS es una tecnología económica que puede reducir los niveles de arsénico a valores por debajo de los límites permitidos. Sin embargo, la eficiencia de este método es muy dependiente de la matriz del agua, y se deben efectuar diversas pruebas para adaptar esta tecnología a cada región [23]. Se han realizado ensayos de esta tecnología en Nicaragua, Bangladesh, Perú, Chile y Argentina [9,20,24-33]. Las experiencias de Argentina y Chile se reportan en los capítulos 12 y 15.

5.3. FOTOCATÁLISIS HETEROGÉNEA CON TiO_2

5.3.1. Generalidades

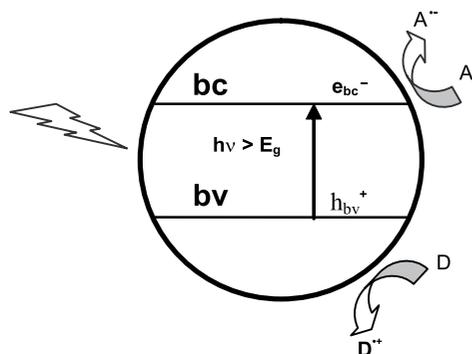
La fotocatalisis heterogénea (FH) es una opción muy conveniente para la purificación y remediación de agua y aire. Existen excelentes revisiones sobre esta tecnología a las cuales puede acudir el lector interesado [6,34-40]. A continuación, haremos una breve referencia de los fundamentos de este proceso que justifican la posibilidad de su aplicación a la remoción de As de aguas.

La fotocatalisis heterogénea utiliza la excitación de un semiconductor de banda ancha, suspendido en agua, con luz de energía igual o mayor a su *bandgap** (E_g). El TiO_2 es el material semiconductor más ampliamente utilizado con fines fotocatalíticos, debido a sus excelentes propiedades ópticas y electrónicas, estabilidad química, ausencia de toxicidad química y bajo costo. Los *bandgaps* de energía de las formas fotocatalíticas del TiO_2 , anatasa y rutilo, son 3,23 eV (correspondiente a 384 nm) y 3,02 eV (correspondiente a 411 nm), y estos valores corresponden a la energía mínima que debe darse al material en forma de radiación luminosa para que luego de su absorción le permita comenzar una reacción fotocatalítica [36]. La compañía alemana Degussa (actualmente Evonik) produce, bajo el nombre de P-25, la forma comercial fotocatalítica de TiO_2 más difundida. Para el Degussa P-25, los valores de los bordes de las bandas de conducción y valencia a pH 0 han sido calculados como -0,3 y +2,9 V, respectivamente [41]. Por lo tanto, luego de la irradiación del semiconductor, se forman electrones en la banda de conducción (e_{bc}^-) y huecos en la banda de valencia (h_{bv}^+) que pueden recombinarse o migrar a la superficie donde reaccionan con especies donadoras (D) oceptoras (A) (Figura 5.2). El nivel de energía en la base de la banda de conducción es en realidad el potencial de reducción de los fotoelectrones, mientras que el nivel de energía en la base de la banda de valencia determina la capacidad oxidativa de los fotohuecos, y cada uno de estos valores indica la capacidad del sistema para promover reducciones y oxidaciones. Los electrones y huecos son, por lo tanto, capaces de iniciar reacciones de oxidación o reducción de compuestos orgánicos o inorgánicos disueltos en el sistema acuoso y cercanos a la superficie de la partícula. Los huecos de la banda de valencia son oxidantes fuertes que pueden atacar directamente especies oxidables o formar radicales hidroxilo HO^\bullet a partir del agua o iones hidróxido, mientras que los electrones de la banda de conducción son reductores suaves.

Desde un punto de vista termodinámico, se deben tener en cuenta los potenciales de los pares rédox involucrados en la FH. Los procesos fotocatalíticos heterogéneos bajo condiciones de iluminación de laboratorio o solar tienen lugar solamente a través de pasos monoeléctricos, no siendo posibles las transferencias de electrones multielectrónicas

* En semiconductores y aislantes, el *bandgap* es la diferencia de energía entre el final de la banda de conducción y el comienzo de la banda de valencia. No está aún aceptada su traducción al español por lo cual usaremos el término en inglés.

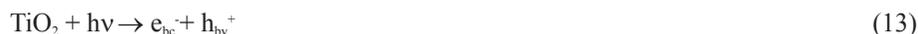
a los compuestos en la superficie de la partícula. De acuerdo con esto, los metales o metaloides pueden ser fotocatalíticamente reducidos a su siguiente estado de oxidación menor por electrones de la banda de conducción si tienen potenciales redox más positivos que el potencial de banda plana** (V_{fb}) de la banda de conducción, y pueden ser oxidados a su siguiente estado de oxidación mayor por los huecos de la banda de valencia si tienen potenciales redox más negativos que la V_{fb} [34, 35, 38].



Partícula de TiO₂

Figura 5.2. Diagrama simplificado del proceso de fotocatalisis heterogénea que ocurre en una partícula de TiO₂ iluminada.

El esquema arriba descrito se completa con las siguientes ecuaciones básicas donde están involucrados e_{bc}^- , h_{bv}^+ y HO \cdot :



En particular, el O₂ adsorbido sobre la superficie del TiO₂ puede ser reducido por los e_{bc}^- , generando O $_2^-$ en una reacción de transferencia de electrones termodinámicamente posible pero bastante lenta [11]. Los valores de $E^0(\text{O}_2/\text{O}_2^-)$ y $E^0(\text{O}_2/\text{HO}_2\cdot)$ a pH 0 reportados en soluciones homogéneas son de -0,3 y -0,05 V, respectivamente; los potenciales de reducción en la superficie del TiO₂ son probablemente menos negativos. Como indica la siguiente serie de ecuaciones, esta vía catódica es una fuente adicional de radicales hidroxilo:



** Potencial al cual no existe exceso de carga en el semiconductor y no hay campo eléctrico ni región de carga espacial, de tal forma que no hay doblado de bandas.



En condiciones anóxicas, los protones son los aceptores de electrones más fuertes, siendo reducidos a átomos de hidrógeno que se combinan luego dando moléculas de hidrógeno [42].



Sin embargo, esta reacción es muy poco probable sobre TiO_2 puro debido a que el potencial del par H/H^+ es muy negativo y la reducción no ocurre con los electrones de la banda de conducción. Solamente tendrá lugar en condiciones especiales, por ejemplo cuando el TiO_2 posea partículas de Pt sobre la superficie que puedan almacenar electrones.

Si en la solución existe un ion metálico o metaloide de potencial rédox adecuado, los electrones de la banda de conducción pueden reducir estas especies a estados de oxidación menores:



Alternativamente, el metal o metaloide puede ser oxidado por los huecos o los radicales hidroxilo:



Los tratamientos fotocatalíticos pueden transformar especies iónicas a sus correspondientes formas elementales sólidas y depositarlas sobre la superficie del semiconductor, o convertirlas en formas solubles menos tóxicas. Cuando la transformación al estado cerovalente es posible, esto permite la recuperación del metal o metaloide depositado sobre el fotocatalizador empleando procedimientos mecánicos o químicos, con un importante ahorro económico. Desde los comienzos del desarrollo de la fotocatálisis heterogénea, la transformación y el depósito de metales- principalmente los más nobles, caros y tóxicos- fue vista como una de las potenciales aplicaciones de esta tecnología debido a los aspectos económicos y ambientales involucrados. En ese sentido, se han ensayado diferentes semiconductores en la transformación fotocatalítica o deposición de metales o metaloides tales como el arsénico, cromo, oro, plata, platino, paladio, rodio, mercurio, plomo, manganeso, talio y cobre, entre otros [43].

Pueden considerarse tres tipos de mecanismos para la remoción fotocatalítica de iones metálicos [44,45]: (a) reducción directa por los electrones fotogenerados; (b) reducción indirecta por intermediarios generados por la oxidación, por huecos o radicales hidroxilo, de especies donadoras de electrones presentes en el medio; (c) remoción oxidativa por huecos o radicales hidroxilo; los tres mecanismos se muestran en la Figura 5.3.

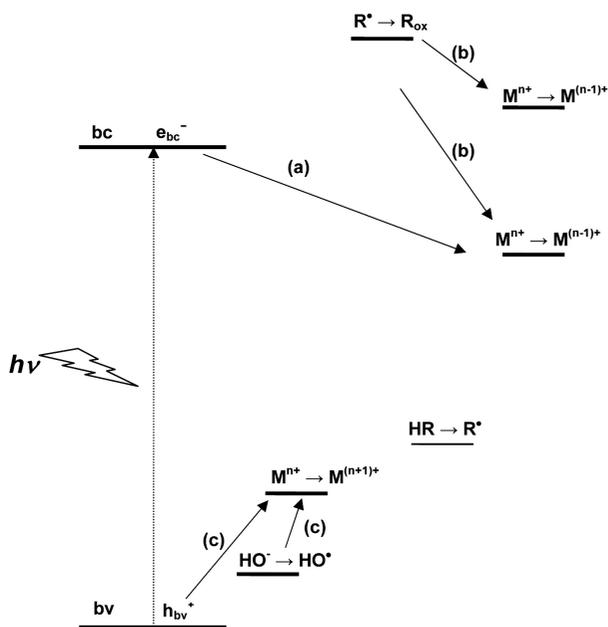


Figura 5.3: Diagrama esquemático de la transformación fotocatalítica de iones metálicos sobre el TiO_2 . Se indican las diferentes vías (a), (b) y (c). El diagrama de energía es sólo cualitativo.

En la reducción directa (a), el paso inicial de transferencia de un electrón, ec. (23), se considera usualmente el paso determinante de la velocidad [46]. Para predecir la factibilidad de la transformación, debe relacionarse el potencial de reducción del primer paso con la energía de la banda de conducción. La reacción anódica conjugada de la ec. (23) es la oxidación del agua por huecos u HO^\cdot , iniciada por la reacción (15), que resulta finalmente en protones y oxígeno:



Alternativamente, compite con esta reacción la de reoxidación de las especies metálicas reducidas a su estado original, generando un circuito improductivo en el proceso completo:



Debido a que la reacción de oxidación del agua es un proceso de 4 electrones muy lento, la transformación reductiva de un metal puede mejorarse mediante el agregado de especies orgánicas que compitan eficientemente con la reacción (26) [47,48]. El proceso puede ser mejorado aún más si a partir de la especie de sacrificio se forma una especie fuertemente reductora, dando lugar a una vía indirecta (reacción tipo (b)), como se verá luego. El proceso es muy dependiente de la naturaleza del agente agregado: ácidos de bajo peso molecular, alcoholes y aldehídos tienen poco efecto, mientras que especies orgánicas fuertemente oxidables como EDTA, ácido salicílico y ácido cítrico proveen velocidades de reducción altas. Estos compuestos orgánicos son oxidados por los huecos o radicales hidroxilo en reacciones irreversibles, evitando la recombinación de pares electrón-hueco y mejorando la reducción de los iones metálicos:



La reducción indirecta (mecanismo (b)) fue sugerida por Baba y col. (1986) [49], quienes analizaron la fotodeposición de Pt, Ag y Au sobre un electrodo anódico de TiO_2 en una solución conteniendo alcoholes (metanol, etanol o 2-propanol). Puesto que no se observaba deposición del metal en ausencia de alcoholes, los autores propusieron que los electrones fotogenerados en la banda de conducción del TiO_2 no participaban directamente en la deposición. Como resultado, se propone que la reducción se lleva a cabo por intermediarios generados por ataque de h_{bv}^+ o HO^\cdot a alcoholes o ácidos carboxílicos, con la formación de especies altamente energéticas (R^\cdot) (ver Figura 5.3):



En el caso del metanol, etanol o 2-propanol, los R^\cdot son 1-hidroalquilradicales, mientras que en el caso de los ácidos fórmico u oxálico se forma CO_2^\cdot , radical fuertemente reductor, y otros ácidos carboxílicos generan especies reductoras similares. Al mismo tiempo, la presencia de HR en concentraciones relativamente altas favorece la reacción (28) evitando la reacción (26).

La reacción catódica conjugada en condiciones anóxicas será la reducción del H^+ por los electrones de la banda de conducción (si esta reacción es posible por acumulación de electrones en los núcleos de los metales que comienzan a formarse) o por R^\cdot , con la formación de H_2 (reacciones (21) y (22)), o bien la reducción de M^{n+} :



donde R_{ox} es un aldehído, una cetona o CO_2 , dependiendo del compuesto. Ambos procesos serán competitivos y dependerán de factores termodinámicos y cinéticos. En la Figura 5.3, se presenta un diagrama simplificado de estos procesos.

Obviamente, si el potencial para la reducción de un electrón del metal es el adecuado, como se describe para el M^{n+} en la Figura 5.3, puede tener lugar la reacción directa (a). Este no es el caso del Pb(II), Ni(II) o Tl(I) que sólo reaccionarán a través del mecanismo indirecto (b).

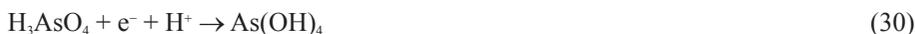
Luego de esta primera etapa, R^\cdot o e_{bc}^- pueden continuar procesos de reducción hasta llegar a la formación de una especie metálica estable. Se ha señalado que la reducción directa de iones metálicos a su estado cerovalente mediante radicales reductores es bastante lenta, pero una vez que se forman algunos núcleos metálicos, éstos sirven como sitios catódicos para facilitar las reducciones posteriores.

En el mecanismo (c), la transformación oxidativa de las especies metálicas tiene lugar por el ataque de huecos o radicales hidroxilo (u otras ROS) (ver Figura 5.3). Esto ocurre de acuerdo a la reacción (24), donde la oxidación del metal o metaloide a un estado de oxidación mayor es termodinámicamente posible (casos de Pb(II), Mn(II), Tl(I) y As(III)).

5.3.2. Fotocatálisis heterogénea para la remoción de arsénico

La transformación de As(V) o As(III) a un estado de oxidación inferior por FH a través de la vía reductiva conducida por electrones de la banda de conducción del TiO_2 , que podría conducir a la formación de As elemental, no es termodinámicamente posible. Esto ha sido demostrado recientemente por experimentos de *stopped-flow* llevados a cabo por nuestro

grupo de trabajo [50]. Como ya se ha dicho, la fotocatalisis heterogénea bajo condiciones de iluminación de laboratorio o solar tiene lugar a través de pasos monoelectrónicos, y estos resultados concuerdan con el potencial estándar de reducción altamente negativo del par As(V)/As(IV) reportado por Kläning y col. ($E^0 \approx -1,2 \text{ V}$ [52]) para el proceso:



Sin embargo, es factible la operación de un mecanismo reductivo indirecto, más efectivo a pH ácido. Yang y col. [2] obtuvieron remoción completa de As(V) en presencia de metanol bajo corriente de nitrógeno a pH 3, lo cual indica que el metaloide sufre una reducción. Como evidencia de esto, mediciones de XPS realizadas por los autores revelaron la presencia de As elemental depositado sobre el fotocatalizador. Trabajos en la misma dirección, utilizando otros donores de electrones como 2-propanol y ácido fórmico se están realizando en nuestro laboratorio y hemos detectado por primera vez la formación de As elemental como un depósito gris sobre el TiO_2 [51].

Por otra parte, la FH oxidativa por el mecanismo (c) (Figura 5.3) puede ser una opción conveniente para la oxidación de As(III) a As(V). Kläning y col. [52] reportan un E^0 para el par As(IV)/As(III) de +2,4 V, de acuerdo a la siguiente reacción de un electrón:



que indica un proceso termodinámicamente muy favorable tanto para el ataque de huecos como de HO^\bullet . Si bien la oxidación de As(III) a As(V) puede ocurrir en presencia de TiO_2 en un medio saturado con aire en la oscuridad, esta reacción es muy lenta; sin embargo, se ha reportado que en presencia de luz UV, TiO_2 y un atrapador de electrones como O_2 , la oxidación de As(III) (525 μM) a As(V) se completa en unos 30 min [2].

De acuerdo a esto, en la literatura se describen otros ejemplos de remoción oxidativa de As(III) usando fotocatalisis heterogénea con TiO_2 bajo luz UV [1,53-62]. En todos los casos, la oxidación del As(III) fue muy rápida, teniendo lugar en una escala de tiempo de 10-100 min en concentraciones en el rango de micromolar a milimolar. La velocidad de reacción no depende del pH, por lo menos entre 5 y 9, pero no es necesario el uso de pH ácidos. El agregado de Fe(III), polioxometalatos, fluoruros y ácidos húmicos, así como la platinización del TiO_2 , incrementan la velocidad de oxidación. La reacción fue muy rápida en presencia de oxígeno pero aún en su ausencia fue posible la oxidación.

Los mecanismos de oxidación de As(III) por FH fueron analizados por varios autores [53-58,60]. Existió durante cierto tiempo una controversia en cuanto a la identificación del oxidante principal. Algunos investigadores propusieron al ion superóxido ($\text{HO}_2^\bullet/\text{O}_2^{\cdot-}$) y otros al HO^\bullet (o huecos), de acuerdo a las siguientes ecuaciones:



Finalmente, se llegó a la conclusión de que la oxidación ocurre principalmente a través de HO^\bullet o huecos, con poca participación del superóxido. La participación de HO^\bullet en la vía oxidativa fue también confirmada en presencia de Fe(III) [53].

Si bien la FH oxidativa no remueve el As(V) de la solución pues los óxidos de titanio usados en fotocatalisis poseen poca capacidad de adsorción de arsénico, puede emplearse como proceso oxidativo previo al paso siguiente de coprecipitación o adsorción, que

promueve la inmovilización y remoción de la especie. Así, en el capítulo 12 veremos casos estudiados en nuestro laboratorio que combinan el tratamiento fotocatalítico con el agregado de hierro cerivalente o de sales de hierro para efectuar la separación de As(V) por coprecipitación [63-65].

Zhang e Itoh [66] describieron un caso muy interesante en el cual se usa un adsorbente económico y ecológico para la remoción de As(III). El material está formado por una mezcla de TiO₂ y escoria de óxidos de hierro obtenida en un incinerador de residuos sólidos. El arsenito es oxidado a arseniato en una etapa rápida (100 mg L⁻¹ de arsenito fueron completamente oxidados en 3 horas bajo irradiación con luz UV), seguido de una adsorción lenta del arseniato formado; este material mostró una capacidad de adsorción mayor que la de la anatasa pura.

Li y col. estudiaron la remoción de As(III) en agua mediante nanopartículas de TiO₂ dopado con nitrógeno y modificado con paladio (TiON/PdO) en presencia de luz visible, obteniendo valores por debajo de 10 µg L⁻¹. Este resultado puede atribuirse al efecto combinado de adsorción y fotooxidación por el TiON/PdO; la alta actividad fotocatalítica del material bajo luz visible se debe al alto acoplamiento optoelectrónico entre PdO y TiON [67].

Sin embargo, el uso de fotocatalizadores en suspensión tiene el inconveniente de que debe ser separado del agua en tratamiento, involucrando una etapa adicional usualmente costosa. Este problema puede superarse si se fija el catalizador con un diseño de lecho fijo o fluidizado. En este sentido, Ferguson y Hering reportan un método para oxidar As(III) usando un lecho fijo en el cual la solución circula a través de esferas de vidrio recubiertas con TiO₂ [68]. Los autores estudiaron la influencia de distintos factores en la eficiencia de oxidación de As(III) tales como el tiempo de residencia en el reactor, la concentración inicial de arsenito, el número de capas de TiO₂ que impregnan las esferas, la matriz de la solución y la fuente lumínica. La reacción también fue efectiva bajo luz solar natural. Los resultados fueron empleados para caracterizar la reacción y determinar la aplicabilidad del método en el tratamiento de agua. Se concluye que este catalizador soportado puede ser una opción viable para la preoxidación de As(III) a As(V) antes del tratamiento de remoción, con un diseño que usa materiales de bajo costo, requerimientos químicos mínimos y operación simple, atractivos para suministros de agua pequeños en lugares con recursos económicos limitados.

Dado que en el caso del arsénico la FH puede ocurrir tanto por vía reductiva como oxidativa, Yang y col. [2] propusieron un esquema para la remoción fotocatalítica de As en dos etapas: en la primera, se oxida el As(III) a As(V) por FH o por la sencilla ruta con UV/H₂O₂; en una segunda etapa de abatimiento reductivo, se ajusta el pH a nivel ácido, se agrega metanol y bajo irradiación se logra la inmovilización del As sobre el TiO₂ como especie elemental (As(0)).

5.4. OTRAS TECNOLOGÍAS FOTOQUÍMICAS OXIDATIVAS

Neppolian y col. [74] describieron la oxidación fotoquímica de As(III) a su forma menos tóxica mediante peroxidisulfato de potasio (K₂S₂O₈). Observaron que la velocidad de oxidación era excepcionalmente alta en comparación con la cantidad de iones peroxidisulfato (KPS) utilizada, y que la intensidad de luz UV era de gran importancia en la formación de radicales anión sulfato (SO₄⁻) a partir de la disociación de KPS. Se observó además que variaciones de pH entre 3 y 9 no tenían gran influencia. Se confirmó la importancia del oxígeno disuelto en la reacción mientras que la presencia de ácidos

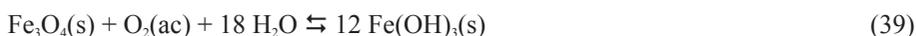
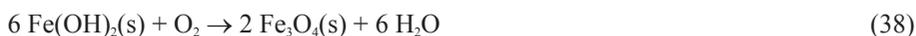
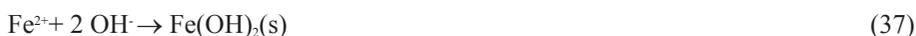
húmicos, aún en concentraciones de 20 mg L⁻¹, no tendría efectos negativos.

Por su parte, Yeo y Choi estudiaron la reacción de arsenito bajo irradiación con luz de 254 nm mediada por yoduro, encontrando una oxidación cuantitativa a As(V), y proponiendo un mecanismo para la reacción [75]. Los autores indican que el proceso se podría aplicar al tratamiento de aguas subterráneas y aguas ácidas de minas contaminadas con As en el rango 1-1.000 µg L⁻¹ y mayores, empleando directamente las lámparas germicidas ya existentes en las plantas de tratamiento usadas con fines de desinfección.

5.5. TECNOLOGÍAS BASADAS EN EL HIERRO CEROVALENTE

El hierro cerovalente (ZVI) es un material cada vez más usado para el tratamiento de diversos contaminantes, en particular los metales tóxicos. Es el componente principal de las barreras subsuperficiales reactivas permeables (PRBs) (ver Capítulo 7), una alternativa económica consistente en un tratamiento pasivo *in situ* que degrada o inmoviliza los contaminantes a medida que el agua subterránea fluye a través de él. Las principales ventajas del ZVI incluyen su bajo costo, simplicidad en el manejo y escalabilidad. El método convierte Cr(VI) en Cr(III) insoluble mediante un mecanismo reductivo, y se cree que este mecanismo también opera en el caso de otros metales como Ni, Pb, Cd, Zn y Cu [76]. La remediación de aguas contaminadas con As mediante esta tecnología emergente es un aspecto muy estudiado en los últimos tiempos [77-81].

En el caso de As(III) y As(V), la remoción por ZVI se debe principalmente a procesos de adsorción y coprecipitación sobre oxihidróxidos de hierro que se forman durante la oxidación del ZVI [79,82,83]. El mecanismo involucra en primer lugar la corrosión del Fe(0): la oxidación de ZVI en presencia de agua y oxígeno produce Fe(II) y posteriormente magnetita (Fe₃O₄), hidróxido ferroso (Fe(OH)₂) e hidróxido férrico (Fe(OH)₃), dependiendo de las condiciones rédox y el pH:



A partir de aquí, se formarían complejos de As(III) y As(V) sobre los oxihidróxidos de Fe(II) y Fe(III) formados *in situ*. Estudios recientes [84,85] muestran que la formación de Fe²⁺ y H₂O₂ en la superficie corroída de Fe(0) genera radicales HO[•]:





La oxidación posterior del Fe(II) por el oxígeno disuelto involucra la formación de ROS como O_2^- , H_2O_2 y HO^\bullet o Fe(IV), algunas de las cuales son capaces de oxidar al As(III), como hemos visto anteriormente [5,29].

Las reacciones en la superficie del ZVI resultan en una variedad de sitios potenciales de adsorción para As(III) y As(V). A pesar de esto, estudios realizados mediante espectroscopía de absorción de rayos X muestran que los productos, luego de la reacción de As(III) y As(V) con ZVI son complejos superficiales de esfera interna sobre oxihidróxidos de hierro [86]. Mediante difracción por rayos X (DRX), se identificaron los productos de corrosión del ZVI, que resultaron ser una mezcla de oxihidróxidos de Fe(III): magnetita (Fe_3O_4), maghemita ($\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$) y lepidocrocita ($\gamma\text{-FeOOH}$).

Recientemente, Ramos y col. [87] estudiaron el mecanismo de inmovilización de As sobre hierro cerovalente nanoparticulado (nZVI), usando espectroscopía fotoelectrónica de rayos X de alta resolución (HR-XPS), e informaron clara evidencia de la formación de As(0) sobre la superficie de las nanopartículas después de reaccionar con As(III) o As(V) en solución. Estos resultados prueban que la reducción a As elemental por nZVI es un importante mecanismo para la inmovilización del arsénico. Más aún, las reacciones de nZVI con As(III) generaron As(0), As(III) y As(V) sobre la superficie, indicando que ambos mecanismos, reductivo y oxidativo de As(III) tienen lugar durante el tratamiento con nZVI. La función dual exhibida por el nZVI es posible por su estructura de núcleo-capa (*core-shell*), conteniendo un núcleo metálico con una característica altamente reductora y una capa fina de oxihidróxido de hierro amorfo que promueve la coordinación y oxidación de As(III).

Ya existen propuestas y resultados de experimentos básicos [80] con cartuchos rellenos con arena [88] y con sistemas de barreras reactivas [77,89]. El método ya ha sido también investigado a gran escala [77].

También se ha ensayado la acción combinada UV/ZVI ó H_2O_2 /ZVI, que involucra procesos tipo Fenton. Experimentos con hierro cerovalente, bajo la forma de lana de hierro o alambre de enfardar, muestran que la irradiación UV (ya sea artificial o solar) mejora la remoción de arsénico, ya sea en su estado de oxidación III ó V, especialmente en aguas naturales [24,69-71]. La utilización de ZVI nanoparticulado en la remoción de As(V) fue estudiada recientemente por nuestro grupo [90]. Todos estos ejemplos se describirán en el capítulo 12.

5.6. CONCLUSIONES

Las reacciones de oxidación de As(III) empleando luz UV o solar son promisorias para la remoción de arsénico de aguas. Sin embargo, su aplicación aún se encuentra en etapa temprana y se requieren estudios más profundos para determinar su aplicabilidad y eficiencia en la remoción.

La fotocatalisis heterogénea bajo luz UV empleando TiO_2 es un método efectivo para la oxidación de As(III) a As(V), que no requiere agentes químicos adicionales, trabaja en sistemas oxigenados a presión y temperatura ambientes, y puede usar lámparas muy económicas o luz solar. La posterior remoción del As(V) puede realizarse con el agregado de un agente precipitante o adsorbente económico.

Por otra parte, la fotocatalisis heterogénea puede usarse en su modo reductivo, en presencia de donores, bajo atmósfera anóxica y resulta en la inmovilización del As en su

forma elemental.

El uso del hierro cerivalente resulta de particular interés ya que las cantidades de hierro utilizadas son muy bajas con una muy buena eficiencia de remoción. El uso de irradiación bajo luz UV o solar mejora notablemente la remoción. Estos métodos son interesantes para el uso en zonas de América Latina con fuerte irradiación solar.

Por último, cabe recordar que para la aplicación de todas estas tecnologías es necesario llevar a cabo un análisis exhaustivo de las aguas a tratar y una validación del método, ya que las mismas son muy dependientes de la composición de las aguas.

REFERENCIAS

1. Bissen, M., Vieillard-Baron, M.M., Schindelin, A.J., Frimmel, F.H.: TiO₂-catalyzed photooxidation of arsenite to arsenate in aqueous samples. *Chemosphere* 44 (2001), págs. 751-757.
2. Yang, H., Lin, W.-Y., Rajeshwar K.: Homogeneous and heterogeneous photocatalytic reactions involving As(III) and As(V) species in aqueous media. *J. Photochem. Photobiol. A* 123 (1999), págs. 137-143.
3. Kocar, B.D., Inskip, W.P.: Photochemical oxidation of As(III) in ferrioxalate solutions. *Environ. Sci. Technol.* 37 (2003), págs. 1581-1588.
4. Buschmann, J., Canonica, S., Lindauer, U., Hug, S.J., Sigg, L.: Photoirradiation of dissolved humic acid induces arsenic(III) oxidation. *Environ. Sci. Technol.* 39 (2005), págs. 9541-9546.
5. Zafiriou, O.C., Jousot-Dubien, J., Zepp, R.G., Zika, R.G.: Photochemistry of natural waters. *Environ. Sci. Technol.* 18 (1984), págs. 358A-371A.
6. Legrini, O., Oliveros, E., Braun, A.M.: Photochemical processes for water treatment. *Chem. Rev.* 93 (1993), págs. 671-698.
7. Hoffmann, M.R., Martin, S.T., Choi, W., Bahnemann, D.W.: Environmental applications of semiconductor photocatalysis. *Chem. Rev.* 95 (1995), págs. 69-96;
8. Calgon Carbon Oxidation Technologies: *The AOT Handbook*, Ontario, Canadá, 1996.
9. Hug, S.J., Canonica, L., Wegelin, M., Gechter, D., Von Gunten, U.: Solar oxidation and removal of arsenic at circumneutral pH in iron containing waters. *Environ. Sci. Technol.* 35 (2001), págs. 2114-2121.
10. Domènech, X., Jardim, W., Litter, M. En: M.A. Blesa (Editor), *Eliminación de contaminantes por fotocatalisis heterogénea. Texto colectivo elaborado por la Red CYTED VIII-G*, Digital Grafic, La Plata, Argentina, 2001, pag. 3.
11. Litter, M.I.: Introduction to photochemical advanced oxidation processes for water treatment. En: P. Boule, D.W. Bahnemann, P.K.J. Robertson (Eds). *The Handbook of Environmental Chemistry, Vol. 2, Part M Environmental Photochemistry Part II*. Springer-Verlag, Berlin. Heidelberg, Alemania, 2005, págs. 325-366.
12. US/EPA Handbook of Advanced Photochemical Oxidation Processes, *EPA/625/R-98/004.*, 1998.
13. Cooper, W.J., Zika, R.G., Petasne, R.G., Fischer, A.M.: Sunlight induced photochemistry of humic substances in natural waters: major reactive species. *Adv. Chem. Ser.* 219 (1989), págs. 333-362.
14. Khoe, G.H., Emmett, M.T., Robins, R.G.: Photo-Assisted Oxidation of Inorganic Species in Aqueous Solutions. US Patent No. 5,688,378, 1997.
15. Zaw, M., Emmett, M.T.: Arsenic removal from water using advanced oxidation processes. *Toxicol. Lett.* 133 (2002), págs. 113-118.
16. MSE Technology Applications Inc., 200 Technology Way: *MSE Final Report Arsenic Oxidation Demonstration Project. Mine Waste Technology Program Activity III, Project 7*. Pittsburgh, PA, EE.UU., 1997.
17. British Geological Survey-Mott Macdonald Ltd (UK): *BGS Main report, Groundwater studies for arsenic contamination in Bangladesh*, 1999.
18. Khoe, G.H., Zaw, M., Prasad, P.S., Emmett, M.T.: *Arsenic removal from tubewell water in Bangladesh. Report PCT/AU98/00576*, 1998.
19. Wegelin, M., Canonica, S., Mechsner, K., Fleischmann, T., Pesaro, F., Metzler, A.: Solar water disinfection: scope of the process and analysis of radiation experiments. *J. Water SRT-Aqua* 43 (1994), págs. 154-169.
20. Wegelin, M., Gechter, D., Hug, S., Mahmud, A., Motaleb, A.: SORAS—a simple arsenic removal

- process. *Water, Sanitation, Hygiene: Challenges of the Millennium. 26th WEDC Conference, Dhaka*, 2000, págs. 379-382.
21. Hug, S.J., Laubscher, H.-U., James, B.R.: Iron(III) catalyzed photochemical reduction of chromium(VI) by oxalate and citrate in aqueous solutions. *Environ. Sci. Technol.* 31 (1997), págs. 160-170.
 22. Wegelin, M., Sommer, B.: Solar water disinfection (SODIS) - Destined for worldwide use? *Waterlines* 16 (1998), págs. 30-32.
 23. Cornejo, L., Mansilla, H. D., Arenas, M. J., Flores, M., Flores, V., Figueroa, L., Yáñez, J. 2004. Removal of arsenic from waters of the Camarones River, Arica, Chile, using the modified SORAS technology. En M.I. Litter y A. Jiménez González (eds), *Advances in low-cost technologies for disinfection, decontamination and arsenic removal in waters from rural communities of Latin America (HP and SORAS methods)*, Digital Grafic, La Plata, Argentina, págs. 85-97.
 24. Cornejo, L., Lienqueo, H., Arenas, M., Acarapi, J., Contreras, D., Yáñez, J., Mansilla, H.D.: In field arsenic removal from natural water by zero-valent iron assisted by solar radiation. *Environ. Poll.* 156 (2008), págs. 827-831
 25. Emmett, M.T., Khoe, G.H.: Photochemical oxidation of arsenic by oxygen and iron in acidic solutions. *Water Res.* 35 (2001), págs. 649-656.
 26. García, M.G., d'Hiriart, J., Giullitti, J., Lin, H., Custo, G., Hidalgo, M.V., Litter, M.I., Blesa, M.A.: Solar light induced removal of arsenic from contaminated groundwater: the interplay of solar energy and chemical variables. *Solar Energy* 77 (2004), págs. 601-613.
 27. Lara, F., Cornejo, L., Yanez, J., Freer, J., Mansilla, H.D. Solar-light assisted removal of arsenic from natural waters: effect of iron and citrate concentrations. *J. Chem. Technol. Biotechnol.* 81 (2006), págs. 1282-1287.
 28. Litter, M.I. (ed.): *Prospect of rural Latin American communities for application of low-cost technologies for water potabilization*, Digital Grafic, La Plata, Argentina, 2002.
 29. Litter, M.I. (ed.): *Final results of the OAS/AE/141 Project: research, development, validation and application of solar technologies for water potabilization in isolated rural zones of Latin America and the Caribbean*, Buenos Aires, Argentina, 2006.
 30. Litter, M.I., Jiménez González, A. (eds.): *Advances in low-cost technologies for disinfection, decontamination and arsenic removal in waters from rural communities of Latin America (HP and SORAS methods)*, Digital Grafic, La Plata, Argentina, 2004.
 31. Hug, S.: Arsenic Contamination of Groundwater: Disastrous Consequences in Bangladesh, *EAWAG News* 49 (2000), págs. 18-20.
 32. Litter, M.I., Mansilla, H. (eds.): *Solar light assisted arsenic removal in rural communities of Latin America*, Digital Grafic, La Plata, Argentina, 2003.
 33. Hug, S.J., Leupin, O.: Iron-catalyzed oxidation of arsenic(III) by oxygen and by hydrogen peroxide: pH dependent formation of oxidants in the Fenton reaction. *Environ. Sci. Technol.* 37 (2003), págs. 2734-2742.
 34. Bahnemann, D., Cunningham, J., Fox, M. A., Pelizzetti, E., Pichat, P., Serpone N.: *Aquatic and Surface Photochemistry*. En: G.R. Helz, R.G. Zepp, D.G. Crosby (eds), Lewis Publ., Boca Raton, Florida, EE.UU., 1994, págs. 261-316.
 35. Linsebigler, A. L., Lu, G., Yates, J. T. Jr. : Photocatalysis on TiO₂ Surfaces: Principles, Mechanisms, and Selected Results. *Chem. Rev.* 95 (1995), págs. 735-758.
 36. Rajeshwar K.: Photoelectrochemistry and the environment. *J. Appl. Electrochem.* 25 (1995), págs. 1067-1082.
 37. Serpone, N.: Relative photonic efficiencies and quantum yields in heterogeneous photocatalysis. *J. Photochem. Photobiol. A* 104 (1997), págs. 1-12.
 38. Mills, A., Le Hunte, S.: An overview of semiconductor photocatalysis. *J. Photochem. Photobiol. A* 108 (1997), págs. 1-35.
 39. Emeline, A. V., Ryabchuk, V. K., Serpone N.: Dogmas and Misconceptions in Heterogeneous Photocatalysis. Some Enlightened Reflections *J. Phys. Chem. B* 109 (2005), pp. 18515-18521.
 40. Fujishima, A., Zhang, X.: Titanium dioxide photocatalysis: present situation and future approaches. *C. R. Chimie* 9 (2006), págs. 750-760.
 41. Martin, S.T., Herrmann, H., Hoffmann M.R.: Time-resolved microwave conductivity. Part 2.-Quantum-sized TiO₂ and the effect of adsorbates and light intensity on charge-carrier dynamics. *J. Chem. Soc., Faraday Trans.* 90 (2004), págs. 3323-3330.
 42. Bahnemann, D.W., Mönig, J., Chapman R.: Efficient photocatalysis of the irreversible one-electron and two-electron reduction of halothane on platinumized colloidal titanium dioxide in

- aqueous suspension. *J. Phys. Chem.* 91 (1987), págs. 3782-3788.
43. Srpone, N., Borgarello, E., Pelizzetti E. Photocatalysis and Environment. En: M. Schiavello (ed), Kluwer Academic Publishers, Dordrecht, Holanda, 1988, págs.. 527-565,
 44. Litter, M.I. *Treatment of chromium, mercury, lead, uranium and arsenic in water by heterogeneous photocatalysis*, En: H. De Lasa, B. Serrano (eds), Advances in Chemical Engineering, Vol. 36 - Photocatalytic Technologies, Elsevier, Academic Press, 2009, págs. 37-67.
 45. Lin W.-Y., Rajeshwar K.: Photocatalytic Removal of Nickel from Aqueous Solutions Using Ultraviolet-Irradiated TiO₂. *J. Electrochem. Soc.* 144 (1997), págs. 2751-2756.
 46. Mills, A., Valenzuela M.A.: Photo-oxidation of water sensitized by TiO₂ and WO₃ in presence of different electron acceptors. *Revista Mexicana de Física* 50 (2004), págs. 287-296.
 47. Prairie, M. R., Evans, L. R., Stange, B. M., Martínez, S. L.: An investigation of titanium dioxide photocatalysis for the treatment of water contaminated with metals and organic chemicals. *Environ. Sci. Technol.* 27 (1993), págs. 1776-1782.
 48. Prairie, M.R., Stange, B.M., Evans, L.R.: *Photocatalytic Purification and Treatment of Water and Air*. En: D. F. Ollis, H. Al-Ekabi (eds), Elsevier Sci. Publish. B.V., Amsterdam, Holanda, 1993, págs. 353-656.
 49. Baba, R., Konda, R., Fujishima, A., Honda, K.: Photoelectrochemical Deposition of Metals on TiO₂ Powders in the Presence of Alcohols. *Chem. Lett.* 15 (1986), págs. 1307-1310.
 50. Meichtry, J. M., Levy, I.K., Dillert, R., Bahnemann, D., Litter, M. I., resultados aún no publicados (2008).
 51. Morgada, M.E., Levy, I.K., Litter, M.I.: trabajo en preparación.
 52. Klänig, U. K., Bielski, B. H. J., Sehesteds, K.: Arsenic(IV). A pulse-radiolysis study. *Inorg. Chem.* 28 (1989), págs. 2717-2724.
 53. Lee, H., Choi, W.: Photocatalytic oxidation of arsenite in TiO₂ suspension: kinetics and mechanisms. *Environ. Sci. Technol.* 36 (2002), págs. 3872-3878 .
 54. Ryu J., Choi W.: Effects of TiO₂ surface modifications on photocatalytic oxidation of arsenite: the role of superoxides. *Environ. Sci. Technol.* 38 (2004), págs. 2928-2933.
 55. Dutta, P. K., Pehkonen, S. O., Sharma, V. K., Ray A. K.: Photocatalytic oxidation of arsenic(III): evidence of hydroxyl radicals. *Environ. Sci. Technol.* 39 (2005), págs. 1827-1834.
 56. Ferguson, M.A., Hoffmann, M.R., Hering, J.G.: TiO₂-photocatalyzed As(III) oxidation in aqueous suspensions: reaction kinetics and effects of adsorption. *Environ. Sci. Technol.* 39 (2005), págs. 1880-1886.
 57. Yoon, S., Lee, J.H.: Oxidation mechanism of As(III) in the UV/TiO₂ system: evidence for a direct hole oxidation mechanism. *Environ. Sci. Technol.* 39 (2005), págs. 9695-9701.
 58. Xu, T., Kamat, P. V., O'Shea, K.E.: Mechanistic evaluation of arsenite oxidation in TiO₂ assisted photocatalysis. *J. Phys. Chem. A* 109 (2005), págs. 9070-9075.
 59. Pena, M. E., Korfiatis, G. P., Patel, M., Lippincott, L., Meng, X.: Adsorption of As(V) and As(III) by nanocrystalline titanium dioxide. *Water Res.* 39 (2005), págs. 2327-2337.
 60. Leng W.H., Cheng, X.F., Zhang, J.Q., Cao, C.N.: Comment on "Photocatalytic oxidation of arsenite on TiO₂: understanding the controversial oxidation mechanism involving superoxides and the effect of alternative electron acceptors". *Environ. Sci. Technol.* 41 (2007), págs. 6311-6312.
 61. Ryu, J., Choi, W. Photocatalytic oxidation of arsenite on TiO₂: understanding the controversial oxidation mechanism involving superoxides and the effect of alternative electron acceptors. *Environ. Sci. Technol.* 40 (2006), págs. 7034-7039.
 62. Yoon, S., Oh, S.-E., Yang, J.E., Yu, S., Pak, D.: TiO₂ Photocatalytic oxidation mechanism of As(III). *Environ. Sci. Technol.* 43 (2009), págs. 864-869.
 63. Morgada, M.E., Mateu, M., Bundschuh, J., Litter, M.I.: Arsenic in the Iberoamerican Region. The Iberoarsenic Network and a possible economic solution for arsenic removal in isolated rural zones. e-Terra, <http://e-terra@geopor.pt>, ISSN 1645-0388, Volumen 5 - nº 5 (2008).
 64. Morgada de Boggio, M.E., Levy, I.K., Mateu, M., Litter, M.I.: Tecnologías económicas basadas en la fotocatalisis heterogénea y el hierro cerivalente para la remoción de arsénico en la Llanura Chacopampeana, Argentina. En: M.I. Litter (ed.): Resultados finales del Proyecto OEA/AE141: investigación, desarrollo, validación y aplicación de tecnologías solares para la potabilización de agua en zonas rurales aisladas de América Latina y el Caribe. Editorial OEA, Buenos Aires, Argentina, 2006, págs. 11-37.
 65. Morgada de Boggio, M.E., Levy, I.K., Mateu, M., Bhattacharya, P., Bundschuh, J., Litter, M.I.: Low-cost technologies based on heterogeneous photocatalysis and zerovalent iron for arsenic removal in the Chacopampean plain, Argentina. En: J. Bundschuh, M.A. Armienta, P.

- Bhattacharya, J. Matschullat, P. Birkle, A.B. Mukherjee (eds.): *Natural Arsenic in Groundwater of Latin America - Occurrence, health impact and remediation*, Balkema Publisher, Lisse, Holanda, 2009, págs. 677-686.
68. Zhang, F.-S., Itoh, I.: Photocatalytic oxidation and removal of arsenite from water using slagiron oxide-TiO₂ adsorbent. *Chemosphere* 65 (2006), págs. 125-131.
 69. Li, Q., Easter, N.J., Shang, J.K. As(III) removal by palladium-modified nitrogen-doped titanium oxide nanoparticle photocatalyst. *Environ. Sci. Technol.* 43 (2009), págs. 1534-1539.
 70. Ferguson, M.A., Hering, J.G.: TiO₂-photocatalyzed As(III) oxidation in a fixed-bed, flowthrough reactor. *Environ. Sci. Technol.* 40 (2006), págs. 4261-4267.
 71. Neppolian, B., Celik, E., Choi, H.: Photochemical oxidation of arsenic(III) to arsenic(V) using peroxydisulfate ions as an oxidizing agent. *Environ. Sci. Technol.* 42 (2008), págs. 6179-6184.
 73. Yeo J., Choi, W.: Iodide-mediated photooxidation of arsenite under 254 nm irradiation. *Environ. Sci. Technol.* 43 (2009), págs. 3784-3788.
 74. Ludwig, R.D., Smyth, D.J.A., Blowes, D.W., Spink, L.E., Wilkin, R.T., Jewett, D.G., Weisener, C.J.: Treatment of arsenic, heavy metals, and acidity using a mixed ZVI-compost PRB. *Environ. Sci. Technol.* 43 (2009), págs. 1970-1976.
 75. Leupin, O.X., Hug, S.J., Badruzzaman, A.B.M.: Arsenic removal from Bangladesh tube well water with filter columns containing zerovalent iron filings and sand. *Environ. Sci. Technol.* 39 (2005), págs. 8032-8037.
 76. Leupin, O.X., Hug, S.J.: Oxidation and removal of arsenic (III) from aerated groundwater by filtration through sand and zero-valent iron. *Water Res.* 39 (2005), págs. 1729-1740.
 77. Kanel, S.R., Manning, B., Charlet, L., Choi, H.: Removal of arsenic(III) from groundwater by nanoscale zero-valent iron. *Environ. Sci. Technol.* 39 (2005), págs. 1291-1298.
 78. Su, C., Puls, R.W.: Arsenate and arsenite removal by zerovalent iron: kinetics, redox transformation, and implications for in situ groundwater remediation. *Environ. Sci. Technol.* 35 (2001), págs. 1487-1492.
 79. Manning, B.A., Hunt, M.L., Amrhein, C., Yarmoff, J.A.: Arsenic(III) and arsenic(V) reactions with zerovalent iron corrosion products. *Environ. Sci. Technol.* 36 (2002), págs. 5455-5461.
 80. Lackovic, J.A., Nikolaidis, N.P., Dobbs, g.M.: Inorganic arsenic removal by zero-valent iron. *Environ. Eng. Sci.* 17 (2000), págs. 29-39.
 81. Bang, S., Johnson, M.D., Korfiatis, G.P., Meng, X.G.: Chemical reactions between arsenic and zero-valent iron in water. *Water Res.* 39 (2005), págs. 763-770.
 82. Joo, S.H., Feitz, A.J., Waite, T.D.: Oxidative degradation of the carbothioate herbicide, molinate, using nanoscale zero-valent iron. *Environ. Sci. Technol.* 38 (2004), págs. 2242-2247.
 84. Voegelin, A., Hug, S.J.: Catalyzed oxidation of arsenic(III) by hydrogen peroxide on the surface of ferrihydrite: an in situ ATR-FTIR study. *Environ. Sci. Technol.* 37 (2003), págs. 972-978.
 85. Waychunas, G. A., Rea, B.A., Fuller, C.C., Davis, J.A.: Surface chemistry of ferrihydrite: Part 1. EXAFS studies of the geometry of coprecipitated and adsorbed arsenate. *Geochim. Cosmochim. Acta* 57 (1993), págs. 2251-2269.
 86. Ramos, M.A.V., Yan, W., Li, X.-Q.N., Koel, B.E., Zhang, W.-X. Simultaneous Oxidation and Reduction of Arsenic by Zero-Valent Iron Nanoparticles: Understanding the Significance of the Core-shell structure, *J. Phys. Chem. C* 113 (2009), págs. 14591-14594.
 87. Smyth, D.J.A., Blowes, D.W., McRae, C.W.T., Ptacek, C.J., Spink, L., *The removal of arsenic from groundwater using permeable reactive barriers (PRBs)*, www.containment.fsu.edu/content/pdf111.pdf.
 88. EPA Hardrock Mining Innovative Technology Case Study, *East Helena, zero-valent iron permeable reactive barrier treatment of arsenic in groundwater*, September 22, 2005, www.epa.gov/tech/easthelena.pdf.
 89. Morgada, M.E., Levy, I.K., Salomone, V., Farias, S.S., López, G., Litter, M.I.: Arsenic(V) removal with nanoparticulate zerovalent iron: effect of UV light and humic acids. *Cat. Today* 143 (2009), págs. 261-268.

Capítulo 6

Materiales poliméricos para la remoción de arsénico

BERNABÉ RIVAS Y JULIO SÁNCHEZ

6.1. INTRODUCCIÓN

Para remover trazas de arsénico del agua existen varios métodos como intercambio iónico, adsorción, precipitación-coagulación química, ósmosis inversa, etc. Sin embargo, como se mencionó en otros capítulos, el potencial redox y el pH controlan la especiación del arsénico en agua, y complican la selectividad de estos métodos de remoción. La remoción de As(III) de soluciones acuosas es generalmente baja en comparación con la remoción de As(V) y debe realizarse una oxidación previa para aumentar la capacidad de remoción [1].

Desde el punto de vista de la oxidación electroquímica, el obstáculo se encuentra en la baja conversión de As(III) a As(V) sobre los electrodos y es la clave tecnológica que debe ser resuelta para lograr una completa extracción de arsénico del agua. En particular, en medio acuoso, y en todo rango de pH, la oxidación anódica de As(III) es complicada por la oxidación del solvente, generando un muy bajo rendimiento de conversión a As(V). Una posible solución a este problema es el desarrollo de sistemas electrocatalíticos adecuados para promover la oxidación de As(III) a As(V) en un rango estable para el solvente, lo cual es termodinámicamente posible. La oxidación de As(III) puede ser llevada a cabo cuantitativamente para ser aplicada en el tratamiento de aguas contaminadas usando catalizadores o materiales electródicos que posean propiedades electrocatalíticas.

6.2. ASPECTOS GENERALES DE REMOCIÓN DE CONTAMINANTES CON POLÍMEROS

Muchos materiales poliméricos juegan un papel fundamental en diferentes sistemas de remoción de especies contaminantes. Los polímeros insolubles en agua son ampliamente investigados y aplicados en la recuperación de metales de soluciones acuosas [2-5]. Existen diferentes productos naturales y sintéticos que muestran propiedades de intercambio iónico. Las resinas orgánicas son las más usadas como intercambiadores de iones. Las principales ventajas son la alta estabilidad química y mecánica, y la alta capacidad de intercambio iónico. Otra ventaja es la posibilidad de selección de los grupos funcionales ligandos y el grado de entrecruzamiento. Estas resinas se utilizan ampliamente en la purificación y desmineralización de agua, y también tienen aplicación en síntesis química, biomédica, farmacéutica, procesamiento de alimentos, hidrometalurgia, en la

industria y en la agricultura [6]. Las fibras de intercambio iónico son materiales que presentan varias ventajas sobre los materiales convencionales de intercambio iónico, incluyendo la simplificación de la preparación general y la capacidad de ser fabricado en forma de filtros o tejidos, que mejora la eficiencia en contacto con el medio. Esto aumenta la capacidad de reacción y regeneración.

El desarrollo de los polielectrolitos catiónicos resulta de gran importancia debido a los enormes potenciales en diferentes campos. Además de ser usados en la separación de especies del agua, tienen otros usos, como la formación de complejos de polielectrolito con metales para su uso en la modificación de sílice para la separación de especies aniónicas por cromatografía [7,8]. Estos polielectrolitos son de importancia también en el campo biológico, así como en la formación de policomplejos usados en bioseparación, compuestos biocidas y materiales de uso médico [9-11].

Los polímeros solubles en agua están hoy en día comercialmente disponibles o pueden ser sintetizados por diferentes rutas. Las principales características para aplicaciones tecnológicas son la fácil ruta de síntesis, la solubilidad en agua, peso molecular y distribución adecuada, estabilidad química y alta afinidad por iones en solución. Por ello, los polímeros solubles en agua tienen cada día mayor impacto en el mundo tecnológico, y se emplean en una gran variedad de procesos como la purificación de agua, separación de aceites, remoción de colorantes, procesamiento de minerales, en los que se pueden emplear como floculantes, emulsionantes, extractantes, dispersantes, etc. [12].

6.3. POLÍMEROS CON CAPACIDAD PARA REMOVER ARSÉNICO

Como hemos visto en el Capítulo 1, diversas tecnologías útiles para la remoción de arsénico, como la ósmosis inversa, resinas de intercambio iónico y nano/ultrafiltración utilizan membranas o materiales poliméricos. En comparación con adsorbentes tradicionales, las fibras presentan muchas ventajas, tales como mayor superficie específica, menor diámetro y mejor elasticidad; pueden producirse en forma de filamentos, fibras sintéticas discontinuas, tejidos, hilos y otros artículos textiles, y estos materiales se pueden regenerar y reutilizar [13]. Dentro de los últimos materiales desarrollados para la remoción de arsénico están los polielectrolitos catiónicos solubles en agua, los cuales, combinados con una membrana de filtración, remueven arseniatos de soluciones acuosas.

6.4. ASPECTOS TEÓRICOS DE LA INTERACCIÓN DEL ARSÉNICO CON GRUPOS FUNCIONALES DE LOS POLÍMEROS (INTERCAMBIO IÓNICO, QUELACIÓN)

Los polielectrolitos se pueden diferenciar de los polímeros quelantes (poliquelatógenos) por el hecho de que los primeros tienen grupos funcionales cargados o fácilmente ionizables en solución acuosa, mientras que los poliquelatógenos tienen grupos funcionales con capacidad de formar enlaces de coordinación con iones metálicos en solución. La mayoría de los ligandos investigados presentes en los poliquelatógenos son aminas, ácidos carboxílicos, amidas, alcoholes, aminoácidos, piridinas, tioureas, iminos, etc. El procedimiento más usual para sintetizar este tipo de polímeros es la polimerización radical. Con una adecuada elección de los monómeros, es posible otorgar al polímero ciertas características como solubilidad en agua, capacidad de enlace y selectividad [14]. Estas macromoléculas pueden ser homo- o copolímeros y poseer uno o más grupos funcionales

en la cadena. Entre ellos, los polímeros que contienen grupos amino se han estudiado ampliamente para su uso en ultrafiltración, en particular la polietilenimina funcionalizada [15]. Los ligandos más estudiados en el caso de los polielectrolitos son aminas, ácidos carboxílicos, ácidos sulfónicos, amidas, alcoholes, aminoácidos, etc. [16].

La interacción polímero-ion ha sido estudiada con el fin de comprender los mecanismos básicos por la cual se produce (formación de complejos, interacciones electrostáticas, dependencia con el pH, tamaño del ion y otros), ya que estos nuevos materiales presentan propiedades muy distintas de las que presentan sus componentes originales. En el caso de los polielectrolitos, éstos tienen interacciones electrostáticas de largo alcance, en las cuales el contraíón tiende a no especificar su unión al polielectrolito y es capaz de moverse a través de la cadena polimérica. En las interacciones de corto alcance, los contraíones se unen a un sitio específico del polielectrolito asociado a uno o más grupos cargados [17]. En algunos casos, predominan los complejos intracadena, donde se considera la existencia de un polímero dominante con concentración de ligandos constante, y las distancias entre ellos se mantienen en un pequeño rango en la cadena polimérica [18,19].

Las variables que afectan las interacciones pueden ser intrínsecas y extrínsecas al polímero. Las primeras dependen de la naturaleza de los grupos funcionales adheridos en la cadena polimérica. Esto determina su estructura y composición copolimérica; además, el peso molecular, la polidispersidad y el grado de entrecruzamiento tienen efecto sobre las interacciones del polielectrolito frente a los iones en solución. Las variables extrínsecas del polímero que afectan las interacciones son el pH de la solución, la fuerza iónica, y la naturaleza del ion en solución [20].

Los polielectrolitos catiónicos compuestos por sales de amonio cuaternarias poseen alta capacidad de enlace con los oxoaniones arseniato. Este enlace se produce entre el nitrógeno del grupo amonio (carga positiva) y el oxígeno del anión arseniato, formando un dipolo de acuerdo a la Figura 6.1.

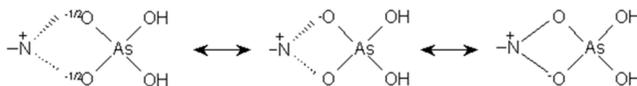


Figura 6.1. Interacción del nitrógeno del grupo amonio cuaternario del polielectrolito catiónico con el oxoanión arseniato [21].

6.5. GENERALIDADES DE LA TÉCNICA DE RETENCIÓN EN FASE LÍQUIDA ASISTIDA POR POLÍMEROS (RFLP)

En la actualidad se conoce un gran número de polímeros solubles e hidrofílicos, los cuales están funcionalizados y proporcionan una gran capacidad de separación de iones en solución a través de una membrana de filtración. Este método es conocido como retención en fase líquida asistida por polímero (RFLP) [15,21-25], y consiste en el uso de una membrana de ultrafiltración que permite la separación de especies iónicas, las cuales interactúan con los grupos funcionales de los polímeros de alto peso molecular solubles en agua, los cuales no pasan a través de la membrana y pueden separarse.

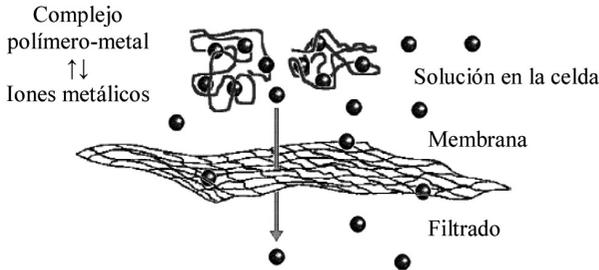


Figura 6.2. Principio de la ultrafiltración [15].

Estas membranas deben tener un límite de exclusión de peso molecular adecuado. En los experimentos de RFLP, las fracciones de polímeros de alto peso molecular se usan en combinación con membranas de límite de exclusión menor; de esta manera, existe la certeza de que la macromolécula permanecerá en la celda de ultrafiltración.

Entre las propiedades físicas más importantes de las membranas, se consideran las propiedades interfaciales, tales como tensión y adsorción interfacial. En este contexto, las interacciones de van der Waals, enlaces de hidrógeno, efectos electrostáticos, transferencia de carga y momento dipolar juegan un rol crítico en el funcionamiento de la membrana. El tamaño de poro de las membranas es importante; para la ultrafiltración debe ser de entre 0,1 y 100 nm. Las membranas están usualmente compuestas por policarbonatos o ésteres de celulosa, poliamidas, polisulfonas, entre otras. Con respecto al sistema de ultrafiltración, está compuesto por una celda de ultrafiltración, membrana, agitador magnético, selector de flujo, reservorio y fuente de presión (Figura 6.3).

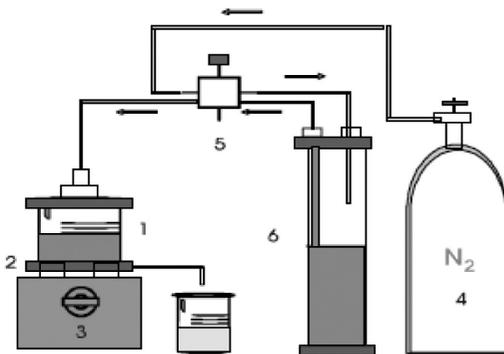


Figura 6.3. Sistema de ultrafiltración compuesto por: 1) celda de ultrafiltración con solución polímero / ion, 2) membrana de filtración, 3) agitador, 4) sistema de presión, 5) selector de flujo, 6) reservorio con agua a pH de trabajo.

Con el fin de sistematizar el estudio de las interacciones del polímero con los iones en solución usando la técnica de ultrafiltración, se definen dos magnitudes: 1) retención y 2) factor de filtración. La retención (R_z) es la fracción de iones que permanece en la celda:

$$R_z = M_z^c / M_z^{inic} \quad (1)$$

donde M_z^c es la cantidad absoluta de iones que se encuentran en el interior de la celda y M_z^{inc} es la cantidad absoluta de iones a remover que había al inicio del experimento. El subíndice z es la valencia del ion.

El factor de filtración (Z) es la relación entre el volumen total del filtrado y el volumen de la solución en el interior de la celda, es decir:

$$Z = V_f / V_o \quad (2)$$

En función de los datos experimentales, se puede trazar entonces un gráfico en el que se representa R_z en función de Z . Esta gráfica se llama perfil de retención.

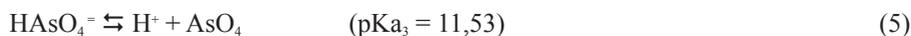
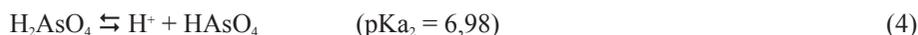
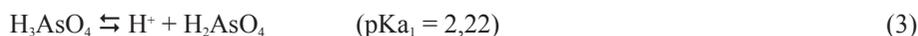
Se pueden realizar diferentes tipos de separación mediante RFLP. Uno de ellos, llamado **método de lavado**, consiste en colocar en la celda una solución de polímero con una solución de iones y proceder a ultrafiltrar eluyendo con el disolvente puro. Este método sería análogo al método *batch*. El otro método, llamado **método de enriquecimiento**, o capacidad máxima de retención del polímero consiste en colocar en el interior de la celda una solución de polímero y proceder a ultrafiltrar creando el flujo de líquido a través de la celda con una solución de iones hasta alcanzar la saturación del polímero. La capacidad máxima de retención es definida como la concentración de ion a remover a un volumen dado por cantidad de polímero [15].

6.6. APLICACIÓN DE RFLP EN LA REMOCIÓN DE ARSÉNICO

En los últimos tiempos, se ha estudiado la capacidad de algunos polímeros basados en sales de amonio para la remoción de especies de arsénico en solución por la técnica RFLP [21,24-26].

Una gran ventaja del método es que se lleva a cabo en medio homogéneo y evita en gran medida los fenómenos de transferencia de masa o difusión que se presentan en métodos heterogéneos. En los ensayos RFLP, se emplean fracciones de polímeros de alto peso molecular (100.000 D) para interactuar con los aniones. Como membranas de ultrafiltración se utilizan membranas de poli(etersulfona), que tienen un límite de exclusión 10.000 D, es decir, de peso molecular mucho más bajo que el del polímero. En la celda, se coloca una solución de polímero / arseniato, y se lava a volumen constante con agua destilada a determinados pH.

Como se sabe, las especies inorgánicas de As(V) coexisten en medio acuoso de acuerdo a las siguientes constantes de equilibrio [24]:



Se ha estudiado el efecto del pH sobre la retención de arseniato [21,24]. La remoción de As(V) en sus formas de oxoaniones mono y divalentes se determinó usando RFLP, aplicando el método del lavado en un rango de pH ácido a básico. Como polímero se usó cloruro de poli[(3-metacrilóilamina)propil]trimetilamonio (P(CIMPTA)), peso molecular mayor que 100.000 g mol⁻¹, usando un volumen constante de 20 mL en la celda de ultrafiltración).

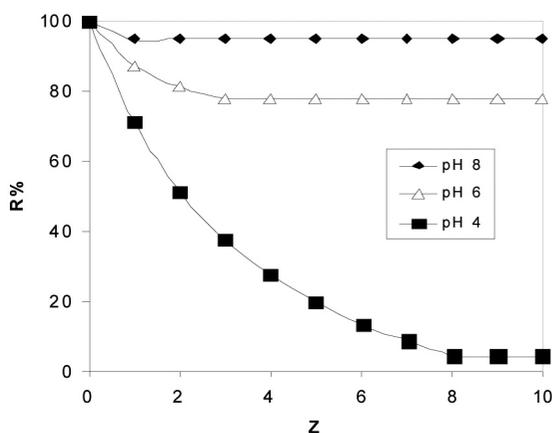


Figura 6.4. Perfil de retención de As(V) usando P(CIMPPTA) a diferentes pH. Relación en moles: polímero = 2 mmol, As(V) = 0,1 mmol.

En este estudio, se utilizó el método de lavado en una única relación de moles polímero: As (V) de 20:1.

Los resultados se muestran en la Figura 6.4, donde se observa el porcentaje de retención, R%, frente al factor de filtración Z del P(CIMPPTA) a diferentes pH. En general, el As(V) es retenido más fácilmente a pH entre 6 y 8 que a pH ácido. A pH 4 las especies aniónicas monovalentes ($H_2AsO_4^-$) están en equilibrio con la sal no disociada de arseniato de sodio, las cuales presentan menor interacción con los grupos de sales de amonio del polímero y por tanto hay menor retención. A pH 6, las especies oxoaniónicas monovalentes ($H_2AsO_4^-$) y divalentes ($HAsO_4^{2-}$) están en equilibrio, y estas interaccionan con el polímero. La capacidad de interacción del polímero se debe a la presencia de un grupo amonio cuaternario cargado positivamente. Esto se puede corroborar por la mayor capacidad de retención de los polímeros a pH básico, donde predominan las especies divalentes. La capacidad del polímero se atribuye al intercambio iónico entre el contraión cloruro de la sal de amonio cuaternaria y los aniones arseniato. El polímero remueve entre el 80-100% de iones arseniato a pH entre 6 y 8, donde el arseniato se encuentra como especie oxoaniónica divalente; a pH 4, prevalecen las especies monovalentes de arseniato; por ello, la remoción fue casi nula. Se han realizado otros ensayos con el copolímero poli[(3-metacrilóilamina)propil]trimetilamonio cloruro-co-ácido acrílico P(CIMPPTA-co-AA) a diferentes relaciones en moles (1:1, 1:2 y 2:1), que mostraron diferencias en la capacidad para remover arseniato [21].

Recientemente se han sintetizado y estudiado polímeros catiónicos que contienen diferentes contraiones intercambiables, y que han presentado variación en los porcentajes de retención. Las estructuras poliméricas con sales de amonio cuaternarias con diferentes grupos intercambiadores, como metilsulfato, cloruro, bromuro e hidróxido, presentan distinta capacidad para remover arseniato de la solución acuosa, ya que el tipo de contraión del grupo amonio cuaternario influye en la retención. Sin embargo, todos los polímeros remueven con mayor eficiencia los iones arseniato a pH 8 y 6 que a pH 4.

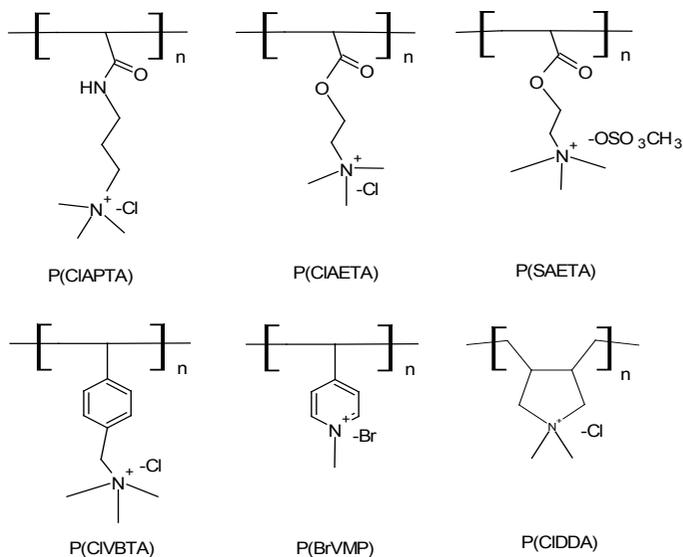


Figura 6.5. Estructura de los polielectrolitos extractantes solubles en agua. Cloruro de poli[(3-acrilamido)propil] trimetilamonio, P(CIAPTA), cloruro de poli[2-(acrilóiloxi)etil] trimetilamonio, P(CIAETA), metil sulfato de poli[(2-(acrilóiloxi)etil] trimetilamonio, P(SAETA), cloruro de poli(ar-vinilbencil) trimetilamonio, P(CIVBTA), bromuro de poli(4-vinil-1-metil-piridinio), P(BrVMP) y cloruro de poli(dialil dimetilamonio), P(CIDDA).

El cloruro de poli[2-(acrilóiloxi)etil]trimetilamonio, P(CIAETA) y el metilsulfato de poli[(2-(acrilóiloxi)etil]trimetilamonio, P(SAETA) presentan estructuras similares con excepción de los grupos intercambiadores cloruro (Cl⁻) y metilsulfato (OSO₃CH₃), respectivamente. Todos los ensayos se hicieron con el método del lavado y con la relación de moles polímero:arseniato (20:1)[27]. Ambos polímeros fueron capaces de interactuar y remover arseniato a pH 8. Estos resultados se muestran en la Figura 6.6. Allí se observa que los polielectrolitos con grupos intercambiadores cloruro, como el P(CIAETA), presentan mayor capacidad de remoción que el P(SAETA), que contiene el anión metilsulfato como grupo intercambiador. Polímeros que poseen aniones cloruro como grupos intercambiadores presentan alta capacidad de remoción (cerca del 100%) a pH básico. Estos resultados se pueden atribuir a una fácil liberación de los aniones cloruro, mejor hidratados que los aniones metilsulfato, que están asociados a los grupos amonio cuaternario. Iones monovalentes, como el metilsulfato, son retenidos fuertemente por sitios hidrofóbicos de grupos amonios cuaternarios debido a la diferencia de tamaño, solvatación y polaridad. Ha sido reportado en la literatura que iones más grandes y polarizables producen una disrupción en la estructura local del agua, permitiendo una fácil asociación con el grupo amonio cuaternario. Específicamente, iones monovalentes y polarizables serán mejor retenidos en comparación con el cloruro debido a la gran hidrofobicidad del sitio aniónico intercambiador. El carácter hidrofóbico del anión monovalente (OSO₃CH₃), que contiene un grupo metilo, puede explicar esta eficiencia en la remoción de arseniato, debido a la dificultad de intercambio de este grupo voluminoso [24].

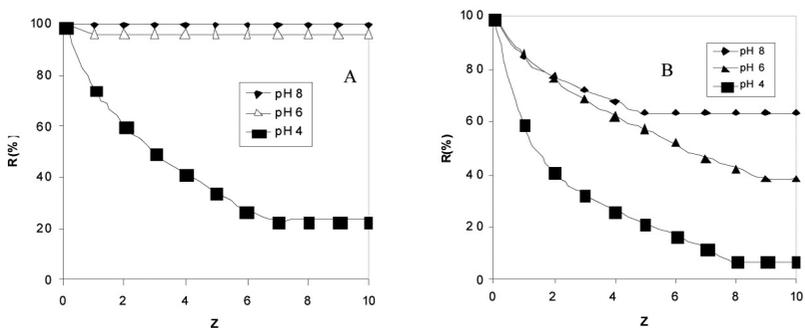


Figura 6.6. Perfil de retención de As(V) por (A) P(CIAETA) y (B) P(SAETA) a pH 8, usando una concentración 30 mg L⁻¹ de As(V) y una relación en moles de (20:1) de polímero a As (V) ($1,6 \times 10^{-4}$ mol : 8×10^{-6} mol).

La remoción se puede optimizar cambiando la relación molar polímero:arseniato. En un estudio realizado usando el método del lavado con los polímeros P(CIAETA) y P(CIVBTA), se estudió la influencia de la concentración frente al arseniato [25]. Se prepararon diferentes relaciones molares polímero:As (V), 31:1, 20:1, 10:1, 6:1, y 3:1 a pH 8. Los resultados de retención, R(%) de As (V) con un factor de filtración Z = 10 de P(CIVBTA) y P(CIAETA) por el método de lavado se presentan en la Tabla 1. Los resultados indican una relación óptima molar de 20:1 para la remoción completa de arseniato. Debe destacarse la alta eficiencia que mantiene el polímero con respecto a la recuperación de las especies de As(V), incluso a concentraciones altas.

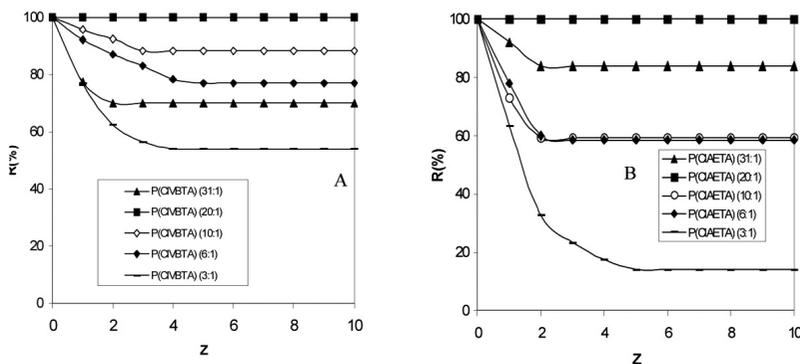


Figura 6.7. Perfil de retención de As(V) por (A) P(CIVBTA) y (B) P(CIAETA) a pH 8, usando diferentes relaciones molares de polímero:As (V), \blacktriangle 31:1, \blacksquare 20:1, \blacklozenge 10:1, \blacklozenge 6:1, \circ 3:1 [25].

Recientemente, se han preparado una serie de poliquelatos solubles en agua que retienen As(III) de la solución en un solo paso. El complejo de poli(ácido acrílico)-Sn, con 10 y 20 % en peso del metal, presentó una alta retención de especies de As(III) a pH 8, pero en relación molar de poliquelato:As(III) 400:1 [25].

Tabla 1. Efecto de la relación en moles polímero:As(V) en la remoción de As(V) por dos polímeros a pH 8.

Relación molar polímero:As(V)	Moles de polímero	Moles de As(V)	P(CIVBTA) R(%), pH 8	P(CIAETA) R(%), pH 8
(31:1)	7×10^{-5}	$2,25 \times 10^{-4}$	70,0	84,0
(20:1)	7×10^{-5}	$3,45 \times 10^{-6}$	100,0	100,0
(20:1)	2×10^{-5}	$1,00 \times 10^{-5}$	100,0	100,0
(10:1)	7×10^{-5}	$6,90 \times 10^{-6}$	88,0	59,0
(6:1)	7×10^{-5}	$1,12 \times 10^{-5}$	77,0	60,0
(3:1)	7×10^{-5}	$2,25 \times 10^{-5}$	54,0	14,0

Para determinar la capacidad máxima de retención de arseniato por el polímero se utiliza el método del enriquecimiento, que consiste en concentrar el polímero con anión hasta alcanzar la saturación. La capacidad máxima de retención (C) (enriquecimiento) se define como:

$$C = (M \times V)/P_m \quad (3)$$

donde P_m es la cantidad de polímero (g), M es la concentración inicial de As(V) (mg L^{-1}), V es el volumen del filtrado (volumen definido, mL) que contiene As(V) que pasa a través de la membrana. La capacidad máxima de retención C fue calculada en el volumen total del filtrado (300 mL).

Suponiendo una retención cuantitativa de As(V), el factor de enriquecimiento E es una medida de la capacidad de enlace y saturación de los homopolímeros, y se determina según la siguiente relación:

$$E = (P \times C)/M \quad (4)$$

donde P es la concentración del polímero (g L^{-1}), C es la capacidad máxima de retención del polímero (mg g^{-1}), y M es la concentración inicial de la sal metálica (mg L^{-1}).

Los resultados de los ensayos realizados con P(CIAETA) utilizando el método de enriquecimiento para determinar la capacidad de retención máxima C para aniones arseniato en soluciones acuosas a pH 8 se muestran en la Figura 6.8.

En condiciones similares, los valores de C determinados son 142 mg g^{-1} para P(CIAETA) y 75 mg g^{-1} para P(SAETA), correspondiente al total de volumen de filtrado de 300 mL. Suponiendo la retención cuantitativa de As(V), se determinó el factor de enriquecimiento ($E = 3,5$ para P(CIAETA) y $E = 2,5$ para P(SAETA)). Es claro que el polímero que contiene como contraión intercambiador el anión cloruro interacciona de mejor manera con los iones arseniatos en solución acuosa y también es capaz de alcanzar una mayor capacidad de saturación de arseniato. El tipo de grupo intercambiador aniónico resultó ser un factor importante en la retención de arseniato [27].

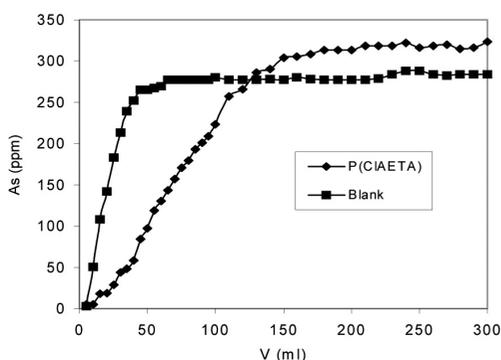


Figura 6.8. Capacidad máxima de retención C para P(CIAETA) a pH 8. Relación en moles: 0,8 mmol de polímero y 4 mM de As(V) [27].

6.7. USO DE POLÍMEROS PARA MEJORAR LA OXIDACIÓN ELECTROCATALÍTICA (OEC)

6.7.1. Fundamentos de la oxidación electrocatalítica

La extracción completa de arsénico depende en gran medida de la capacidad de convertir As(III) en su forma más fácilmente removible, que es el As(V) y éste es el primer paso de un proceso eficiente de remoción. La oxidación de As(III) se puede llevar a cabo cuantitativamente en el tratamiento de agua contaminada con arsenito mediante el uso de electrodos con materiales catalizadores que poseen propiedades favorables para la oxidación de arsenito. El principal obstáculo para esta conversión se encuentra en la alta resistencia de la oxidación electroquímica de As(III) en As(V) [28] y es la clave tecnológica que se necesita resolver para una eficiente remoción de arsénico. En particular, en medio acuoso y en todo el rango de pH, la oxidación anódica de As(III) se ve obstaculizada por la oxidación del solvente, lo que lleva a un bajo rendimiento de conversión en As(V). Actualmente, se investiga en la búsqueda de sistemas catalíticos capaces de promover la oxidación de As(III) a As(V) en un dominio estable del solvente, lo cual es termodinámicamente posible [29].

6.7.2. Síntesis de nanopartículas para su uso como electrodos para la oxidación electrocatalítica

Últimamente, se ha establecido que los metales nobles y óxidos metálicos se pueden utilizar para como electrodos para la oxidación electrocatalítica, especialmente en forma de partículas de tamaño nanométrico.

Las propiedades de los materiales con dimensiones nanométricas son significativamente diferentes de las propiedades de los materiales en masa. Las nanopartículas metálicas tienen características y propiedades únicas que surgen de su gran superficie y del confinamiento de los estados electrónicos [30]. La versatilidad de las propiedades físicas y químicas de estos metales nanoparticulados los hace prometedores como dispositivos con aplicación práctica en muchos ámbitos, y especialmente en la catálisis [31]. En muchos casos, la capacidad de utilizar las propiedades catalíticas de las nanopartículas requerirá la formación de una morfología controlada, y/o arreglos muy ordenados de las

mismas [32].

Los materiales poliméricos proporcionan un método eficaz para sintetizar controladamente los nanocompuestos. Además de su papel de soporte de las nanopartículas, los polímeros funcionalizados se pueden utilizar para controlar los parámetros estructurales, como el tamaño de las partículas y su distribución. La superficie de las nanopartículas desempeña un importante papel en la catálisis, siendo responsables de la actividad y selectividad. Por lo tanto, las características del polímero (funcionalidad y propiedades de nanoestructuración) son de gran importancia, principalmente para determinar el estado de la superficie de las nanopartículas [33]. Las acciones a futuro tienden a mejorar y avanzar en el desarrollo de estructuras de dos y tres dimensiones, formadas a partir de la dispersión de nanopartículas en matrices de polímeros funcionalizados.

Los procedimientos electroquímicos han demostrado ser medios poderosos y versátiles para la síntesis de nanopartículas metálicas de una amplia gama de metales nobles y de transición. Además, los métodos electroquímicos son eficaces en la incorporación de partículas metálicas, ya sea en polímeros predepositados o en el crecimiento de las películas [34-36]. El procedimiento general se basa en la electrorreducción de cationes metálicos o sales sobre electrodos modificados con películas poliméricas. Sin embargo, este procedimiento ha producido materiales con inclusiones metálicas de tamaño no inferior a 10 nm. El principal problema es el tiempo de electrólisis para el crecimiento de las partículas, de modo que las que se forman son generalmente grandes, tienen una amplia distribución de tamaño, se encuentran principalmente en la superficie del polímero y se distribuyen en forma desigual dentro de la matriz polimérica [37]. Se han considerado diferentes enfoques para tratar de reducir el tamaño de las partículas y mejorar la distribución, basados principalmente en la utilización de matrices poliméricas complejantes. Combinando los parámetros físicos y químicos, es posible ajustar los compuestos nanoestructurados de polímero-metal (tamaño y distribución de partículas).

La estrategia (ver Figura 6.9) consiste en la deposición electroquímica controlada de nanopartículas de metales nobles y de transición en las películas de polímeros, los cuales contienen grupos funcionales iónicos o complejantes que recubren el electrodo. El espesor de las películas poliméricas se controla por electropolimerización oxidativa de monómeros de pirrol sustituidos con derivados iónicos o complejantes (por ejemplo, grupos alquilamonio, policarboxílicos y carboxílicos). Los cationes metálicos se incorporan a la película polimérica por intercambio iónico o complejación, y luego son reducidos a partículas metálicas cerivalentes utilizando técnicas de impulsos electroquímicos.

Además de ser el soporte de las nanopartículas, los polímeros se encargarán de mejorar las propiedades químicas (por ejemplo, los efectos de coordinación) y/o físicas (por ejemplo, efectos estéricos).

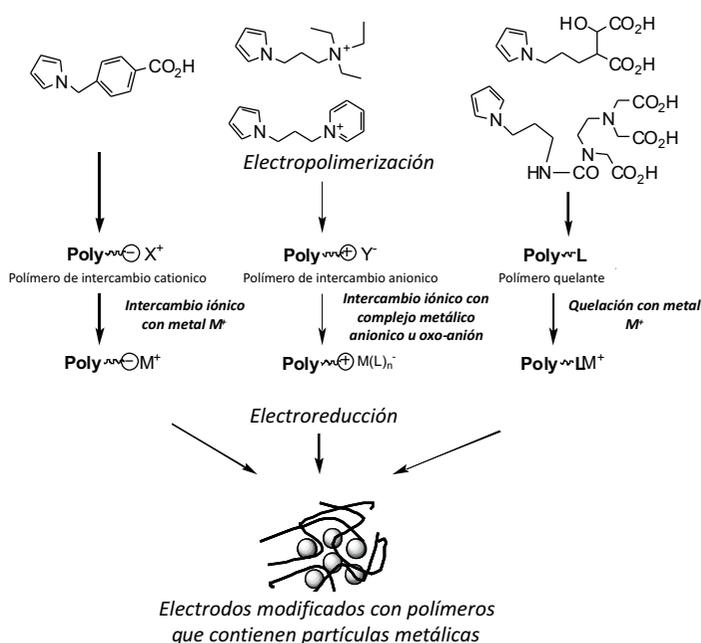


Figura 6.9. Estrategia electroquímica para la síntesis de materiales poliméricos con nanopartículas metálicas.

6.7.3. Uso de dispositivos electroanalíticos de nanopartículas metálicas para la remoción de As por oxidación electrocatalítica

La actividad electrocatalítica, la estabilidad y la reutilización de los electrodos de Pt y Pd obtenidos de polímeros que contienen nanopartículas metálicas han mostrado ventajas en la detección de As(III) mediante la oxidación a As(V) con respecto al uso de electrodos metálicos tradicionales, debido a una dispersión homogénea de las nanopartículas dispersas en la matriz polimérica (por ejemplo, pirrolalquilamonio). Estos materiales también han mostrado buenos resultados en la oxidación cuantitativa de As(III) a As(V) para la posterior extracción usando polímeros catiónicos.

Desde el punto de vista analítico, los dispositivos electroanalíticos de nanopartículas metálicas ofrecen bajos límites de detección, buena reproducibilidad y una mejor estabilidad para el análisis de trazas de arsénico.

Cuando se adiciona As(III) a la solución en contacto con el electrodo, se observa una señal de oxidación a un potencial + 0,8 V (vs. Ag/Ag⁺) en el barrido anódico, correspondiente a la oxidación de As(III) a As(V); las alturas de los picos muestran una buena relación lineal. La reacción es probablemente electrocatalizada por la formación de PtOH sobre el electrodo, y algunos autores proponen el siguiente mecanismo [29,38]:





Pequeñas señales anódicas entre +0,2 y +0,3 V, en el caso de Pt, se pueden atribuir a la oxidación de As(0) a As(III), formado por deposición catódica a 0 V; esto sucede al realizar el barrido cíclico cada vez que se incrementa la concentración de arsenito para construir la curva de calibración.

En la Figura 6.10 se comparan los resultados de la oxidación electrocatalítica de arsenito utilizando electrodos analíticos modificados con nanopartículas metálicas C/poli-Pt⁰ (B) y C/poli-Pd⁰ (C) con los del electrodo C/poli (A) sin inclusiones metálicas. Las curvas de oxidación antes y después de la incorporación de metal muestran claramente la fuerte actividad catalítica para la oxidación de arsenito provocada por la inclusión de las partículas de Pt⁰ y Pd⁰ en las películas poliméricas. Este resultado puede explicarse por el aumento de la superficie activa del catalizador ubicado en la matriz polimérica.

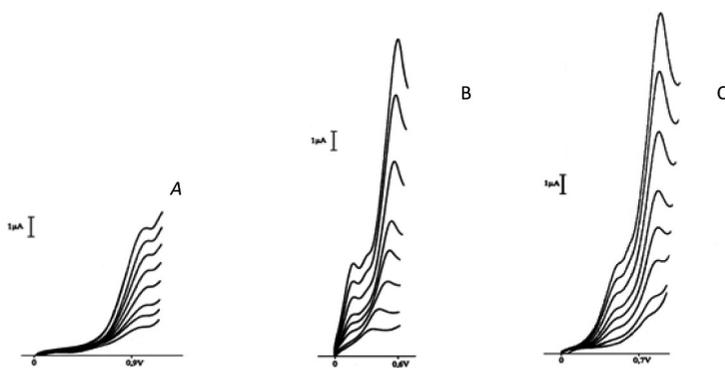


Figura 6.10. Oxidación electrocatalítica (OE) de As(III) a As(V) usando electrodos modificados con nanopartículas de Pt y Pd. Voltagrama de barrido anódico obtenido usando diferentes concentraciones de arsenito ($[\text{As(III)}] = 0,1 \times 10^{-3} - 2,38 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$). Señales de oxidación obtenidas usando electrodos (A) C/poli sin partículas metálicas, modificados con nanopartículas metálicas (B) C/poly-Pt⁰ y (C) C/poly-Pd⁰ vs. Ag/AgCl. Velocidad de barrido: 10 mV s^{-1} entre 0 V y +0,9 V.

La determinación de la carga aplicada Q para la oxidación completa de As(III) a As(V) se calcula de acuerdo con la ley de Coulomb. La concentración de As(III) remanente fue monitoreada *in-situ* durante el avance del proceso electrocatalítico, siendo posible observar la conversión del As(III) en As(V) utilizando electrodos analíticos de disco de platino y el electrodo modificado C/poli-Pt⁰ (ver Figura 6.11).

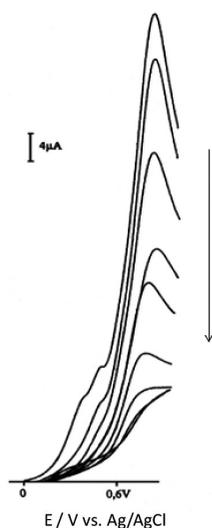


Figura 6.11. Electroanálisis en tiempo real de la electrólisis de As(III) usando un macroelectrodo modificado con nanopartículas metálicas C/polí-Pt⁰. Oxidación electrocatalítica (OE) en escala preparativa usando electrodo modificado con partículas de Pt (C/polí-Pt⁰) y polielectrolito como electrolito de soporte. El voltograma muestra señales decrecientes de la concentración de As(III) correspondientes a la conversión de As(III) en As(V) monitoreadas *in-situ* usando un electrodo analítico de Pt a 10 mV s⁻¹ a medida que progresa la electrólisis.

6.8. ACOPLAMIENTO RFLP-OEC FUERA DE LÍNEA (*OFF-LINE*) PARA REMOVER ARSÉNICO

La oxidación electrocatalítica, OEC, y la retención en fase líquida asistida por polímero, RFLP, pueden acoplarse para remover especies de As(III) de soluciones acuosas. El objetivo principal es lograr una eficiente extracción de especies de arsénico a través de la técnica RFLP, basada en el uso de polímeros catiónicos que, como hemos visto, puede remover satisfactoriamente arseniato. La OEC de As(III) a As(V) se acopla fuera de línea con la técnica RFLP, de manera de transformar el As a ion arseniato, más fácilmente removible en la etapa de ultrafiltración. Estos procesos acoplados se realizan en presencia de diferentes polielectrolitos solubles en agua, tales como el P(CIVBTA), P(CIMPTA) y P(BrVMP). Después de completar la conversión electrocatalítica de As(III) en As(V) utilizando un electrodo de Pt, las mezclas se introducen en una celda de RFLP para realizar la remoción.

La Figura 6.12 muestra los resultados de un estudio realizado en el cual se usó una relación en moles polímero:As(III) de 20:1 a pH 8, lográndose la completa retención de arseniato (100%). Además, la eficiencia de retención de As(V) resultó estar directamente relacionada con la carga consumida durante el proceso de conversión electroquímica de As(III) a As(V). Por lo tanto, la asociación entre RFLP y OE de As(III) usando electrodos de platino resultó exitosa para mejorar la remoción de arsénico [26].

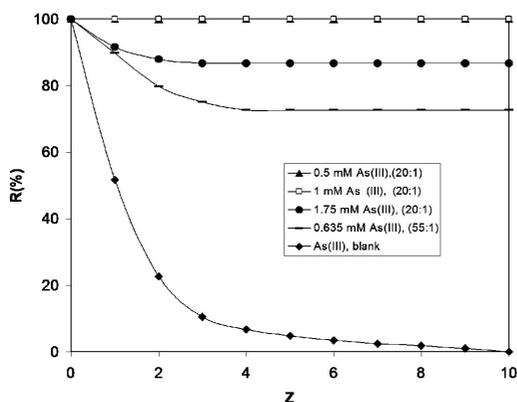


Figura 6.12. Perfil de retención de As(III) previamente electrooxidado a +0,9 V vs. Ag/AgCl usando P(CIVBTA) como electrolito de soporte y como polímero extractante a pH 8 [26].

Los estudios preliminares indican que es posible mejorar estos resultados usando electrodos modificados con materiales catalíticamente activos basados en nano/micropartículas de metales nobles (Pt, Pd y Au) u óxidos metálicos (RuO_2 , entre otros), dispersos en películas poliméricas que cubren la superficie de electrodos de carbón [38].

Usando el macroelectrodo modificado con partículas de Pt (C/poli-Pt⁰ previamente descrito), se realizó la electrólisis de As(III) hasta la completa conversión de As(III) a As(V).

En el proceso se usaron policationes solubles en agua, tales como P(CIDDA), P(CIVBTA) y P(SAETA), como electrolito soporte en la celda electroquímica y como polímero extractante en la celda de ultrafiltración. La solución de arsenito fue previamente electrolizada a +0.6 V vs. Ag/AgCl, para luego realizar la remoción por la técnica RFLP (ver Figura 6.13). Los resultados muestran una completa conversión de As(III) en As(V), monitoreando este proceso por la medida de la concentración de arsenito remanente en la celda electroquímica. Aplicando posteriormente la técnica RFLP, a través del método del lavado, se procedió a ultrafiltrar la misma solución de polímero y arseniato previamente electrolizado. Finalmente, se logra cerca del 100% de remoción de iones arseniato.

6.9. CONCLUSIONES

Los polímeros catiónicos, sintetizados por polimerización radicalaria y que poseen diferentes aniones como grupos intercambiadores, presentan interesantes propiedades de retención de iones arseniato.

La retención en fase líquida asistida por polímero (RFLP) ha demostrado ser un método conveniente para retener significativamente aniones arseniato de una solución acuosa usando polímeros con grupos amonio cuaternario.

La capacidad de retención de aniones arseniato depende del pH y tipo de contraión del grupo amonio cuaternario y de la concentración de polímero.

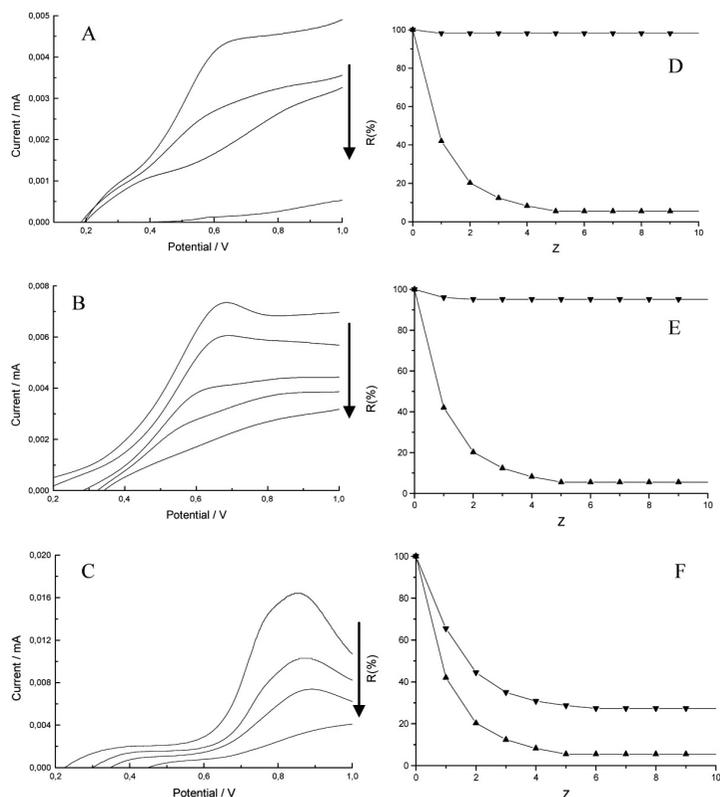


Figura 6.13. OEC acoplada a RFLP. Perfil de retención de arsénico usando (A, D) P(CIDDA), (B, E) P(CIVBTA) y (C, F) P(SAETA) como electrolito soporte y como extractante. $[As(III)] = 0,75 \text{ mM}$, pH 8; relación molar polímero:As(III) 20:1. Las soluciones fueron previamente electrolizadas usando un macroelectrodo modificado con nanopartículas metálicas C/poli-Pt⁰; el avance de la electrólisis se midió *in-situ* con un electrodo modificado analítico C/poli-Pt⁰. La electrólisis fue realizada a $E = 0,6 \text{ V vs. Ag/AgCl}$ hasta alcanzar la carga teórica previamente calculada para la completa oxidación de As(III) a As(V) [38].

El polímero P(SAETA), que contiene contraiones voluminosos (OSO_3CH_3) – que son más hidrofóbicos que los iones Cl^- – muestra una menor capacidad de retención de iones arseniato. Así pues, la naturaleza de los grupos aniónicos intercambiadores parece ser un factor importante en la retención de arseniato mediante estos polímeros solubles en agua.

La técnica de retención en fase líquida asistida por polímero (RFLP), acoplada a la oxidación electrocatalítica (OEC) para transformar previamente As(III) a As(V), permite remover cuantitativamente el arsénico. Los polímeros solubles en agua pueden usarse como agentes extractante de As(V) en la ultrafiltración, así como electrolitos soporte para el proceso de conversión electrocatalítico, lo cual constituye una ventaja decisiva para su aplicación, ya que no se requiere la adición de otros electrolitos soporte.

Con el uso de electrodos modificados con materiales catalíticamente activos basados en nanopartículas de metales nobles (Pt, Pd, entre otros) dispersas en películas poliméricas que cubren la superficie de electrodos de carbón, ha sido posible mejorar los resultados de retención.

Los futuros desafíos consisten en desarrollar el proceso OEC-RFLP en línea (*on-line*). Idealmente, la electrólisis podría realizarse directamente en el interior de la celda de RFLP o en reactores separados que estén conectados en el circuito. Otro desafío importante es lograr el monitoreo *in-situ* del avance del proceso electrocatalítico a través de la conversión de As(III) en As(V). Finalmente, es necesario evaluar la capacidad de estas tecnologías en muestras de aguas reales.

6.10. AGRADECIMIENTOS

Los autores agradecen a los Proyectos FONDECYT (N° 1070542) y a ECOS-CONICYT. J.A. Sánchez agradece a CIPA por la beca de Doctorado, a CONICYT por la beca de estadía de cotutela del colegio Doctoral Franco-Chileno 2008, y al Departamento de Química Molecular de la Universidad Joseph Fourier, Grenoble, Francia.

REFERENCIAS

1. Xu, Y.-h., Nakajima, T., Ohki, A.: Adsorption and removal of arsenic(V) from drinking water by aluminum-loaded Shirasu-zeolite, *J. Hazard. Mater.*, B92, (2002), págs. 275-287.
2. Rivas, B.L., Pooley, S.A., Maturana, H.A., Villegas, S.: Sorption properties of poly(styrene-co-divinylbenzene) amine functionalized weak resin. *J. Appl. Polym. Sci.*, 80, (2001), págs. 2123-2127.
3. Rivas, B.L., Pooley, S.A., Maturana, H.A., Villegas, S.A.: Metal ion uptake properties of acrylamide derivative resins. *Macromol. Chem. Phys.*, 202, (2001), págs. 443-447.
4. Dicinowski, G.W., Gaha, L.H., Lawson, P.J., Rideout, J.A.: Application of the shrinking model to the kinetics of extraction of gold(I), silver(I) and nickel(II) cyanide complexes by novel anion exchange resins. *Hydrometallurgy*, 56, (2000), págs. 323-336.
5. Trochimczuk, A.W., Kolarz, B.: Synthesis and chelating properties of resins with methylthiourea, guanlythiourea and dithiocarbamate groups. *Eur. Polym. J.* 36, (2000), págs. 2359-2363.
6. Dominguez, L., Benak, K.R.: Design of high efficiency polymeric cation exchange fibers. *Economy J. Polym. Adv. Technol.* 12, (2001), págs. 197-205.
7. Pirogov, A.V., Svintsova, N.V., Kusina, O.V., Krokhin, O.V., Platonov, M.M., Shpigun O.A.: Silicas modified by polyelectrolyte complexes for the ion chromatography of anionic complexes of transition metals, *Fresenius J. Anal. Chem.* 361, (1998), págs. 288-293.
8. Krokhin, O.V., Pirogov, A.V., Shpigun, O.A. New High-Performance Techniques for Ion-Exchange Separation, *J. Anal. Chem.* 10, (2002), págs. 920-927.
9. Rivas, B.L., Pereira, E.D., Mondaca, M.A., Rivas, R.J., Saavedra M.A.: Water-soluble cationic polymers and their polymer-metal complexes with biocidal activity: A genotoxicity study. *J. Appl. Polym. Sci.* 87, (2003), págs. 452-457.
10. Hu, S.G., Ou, C.H., Yang, M.C.: Antibacterial and biodegradable properties of polyhydroxyalkanoates grafted with chitosan and chitooligosaccharides via ozone treatment, *J. Appl. Polym. Sci.* 88, (2003), págs. 2797-2803.
11. Grapski, J.A., Cooper S.L.: Synthesis and characterization of non-leaching biocidal polyurethanes. *Biomaterials.* 22, (2001), págs. 2239-2246.
12. M. Hara (ed.), Dekker Marcel: Book Review, Polyelectrolytes, *Science and Technologies*, New York, (1993), págs. 1-416.
13. Zhang, X., Jiang, K., Tian, Z., Huang, W., Zhao, L.: Removal of Arsenic in Water by an Ion-Exchange Fiber with Amino Groups, *J. Appl. Polym. Sci.*, 110, (2008), págs. 3934-3940.
14. Pizarro, G. C., Marambio, O. G., Jeria-Orell, M., Huerta, M. R., Sánchez, J., Rivas, B. L.: Preparation, characterization, and thermal properties of hydrophilic copolymers: *p*-chlorophenylmaleimides with hydroxylethyl methacrylate and β -methyl itaconate, *Polym. International.* 56, (2007), págs. 1166-1172.
15. Rivas, B. L., Pereira, E. D., Moreno-Villoslada, I.: Water-soluble polymer-metal ion interactions,

- Progr. Polym. Sci.*, 28, (2003), págs. 173-208.
16. Geckeler, K. E.: Polymer-metal complexes for environmental protection. Chemoremediation in the aqueous homogeneous phase, *Pure Appl. Chem.* 73, (2001), págs. 129-136.
 17. Manning, G. S.: Limiting laws and counterion condensation in polyelectrolyte solutions, *J. Phys. Chem.* 88, (1984), págs. 6654-6661.
 18. Tsuchida, E., Abe, K.: Interactions Between Macromolecules in Solution and Intermacromolecular Complexes, *Adv. Polym. Sci.*, 45, Springer-Verlag Berlin, Heidelberg (1982).
 19. Geckeler, K.E., Lange, G., Eberhardt, H., Bayer, E.: Preparation and application of water-soluble polymer-metal complexes, *Pure Appl. Chem.*, 52, (1980), págs. 1883-1905.
 20. Rivas, B. L., Pereira, E. D., Moreno-Villoslada, I.: Water-soluble polymer-metal ion interactions. *Progr. Polym. Sci.*, 28, (2003), págs. 173-208.
 21. Rivas, B. L., Pereira, E. D., Moreno-Villoslada, I.: Water-soluble polymer-metal ion interactions. *Progr. Polym. Sci.*, 28, (2003), págs. 173-208.
 22. Spivakov, B. Ya., Geckeler, K.E., Bayer, E.: Liquid-phase polymer-based retention - the separation of metals by ultrafiltration on polychelators, *Nature* 315, (1985), págs. 313-315.
 23. Spivakov, B. Ya., Shkinev, V.M., Golovanov, V.I., Bayer, E., Geckeler, K.E.: Theory and mathematical models of ion retention by watersoluble polymers during membrane filtration *Macromol. Theory Simul.* 5, (1996), págs. 357-364.
 24. Rivas, B. L., Aguirre, M. del C., Pereira, E.: Cationic Water-Soluble Polymers with the ability to remove arseniate through ultrafiltration technique, *J. Appl. Polym. Sci.*, 106, (2007), págs. 89-94.
 25. Rivas, B.L., Aguirre, M. del C.: Arsenite Retention properties of water-soluble metal-polymers; *J. Appl. Polym. Sci.* 106, (2007), págs. 1889-1894.
 26. Rivas, B. L., Aguirre, M. del C., Pereira, E., Bucher, C., Royal, G., Limosin, D., Saint-Aman, E., Moutet, J.-C.: Off-line coupled electrocatalytic oxidation and liquid phase polymer based retention (EO-LPR) techniques to remove arsenic from aqueous solutions. *Water Res.* 43, (2009), págs. 515-521.
 27. Rivas, Bernabé L., Aguirre, M. del C., Pereira, E., Moutet, J.-C., Aman, E. S.: Capability of Cationic Water-Soluble Polymers in Conjunction With Ultrafiltration Membranes to Remove Arsenate Ions, *Polym. Eng. Sci.*, 47, (2007), págs. 1256-1261.
 28. Cox, J. A., Kulesza P.J. P., De, A.: Electrocatalytic oxidation and determination of arsenic(III) on a glassy carbon electrode modified with a thin film of mixed-valent ruthenium(III, II) cyanide, *Anal. Chem.* 56, (1984), págs. 1021-1025.
 29. Dai, X., Compton, R. G.: Detection of As(III) via oxidation to As(V) using platinum nanoparticle modified glassy carbon electrodes: arsenic detection without interference from copper, *Analyst*, 131, (2006), págs. 516-521.
 30. El-Sayed, M. A.: Nanometer Space of Different Shapes, *Acc. Chem. Res.* 34 (2001), págs. 257-264.
 31. Bonnemann, H., Ryan, R.M.: Nanoscopic Metal Particles - Synthetic Methods and Potential Applications, *Eur. J. Inorg. Chem.* 10, (2001), págs. 2455-2480.
 32. Sergeev, G.B., Petrukhina, M.A.: Encapsulation of small metal particles in solid organic matrices, *Prog. Solid St. Chem.* 24, (1996), págs. 183-211.
 33. Fendler, J. H., (ed) Y. Tian, Fendler, J. H.: Nanoparticles and Nanostructured Films: Preparation, Characterisation and Applications, Wiley-VCH, Weinheim, (1998).
 34. Reetz, M. T., Helbig, W.: Size-Selective Synthesis of Nanostructured Transition Metal Clusters, *J. Am. Chem. Soc.* 116, (1994), págs. 740-7402.
 35. Gangopadhyay, R., De, A.: Conducting Polymer Nanocomposites: A Brief Overview, *Chem. Mater.* 12, (2000), págs. 608-622.
 36. Wieckowski, A., Savinova, E. R., Vayenas, C. G., (eds) Dekker, Marcel; C. Lamy, J.-M. Leger, in *Catalysis and Electrocatalysis at Nanoparticles Surfaces*, New York, 2003.
 37. Sih, B.C., Wolf, M.O.: Metal Nanoparticle – Conjugated Polymer Nanocomposites, *Chem. Commun.* (2005), págs. 3375-3384.
 38. Dai, X., Compton R.G.: Detection of As(III) via oxidation to As(V) using platinum nanoparticle modified glassy carbon electrodes: arsenic detection without interference from copper, *Analyst*, 131, (2006), págs. 516-521.

39. Sánchez, J.A., Rivas, B.L., Pooley, S.A., Basaez, L., Pereira, E., Pignot-Paintrand, I., Bucher, C., Royal, G., Saint-Aman, E., Moutet, J.C.: Electrocatalytic Oxidation of As(III) to As(V) using noble metal-polymer nanocomposites. *Electrochim. Acta.*, 55 (2010), págs. 4876-4882.

Capítulo 7

Tecnologías de tratamiento *in-situ* de aguas subterráneas

JOSÉ LUIS CORTINA, ANTÓNIO M.A. FIÚZA, AURORA SILVA Y MARTA I. LITTER

7.1. INTRODUCCIÓN: TECNOLOGÍAS *IN-SITU* PARA EL TRATAMIENTO DE AGUAS SUBTERRÁNEAS

Las tecnologías convencionales para el tratamiento de aguas subterráneas contaminadas como el bombeo y posterior tratamiento tienen grandes inconvenientes debido a su elevado costo, especialmente cuando se trata de tratamientos prolongados, y resulta difícil disminuir la concentración de los contaminantes hasta los niveles máximos permitidos [1-23].

En consecuencia, se están desarrollando nuevas tecnologías *in-situ* como la biorremediación, barreras reactivas permeables, dispersión por aire, oxidación química, extracción multifásica, atenuación natural supervisada, etc. De entre todos estos métodos, uno de los que más interés ha despertado son las barreras reactivas permeables [4-8]. También están en desarrollo métodos como el tratamiento químico *in-situ* y la electrocinética. El tratamiento químico *in-situ* consiste en la inyección en el subsuelo de un oxidante (normalmente permanganato de potasio u oxígeno) que, en el caso del arsénico promueve la oxidación de As(III) a As(V) que coprecipita con los óxidos de hierro. La electrocinética se fundamenta en la aplicación de corrientes eléctricas de baja densidad entre electrodos colocados en el suelo, de modo que el arsénico se moviliza en forma iónica en dirección al ánodo. También se han ensayado combinaciones múltiples de estas tecnologías.

7.2. BARRERAS REACTIVAS PERMEABLES

Las barreras reactivas permeables (BRP) son un tipo de tratamiento *in-situ* semipasivo que utiliza un medio que promueve reacciones químicas o bioquímicas o procesos de sorción para transformar o inmovilizar los contaminantes. La tecnología consiste en interponer un medio reactivo semipermeable en el camino del flujo de una pluma de contaminantes, tal como muestra la Figura 7.1. Las aguas subterráneas se mueven a través de la barrera de tratamiento por el flujo natural, o cuando es necesario bombear, los pozos pueden estar instalados de manera que el agua contaminada pase a través de la barrera reactiva [9-12].

Normalmente se usan técnicas de excavación para reemplazar el material del acuífero con materiales reactivos, y la barrera se construye perpendicularmente al sentido del desagüe del acuífero. Las BRP se construyen como paredes con alta conductividad

hidráulica, de manera de interceptar el acuífero; en las mismas se inserta, mezclado con un medio inerte, un reactivo capaz de retener el contaminante. La permeabilidad de la barrera es superior al del acuífero; generalmente, está constituida por un material inerte y un reactivo sólido capaz de reaccionar con el contaminante y transformarlo en una forma ambientalmente inocua. De acuerdo a la experiencia descrita en este campo y a las necesidades del problema, se define el material a utilizar en una barrera reactiva según una serie de criterios [6,13,14]:

- a) ser lo suficientemente reactivo para reducir la concentración del agente contaminante del acuífero.
- b) ser permeable para acoplarse a las velocidades de flujo del agua subterránea (1 m/día).
- c) mantener la permeabilidad y la reactividad durante un cierto período de tiempo (en la escala de años).
- d) no tener costos económicos demasiado elevados.

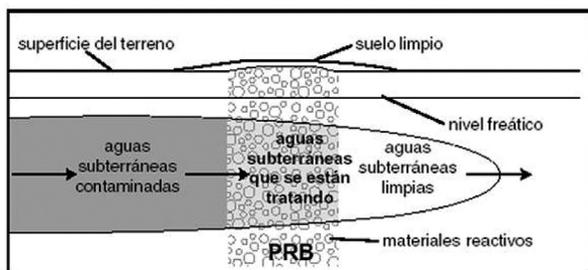


Figura 7.1. Esquema conceptual de la estructura y funcionamiento de una barrera permeable reactiva.

El objetivo en el diseño de un sistema de barrera es la completa captura de la pluma de contaminante migratoria con una cantidad mínima de material reactivo. Para ello existen dos configuraciones básicas de diseño: la BRP de **zanja continua** (Figura 7.2) y el sistema de **compuerta y pantalla** (Figura 7.3). La selección de la configuración apropiada depende del tamaño de la pluma, accesibilidad, y características del flujo subterráneo. Ambas configuraciones han sido utilizadas en barreras de 300 metros de ancho, pero requieren excavaciones, por lo cual su aplicación está limitada a profundidades entre los 15 y los 20 m.

El sistema de **compuerta y pantalla** utiliza barreras impermeables clásicas, dispuestas como un embudo, para dirigir la pluma hacia la “compuerta” constituida por la barrera reactiva permeable. Este sistema altera más el patrón de escurrimiento del agua subterránea que el sistema de barrera continua. En cualquiera de los dos sistemas, la permeabilidad de la zona reactiva debe ser igual o superior a la permeabilidad del acuífero para evitar desvíos del agua subterránea alrededor de la barrera reactiva.

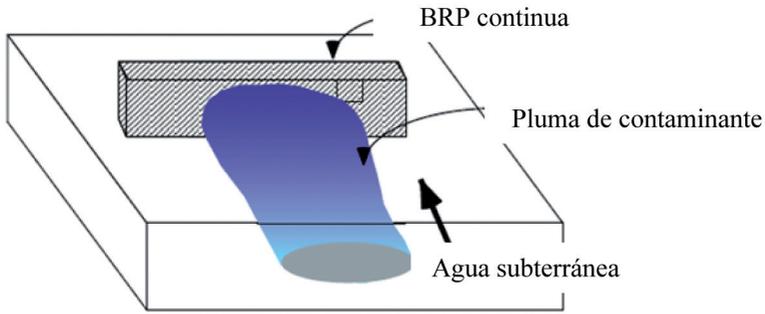


Figura 7.2. Barrera reactiva permeable de zanja continua.

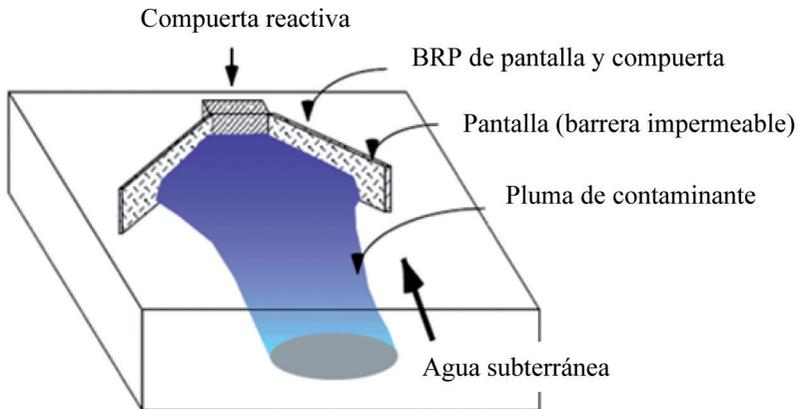


Figura 7.3. Barrera reactiva permeable de pantalla y compuerta.

Las barreras reactivas permeables son particularmente atractivas para la descontaminación de aguas subterráneas porque conservan la energía y el agua y tienen el potencial de ser más económicas que los métodos convencionales de limpieza debido a los bajos costos de operación y mantenimiento. Una ventaja adicional es que el medio reactivo puede ser utilizado *in-situ*, eliminando así la necesidad de grandes equipos de operación y equipamientos de superficie.

Los principales procesos que gobiernan la inmovilización y transformación de contaminantes en barreras reactivas incluyen sorción y precipitación, reacción química y/o reacciones biogénicas [15].

Es importante, a la hora de evaluar la idoneidad de cada medio de reacción, tener en cuenta su capacidad para transformar los contaminantes a velocidad suficientemente elevada, mantener una permeabilidad y reactividad adecuadas durante largos períodos de tiempo, y liberar únicamente compuestos benignos como subproductos.

La inmovilización de un contaminante en la barrera puede ocurrir mediante sorción sobre el medio reactivo o precipitación desde la fase acuosa. El mecanismo más habitual para compuestos orgánicos, no polares, es la sorción debida al carácter hidrofílico del agua [16]. Por otro lado, los metales tienden a ser adsorbidos mediante atracción electrostática o reacción de complejación superficial. El éxito de los materiales sorbentes en barreras reactivas dependerá principalmente de la fuerza del complejo sorbido y en la capacidad del material de sorber un contaminante particular. Estos materiales tienen la ventaja de no introducir sustancias químicas al agua subterránea, pero su desventaja es que la eficacia del material depende de la geoquímica del agua subterránea (por ejemplo, pH y aniones

y cationes mayoritarios).

Además, los metales pueden ser inmovilizados aumentando el pH o añadiendo iones en exceso para formar una fase mineral muy insoluble. Así, el proceso de precipitación de metales es una combinación de un proceso de transformación seguido de un proceso de inmovilización [17,18].

Tanto la sorción como la precipitación son procesos generalmente reversibles, por lo que pueden requerir la eliminación de los materiales reactivos y productos acumulados, dependiendo de la estabilidad de los compuestos inmovilizados y la geoquímica del agua subterránea.

En consecuencia, se pueden definir cuatro tipos de barrera atendiendo a los procesos físicos, químicos y biológicos que se ven involucrados:

Barrera tipo 1. Precipitación y control de la acidez: calcita y mezclas de calcita con gravas silíceas o materiales similares que proporcionan una porosidad adecuada.

Barrera tipo 2. Reducción química con control de acidez y precipitación de sulfuros: calcita, hierro metálico.

Barrera tipo 3. Reducción biológica del sulfato con control de acidez y precipitación de sulfuros: una fuente de materia orgánica (lodos de depuradora, compostaje, madera), una fuente de bacterias (lodos de zonas anaerobias de riberas locales y arroyos) y un agente neutralizador de la acidez que puede ser la caliza [11,13].

Barrera tipo 4. Reducción química y biológica del sulfato con control de acidez y precipitación de sulfuros: la composición de esta barrera es igual a la anterior, pero se añade hierro metálico para aumentar la capacidad de reducción del sulfato [19,20].

En todo proyecto de remediación con barreras permeables reactivas es necesario realizar una caracterización de los procesos fisicoquímicos implicados en la regulación de la acidez de las aguas, así como en la eliminación de especies metálicas y no metálicas, y las características hidrodinámicas de estos materiales en procesos en columnas simulando su utilización en barreras permeables reactivas [20]. La descripción del comportamiento de los materiales barrera a escala de laboratorio es de vital importancia para el diseño de la barrera, así como para la predicción del comportamiento de ésta con el tiempo. Para esto se deben usar potentes códigos de cálculo que describan procesos de transporte reactivo. En el caso particular del agua subterránea, es imprescindible incorporar en la predicción, reacciones químicas entre los solutos y el medio subterráneo por el que fluyen [3,21].

La transformación del contaminante en un compuesto menos dañino mediante reacciones irreversibles, por el contrario, no necesariamente requiere la eliminación del medio reactivo, a no ser que la reactividad disminuya o se obstruya. Un ejemplo de este tipo de transformación en una barrera reactiva es una reacción redox irreversible en la que el contaminante es reducido u oxidado; el medio puede proporcionar directamente electrones para la reducción o estimular microorganismos indirectamente para mediar en la transferencia de electrones aportando un aceptor de electrones (por ejemplo, oxígeno) o un donador de electrones (por ejemplo, una fuente de carbono). Para ser efectiva, la transferencia de electrones desde el medio reactivo hasta el contaminante debe estar termodinámicamente favorecida y ser cinéticamente fácil [22].

Los microorganismos median frecuentemente en reacciones redox en las que los contaminantes están en formas reducidas (por ejemplo, hidrocarburos del petróleo) u oxidados (por ejemplo, disolventes clorados o nitratos), aprovechando a menudo la degradación de los contaminantes como nicho metabólico para obtener energía y materiales para la síntesis celular [23].

Se han desarrollado cuatro tipos de barreras: con un sorbente, con hierro elemental,

con escorias y barreras compuestas constituidas por una sección de material orgánico seguido de una segunda sección de hierro elemental, como veremos en la sección 7.3.2.

En el diseño de una barrera reactiva, se deben considerar varios factores tales como la velocidad de reacción para una determinada concentración de contaminante por masa de medio reactivo o área superficial, y la geoquímica e hidrogeología del sistema. Estos factores afectan el tiempo de residencia del agua contaminada en la barrera necesario para alcanzar los objetivos de concentración de contaminante. La capacidad de manipular algunos de estos factores de una manera esencialmente pasiva mantendría la relación costo-efectividad, a la vez que proporciona una mayor flexibilidad en el diseño y mayor confianza para alcanzar los objetivos de eliminación de contaminantes [9].

Los principales grupos de contaminantes que se han estudiado para su eliminación mediante barreras reactivas permeables son los compuestos alifáticos halogenados (tricloroetileno, tetracloroetileno, tetracloruro de carbono), metales pesados y metaloides (cromo hexavalente, plomo, molibdeno, arsénico, cadmio) y los radionucleídos [4,16,23,24].

7.3. REMOCIÓN DE ARSÉNICO EN AGUAS SUBTERRÁNEAS MEDIANTE BARRERAS GEOQUÍMICAS REACTIVAS

7.3.1. Generalidades

En determinadas situaciones de las condiciones de los suelos y si las fuentes emisoras del arsénico no fueran muy difusas, sería posible eliminar el arsénico mediante la utilización de BRP. Como ya se ha dicho reiteradas veces, en función de las condiciones rédox de las aguas, el arsénico se encuentra en forma aniónica, como arsenito o como arseniato. Se pueden utilizar barreras reactivas con materiales que operaran a través de dos mecanismos [14,25,26]:

a) Adsorción y/o coprecipitación de las especies aniónicas del arsénico. En este caso, se pueden utilizar mezclas de óxidos metálicos de bajo costo, como los óxidos de hierro. Dentro del material barrera, estos óxidos metálicos son el componente minoritario (10%), y se mezclan con sílice (50%) y calcita (entre 30-50%).

b) Materiales que posibiliten la reducción y formación de una fase sólida como As(0) o algún sulfuro de arsénico dependiendo de la presencia de fuentes de azufre en la barrera. En este caso, el material barrera utiliza como elemento activo hierro metálico como componente minoritario (10%), siendo el resto de la mezcla de composición similar a la descrita en el apartado anterior. Este segundo caso, sería una barrera rédox reactiva que aprovecha las propiedades rédox del sistema As(III)/As(V), tal como ha sido previamente evaluado con metales en estados de oxidación altos como Cr(VI), Mo(VI), U(VI), Se(VI) o compuestos orgánicos en formas oxidadas [27-33]. Se han evaluado con elevado éxito materiales que contienen siderita (FeCO_3), pirita (FeS_2), y Fe(0) en forma de filamentos o gránulos (Fe(s)). En general, las reacciones responsables del proceso se han planteado como la reducción del As(III)/As(V) a la forma metálica o en forma de sulfuro, todo ello combinado con la oxidación del Fe(II) a fases de oxihidróxidos que podrían realizar mecanismos de coprecipitación y/o adsorción del As. Estos mecanismos no están aún totalmente esclarecidos.

7.3.2. Tipos de BRP para el tratamiento de As en agua subterránea

Se han usado varios materiales. Los que han tenido mayor aplicación son: a) hierro elemental; b) escorias de hornos de siderurgias; c) materiales sorbentes tales como mezclas

de hidróxidos de hierro y alúmina activada; d) barreras multifuncionales, múltiples o compuestas, constituidas por una primera barrera de compostaje u otro material orgánico que promueva la reducción microbiana de sulfatos, seguida de una segunda constituida por hierro elemental u otro material sorbente.

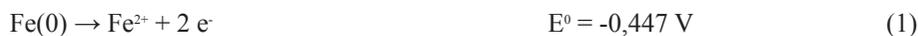
7.3.2.1. Barreras reactivas de hierro (Fe(0))

La mayoría de estas barreras utiliza hierro metálico (Fe(0)) como medio reactivo para convertir los contaminantes en especies no tóxicas o poco móviles. Químicamente, las barreras de hierro utilizan procesos de oxidación-reducción en las que generalmente se reduce el contaminante y se oxida el medio reactivo. Los metales de valencia cero como el hierro, el estaño y el zinc, agentes reductores moderadamente fuertes, han sido postulados como medios reactivos [34]. De ellos, el hierro es el que más ha sido estudiado, probándose su eficacia en la eliminación de numerosos contaminantes.

Tal como se menciona en el Capítulo 1, la tecnología en base a hierro cerovalente (ZVI), considerada como probada por la Agencia de Protección Ambiental de Estados Unidos (EPA) para la eliminación de trazas de contaminantes orgánicos, ha sido postulada como potencialmente adecuada para la eliminación de As y especies metálicas. Se ha comprobado su eficacia también como reductor de numerosos contaminantes orgánicos y inorgánicos. Entre los orgánicos se encuentran alifáticos clorados, nitroaromáticos, algunos pesticidas, colorantes azoicos; entre los inorgánicos, especies metálicas en estados de valencia alta como cromo(VI), uranio(VI), tecnecio(VII), mercurio (II), molibdeno(VI), y aniones inorgánicos no metálicos como nitrato, nitrito, seleniato, selenito, arsenito y arseniato, entre otros [23,29,30,35].

El Fe(0) es eficiente en la remoción de As(III) y As(V) siendo el mecanismo principal la precipitación en la superficie y la adsorción. Otra ventaja del hierro elemental es el hecho de ser barato y no tóxico [12,36-38]. Estos estudios han mostrado que el Fe(s) puede ser utilizado potencialmente en tecnología de barreras reactivas para eliminar As vía complejación superficial o precipitación. La reacción involucrada es la siguiente: cuando el hierro es oxidado, se produce en la superficie FeOOH, que tiene la capacidad de adsorber metales y metaloides como el arsénico [39]. El Fe(0) es un reductor muy eficaz, y puede remover tanto As inorgánico como orgánico. El Fe elemental es especialmente eficiente en la remoción de As a pH bajos y en aguas con concentraciones elevadas de sulfuros. A pesar de que la capacidad de reducción del Fe elemental disminuye significativamente a pH neutro, las especies hidroxiladas formadas en la superficie del Fe(0) son sitios efectivos de adsorción de As(III) y As(V) a pH neutros y básicos. La adsorción de As por el Fe(0) sufre grandes interferencias de los siguientes aniones, ordenados por orden decreciente de influencia: fosfatos, silicatos, cromatos y molibdatos, seguidos de carbonatos y nitratos y, finalmente, boratos y sulfatos.

En el proceso de transformación, el hierro sufre diferentes reacciones de oxidación que ya se han mencionado esquemáticamente en el Capítulo 5 de este libro [40]:



En ausencia de oxidantes fuertes, hay dos hemirreacciones de reducción que, junto

con la oxidación del hierro, dan lugar a la corrosión espontánea en agua; en condiciones aeróbicas, el oxidante preferencial es el oxígeno:



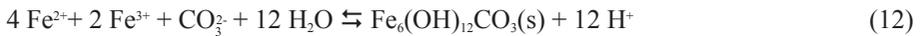
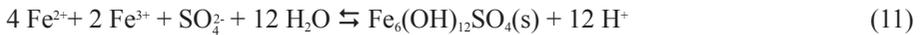
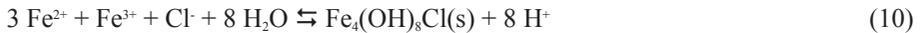
mientras que en condiciones anaeróbicas el agua actúa como oxidante:



Oxidación de Fe(II):



Los aniones comunes de estas soluciones pueden influenciar la efectividad de las barreras de Fe(0) en la eliminación de As y de los procesos de coprecipitación-sorción competitiva a través de la formación de las siguientes fases [37]:



Tanto la reacción mediada por oxígeno como la mediada por agua dan como resultado un aumento del pH, aunque el efecto es más pronunciado en condiciones aeróbicas porque la corrosión se produce con mayor rapidez.

De lo anteriormente descrito, se deduce que hay tres reductores principales en un sistema hierro-agua; el hierro metálico, y el hierro ferroso y el hidrógeno resultantes de la corrosión. El grado de participación de cada uno de ellos en el proceso depende del compuesto que se vaya a reducir. La corrosión de las partículas o agregados de Fe(0) produce iones Fe^{2+} , Fe^{3+} y OH^- , lo cual promueve la precipitación de hidróxido de hierro (II) ($\text{Fe}(\text{OH})_2(\text{s})$) y una variedad de oxihidróxidos de Fe(II/III) y $\text{Fe}(\text{OH})_3(\text{s})$. Estas reacciones de precipitación pueden favorecer tanto la coprecipitación de especies de As con minerales de hierro como la sorción de especies de As sobre las superficies de las partículas de hierro que han sufrido corrosión, contribuyendo a la eliminación de As de la solución [37, 41, 42]. Este mecanismo se ha postulado hasta la fecha como un proceso complejo que no es completamente conocido en términos de las reacciones implicadas, especialmente con la superficie de sólidos precipitados, de muchos de los cuales no se conoce su composición, y que varía dependiendo de las condiciones rédox y de composición de la fase acuosa. El conocimiento de los mecanismos implicados permitirá un mejor diseño de los procesos de remediación de As. Hasta la fecha, la mayor parte de los estudios se han realizado a nivel de laboratorio [4,43-45], habiéndose reportado muy pocas experiencias a nivel de escala de barrera permeable reactiva para aguas subterráneas.

Cuando el agua reacciona con el Fe(0), además del aumento de pH, el potencial redox disminuye y la concentración de oxígeno disuelto (OD) disminuye. El aumento de pH favorece la precipitación de carbonatos de calcio y de hierro, así como de hidróxidos metálicos insolubles. La disminución del potencial causa la reducción de los metales y metaloides. Finalmente, el aumento de la presión parcial de oxígeno soporta la actividad de microorganismos quimiotróficos que utilizan el hidrógeno como fuente de energía, especialmente las bacterias reductoras de sulfatos y de hierro. El anión As(V) en agua se une al hierro provocando su oxidación a ion ferroso por mecanismos aeróbicos o anaeróbicos.

La cinética es rápida: McRae [46] observó la remoción de As(V) de concentraciones de 1.000 a menos de $3 \mu\text{g L}^{-1}$ en alrededor de 2 horas. La cinética también es muy rápida con mezclas de As(III) y As(V). Estudios mineralógicos muestran que el As(V) se reduce y coprecipita con el Fe que queda en forma de goethita sobre la superficie de las partículas de hierro elemental.

El proceso de transformación es una reacción superficial que requiere un contacto estrecho entre el medio reactivo y el contaminante. Por ello, el proceso global debe entenderse como una serie de procesos físicos y químicos como los siguientes:

- 1) Transporte de masa del contaminante disuelto desde la solución hasta la superficie del metal.
- 2) Sorción del contaminante sobre la superficie del metal.
- 3) Transferencia de electrones de la superficie del metal al contaminante.
- 4) Desorción del contaminante de la superficie del metal.

Cualquiera de estos procesos puede ser limitante de la velocidad de reducción del contaminante; esto dependerá de cada contaminante concreto.

La tasa de reducción depende del área superficial del hierro y, en muchos casos, se observa una relación lineal entre ambos parámetros [47,48], aunque en algunos estudios la tasa de reducción parece estabilizarse para áreas superficiales altas [49,50].

Bang y col. reportaron que la remoción de As es drásticamente afectada por la concentración de OD y por el pH pues altas concentraciones de OD y bajos pH aumentan la corrosión de hierro [51]. Encontraron además que, en condiciones óxicas, la remoción de As(V) es considerablemente más rápida que la remoción de As(III). A pH 6 se removió más del 99,8% del As(V) mientras que la remoción de As(III) fue de sólo 82,6% después de 9 horas de contacto. Cuando se eliminó el OD (por purga con nitrógeno) la remoción total de As fue de menos del 10%.

7.3.2.2. Barreras con escorias de hornos de siderurgias

Baker [52] utilizó como medio reactivo escorias constituidas por una mezcla de óxidos de hierro, óxidos de calcio y piedra caliza. El objetivo inicial era estudiar la adsorción y coprecipitación de fósforo existente en el agua subterránea. Cuando se ensayó este medio para evaluar su capacidad de remoción de As, se demostró la capacidad de remoción no sólo de As(V), sino también de mezclas de As(III) y As(V), desde concentraciones de $1.000 \mu\text{g L}^{-1}$ hasta concentraciones inferiores a $3 \mu\text{g L}^{-1}$.

McRae [46] ensayó como materiales de remoción para BRP mezclas de escorias de la producción de acero (escorias de horno de oxígeno, BOFS – *Basic Oxygen Furnace Slag*), que promueven la oxidación de As(III) a As(V), con alúmina activada, que adsorbe al As en sus dos estados de oxidación. La mezcla ensayada tenía 10% de escoria y 20% de alúmina activada en una mezcla de caliza y arena de sílice. En contraste, la utilización de escoria sin otros componentes presentó resultados poco satisfactorios y no fue una

opción viable.

Esta alternativa fue luego implementada a escala real. La barrera de “Dupont Site”, construida al este de Chicago en 2002, utiliza *BOFS* para la remediación de agua subterránea contaminada con As. La escoria es rica en hierro y oxihidróxidos de calcio. El sistema está constituido por 2 barreras permeables separadas 5 m. El medio reactivo oxida el As(III) a As(V) que después se adsorbe sobre la superficie de la escoria. El pH aumenta durante el proceso y llegó a alcanzar el valor de 12.

7.3.2.3. Barreras con mezclas de hidróxidos de hierro y alúmina activada

Como se mencionó en el Capítulo 1, el hidróxido de hierro granular (*GFH – Granular Ferric Hydroxide*) y el óxido de hierro granular (*GFO – Granular Ferric Oxide*) son excelentes absorbentes de arsénico. Los GFH se preparan a partir de una solución de cloruro férrico y precipitación con hidróxido de sodio; el material se lava, centrifuga y granula bajo presión [53]. La sílice acuosa reduce la capacidad de remoción de As(V) por el GFH.

La Tabla 7.1 ejemplifica algunos otros adsorbentes basados en hierro (*Iron Based Sorbents*, IBS) disponibles en el mercado. La adsorción es de naturaleza química y, por lo tanto, irreversible. Son materiales que pueden ser utilizados en columnas de lecho fijo, idénticos a las columnas de alúmina activada (AA), y que son también susceptibles de utilización en BRP.

Tabla 7.1. Algunos adsorbentes para arsénico basados en hierro disponibles en el mercado.

Nombre del producto	Compañía	Tipo de Material
Adsorpas	Universidad Técnica de Berlín	Hidróxido de hierro granular α -FeOOH
ARM 300	BASF	Óxidos de hierro (hematita, α -Fe ₂ O ₃)
G2	ADI International	Hierro modificado; diatomitos recubiertos con hidróxido de hierro
SMI III	SMI	Hierro / azufre
GEH	U.S. filter / General Filter Products	Hidróxido de hierro granular; Fe(OH) ₃ y FeOOH (akaganeíta, β -FeOOH)
Bayoxide E33	Bayer AG	Óxido de hierro; 90% goethita (α -FeOOH)

La afinidad para el arsénico de estos adsorbentes en condiciones naturales de pH es mucho más elevada que la de AA. Este hecho permite que los IBS traten un volumen total de lechos mucho más elevado sin necesidad de ajuste de pH. Sin embargo, tal como con el AA, el mejor comportamiento de los IBS se obtiene a pH bajo. En columnas, las condiciones operatorias recomendadas indican un tiempo de residencia de 5 minutos y una carga hidráulica de 0,2 (m³/min)/m². Los fosfatos compiten con el As(V) por los sitios de adsorción, y cada incremento de 0,5 mg L⁻¹ por arriba del umbral de 0,2 mg L⁻¹ reduce la capacidad de adsorción en alrededor de 30%.

Ipsen [54] refiere que los adsorbentes que mostraron mejor comportamiento para su uso en BRP fueron los basados en akaganeíta/ferrihidrita (β -FeOOH/Fe₂O₃.5H₂O). El producto comercial GEH tenía una capacidad de carga de 36 g de As kg⁻¹ mostrando un comportamiento mejor que los otros materiales ensayados. Los minerales del tipo de la

goethita (α -FeOOH), mejorados por la incorporación de titanio, evidenciaron capacidades de carga manifiestamente inferiores.

Jang [55] mostró que el óxido de hierro hidroso amorfo incorporado en diatomitos naturales (silicatos de aluminio) era más eficiente que el hierro elemental para la remoción de As. No han sido construidas todavía barreras basadas en AA o en IBS.

Silva y col. [56] estudiaron como materiales absorbentes de arsénico para su eventual aplicación en BRP oxihidróxidos de hierro simples (HFO) y cargados con carbón activado (HFO/AC) y adsorbentes ARM 300. Este último material presentó la mayor capacidad de carga, 49 ± 20 g kg⁻¹, seguido por el HFO, 38 ± 2 g kg⁻¹ y finalmente por el HFO/AC – solamente $5,5 \pm 0,5$ g kg⁻¹.

7.3.2.4. Barreras compuestas

El cuarto tipo de concepción para BRP es la barrera compuesta o barrera funcional múltiple. En este diseño se coloca una primera barrera, localizada aguas arriba de la fuente de contaminación de As, en la que el material reactivo es materia orgánica, generalmente compostaje o trozos de madera, en la cual se promueve la reducción biológica de los sulfatos, con la subsiguiente precipitación de sulfuros metálicos. Aguas abajo de este lugar se construye una segunda barrera convencional, p. ej. con Fe(0). En el proceso, los sulfuros liberados por la materia orgánica inician la disolución reductiva del As cargado en los óxidos e hidróxidos de Fe y Mn, lo cual provoca un aumento de las concentraciones de As durante un corto período de elución del As y reduce el tiempo de remediación. Por otro lado, la precipitación de los sulfuros de As reduce las emisiones de As y aumenta el tiempo de vida de la barrera aguas abajo. La precipitación ocurre como As₂S₃ o por coprecipitación con sulfuros de hierro. Si la concentración en sulfatos del agua subterránea fuera muy baja, podría ser aumentada por disolución de yeso [13,57,58].

7.4. APLICACIONES DE BRP

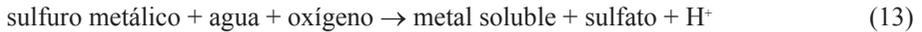
7.4.1. Aplicación de Montana

En junio de 2005 fue instalada una barrera experimental cerca de la ciudad de Helena, en Montana (EE.UU.), con una longitud de 9,1 m, un espesor de 7,6 m y un ancho variable entre 1,8 y 2,4 m. La barrera quedó localizada cerca de una antigua fundición de plomo y su destino era el tratamiento de agua subterránea con concentraciones moderadas de As(III) y As(V). La barrera fue construida en 3 días, utilizando equipamiento de excavación modificado para permitir la construcción de trincheras profundas que fueron rellenas con una pulpa de un biopolímero. El medio reactivo fue totalmente construido en hierro elemental granulado. Las concentraciones de As aguas arriba de la barrera eran superiores a 25 g L⁻¹. De las 80 muestras recogidas aguas abajo de la barrera, 11 excedían 0,50 mg As L⁻¹, 62 tenían concentraciones inferiores a 0,05 mg As L⁻¹, y 24 eran inferiores al límite aceptable de 0,010 mg As L⁻¹. Después de 2 años de operación, las concentraciones aguas abajo de la barrera fueron significativamente inferiores.

7.4.2. Aplicación al tratamiento de aguas subterráneas contaminadas por el drenaje de aguas ácidas de minas de pirita

Uno de los mayores problemas con los que se encuentra el sector de la minería es la disposición y tratamiento de los residuos sólidos y efluentes líquidos generados en las

etapas de procesamiento. En muchos casos las instalaciones están abandonadas. El ejemplo más paradigmático es la minería dedicada al procesamiento de sulfuros donde la adecuada gestión de las aguas ácidas generadas en los efluentes de procesos es fundamental para reducir el impacto ambiental de la actividad. Generalmente, las mezclas de residuos sólidos y líquidos se acumulan en embalses hasta su tratamiento o disposición controlada y, durante estos periodos, los residuos de sulfuros pueden ser oxidados por el OD en el agua de acuerdo a la siguiente reacción [59]:



Por lo tanto, las aguas de estas balsas presentan cantidades variables de iones metálicos (Fe, Zn, Pb, Cu) y no metálicos (As(V), As(III)), una elevada acidez (pH entre 1 y 2) y un contenido alto en sulfatos que hacen que sean denominadas aguas ácidas.

Entre los constituyentes de las aguas ácidas de minas, el arsénico ha sido reconocido como uno de los contaminantes con mayor impacto en los ecosistemas acuáticos debido a su persistencia, toxicidad y bioacumulación, así como los efectos toxicológicos asociados [36,38,43-60]. A falta de regulaciones específicas, se ha usado la misma regulación de 10 $\mu\text{g L}^{-1}$ de límite para As en agua potable para los procesos de remediación con barreras permeables reactivas.

Si bien en el caso de aguas de escorrentía su canalización, aislamiento y tratamiento es relativamente asequible, en el caso de las aguas subterráneas, las tecnologías de remediación mediante bombeo y extracción con tratamiento *ex-situ* y devolución del agua tratada al acuífero se hacen difícilmente aplicables debido a su elevado costo y, también en muchos casos, por la imposibilidad de alcanzar los estándares de calidad requeridos en el agua subterránea [61]. Por ello se ha propuesto la utilización de BRP, reemplazando el material del acuífero por materiales reactivos [62, 63]. Las aguas subterráneas se mueven a través de la barrera de tratamiento por el flujo natural, o cuando es necesario bombear, los pozos pueden estar instalados de manera que el agua contaminante pase a través de la barrera reactiva [26,41].

7.4.2.1. Caso de las colas de minas de Aznalcóllar

El 25 de abril de 1998 se produjo la ruptura de la represa de colas de minas en Aznalcóllar, España [21], y el río Guadiamar recibió una descarga de 6 hm^3 de barros y aguas ácidas. Este evento causó una gran catástrofe ecológica, y la vida en el río desapareció completamente, alcanzando las aguas ácidas los límites del Parque Nacional de Doñana, uno de los humedales más importantes de Europa. Además, en los acuíferos próximos a la represa, se detectaron niveles de especies metálicas, arsénico, sulfatos y acidez. La opción más adecuada para la remediación fue la utilización de una BRP, basada en experiencias previas ante una situación similar en la mina de Nickel Rim (Dudbury, Canadá), donde se habían detectado sulfatos (2.000-5.000 mg L^{-1}), hierro (250-1.300 mg L^{-1}) y pH ligeramente ácido (5-6) [27]. La colocación de una barrera en base a calcita, materia orgánica y gravas posibilitó la reducción de sulfatos a valores entre 200 y 3600 mg L^{-1} y de hierro a valores entre 1 y 40 mg L^{-1} , manteniendo un control de la acidez del agua cercanos a 7. Teniendo en cuenta estos resultados, las PBR eran una alternativa viable, eficaz y económica [64].

Teniendo en cuenta los análisis de las aguas subterráneas de los pozos cercanos a la balsa de Aznalcóllar, se evaluaron a escala de laboratorio dos tipologías de aguas modelo a estudiar (Agua I y Agua II), cuya composición se muestra en la Tabla 7.2; como puede observarse, las aguas pueden definirse como sulfato-cálcicas con un pH muy ácido.

Tabla 7.2. Composición de las aguas subterráneas de los pozos cercanos al embalse de Aznalcóllar utilizadas en los experimentos con columnas de evaluación de mezclas reactivas de calcáreo, materia orgánica y hierro.

Composición	Agua I	Agua II
Ca(II)(mg L ⁻¹)	360	360
Fe(II)(mg L ⁻¹)	10	10
Zn(II)(mg L ⁻¹)	20	20
Cd(II)(mg L ⁻¹)	-	2
Cu(II)(mg L ⁻¹)	-	20
Al(III)(mg L ⁻¹)	10	10
As(V) (mg L ⁻¹)	2	2
SO ₄ ²⁻ (mg L ⁻¹)	960	960
HCO ₃ ⁻ (mg L ⁻¹)	24	24
pH	3.0	3.0

Atendiendo a la situación del aluvial del río Guadiamar, teniendo en cuenta la composición de las aguas subterráneas así como la composición de los lodos dispersados, fue necesario actuar en los siguientes aspectos: a) regular la acidez del agua; b) reducir el contenido de sulfatos; c) reducir los niveles de metales pesados, especialmente de zinc; d) tener presente la posible movilización del As y el efecto de la barrera para su reducción. En este caso, la eliminación del As no era un factor tan prioritario ya que sus concentraciones estaban próximas a los límites fijados por la OMS [65].

Los materiales utilizados en los ensayos escala de laboratorio se describen en la Tabla 7.3. La calcita utilizada, de origen natural, se escogió de un tamaño de partícula de 2 mm. El estudio evaluó los tipos de compostaje, uno obtenido a partir de materia orgánica de residuos sólidos y lodos de depuradora y otro a partir de residuos vegetales de la zona próxima a Aznalcóllar. El hierro metálico utilizado en forma de virutas se había utilizado industrialmente en barreras reactivas de descontaminación de compuestos organoclorados; también se usaron virutas de procesos de mecanización de piezas metálicas de acero de fundición. Por último, la fuente de bacterias sulfato-reductoras se obtuvo de la zona anaerobia de sedimentos de río.

Tabla 7.3. materiales utilizados como relleno de las columnas en ensayos de laboratorio con agua contaminada del aluvial del Guadiamar (Sevilla, España).

Material	Composición	Tamaño
Calcita	CaCO ₃ (s)	2 mm
Compostaje	1) Residuos vegetales	--
	2) Residuos sólidos urbanos y lodos de depuradora	--
Sedimento de río	Fuente de bacterias sulfato-reductoras	
Virutas de hierro	Fe(s) (90%)	mallá 8-80

La Figura 7.4 muestra la evolución de pH y As para las dos tipologías de mezcla

reactiva (columna 1 (con Fe(s) ZVI) y 2 (sin Fe(s) ZVI)), respectivamente. Con respecto al pH, ambos materiales reactivos elevan el pH desde 3 hasta valores alrededor de la neutralidad debido a la capacidad de neutralización de la calcita. Durante los dos primeros meses de operación, el pH en la columna 2 fue mayor que en la columna 1, posiblemente debido a la corrosión del Fe(s) que reacciona bajo condiciones anaeróbicas consumiendo acidez y produciendo H_2 [66] de acuerdo con la reacción descrita por la ecuación (8). El pH en la columna 2 descendió gradualmente y, después de dos meses, alcanzó valores similares a los obtenidos por la columna 1 en ausencia de Fe(s). Este descenso de pH puede ser atribuido a la precipitación de oxihidróxidos, que posiblemente forman un filme en la superficie de las partículas de Fe(s), sobre los sitios de reacción, y reduciendo en consecuencia la reactividad del Fe(s) [67, 67]. Después del pasivado del Fe(s), el pH queda controlado por la disolución de la calcita en ambas columnas.

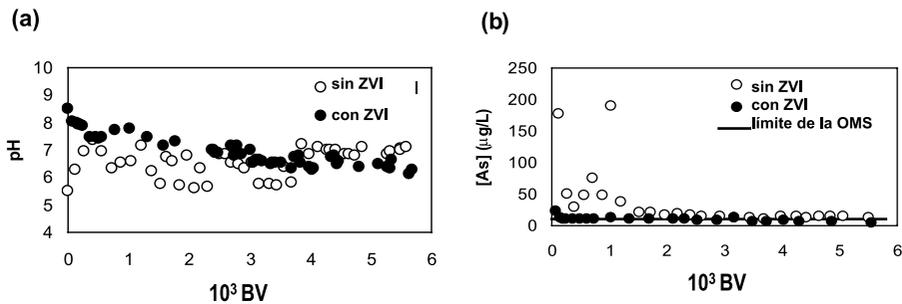


Figura 7.4. Evolución de a) pH y b) concentración de As ($\mu\text{g L}^{-1}$) para la mezcla reactiva de la columna 1 y de la columna 2 con y sin Fe(s) respectivamente, en función del volumen de agua tratada en unidades de volumen de columna (1.000 BV)

La eficiencia de las mezclas reactivas con materia orgánica en la eliminación de As fue muy elevada en ambas columnas desde el inicio de los experimentos, como muestra la Figura 7.4 (b). El material reactivo de la columna 2 que contenía Fe(s) permitió obtener niveles de As por debajo del límite fijado por la OMS en aguas de consumo ($10 \mu\text{g L}^{-1}$) a lo largo de todo el experimento (es decir, eficiencia de eliminación del 99,5%). Para la mezcla reactiva de la columna 1, se observó una tendencia errática inicial con concentraciones de As variables (de hasta $190 \mu\text{g L}^{-1}$) durante los dos primeros meses del experimento. Después, las concentraciones de As se mantuvieron entre 10 y $20 \mu\text{g L}^{-1}$, muy cerca de los niveles de la OMS para aguas de consumo. La eficiencia de ambos materiales reactivos en la eliminación de metales (Zn, Cu, Cd, Al y Fe) (que no se muestran en este texto) fue muy elevada (mayor a 99%). Sin embargo, a pesar la elevada eliminación de especies metálicas y As, no se detectó un consumo neto de sulfato, sugiriendo que la eliminación de As y de iones metálicos se debe a otros procesos no asociados a la precipitación como sulfuros metálicos.

Desde el inicio de los experimentos, se pudo observar la precipitación de sólidos de color marrón y gris claro (oxihidróxidos de hierro y aluminio) en el interior de las dos columnas en las que se habían colocado ambas mezclas reactivas. El examen de estos precipitados por microscopía de barrido electrónico (MEB) mostró la presencia de una capa que revestía la superficie del material reactivo presente en ambas columnas (Figura 7.5). Esta capa estaba formada por Al, Fe y O con menores cantidades de Zn, Cu y As. Estos metales están distribuidos homogéneamente a través de la capa de precipitado de acuerdo con el mapeo realizado con microsonda de rayos X (EDS). No se identificaron

formas cristalinas reconocibles por difracción de rayos X (DRX) debido a la pequeña cantidad presente y a su baja cristalinidad. De forma ocasional, se encontraron framboides de sulfuro de hierro a la salida de la columna 2, sugiriendo que se podía alcanzar la actividad sulfato-reductora de forma local en presencia del Fe(s). También se pudieron encontrar en esta columna cristales octaédricos de Cu(s) metálico, corroborando las fuertes condiciones reductoras que se pueden alcanzar localmente en presencia de Fe(s).

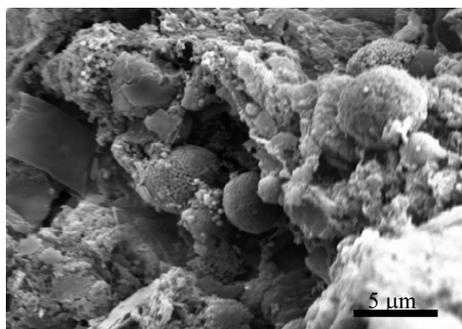


Figura 7.5. Agregados de esferulitas de Fe, Al y O con cantidades menores de Zn, Cu y As observados en muestras de la columna 2. Se observaron también agregados de forma esférica de Fe, S y Zn en menores cantidades junto con la capa de esferulitas.

Estos estudios han reportado que los productos de oxidación del Fe(s) son las fases óptimas para adsorber especies de As. Los mecanismos por los que las especies de As(V) y As(III) se fijan a la superficie del Fe(s) se están tratando de identificar con la ayuda de espectroscopía de absorción de rayos X. Las primeras propuestas indican la formación de complejos bidentados de esfera interna con los productos de corrosión del Fe(0) y con óxidos de hierro sintéticos (goethita, lepidocrocita, maghemita, magnetita, y hematita).

Se puede concluir que la materia orgánica utilizada en base a compostaje municipal se comportó como una fuente de carbón pobre para favorecer los procesos de reducción de sulfato. Sin embargo, las mezclas de materia orgánica/calcita/Fe(s) se mostraron muy eficientes para eliminar especies metálicas y de As. En el caso del As, las concentraciones medidas estuvieron siempre por debajo del valor fijado por la OMS de $10 \mu\text{g L}^{-1}$. Ambas mezclas reactivas están en fase de validación en una barrera de 120 m de longitud, 1,4 m de amplitud y una profundidad media de 6 m en el acuífero del Guadiamar desde el año 1999 [21].

7.5. LIMITACIONES DE LAS BARRERAS REACTIVAS DE HIERRO: UTILIZACIÓN DE ZONAS REACTIVAS

Las barreras reactivas permeables están tratando actualmente una cantidad creciente de contaminantes en aguas subterráneas, principalmente de naturaleza orgánica. De hecho, numerosos lugares están siendo descontaminados con esta tecnología. Sin embargo, a pesar del éxito de estas barreras, existen aún limitaciones significativas que surgen de las características físicas y geoquímicas de cada lugar concreto [68]. Este tipo de problemas son típicos en aplicaciones de contaminantes inorgánicos (Cr(VI), As(V)), lo que supone que para estos casos la tecnología de barreras de hierro no está considerada como probada para la EPA.

La limitación más importante es la falta de información sobre la efectividad a largo

plazo del proceso a gran escala. Incluso aunque algunos estudios a escala real parecen prometedores y sugieren duraciones para varios medios en el rango de décadas, se deben tomar precauciones a la hora de predecir tasas de eliminación en estudios a escala real a partir de datos de laboratorio de corta duración. Los índices de eliminación en aplicaciones a escala real pueden estar influidos por procesos de largo tiempo como el envejecimiento del material reactivo o la disminución de la permeabilidad debida a la precipitación, el crecimiento microbiológico, o acumulación de gas, que no pueden ser predichos en experimentos de laboratorio a corto plazo [71,65].

Además de las limitaciones físicas impuestas por la geología del lugar y las técnicas de excavación comerciales, existen numerosos temas sin resolver concernientes al proceso de eliminación. Idealmente, los contaminantes son permanentemente inmovilizados o transformados en sustancias no peligrosas. Para las barreras de hierro, una cuestión sin resolver es el papel del hierro ferroso, precipitados superficiales y impurezas en el proceso de reducción. En teoría, estos compuestos podrían servir no sólo como reductores, sino también como catalizadores. El hierro ferroso ligado a la superficie o complejado puede ser la especie más directamente responsable de la reducción de un contaminante. Además, la fuerza del hierro ferroso como reductor podría ser afectada significativamente por los ligandos presentes en el sistema, incluyendo materia orgánica y óxidos metálicos que forman complejos con el hierro ferroso [42,67,68].

El reto tecnológico es reducir o eliminar los problemas de posible obstrucción de los poros o que sean una barrera física para los lugares activos. Estrategias alternativas para eliminar los óxidos incluyen tecnologías de ultrasonido y control de pH. Además, puede haber procesos microbianos que ayuden a aliviar la reducción del volumen de poro debido a la formación y atrapamiento de hidrógeno gaseoso producido por corrosión anaeróbica del hierro [69]. Como ya se dijo anteriormente, la eliminación de metales mediante hierro es una combinación de un proceso de transformación y uno de inmovilización, en el que el metal se reduce a una forma menos soluble. El principal reto del método es el riesgo potencial de removilización debida a disolución de los compuestos formados [70].

Así, se han identificado tres factores importantes que determinan la utilidad de un material de hierro metálico para descontaminación *in-situ* [69,70]. Uno de ellos es el contenido en hierro, ya que debe al menos ser suficiente como para reaccionar estequiométricamente con el contaminante. Para muchos acuíferos contaminados, la concentración global es pequeña, del orden de ppm o ppb; sin embargo, a causa del lento flujo del agua subterránea y la división de contaminantes dentro y fuera de la fase sólida, una pluma típica puede necesitar entre 100 y 200 años en atravesar un determinado punto [71].

También existe incertidumbre respecto a la fase limitante del proceso de eliminación. En sentido general, las velocidades de transformación en una barrera reactiva pueden estar controladas por el transporte a la superficie o por la reacción en la superficie. Las interacciones entre los procesos abióticos y bióticos representan un reto de investigación particularmente difícil debido a la complejidad de la sinergia potencial o efectos antagonistas. Por un lado, en estudios a corto plazo, los microorganismos parecen acelerar la cinética y mejorar la distribución de productos finales; sin embargo, el efecto de los microorganismos sobre la permeabilidad y reactividad a largo plazo es menos conocido.

Además, también se debe tener en cuenta que, aparte de las limitaciones propias de la barrera y el medio, también son importantes los costos involucrados. Aún cuando el costo total de una barrera reactiva de hierro resulta menor que los de sistemas de bombeo y tratamiento, los costos iniciales de instalación de la barrera son mucho más elevados y, si se tiene en cuenta que aún se desconocen muchos datos sobre el comportamiento a largo plazo, resulta difícil superar las reticencias que el uso de esta tecnología despierta para su aplicación comercial.

El segundo factor es cuán eficientemente es utilizado el reductor. La excavación es la parte más costosa económicamente en una descontaminación *in-situ*. La capacidad para reducir una mayor cantidad de moles de contaminante con el mismo número de moles de hierro significa que es probable que sea necesario un menor volumen de material de barrera para una aplicación específica y, por lo tanto, puede ser reducido el volumen total que debe ser excavado [72]. El tercer factor a considerar es el índice de corrosión del hierro, ya que las reacciones de corrosión del hierro por el oxígeno y el agua están favorecidas termodinámicamente. Es importante que estas reacciones sean lo suficientemente lentas en la escala de tiempo del proceso de descontaminación.

Basándose en las tecnologías de los emplazamientos actuales, resulta dudoso que las barreras puedan tener buena relación costo-efectividad en el tratamiento de la contaminación en acuíferos profundos (a profundidades mayores de 30 metros), o en localizaciones de difícil acceso desde el punto de vista geológico. La inyección de material reactivo (por ejemplo, hierro coloidal) mediante fractura hidráulica, mezcla en profundidad o inyección a presión puede ser una alternativa que supera las limitaciones de profundidad asociadas a las tecnologías comerciales de excavación. Así, una de las propuestas de remediación sería la utilización de hierro coloidal o nanopartículas de hierro como sustitutos de la utilización de las partículas de hierro, habitualmente en la escala milimétrica (3-6 mm). El cambio conceptual de esta aplicación es la que se describe en la Figura 7.6 [73]. Cuando la opción de tratamiento es la descrita anteriormente, el objetivo es introducir las partículas coloidales o nanométricas en las áreas del acuífero que puedan captar la pluma de contaminación. Este tipo de aplicaciones ha sido reconocida en la bibliografía como zonas reactivas [74]. Ello supone, tal como describe la Figura 7.6, que no es necesario realizar la zanja en la que se introduce el material reactivo, sino que éste es introducido utilizando pozos de inyección desde la superficie.

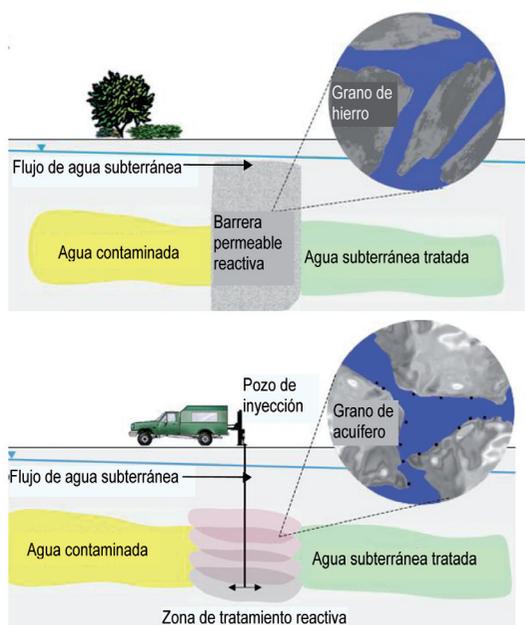


Figura 7.6. Representación esquemática del cambio que supone el paso de la utilización de barreras reactivas con agregados de hierro metálico en la parte superior (tamaño de partícula en la escala de 3-6 mm) frente a la utilización de nanopartículas o coloides de hierro [74].

7.6. USO DE NANOPARTÍCULAS DE HIERRO

7.6.1. Aumento de la reactividad por disminución de tamaño

Como se ha dicho anteriormente, el hierro tiene una gran efectividad en la eliminación de gran cantidad de contaminantes orgánicos y inorgánicos. Sin embargo, la reactividad está limitada por las características del medio, del contaminante y del material. Conseguir una reactividad elevada es importante para su aplicación en barreras reactivas, pues la mayor parte del costo de esta tecnología se presenta en la fase de excavación e instalación de la barrera; por ello, cuanto mayor sea su volumen más crecerá el costo. Así pues, si se consigue aumentar la reactividad del material a utilizar, disminuirá la cantidad necesaria de éste, y por tanto el volumen final de la barrera.

Una manera de mejorar la reactividad consiste en aumentar el área superficial específica del material, ya que así se aumenta la relación área/volumen; es decir, con la misma masa total de material reactivo se consigue una mayor masa disponible para reaccionar. La cantidad de área superficial disponible está entre las más significativas variables experimentales que afectan a la velocidad de reducción de contaminantes. Para conseguir mayor área superficial específica se han desarrollado diferentes técnicas para la obtención de nanopartículas de hierro y de otros metales [75,76].

Además, los métodos de obtención de las nanopartículas son poco costosos, y unidos a la gran reactividad de las partículas, pueden ser competitivos frente a las partículas de hierro comercial. También se debe tener en cuenta que el material que se utiliza habitualmente en barreras reactivas no es hierro puro, sino un producto comercial, que consiste en desechos de metal, mayoritariamente hierro fundido y acero de baja aleación, y se encuentra recubierto por una gruesa capa de óxido, por lo que su reactividad es menor en comparación con la del hierro puro [77].

Debido a su reducido tamaño de partícula y elevada reactividad, las nanopartículas metálicas pueden ser útiles en una gran variedad de aplicaciones medioambientales como el tratamiento del suelo y de sedimentos y la descontaminación de agua subterránea [77,78].

En comparación con las partículas convencionales de mayor tamaño, las partículas metálicas coloidales y subcoloidales ofrecen varias ventajas potenciales. Entre éstas, se incluye, además de una elevada área superficial específica con la consecuente elevada reactividad superficial, la flexibilidad de utilización [66,78].

Cálculos teóricos indican que, para partículas coloidales de menos de 1 μm , la gravedad tiene un efecto muy pequeño en el transporte y deposición de partículas coloidales en medio poroso, y el movimiento browniano (movimiento térmico) tiende a dominar. En solución acuosa, las nanopartículas de hierro podrían permanecer suspendidas bajo muy suave agitación. Por lo tanto, puede ser factible inyectar partículas metálicas subcoloidales en suelos contaminados, sedimentos y acuíferos para la descontaminación *in-situ*, ofreciendo una alternativa con buena relación costo-efectividad a las tecnologías convencionales como bombeo y tratamiento, dispersión de aire o incluso las propias barreras reactivas, permitiendo además su aplicación en acuíferos que no pueden ser tratados mediante los demás métodos por su gran profundidad [79].

El rendimiento global de un sistema de nanopartículas podría ser potencialmente miles de veces mejor que el que utiliza hierro comercial. Esto es especialmente importante para la inyección de partículas de hierro en aguas subterráneas, pues para evitar que haya obstrucciones es beneficioso inyectar únicamente una pequeña cantidad de partículas metálicas muy reactivas. Así pues, en cuanto a su aplicación en eliminación de contaminantes, las nanopartículas tienen dos aplicaciones principales: 1) inyección

directa al medio contaminado o 2) soportarlas en alguna clase de material para su uso como barreras reactivas.

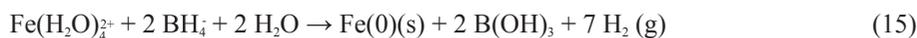
7.6.2. Preparación de nanopartículas de hierro

Existen diversas formas de preparación de nanopartículas, que se pueden dividir en dos grupos principales: métodos físicos y métodos químicos. En el primer grupo, las nanopartículas metálicas se forman a partir de átomos en el proceso de vaporización del metal y subsiguiente condensación en varios soportes, o se obtienen a través del tratamiento de partículas de mayor tamaño en dispersiones coloidales, por medio de molinos coloidales, ultrasonido, etc. En el segundo grupo, el método principal es la reducción de iones metálicos en solución en condiciones que favorecen la posterior formación de pequeños agregados metálicos. Las principales desventajas de la síntesis química en fase acuosa son la amplia distribución de tamaños de las partículas metálicas y su relativa baja estabilidad [76,80].

Un método sencillo de síntesis de nanopartículas es en solución, en el cual se parte de sales de hierro (por ejemplo, $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ o $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$), que son reducidas mediante un reductor como hidracina, borohidruro de sodio o hidrógeno, o bien algún otro medio especial de reducción [81]. El agente reductor utilizado más habitualmente es el borohidruro de sodio, que tiene un poder reductor adecuado para bastantes metales en condiciones normales. Para compuestos de Fe(III):



Para compuestos de Fe(II):



El borohidruro de sodio debe encontrarse en bastante exceso respecto del hierro férrico o ferroso para conseguir un rápido y uniforme crecimiento de los cristales de hierro. La síntesis a menores concentraciones también es satisfactoria [76]. Aunque es un proceso físicamente sencillo, la reducción mediante borohidruro de sales metálicas acuosas es una reacción compleja, que es sensible a un variado número de parámetros, entre los que se encuentran el pH (que influye en el tamaño de las partículas), y la concentración de la solución de borohidruro y su velocidad de adición (que alteran la composición de los productos de reacción).

En estudios realizados, se ha comprobado que las partículas obtenidas eran generalmente de tamaño menor que 0,2 μm (mayoritariamente entre 1 y 100 nm) [81] con un área superficial específica de aproximadamente 35 $\text{m}^2 \text{g}^{-1}$ [82] o cerca de los 60 $\text{m}^2 \text{g}^{-1}$ [43], mientras que el hierro comercial sólo llega a los 0,9 $\text{m}^2 \text{g}^{-1}$ [83]. En la Figura 7.7 se muestran las imágenes de microscopía de barrido electrónico de partículas de Fe(s) obtenidas por reducción con borohidruro de sodio [82]. Las partículas obtenidas tenían tamaños entre 20 y 120 nm, con un valor medio de 77 nm para las obtenidas de sales de Fe(III) y de 87 nm para las obtenidas de sales de Fe(II). Deben tomarse precauciones durante el proceso de síntesis de las nanopartículas para evitar la oxidación del hierro debido a la presencia de oxígeno, agua y sales formadas en el proceso de reducción [84].

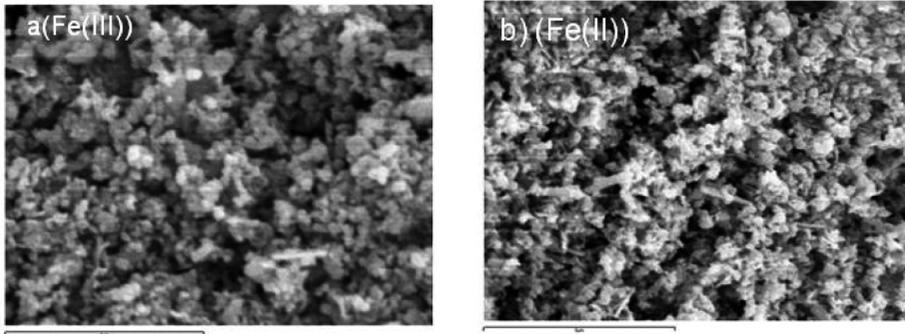


Figura 7.7. Imágenes de microscopía de barrido electrónico de muestras de Fe(s) coloidal producido por precipitación con borohidruro de sodio a partir de a) sulfato de Fe(III) y b) sulfato de Fe(II) [85].

La eficiencia de eliminación de As con nanopartículas de Fe(s) y Zn(s) ha sido estudiada en ensayos de laboratorio [85]. En la Figura 7.8 se puede observar que la capacidad de reducción es dependiente del pH, especialmente para el caso del Fe(s). Mientras que las partículas de Zn(s) muestran una elevada capacidad de eliminación de As en un amplio intervalo de pH naturales de aguas subterráneas y superficiales (entre 6 y 10), en el caso del Fe(s) la eliminación de As es menor a medida que se van alcanzando valores de pH en el rango básico.

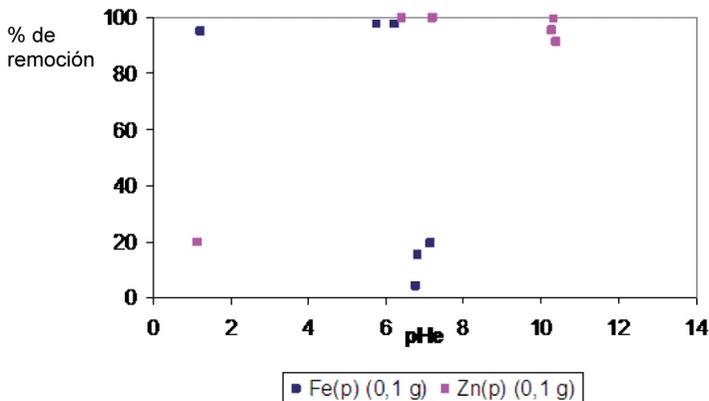


Figura 7.8. Variación de los porcentajes de eliminación de As con nanopartículas de Fe(s) y Zn(s) en función del pH [85].

El principal obstáculo en la preparación de nanopartículas es su tendencia a agregarse para formar partículas de mayor tamaño, reduciendo así su elevada energía superficial. Para evitar esto, se pueden preparar en presencia de un tensioactivo que forme una microemulsión que mantenga separadas las partículas entre sí. Las microemulsiones forman micelas reversibles, y son de especial interés porque se pueden introducir una variedad de reactivos en los dominios acuosos de tamaño nanométrico para producir reacciones confinadas en las micelas reversibles, alcanzándose materiales de tamaño y forma controlados [85]. En estos sistemas, la fase acuosa es dispersada en forma de

microgotas, en cuyo núcleo tiene lugar el proceso de agregación, y las partículas en fase de crecimiento se encuentran rodeadas por las moléculas de tensioactivo [86,87]. De esta forma, se consigue controlar la formación de partículas y sus dimensiones de manera sencilla y sin elevados costos [88]. Otra manera en que también se pueden conseguir partículas de menor tamaño es mediante el uso de ultrasonido en el proceso de formación de las nanopartículas, ya que tiende a separarlas.

7.6.3. Estabilidad de las nanopartículas metálicas

Una de las preguntas más frecuentemente formuladas sobre la tecnología de nanopartículas es su rendimiento a largo plazo y su reactividad. Debido a su reducido tamaño y elevada área superficial, las nanopartículas reaccionan muy rápidamente con una gran variedad de oxidantes en aguas subterráneas, incluyendo oxígeno disuelto, materia orgánica natural y agua. Se especula que las nanopartículas pueden tener un tiempo de vida limitado en el ambiente subterráneo [81,88]. En experimentos llevados a cabo con nanopartículas de hierro, se observa oxidación superficial significativa tras reducidos períodos de tiempo, cambiando su color de oscuro a un marrón claro. Algunos experimentos han mostrado que la reactividad disminuye sustancialmente tras una exposición al aire durante unos días.

Sin embargo, se ha observado un cambio de color mucho más reducido en las nanopartículas bimetálicas de hierro y paladio. Estas partículas han mostrado bastante estabilidad bajo condiciones ambientales y se espera, por lo tanto, que puedan permanecer reactivas durante extensos períodos de tiempo en el ambiente subterráneo [89].

Estudios realizados sobre el contenido en agua de las partículas de hierro sugieren que es posible que haya un límite de vida para las nanopartículas. Debido a la corrosión del medio, el tiempo de vida estimado para nanopartículas metálicas de valencia cero será más limitado que el de partículas de hierro de menor área superficial. Las nanopartículas de hierro contienen considerablemente mayor cantidad de agua, ligada tanto física como químicamente, que las partículas de mayor tamaño de hierro comercial. Mientras que las nanopartículas no pierden su poder reductor durante un período de un año o más, una exposición al aire a más largo plazo puede finalmente deshidratarlas para formar óxidos superficiales menos porosos y menos reactivos [90]. Aunque es generalmente reconocido que las nanopartículas de hierro son poderosas en la eliminación de contaminantes, la química coloidal de estas partículas es tal que tienden a aglomerarse y adherirse a la superficie del suelo. Es por ello que se trabaja en la inmovilización de estas partículas para evitar la aglomeración.

También es necesario estudiar la reactividad relativa y eficiencia atómica de diferentes clases de formas de hierro medidas durante prolongados períodos de tiempo, ya que son relevantes en la eliminación de contaminantes de plumas que avanzan lentamente. Se ha comprobado que las nanopartículas soportadas en resinas poliméricas hacen un uso más efectivo a corto plazo, pero aún queda por determinar qué formas de hierro son más efectivas durante períodos de tiempo de décadas o cientos de años, para lo que son necesarios estudios acelerados de corrosión y reactividad [91].

Debería prestarse mayor atención a los fundamentos de la química de las nanopartículas en el ambiente, como por ejemplo, la transformación del contaminante en la interfaz nanopartícula-agua. Es necesario llevar a cabo más estudios a escala real para investigar los mecanismos de transporte y reacción para poder determinar el potencial y las limitaciones de la tecnología. A través de una mayor comprensión de la geoquímica de las nanopartículas tanto en demostraciones básicas como reales en ambientes bien

caracterizados, las perspectivas de explotación exitosa de la tecnología de nanopartículas para aplicaciones ambientales parecen muy positivas [92].

7.7. INMOVILIZACIÓN DE NANOPARTÍCULAS METÁLICAS SOBRE SOPORTES POLIMÉRICOS

Las nanopartículas son inestables y, si poseen suficiente movilidad pueden coagular, se agregan y se sinterizan fácilmente. Cuando las partículas metálicas son depositadas sobre un soporte, se encuentran a suficiente distancia unas de otras y, si puede obstaculizarse la migración superficial, las nanopartículas pueden ser mantenidas sin decantar. Cuanto mayor es la interacción metal-soporte, más efectiva será la estabilización de las nanopartículas; sin embargo, se debe evitar una interacción demasiado fuerte que cause reacción química [92-94].

La elevada área superficial respecto al volumen de las nanopartículas ofrece cinéticas de sorción o reacción favorables. Sin embargo, la aplicación de nanopartículas en columnas de lecho fijo, barreras reactivas *in-situ* y en aplicaciones de flujo similares no es posible debido a las elevadas pérdidas de presión. Además, estas nanopartículas no son duraderas y tienen poca fuerza mecánica. Aprovechar estas nanopartículas y sus agregados apropiadamente en lechos poliméricos ofrece nuevas oportunidades que permiten una rápida implementación en el área de separación y control medioambiental. Mientras que las nanopartículas mantienen sus propiedades intrínsecas de sorción/desorción, redox, ácido-base o magnéticas, el robusto soporte polimérico ofrece excelentes propiedades mecánicas, de durabilidad e hidráulicas en los sistemas de flujo [94]. Idealmente, sería deseable desarrollar una nueva clase de materiales que combinen las excelentes características hidráulicas de los lechos de polímeros esféricos con las favorables propiedades de sorción, redox y magnéticas de las nanopartículas inorgánicas [95-96].

Conceptualmente, las nanopartículas inorgánicas soportadas en una matriz polimérica consisten en sustratos poliméricos que son utilizados para retener los ingredientes activos que son, sin embargo, permeables a los solutos disueltos de la fase acuosa. Las resinas poliméricas de intercambio catiónico son de los sorbentes menos costosos, duraderos y más ampliamente disponibles del mundo. El uso de este material como sustrato hará probablemente a esta tecnología competitiva en relación a su costo respecto a otras existentes [96]. Como soporte, se utilizan generalmente resinas de intercambio catiónico, formadas por partículas esféricas que contienen un grupo funcional como puede ser el sulfónico, aunque también existen otras posibilidades como el carboxílico.

El proceso de preparación de las nanopartículas se lleva a cabo al mismo tiempo que el de inmovilización; en este proceso, el grupo sulfónico, por ejemplo, al entrar en contacto con una sal de hierro en solución acuosa, tiene tendencia a perder el protón y a unirse al catión de hierro. A continuación, se añade a la fase acuosa solución de borohidruro de sodio, que reacciona con el hierro, reduciéndolo a hierro metálico (Figura 7.9).

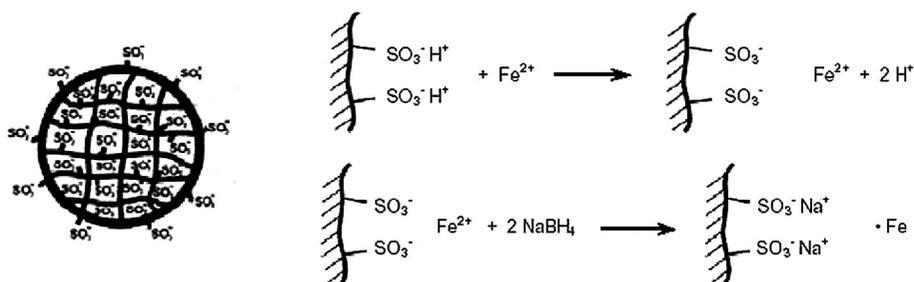


Figura 7.9. Proceso de inmovilización de nanopartículas de hierro en resinas sulfónicas de intercambio iónico [90].

Se observa un importante incremento en la constante aparente de corrosión cuando el número de moles de hierro utilizados es más de unas diez veces el número de moles de contaminante. Este hecho sugiere que únicamente un 8-10% del hierro en el material parece estar ubicado en sitios superficiales activos. Cuando el contenido de hierro es menor que esta cantidad, estos sitios superficiales se encuentran saturados, y la transferencia de masa del analito al hierro obstruido se convierte en la etapa limitante de la reacción, por lo que el proceso de reducción transcurre a una velocidad mucho más reducida [97]. En estudios realizados, se ha demostrado que la tasa de eliminación de contaminantes mediante nanopartículas soportadas en resinas poliméricas es mayor que las de partículas o polvos de hierro comercial. Las mayores tasas de reacción y el mayor número de moles de contaminante reducido a nivel global sugieren que las nanopartículas de hierro soportadas en resinas poliméricas pueden ser un material apropiado para descontaminación *in-situ*.

Las nanopartículas de hierro, con área superficial mayor que el hierro comercial utilizado habitualmente, tienen una significativamente mayor eficiencia atómica para la eliminación reductiva de contaminantes. La combinación de elevados índices de reacción y mayor eficiencia atómica sugiere que las nanopartículas soportadas en resinas poliméricas permitirán volúmenes significativamente menores de excavación cuando se utilizan en la descontaminación de aguas subterráneas contaminadas [98].

Sin embargo, es necesario aún llevar a cabo estudios de la influencia del flujo entrante de agua y oxígeno disuelto, que podrían reducir la eficiencia atómica, así como de la conductividad hidráulica, ya que un agrupamiento de las nanopartículas podría afectar negativamente a la permeabilidad e impedir el flujo del agua a través de la barrera [84].

7.7. PROBLEMAS A RESOLVER EN LA TECNOLOGÍA DE BRP DE HIERRO METÁLICO

La implementación de la tecnología de barreras reactivas de hierro metálico debe afrontar aún diversos retos: la producción y acumulación de subproductos de la reacción de eliminación de contaminantes debida a la baja reactividad del hierro respecto de la del contaminante; el descenso de la reactividad del hierro con el paso del tiempo, debido probablemente a la formación de capas pasivantes o a la precipitación de hidróxidos y carbonatos metálicos, y dificultades de ingeniería en la construcción de barreras de metal en acuíferos profundos.

Una manera de superar algunos de estos inconvenientes consiste en incrementar la reactividad del material que forma la barrera, pues así se aumenta la velocidad de reacción

y se puede retardar la obstrucción de la barrera. El área superficial del hierro sólido tiene una influencia directa en el número de sitios superficiales activos presentados a la pluma de contaminante. Reduciendo el tamaño de las partículas de hierro debería incrementarse el área superficial y en consecuencia el índice de reacción. Aumentar el área superficial específica también debería implicar un aumento de la fracción de átomos de hierro que se encuentran en la superficie de la partícula, creando así una mayor capacidad reductiva por gramo. Esto podría permitir el uso de cantidades menores de hierro en el tratamiento de la pluma de contaminación. La capacidad de reducir el volumen de excavación a través del uso de barreras de menor grosor y menores volúmenes de excavación es un factor importante, pues la excavación ocasiona el mayor costo económico en el uso de barreras reactivas permeables.

Como se ha dicho, varios estudios han demostrado que las nanopartículas de hierro soportadas son mejores respecto al hierro comercial habitualmente utilizado para la eliminación de diversos contaminantes en ensayos discontinuos, aunque aún son necesarios estudios en condiciones reales y de larga duración. En relación molar, las nanopartículas de hierro soportadas en resinas poliméricas reducen entre 20 y 30 veces más contaminante que el hierro comercial. Ensayos realizados con una duración de 60 días muestran que el 90% de la reducción ocurre durante las primeras 48 horas, tanto si se trata de nanopartículas soportadas, no soportadas o de tamaño comercial [99]. El soporte en sí mismo dispersa las partículas de hierro, incrementando así el área superficial específica total, y proporciona mayor conductividad hidráulica evitando la aglomeración de las nanopartículas. La reducción mediante el borohidruro produce nanopartículas de hierro metálico similares en cuanto a tamaño y área superficial, independientemente del material de soporte utilizado.

No obstante, un aspecto importante es el volumen añadido necesario para incluir el material de soporte en el medio. Las resinas contienen sólo alrededor de un cuarto de la cantidad total de hierro por gramo de la que hay en el hierro comercial, y la presencia del soporte incrementa la masa global en un factor de 5. Aún así, estudios realizados han demostrado que pesos equivalentes de nanopartículas soportadas en las resinas pueden reducir 20 veces más Cr(VI) que partículas de hierro comercial tomando como base el hierro presente, y esta disparidad aumenta al disminuir la concentración de contaminante.

Sin embargo, es difícil determinar un índice de corrosión de las partículas de hierro, ya que diversos experimentos han demostrado que tanto el material de soporte como el método de preparación causan un importante efecto en la reacción electroquímica de los materiales compuestos [100]. Finalmente, la conductividad hidráulica es un aspecto importante para barreras que se suponen permeables. Los flujos de agua subterránea son altamente sensibles a los cambios en permeabilidad, y una barrera instalada resulta inútil si la conductividad hidráulica de la barrera es suficientemente diferente del ambiente circundante como para redirigir el flujo de contaminante al exterior de la barrera. Se espera que el comportamiento de las nanopartículas soportadas sea similar al de las partículas de hierro comercial, en el que no ha constituido un parámetro importante en las barreras existentes.

7.8. ELECTROCINÉTICA

El término electrocinética (*electrokinetic remediation* – EK) designa, en realidad, una serie de tecnologías distintas. Podemos considerar esencialmente dos grandes variantes.

La primera se basa en la remoción de iones (y/o de compuestos orgánicos polares) utilizando la electromigración, es decir, haciendo que los iones se movilizan bajo la acción directa de un campo eléctrico; este abordaje apareció teóricamente esbozado entre 1958 y 1981, habiendo sido comercializado a partir de 1988. El objetivo de la tecnología es, por lo tanto, promover la electromigración con recirculación externa de los electrolitos, bombeados a partir de los compartimientos, e involucrando los electrodos creados colocando paredes físicas permeables a los iones pero con capacidad para contener el anólito y el católito. La segunda variante, iniciada por Casagrande en 1947 y posteriormente desarrollada por Honig en 1987 [101], privilegia la electroósmosis y se basa en el movimiento del agua a través de la doble capa eléctrica creada en el medio poroso. Los contaminantes son transportados a través de la capa de agua que se mueve en dirección al cátodo o en dirección a un medio adsorbente colocado en su trayectoria, no existiendo recirculación de electrolitos. Este abordaje fue iniciado en el Instituto Tecnológico de Massachussets en 1989. De estos dos abordajes, la electromigración está desplazando progresivamente al electroosmótico.

Cuando se colocan electrodos sometidos a un determinado potencial en una solución acuosa o en un suelo húmedo, el primer fenómeno que ocurre es la electrólisis del agua. La solución se vuelve ácida en el ánodo debido a la producción de iones hidrógeno y a la liberación de oxígeno, mientras que en el cátodo la solución se vuelve alcalina, produciéndose aniones hidróxido y la liberación de hidrógeno (Figura 7.10). Mientras que en el ánodo el pH puede caer a valores inferiores a 2, en el cátodo puede sobrepasar 12, dependiendo de la intensidad de corriente aplicada. En el cátodo:



En el ánodo:

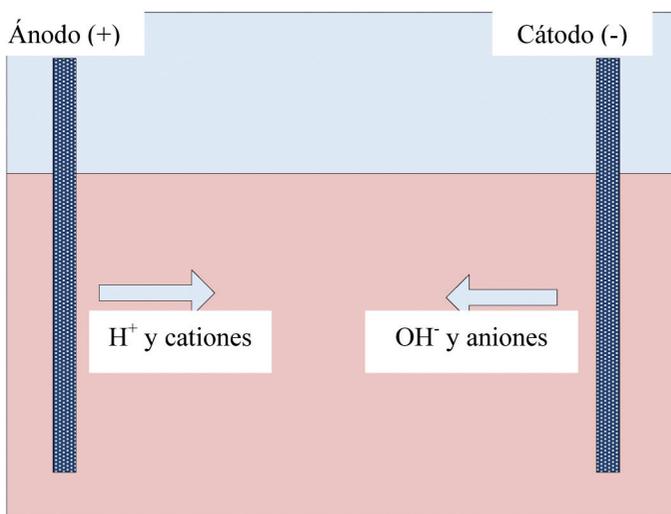


Figura 7.10. Movimiento de los iones en EK.

La mayor parte de los suelos son conductores debido a la presencia de iones disueltos en el agua del suelo, como calcio, sodio, potasio, carbonatos, ácidos grasos, nitratos, fosfatos, sulfatos y cloruros. Una humedad de 5% es suficiente para permitir la movilización de estos iones. Se crea entonces, bajo la acción de la corriente eléctrica, un frente ácido que se mueve del ánodo al cátodo por migración y advección originando la desorción de los contaminantes del suelo. Como el H^+ tiene una movilidad bastante superior a la de los otros iones, transportará una fracción elevada de la corriente total. El proceso origina una acidificación temporaria de la zona del suelo que se encuentra en tratamiento, no siendo posible prever teóricamente el tiempo necesario para que posteriormente se establezca un nuevo equilibrio. La movilidad del catión hidronio es alrededor de dos veces superior a la del ion hidróxido, y significativamente superior a la de los iones metálicos. A pesar de esto, en el suelo, el catión hidronio es rápidamente adsorbido por los sitios de intercambio iónico allí existentes, liberando los iones metálicos al electrolito. Al mismo tiempo, ocurre un movimiento similar de aniones hidróxido, más lento y en sentido contrario (del cátodo al ánodo), reabsorbiendo los aniones adsorbidos en las partículas del suelo. El encuentro de los cationes metálicos con el frente de aniones OH^- , que se mueven en sentido contrario, puede originar una zona de precipitación. En la práctica, esta formación se evita haciendo el catolito ligeramente ácido.

Los factores principales a considerar en la concepción de una instalación para remoción de As por electrocinética son las siguientes:

- Creación de compartimientos catódicos y anódicos a través de membranas permeables a los iones (aniónicas o catiónicas), con un diámetro de 100 a 120 mm, que se colocan en el medio contaminado y se unen a un sistema centralizado de gestión de los electrolitos. Cada membrana tiene un electrodo en su interior. Se construyen filas alternadas de ánodos y de cátodos. Los electrolitos son circulados en circuito cerrado entre las membranas de los electrodos y el sistema de gestión de los electrolitos (SGE). A través de los electrolitos, el pH se mantendrá en un valor determinado.

- Se aplica entonces una diferencia de potencial a los electrodos. El agua se electroliza en los electrodos, formándose en el ánodo iones H^+ y $O_2\uparrow$, mientras que en el cátodo se forma OH^- e $H_2\uparrow$. Los iones migran a través de los compartimientos del suelo originando una considerable variación temporaria de pH que desorbe los iones contaminantes. No es necesario adicionar ácido al suelo.

- Una vez desorbidos, los iones contaminantes migran a los respectivos electrodos bajo la acción del gradiente de tensión aplicado (electromigración, Figura 7.11). Los aniones migran a los ánodos y los cationes a los cátodos, pasan a través de los envoltorios de los electrodos y entran al sistema de circulación de electrolitos.

- El punto crítico en el control del sistema es la gestión cuidadosa del pH y de otras condiciones del electrolito en los compartimientos de los electrodos.

- Los contaminantes son recuperados a partir de la solución proveniente de la circulación de los electrolitos.

Cuando la conductividad de los electrolitos alcanza aproximadamente $20 S m^{-1}$, los electrolitos son bombeados a una instalación de tratamiento asociada. Dependiendo del tipo de contaminantes, pueden ser tratados por:

- NaOH para precipitar hidróxidos metálicos, que son después removidos por un filtro prensa. La cantidad de lodo producido depende no sólo de la concentración de metales pesados sino también de la concentración de hierro, metales alcalino-térreos e iones alcalinos, carbonatos, bicarbonatos, magnesio, etc. Como regla aproximada, entre 0,05 y 0,1% del volumen del suelo tratado se recoge como residuo.

- Intercambio iónico.
- Otro adsorbente (en el caso del As: alúmina activada, óxidos e hidróxidos de hierro, etc.).

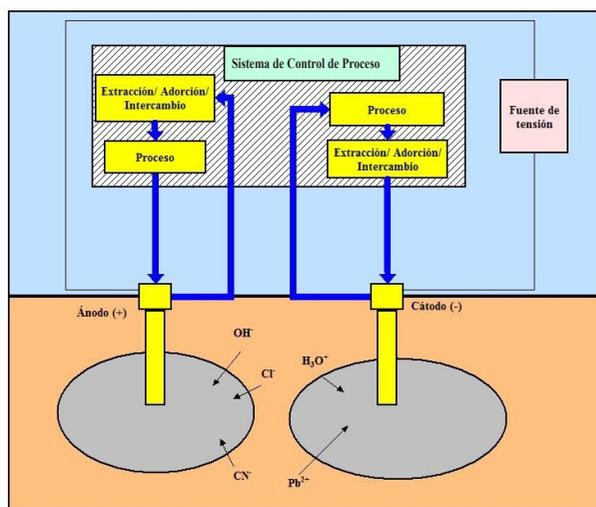


Figura 7.11. Esquema del tratamiento por EK basado en la electromigración.

En medio alcalino, las especies de arsénico son débilmente adsorbidas, a pesar de que el As(V) se adsorbe más fácilmente que el As(III). Las condiciones alcalinas favorecen la electromigración del arsénico, a pesar de que ésta es muy lenta [102]. Para mejorar el proceso, se agrega hipoclorito de sodio en el compartimiento catódico. En los experimentos realizados por Hécho [103], se agregó hipoclorito directamente en el compartimiento catódico, se comenzó a recoger arsénico en el anolito después de 15 días. Después, la remediación aumentó rápidamente: pasados 20 días, 60% del arsénico había sido eliminado, después de que la velocidad de eliminación comenzó a disminuir. La eliminación completa tardó 41 días, y los análisis mostraron que la concentración residual de arsénico en el suelo era inferior a 1 ppm.

Otra alternativa es la adición de agentes complejantes, como el EDTA, que compiten favorablemente con el suelo en la captación de metales. Normalmente, se puede agregar una combinación de tres tipos de reactivos: agentes quelantes, soluciones ácidas y surfactantes catiónicos. Yuan [104] ensayó comparativamente la EK de un mismo suelo en cuatro condiciones operativas diferentes: 1) con el agua subterránea tal cual, y adicionando 2) cloruro de cetilpiridinio, 3) ácido cítrico y 4) EDTA. Los sistemas con aditivos mostraron mejor comportamiento que el agua natural. El mejor comportamiento fue evidenciado por el sistema EK-EDTA con un gradiente de tensión de $3,3 \text{ V m}^{-1}$; al mismo tiempo, se verificó una disminución de la permeabilidad electroosmótica. Se verificó también, en este tipo de tratamiento, que la eficiencia de la remoción depende más de los mecanismos de electromigración que de los mecanismos de electroósmosis. En efecto, el flujo electroosmótico intensivo en el cátodo originó un retardo en la electromigración del As hacia el ánodo. La cantidad de As recogida en el compartimiento anódico fue 2,4 veces superior a la cantidad recogida en el compartimiento catódico.

Leszczynska [105] estudió la remoción por electrocinética del pesticida denominado arseniato de cromo y cobre. Los estudios fueron hechos con caolín contaminado artificialmente, utilizando una fuente de corriente continua. Se comparó

el comportamiento del sistema tal cual y con adición de reactivos, NaOH y NaOCl. Los sistemas con aditivos se comportaron de una forma más eficiente, con remociones de 74,4% (NaOH) y 78,1% (NaOCl).

Una instalación de tratamiento de As por EK fue construida en Loppersum, una pequeña ciudad en el norte de Holanda. El suelo del lugar, de naturaleza arcillosa, estaba contaminado con As en concentraciones de alrededor de los 400-500 mg kg⁻¹ hasta una profundidad máxima de 2 m. La fuente de la contaminación era el compuesto Na₂HAsO₄·7H₂O usado, en la preservación de la madera. Existían dos áreas contaminadas: una de 10 × 10 × 2 y otra de 10 × 5 × 1 m. Inicialmente, se aplicó un gradiente de potencial de 40 V m⁻¹, que en seguida disminuyó a 20 V m⁻¹, con una densidad de corriente de 4 A m⁻² (el área transversal total era de 110 m²). Se crearon 10 sitios de monitoreo. Después de 65 días, alrededor de 75% del área ya tenía una concentración inferior a la fijada como objetivo, 30 mg kg⁻¹. La remediación del área restante se realizó más lentamente. Se decidió entonces detener la remediación y excavar el suelo. Se verificó que existían objetos metálicos que alteraban las trayectorias de la corriente eléctrica, retardando la remediación de los suelos en su vecindad. En resumen, fueron tratados 250 m³ de suelo, con una concentración media de arsénico de 115 mg kg⁻¹ y una concentración máxima de 500 mg kg⁻¹. La concentración media final fue de 10 mg kg⁻¹ y la máxima de 29 mg kg⁻¹. El consumo de energía fue de 150 kWh ton⁻¹. La duración de la operación fue de 80 días de 18 horas, habiendo la EK removido 38 kg de As, mientras que los restantes 14 fueron removidos por excavación.

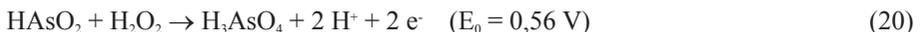
7.9. TRATAMIENTO QUÍMICO *IN-SITU*

Se denomina tratamiento químico *in-situ* al conjunto de tecnologías que tienen en común la introducción por inyección de un reactivo químico en el seno de un acuífero, aguas arriba del lugar contaminado; éste reacciona con el contaminante transformándolo a una forma inocua; eventualmente, se puede bombear un determinado caudal de agua aguas abajo que podría ser recirculada para la inyección. Se deben considerar simultáneamente las siguientes acciones:

- Aumento de la velocidad de salida del agua subterránea a través de la zona contaminada por el aumento del gradiente hidráulico obtenido por las acciones de inyección (elevación del nivel hidrostático) y de extracción (disminución del nivel hidrostático).

- Reacción química de transformación del contaminante en el seno del acuífero.

En el caso del arsénico, la tecnología más eficiente involucra la introducción alternada en el acuífero de dos soluciones: una de peróxido de hidrógeno y otra de cloruro férrico. El peróxido de hidrógeno oxida el H₂O₂ As(III) a As(V), de acuerdo a la siguiente reacción:



El cloruro férrico estabiliza el As por coprecipitación en forma de arseniato férrico y otros precipitados insolubles. La reacción de precipitación es la siguiente:



Las dos soluciones pueden ser inyectadas secuencialmente. Como la reacción de oxidación por el peróxido tiene una cinética bastante rápida, el FeCl₃ puede ser inyectado poco tiempo después.

Esta tecnología fue utilizada en la remediación de un lugar en Tacoma [106], estado de Washington, EE.UU., donde existían contaminaciones en el agua subterránea originadas

por arsenito de sodio. Las soluciones fueron inyectadas ya sea utilizando el *direct-push injection* (inyección directa) con un espaciado entre los sitios de 4,5 m, o por agujeros de inyecciones para la introducción de volúmenes mayores. El diseño del sistema de inyección es el criterio esencial en el éxito de la tecnología.

Otra alternativa tecnológica disponible es la fijación química *in-situ*, en la que se pretende, a través de la inyección de reactivos apropiados en el subsuelo, favorecer la formación de fases sólidas insolubles que incluyan arsénico presente en el suelo o en el agua subterránea, disminuyendo drásticamente su solubilidad. Por ejemplo, los suelos con compuestos de As relativamente solubles, tal como el caso de los contaminados por aplicación del herbicida trióxido de arsénico, As_2O_3 , pueden ser tratados introduciendo en el subsuelo por inyección de reactivos que formen compuestos de As más insolubles, como $FeSO_4$ y $KMnO_4$, disminuyendo drásticamente la lixiviabilidad del arsénico. Se estudió la aplicación de varias soluciones, habiéndose concluido que el reactivo más eficiente era el sulfato ferroso [107]. Seidel [108] estudió la fijación del arsénico contenido en los residuos mineros (*tailings*) a través de la formación de precipitados de hierro en el interior de una presa de almacenamiento. Los precipitados de hierro se originaron *in-situ* por el tratamiento aeróbico de soluciones de sulfato ferroso que fueron inyectadas en el lugar.

7.10. OTROS ABORDAJES

Otro abordaje ensayado experimentalmente [109] fue la combinación de la electrocinética con una barrera reactiva permeable. Los investigadores ensayaron a nivel de laboratorio la inserción de una barrera reactiva permeable en el interior de una celda electrocinética. Los mejores resultados fueron obtenidos con una barrera construida con $FeOOH$, utilizando un gradiente de tensión de 2 V cm^{-1} . La electromigración predomina sobre el flujo electroosmótico y el As es removido por adsorción y precipitación en los hidróxidos de hierro, habiéndose encontrado una capa de pasivado que involucra los gránulos de los hidróxidos.

REFERENCIAS

1. Spira, Y., Henstock, J., Nathanail, P., Muller, D. Edwards D.: A European approach to increase innovative soil and groundwater remediation technology applications. *Remediation* 16 (2006), págs. 81-96.
2. Harter, T. *Groundwater quality and groundwater pollution*. California: University of California (Division of agriculture and natural resources). Publ. 8084, 2003.
3. Benner, S.G., Blowes, D.W., Gould, W.D., Herbert, R.B.Jr. Ptacek, C.J.: Geochemistry of a permeable reactive barrier for metals and acid mine drainage, *Environ. Sci. Technol.* 33 (1999), págs. 2793-2799.
4. Gu, B., Watson, D.B., Phillips, D.H., Liang, L.: Performance evaluation of a permeable iron reactive barrier used for treatment of radionuclides and other inorganic contaminants. *EOS Trans., Am. Geophys. Union, Fall Meet.* 80, F366, 1999
5. Gavaskar, A.R., Gupta, B.M., Janosy, R.J., O'Sullivan, D.: *Permeable Barriers for Groundwater Remediation - Design, Construction, and Monitoring*, Batelle Press, Ohio, EE.UU., 1998.
6. Bhumbra, D.K., Keefer, R.F.: *Arsenic mobilization and bio-availability in soils. Arsenic in the environment. Part I: Cycling and characterization*, John Wiley, Sons, New York, N.Y., EE.UU., 1994, págs. 51-82.
7. Sacre, J.A.: Treatment walls: a status update. Ground-water Remediation Technologies Analysis Center, TP-97-02. Pittsburgh, 1997 [<http://www.gwratc.org>].
8. Waybrant K.R., Blowes D.W., Ptacek C.J. Selection of reactive mixtures for use in permeable reactive walls for treatment of mine drainage, *Environ. Sci. Technol.* 32 (1998), págs. 1972-1979.

9. Blowes, D.W., Ptacek, C.J.: *System for treating contaminated groundwater*, U.S. Patent #5514279, 1996.
10. Burghardt, D., Simon, E., Knöller, K., Kassahun, A.: Immobilization of uranium and arsenic by injectible iron and hydrogen stimulated autotrophic sulphate reduction, *J. Contam. Hydrol.* 94 (2007), págs. 305-314.
11. Ludwig R.D., Smyth D.J.A., Blowes, D.W., Spink, L.E., Wilkin, R.T. Jewett, D.G., Weisener, C.J.: Treatment of arsenic, heavy metals, and acidity using a mixed ZVI-compost PRB, *Environ. Sci. Technol.* 43 (2009), págs. 1970-1976.
12. Wilkin R.T., Acree S.D., Ross R.R., Beak D.G., Lee T.R.: Performance of a zerovalent iron reactive barrier for the treatment of arsenic in groundwater: Part 1. Hydrogeochemical studies. *J. Contam. Hydrol.* 106, (2009), págs. 1-14.
13. Gubert, O., de Pablo, J., Cortina, J.L., Ayora, C.: Chemical characterisation of natural organic substrates for biological mitigation of acid mine drainage, *Wat. Res.* 38 (2004), págs. 4186-4196.
14. Younger, P.L., Banwart, S.A., Hedin, R.S.: *Minewater: Hydrology Pollution and Remediation*, Kluwer Academic Publishers, Dordrecht, Holanda, 2002.
15. Diels, L., Bastiaens, L., O'Hannessin, S., Cortina, J.L., Alvarez, P.J., Ebert, M., Schad, H.: Permeable reactive barriers: a multidisciplinary approach of a new sustainable groundwater technology, *Contaminated Soils*, 2003, págs. 123-132.
16. Scherer, M.M., Richter, S., Valentine, R.L., Alvarez, P.J.J.: Chemistry and Microbiology of Permeable Reactive Barriers for In Situ Groundwater Clean Up. *Critical Rev. Microbiol.* 26 (2000), págs. 221-264.
17. Chen, X., Wright, J.V., Conca, J.L., Peurrung, L.M.: Effects of pH on heavy metal sorption on mineral apatite. *Environ. Sci. Technol.* 31 (1997), págs. 624-630.
18. Ma, Q. Y., Traina, S. J., Logan, T.J., Ryan, J. A.: Effects of aqueous Al, Cd, Cu, Fe(II), Ni, and Zn on Pb immobilization by hidroxiapatite, *Environ. Sci. Technol.* 28 (1994), págs. 1219-1228.
19. Schneider, P., Neitzel, P.L., Osenbrück, K., Noubactep, Ch., Merkel, B., Hurst, S.: In-situ-treatment of radioactive mine water using reactivematerials, *Acta Hydrochimica et Hydrobiologica* 29 (2001), págs. 123-138.
20. Hammack, R.W., Edenborn, H.M., Dvorak, D.H.: Treatment of water from an open-pit copper mine using biogenic sulfide and limestone: a feasibility study, *Wat. Res.* 28 (1994), págs. 2321-2329.
21. Bolzicco, J., Carrera, J., Ayora, C., Ceron, J.C., Fernández, I.: *Comportamiento y evolución de una barrera geoquímica experimental Río Agrío -Aznalcóllar - España*. Barcelona, CSIC, 2001.
22. Morrison, S.J., Mushovic, P.S., Niesen, P.L.: Early breakthrough of molybdenum and uranium in a permeable reactive barrier, *Environ. Sci. Technol.* 40 (2006) págs. 2018-24.
23. Alvarez, P.: Chemistry and microbiology of permeable reactive barriers for in situ groundwater clean up, *Critical reviews in microbiology* 26 (2000), págs. 221-264.
24. Gotpagar, J., Grulke, E., Tsang, T., Bhattacharyya, D.: Reductive dehalogenation of trichloroethylene using zero valent iron, *Environ. Progress* 16 (1997), págs. 137-143.
25. Blowes, D.W., Ptacek, C.J., Benner, S.G., McRae, C.W.T., Bennet, T.A., Puls, R.W.: Treatment of inorganic contaminants using permeable reactive barriers, *Contaminant Hydrol.* 45 (2000), págs. 123-137.
26. Lackovic, J.A., Nikolaidis, N.P., Dobbs, G.M.: Inorganic Arsenic Removal by Zero Valent Iron, *Environ. Eng. Sci.* 17 (1999), págs. 29-39.
27. Joshi, A., Chaudhuri, M.: Removal of arsenic from groundwater by iron oxide-coated sand. *J. Environ. Eng.* 122 (1996), págs. 769-72.
28. Blowes, D.W., Ptacek, C.J., Jambor, J.L.: In-Situ Remediation of Cr(VI)-Contaminated Groundwater Using Permeable Reactive Walls: Laboratory Studies, *Environ. Sci. Technol.* 31 (1997), págs. 3348-3357.
29. Deng, B., Hu, S.: Reductive dechlorination of chlorinated solvents on zerovalent iron surfaces. In: J.A. Smith, S.E. Burns (eds), *Physicochemical groundwater remediation*, New York, N.Y., EE.UU., Kluwer Academic, 2001, págs. 139-59.
30. Guillham, R.W., O'Hannessin, S.F., *IAH Conference on Modern Trends in Hydrogeology*, Hamilton, Ontario, Canada, mayo 10-13, 1992, págs. 94-103.
31. Bianchi-Mosquera, G.C., Allen-King, R.M., Mackay, D.M.: Enhanced degradation of dissolved benzene and toluene using a solid oxygen-releasing compound, *Groundwater Monit. Rem.* 14 (1994), págs.120-128.
32. Ptacek, C.J., Blowes, D.W., Robertson, W.D., Baker, M.J.: Adsorption and mineralization

- of phosphate from septic system effluent in aquifer materials. *Wastewater Nutrient Removal Technologies and Onsite Management Districts*, Conference Proceedings, Waterloo, Ontario, Canadá, 6 de junio, 1994.
33. Fryar, A.E., Schwartz, F.W.: Modeling the removal of metals from ground water by a reactive barrier: experimental results, *Water Resour. Res.* 30 (1994), págs. 3455-3469.
 34. Powell, R.M., Puls, W.P., Hightower, S.K., Sabatini, D.A.: Coupled Iron Corrosion and Chromate Reduction: Mechanisms for subsurface Remediation, *Environ. Sci. Technol.* 29 (1995), págs. p. 1913-1922.
 35. Lien H.L., Wilkin R.T. High-level arsenite removal from groundwater by zero-valent iron, *Chemosphere* 59 (2005), págs. 377-386.
 36. Cundy, A.B., Hopkinson, L., Whitby, R.L.D.: Use of iron-based technologies in contaminated land and groundwater remediation: A review, *Sci. Total Environ.* 400 (2008), págs. 42-51.
 37. Su, C., Puls, R.W.: In situ remediation of arsenic in simulated groundwater using zerovalent iron: laboratory column tests on combined effects of phosphate and silicate, *Environ. Sci. Technol.* 37 (2003), págs. 2582-2587.
 38. Zouboulis A.I., Katsoyiannis I.A.: Recent advances in the bioremediation of arsenic-contaminated groundwaters, *Environ. Intern.* 31 (2005), págs. 213-219.
 39. Nikolaidis, N.P., Dobbs, G.M., Lackovic, J.A.: Arsenic removal by zerovalent iron: field, laboratory and modeling studies, *Water Res.* 37 (2003), págs. 1417-1425.
 40. Powell, R.M., Puls, R.W.: Proton Generation by Dissolution of Intrinsic or Augmented Aluminosilicate Minerals for in Situ Contaminant remediation by Zero Valence-State Iron. *Environ. Sci. Technol.* 31 (1997), págs. 2244-2251.
 41. Burghardt, D., Simon, Y., Knöller, K., Kassahun, A.: Immobilization of uranium and arsenic by injectible iron and hydrogen stimulated autotrophic sulphate reduction, *J. Contam. Hydrol.* 94 (2007), págs. 305-314.
 42. Beak, D.G., Wilkin, R.T.: Performance of a zerovalent iron reactive barrier for the treatment of arsenic in groundwater: Part 2. Geochemical modeling and solid phase studies, *J. Contam. Hydrol.* 106 (2009), págs. 15-28.
 43. Morgada, M.E., Levy, I.K., Salomone, V., Farías, S.S., López, G., Litter, M.I.: Arsenic (V) removal with nanoparticulate zerovalent iron: effect of UV light and humic acids, *Catal. Today* 143 (2009), págs. 261-268.
 44. Triszcz, J.M., Porta, A., García Einschlag, F.S.: Effect of operating conditions on iron corrosion rates in zero-valent iron systems for arsenic removal. *Chem. Eng. J.* 150 (2009), págs. 431-439.
 45. Su, C., Puls, R.W.: In situ remediation of arsenic in simulated groundwater using zerovalent iron: laboratory column tests on combined effects of phosphate and silicate. *Environ. Sci. Technol.* 37 (2003), págs. 2582-2587.
 46. McRae, C.W.T.: *Evaluation of reactive materials for in situ treatment of arsenic III, arsenic V and Selenium VI using permeable reactive barriers: laboratory study*, MSc Thesis, University of Waterloo, Waterloo, Ontario, Canadá, 1999.
 47. O'Hannesin, S.F., Gillham, R.W.: Long-term performance of an In situ iron wall for remediation VOCs. *Groundwater* 36 (1998), págs. 164-170.
 48. Puls, R.W., Paul, C.J., Powell, R.M.: The application of in situ permeable reactive (zerovalent iron) barrier technology for the remediation of chromate-contaminated groundwater: a field test. *Appl. Geochem.* 14 (1999), págs. 989-1000.
 49. Johnson, T.L., Scherer, M.M., Tratnyek, P.G.: Kinetics of Halogenated Organic Compound Degradation by iron Metal, *Environ. Sci. Technol.* 30 (1996), págs. 2634-2640.
 50. CL:AIRE. Design, installation and performance assessment of a zero valent iron permeable reactive barrier in Monkstown Northern Ireland. *Technology Demonstration Report (TDP3)*, 2001. <http://www.claire.co.uk/>.
 51. Bang, S., Korfiatis, G.P., Meng, X.: Removal of arsenic from water by zero-valent iron, *J. Hazard. Mater.* 121 (2005), págs. 61-67.
 52. Baker, M.J., Blowes, D.W., Ptacek, C.J.: Laboratory development of permeable reactive mixtures for the removal of phosphorous from onsite wastewater disposal systems, *Environ. Sci. Technol.* 32 (1998), págs. 2308-2316.
 53. Driehaus, W., Jekel, M., Hildebrandt, U.: Granular ferric hydroxide - a new adsorbent for the removal of arsenic from natural water, *J. Water SRT- Aqua* 47 (1998), págs. 30-35.
 54. Ipsen, S-O., Gerth, J., Förstner, U.: Identifying and testing materials for arsenic removal by permeable reactive barriers, *Consoil* (2005), págs. 1815-1817.

55. Jang, M., Min, S.-H., Park, J.K., Tlachac, E.: Hydrous ferric oxide Incorporated diatomite for remediation of arsenic contaminated groundwater, *Environ. Sci. Technol.* 41 (2007), págs. 3322-3328.
56. Silva, A., Freitas, O., Figueiredo, S., Vandervliet, B., Ferreira, A., Fiúza, A.: Arsenic Removal Using Synthetic Adsorbents: Kinetics, Equilibrium and Column Study, *12th EuCheMS International Conference on Chemistry and the Environment*, Estocolmo, Suecia, 2009.
57. Köber, R., Daus, B., Ebert, M., Mattush, J., Welter, E., Dahmke, A.: Compost-based permeable reactive barriers for the source treatment of arsenic contaminations in aquifers: column studies and solid-phase investigations, *Environ. Sci. Technol.* 39 (2005), págs. 7650-7655.
58. Köber, R., Giarolli, F., Dahmke, A.: Development of up and downstream permeable reactive barrier systems for remediation of arsenic and VOC groundwater contaminations, *Sixth International Symposium & Exhibition on Environmental Contamination in Central & Eastern Europe and the Commonwealth on Independent States*, Praga, República Checa, 2003.
59. Blodau, C.: A review of acidity generation and consumption in acidic coal mine lakes and their watersheds, *Sci. Total Environ.* 369 (2006), págs. 307-32.
60. Tyrovolá, K., Nikolaidis, N.P.: Arsenic mobility and stabilization in topsoils, *Water Res.* 43 (2009), págs. 1589-1596.
61. Spira, Y., Henstock, J., Nathanail, P., Muller, D., Edwards, D.A.: European approach to increase innovative soil and groundwater remediation technology applications, *Remediation* 16 (2006), págs. 81-96.
62. Sacre, J. A.: Treatment walls: a status update. *Ground-water Remediation Technologies Analysis Center; TP-97-02*, Pittsburgh, 1997; <http://www.gwratc.org>.
63. Waybrant, K.R., Blowes, D.W., Ptacek, C.J.: Selection of reactive mixtures for use in permeable reactive walls for treatment of mine drainage, *Environ. Sci. Technol.* 32 (1998), págs. 1972-1979.
64. USEPA. Permeable reactive barrier technologies for contaminant remediation. *EPA 600/R-98/125*. Washington, DF, EE.UU. U.S. Environmental Protection Agency, 1998.
65. Gavaskar, A., Tatar, L., Condit, W.: Cost and performance report: nanoscale zero-valent iron technologies for source remediation. *Contract report CR-05-007-ENV*, Port Hueneme, California 93043-4370: Naval Facilities Engineering Command, Engineering Service Center, 2005.
66. Herbert, R.B., Benner, S.G., Blowes, D.W.: Solid phase iron sulfur geochemistry of a reactive barrier for treatment of mine drainage, *Appl. Geochem.* 15 (2000), págs. 1331-1343.
67. Roh, Y., Lee, S.Y., Elless, M.P.: Characterization of corrosion products in the permeable reactive barriers, *Environ Geol* 40 (2001), págs. 184-194.
68. Wilkin, R.T., Puls, R.W., Sewell, G.W.: Long-Term Performance of Permeable Reactive Barriers Using Zero-Valent Iron: Geochemical and Microbiological Effects. *Ground Water* 41 (2003), págs. 493-503.
69. Phillips, D.H., Watson, D.B., Roh, Y., Gu, B.: Mineralogical characteristics and transformations during long-term operation of a zerovalent iron reactive barrier, *J. Environ. Qual.* 32 (2003), págs. 2033-45.
70. Lo, I.M.C., Surampalli, R.Y., Lai, K.C.K.: Zero-valent iron reactive materials, for hazardous waste and inorganics removal. Reston, Virginia: American Society of Civil Engineers (ASCE), 2007.
71. United States Environmental Protection Agency (EPA). *Long-term performance of permeable reactive barriers using zero-valent iron: an evaluation at two sites*. Cincinnati, EPA, 2002.
72. Mackenzie, P.D., Sivavec, T.M., Horney, D.P.: *Mineral precipitation and porosity losses in iron treatment zones. 213 th Meeting, American Chemical Society*. San Francisco, CA. Preprint Extended Abstracts, Division of Environmental Chemistry. 37 (1997), págs. 154-157.
73. Kaplan, D.I., Cantrell, K.J., Wietsma, T.W., Potter, M.A.: Retention of zero-valent iron colloids by sand columns: application to chemical barrier formation, *J. Environ. Contr.* 25 (1996), págs. 1086-1094.
74. Diels, L., Vanbroekhoven, K.: Remediation of Metal and Metalloid Contaminated Groundwater, *Proceedings of the NATO Advanced Research Workshop on Methods and Techniques for Cleaning-up Contaminated Sites*, Sinaia, Romania, 9-11, octubre 2006, Series: NATO Science for Peace and Security Series C: Environmental Security M.D. Annable, M. Teodorescu, P. Hlavinek, L. Diels (eds) 2008, VIII.
75. Ponder, S.: Surface chemistry and electrochemistry of supported zerovalent iron nanoparticles in the remediation of aqueous metal contaminants, *Chem. Mater.* 13 (2003), págs. 479-486.
76. Zhang, W.: Nanoscale iron particles for environmental remediation: An overview. *J. Nanoparticle Res.* 5 (2003), págs. 323-332.

77. Westall, J.C.: *Reactions at the oxide-solution interface: chemical and electrostatic models. Geochemical Processes at Mineral Surfaces*. Washington American Chemical Society, 1986, 323, págs. 54-78.
78. Tratnyek, P.G., Johnson, R.L.: Nanotechnologies for environmental clean-up, *Nanotoday* 1 (2006), págs. 44-48.
79. Ponder, S.M., Darab, J.G., Mallouk, T.E.: Remediation of Cr (VI) and Pb (II) aqueous solutions using supported, nanoscale zero-valent iron, *Environ. Sci. Technol.* 34 (2000), págs. 2564-2569.
80. Chatterjee, R.: The challenge of regulating nanomaterials, *Environ. Sci. Technol. Policy News*, noviembre 14, 2007, http://pubs.acs.org/journals/esthag/index_news.html.
81. Elliott, D.W., Zhang, W.: Field assessment of nanoscale bimetallic particles for groundwater treatment, *Environ. Sci. Technol.* 35 (2001), págs. 4922-6.
82. Shen, J., Li, Z., Yan, Q., Chen, Y.: Reactions of bivalent metal ions with borohydride in aqueous solution for the preparation of ultrafine amorphous alloy particles, *J. Phys. Chem.* 97 (1993), págs. 8504-8511.
83. Nowack, B., Bucheli, T.D.: Occurrence, behavior and effects of nanoparticles in the environment, *Environ. Pollut.* 150 (2007), págs. 5-22.
84. García, E., Cortina, J.L., Farrán, A., de Pablo J., Martí V.: Stabilization of zero valent nanoparticles onto macroporous polymeric sorbents for removal of anionic contaminants, *Advances in Ion Exchange for Industry and Research*, M. Cox (ed), SCI., Londres, Reino Unido, 2008, págs. 241-247.
85. Revina, A.A., Egorova, E.M., Karataeva, A.D.: The interaction of the natural pigment quercetin with silver nanoparticles in reverse micelles, *J. Phys. Chem. (Russia)* 10 (1999), págs. 1897-1904.
86. Robinson, B.H., Khan-Lodhi, A.N., Towey, T.: *Microparticle synthesis and characterization in reverse Michelle*, M. Pilen (ed), Elsevier, Amsterdam, Holanda, 1989, págs. 199-219.
87. Colvin V.: The potential environmental impact of engineered nanoparticles. *Nature Biotechnol.*, 21 (2003), págs. 1166-70.
88. Kanel, S.R., Greneche, J.M., Choi, H.: Arsenic(V) removal from groundwater using nanoscale zero-valent iron as a colloidal reactive barrier material, *Environ. Sci. Technol.*, 40 (2006), págs. 2045-50.
89. USEPA. *Nanotechnology white paper*. EPA 100/B-07/001. Washington, DF, EE.UU. 20460: Science Policy Council, U.S. Environmental Protection Agency, 2007.
90. Sengupta, A.K., De Marco, M.J., Greenleaf, J.E.: Arsenic removal using a polymeric/inorganic hybrid sorbent, *Water Res.* 37 (2003), págs. 164-176.
91. Sengupta, A.K.: Polymer supported inorganic nanoparticles: characterization and environmental applications, *Environ. Sci. Technol.* 54 (2003), págs. 167-180.
92. Yantasee, W., Warner, C.L., Sangvanich, T., Addleman, R.S., Carter, T.G., Wiacek, R.J., Fryxell, G.E., Timchalk, C., Warner, M.G.: Removal of heavy metals from aqueous systems with thiol-functionalised superparamagnetic nanoparticles, *Environ. Sci. Technol.* 41 (2007), págs. 5114-5119.
93. Sengupta, A.K.: Preparation and characterization of magnetically active polymeric particles (MAPPs) for complex environmental separations, *Environ. Sci. Technol.* 34 (2000), págs. 3276-3282.
94. Cumbal, L., Greenleaf, J., Leun, D., SenGupta, A.K.: Polymer supported inorganic nanoparticles: characterization and environmental applications, *React. Funct. Polym.* 54 (2003), págs. 167-80.
95. Sarkar, S., Blaney, L.M., Gupta, A., Ghosh, D., SenGupta, A.K.: Use of ArsenXnp, a hybrid anion exchanger, for arsenic removal in remote villages in the Indian subcontinent, *React. Funct. Polym.* 67 (2007), págs. 1599-611.
96. Sylvester, P., Westerhoff, P., Moller, T., Badruzzaman, M., Boyd, O.: A hybrid sorbent utilising nanoparticles of hydrous iron oxide for arsenic removal from drinking water, *Environ. Eng. Sci.* 24 (2007), págs. 104-12.
97. Royal Society, Royal Academy of Engineering: *Nanoscience and nanotechnologies: opportunities and uncertainties*. The Royal Society, Londres, 2004, <http://www.nanotec.org.uk/index.htm>.
98. Rao, T.S., Karthikeyan, J.: Removal of As (V) from water by adsorption onto low-cost and waste materials. *Progress in environmental science and technology*, 1, Science Press, Beijing, China, 2007, págs. 684-91.
99. Environmental KTN. Priority technology area 9: *In-situ land remediation. Environmental knowledge transfer network business case 9*, Oxford, Reino Unido, 2008. [http:// www](http://www).

- environmental-ktn.com.
100. Henderson, A.D., Demond, A.H.: Long-term performance of zero-valent iron permeable reactive barriers: a critical review, *Environ. Eng. Sci.*, 24 (2007), págs. 401-423.
 101. Lageman, R., Clarke, R.L., Pool, W.: Electro-reclamation, a versatile soil remediation solution, *Eng. Geol.* 77 (2005), págs. 191-201.
 102. Virkutyte, J., Silanpää, M., Latostenmaa, P.: Electrokinetic soil remedion - critical overview, *Sci. Total Environ.* 289 (2002), págs. 97-121.
 103. Hécho, L.I., Tellier, S., Astruc, M.: Industrial Site Soils Contaminated with Arsenic or Chromium: Evaluation of the Electrokinetic Method, *Environ. Technol.* 19 (1998), págs. 1095-1102.
 104. Yuan, C., Chiang, T.-S.: Enhancement of electrokinetic remediation of arsenic spiked soil by chemical reagents, *J. Hazard. Mater.* 152 (2008), págs. 309-315.
 105. Leszczynska, D., Ahmad, H.: Toxic Elements in Soil and Groundwater: Short-Time Study on Electrokinetic Removal of Arsenic in the Presence of other Ions, *Int. J. Environ. Res. Public Health* 3(2006), págs. 196-201.
 106. Ipsen, E., Slater, J.T., Wolf, F., Magee, B.: In-Situ Chemical Remediation of Arsenic in Groundwater using Ferric Chloride, *Proceedings Consoil 2005*, 1516-1525.
 107. Yang, L., Donahoe, R.J., Redwine, J.C.: In situ chemical fixation of arsenic-contaminated soils: an experimental study, *Sci. Total Environ.* 387 (2007), págs. 28-41.
 108. Seidel, H., Görsch, K., Amstätter, K., Mattusch, J.: Immobilization of arsenic in a tailings material by ferrous iron treatment, *Water Res.* 39 (2005), págs. 4073-4082.
 109. Yuan, C., Chiang, T.-S.: The mechanisms of arsenic removal from soil by electrokinetic process coupled with iron permeable reaction barrier, *Chemosphere* 67 (2007), págs. 1533-1542.

Capítulo 8

Importancia de la matriz de agua a tratar en la selección de las tecnologías de abatimiento de arsénico

ANA MARÍA SANCHA

8.1. INTRODUCCIÓN

El análisis y evaluación de las características de la matriz de agua a tratar, es decir de los constituyentes del agua, es un factor de gran importancia en el proceso de selección de tecnologías de abatimiento de arsénico. La matriz del agua corresponde al conjunto de constituyentes en solución, ionizados o no ionizados que, global o individualmente, pueden tener efectos sobre la eficiencia de los procesos involucrados en las diferentes tecnologías de abatimiento de arsénico, ya que inciden en la especiación o forma en que se presenta el arsénico en el agua y/o en la competencia que deberá enfrentar el arsénico por los sitios de reacción / adsorción / intercambio, según sea la tecnología de abatimiento seleccionada [1].

Entre los casos más documentados de contaminación de aguas con arsénico, se encuentran los de Taiwán, Mongolia Interior, Chile y Argentina, donde las aguas mostraron enormes diferencias con respecto a la matriz, aún cuando contenían concentraciones de As en rangos similares. En la Tabla 8.1 se dan algunos antecedentes sobre estas matrices.

En el caso de Taiwán y Mongolia Interior [4], la mayor parte del As (70-90%) se presenta en forma de As(III), y el agua contiene gran cantidad y variedad de materia orgánica de origen natural (MON), lo que sugiere la posibilidad de presencia de especies organoarsenicales complejas. En el caso de Chile [2], los antecedentes muestran que el agua no presenta MON, pero presenta dureza, silicatos, boro, salinidad alta y condiciones oxidantes, de modo que el As se presenta en forma de As(V). En el caso de Argentina [3], la matriz de agua contiene fluoruro, vanadio, silicatos y alcalinidad alta.

Otros antecedentes muestran que en el caso de Hungría [5], la matriz de agua contiene concentraciones elevadas de ion amonio, hierro y manganeso, así como de sustancias húmicas y arsénico. Otros casos conocidos, como los de India y Bangladesh, están poco documentados a este respecto.

Las diferentes tecnologías de abatimiento o procesos de tratamiento actualmente en uso para remover arsénico del agua tienen sus propios requerimientos respecto a calidad de aguas, por lo que un buen conocimiento de los constituyentes de la matriz del agua a tratar puede contribuir significativamente al éxito de esta selección, es decir, la obtención de la mayor eficiencia posible en remoción de Arsénico posible con la tecnología seleccionada.

Tabla 8.1. Algunos constituyentes (mg L⁻¹) de matrices de agua con arsénico. Casos: Chile, Argentina, Mongolia, Taiwán.

Constituyente	Chile [1]	Argentina [2]	Mongolia [1]	Taiwán [1]
pH	8,0-8,4	8,5-8,0	6,89-8,37	7,45-7,52
Sólidos disueltos totales	700-800	1.655-2.595	228,2-2.343,3	733,1-801,6
Arsénico (As)	0,40-0,60	0,80-1,25	0,024-1,12	0,10-0,13
Fluorescencia			2,30-69,40	26,84-32,57
Sulfato (SO ₄)	80,0-100,0	145-173	0,00-3.024,9	
Cloruro (Cl)	120,0-140,0	78-213	21,30-1.701,52	
Demanda Química de Oxígeno (DQO)			4,63-66,63	
Alcalinidad (Ca CO ₃)	100,0-120,0	1.020-1.615		
Dureza (Ca CO ₃)	130,0-150,0	36-44		
Sílice (Si O ₂)	40-50			
Boro (B)	3,0-4,0			
Fluoruro (F)	0,30-0,50	24,0-10,5		
Nitrato (NO ₃)		15-41		
Vanadio (V)		4,50-3,00		

Algunas experiencias, en países como Argentina [6, 7] y Chile [8], muestran grandes diferencias entre las eficiencias de remoción esperadas y las obtenidas, en terreno, derivadas del impacto de la matriz del agua en la tecnología seleccionada.

8.2. TECNOLOGÍAS DE ABATIMIENTO DE ARSÉNICO

Este tema se ha tratado extensamente en el Capítulo 1 de este libro y en los siguientes. Resumiendo, las tecnologías de abatimiento de arsénico más conocidas utilizan procesos del tipo coagulación-floculación, sorción, intercambio iónico o procesos de membrana [9]. Son más recientes otras tecnologías como las basadas en procesos avanzados de oxidación tales como fotocatalisis heterogénea/hierro cerivalente y otros, como se ha visto en el Capítulo 5.

En el caso de la coagulación, pH y alcalinidad que favorezcan la formación de los hidróxidos metálicos por reacción del agente coagulante con el agua, así como condiciones de óxido-reducción tales que favorezcan la presencia de As(V), especie que, casi siempre, resulta más fácil de remover [9], influirán sobre la eficiencia de remoción. En el proceso de coagulación, el pH es un parámetro que incide en el comportamiento del agente coagulante. La presencia en la matriz de agua de constituyentes que pudieran competir con el As por los sitios de adsorción, en los hidróxidos formados para este efecto, representa un factor que podría limitar la eficiencia de este proceso.

En el caso de las tecnologías basadas en procesos de adsorción, el abatimiento de arsénico se consigue por fijación de la especie arsenical (adsorbato) sobre la superficie de una sustancia sólida (adsorbente). En el caso de que se usen materiales adsorbentes

orgánicos (celulosa), la eficiencia de la remoción de As dependerá del tipo y variedad de los grupos funcionales adsorbentes que están naturalmente presentes en las materias orgánicas [10]. Por otra parte, la presencia en la matriz de agua de especies iónicas que puedan competir con el arsénico por los sitios de adsorción, es un elemento clave en las eficiencias de abatimiento de arsénico que pueden alcanzarse con esta tecnología. Una adecuada selección de tecnologías de abatimiento de arsénico en base a procesos de adsorción debería considerar, para cada adsorbente, información sobre la cantidad de grupos funcionales cargados existentes en su superficie, la carga superficial, la superficie potencial, las constantes de estabilidad de los compuestos formados en la superficie de los adsorbentes y el efecto del pH sobre el arsénico adsorbido.

Por su parte, la tecnología de intercambio iónico utiliza resinas que pueden intercambiar iones del agua en tratamiento que circula a través de las resinas, cediendo a cambio una cantidad equivalente de otros iones. El intercambio se realiza entre iones del mismo signo. La presencia en la matriz de agua de iones que compitan con el arsénico por los sitios de intercambio contribuirá, al igual que en el caso de los procesos de adsorción, a limitar la eficiencia de este proceso de abatimiento.

El uso de tecnologías de membranas (ósmosis inversa y nanofiltración) coloca al agua con arsénico en contacto con una membrana porosa y, por acción de una fuerza impulsora, se consigue separar el arsénico en función del tamaño de poro de la membrana y de las interacciones arsénico-membrana. En este proceso, la presencia en la matriz de agua de constituyentes que pudieran ensuciar o colmatar la membrana podría incidir fuertemente en la eficiencia del proceso de abatimiento.

En el caso de tecnologías que usan los sistemas hierro cerovalente (ZVI), la eficiencia del sistema dependerá de la adsorción superficial del As en los productos de corrosión formados, como oxihidróxidos de hierro [11,12], de la precipitación del arsénico por formación de $(\text{Fe}_3(\text{AsO}_4)_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O})$, de la coprecipitación del arsénico con carbonatos [13] y de reacciones redox como la oxidación de As(III) a As(V) por productos de corrosión o impurezas tales como dióxido de manganeso [14]. En general, las tasas de remoción de As(V) por ZVI serán altamente dependientes de la generación continua de sitios de adsorción de óxidos de hierro.

8.3. CARACTERÍSTICAS DE LA MATRIZ DE AGUA QUE INCIDEN EN LA SELECCIÓN DE LAS TECNOLOGÍAS DE ABATIMIENTO DE ARSÉNICO

El elemento básico de una matriz de agua que se somete a alguna tecnología de abatimiento de arsénico, es el arsénico mismo y, específicamente, la forma o especie bajo la cual se presente. El arsénico puede estar acompañado de una gran variedad de macro- y microconstituyentes. Para el caso de los aniones, se destacan como macroconstituyentes: cloruro (Cl^-), sulfato (SO_4^{2-}) y bicarbonato (HCO_3^-) y, como microconstituyentes, nitrato (NO_3^-) y fosfato (PO_4^{3-}). Para el caso de los cationes, se destacan como macroconstituyentes sodio (Na^+), potasio (K^+), calcio (Ca^{2+}) y magnesio (Mg^{2+}) y, como microconstituyentes, una gran variedad de trazas metálicas, según sea el origen del agua. Se unen a estos constituyentes los silicatos y el carbón orgánico disuelto (COD), los que pueden llegar a jugar un importante rol en la eficiencia de muchas de las tecnologías actualmente disponibles para la remoción de arsénico.

El pH, alcalinidad, dureza y potencial redox, características globales del agua que se derivan de los constituyentes de la matriz, también pueden influir en la eficiencia de los procesos de abatimiento de arsénico.

8.3.1. Forma o especiación del arsénico

La forma o especie bajo la cual se presenta el As en el agua depende de la matriz. El arsénico puede presentarse en forma inorgánica u orgánica, soluble o particulada, como ion libre, formando complejo, quelato o molécula, en forma coloidal, precipitado o adsorbido. Todo esto se ha mencionado en el Capítulo 1 y se remite al lector al mismo.

Las especies orgánicas pueden originarse por acción bacteriana (biometilación) sobre especies inorgánicas o por acción antrópica. En ausencia de actividad biológica y antrópica, el agua contendrá sólo especies inorgánicas. La concentración de especies orgánicas en el agua para consumo humano se puede considerar, en general, despreciable en comparación con la concentración de especies inorgánicas [15-17].

En aguas naturales, el arsénico se encuentra, en general, disuelto, como arsenito (As(III)) o arseniato (As(V)). En el rango de pH de las aguas naturales, la especie dominante de arsenito es neutra (H_3AsO_3^0) y las especies dominantes de arseniato son aniones cargados negativamente (H_2AsO_4^- y HAsO_4^{2-}), lo que favorece su remoción al resultar electrostáticamente atraídos por las cargas positivas de la superficie de los hidróxidos metálicos formados en algunas tecnologías de abatimiento de arsénico, o pueden reemplazar el ion intercambiable de una resina de intercambio básica. A pH menor de 9.2, la forma predominante del arsénico no tiene carga eléctrica, lo que dificulta su remoción. Tanto el arseniato como el arsenito están sujetos a reacciones de óxido-reducción y metilación, mediadas química o microbiológicamente.

La especiación del arsénico inorgánico es un factor importante en la eficiencia de los procesos de abatimiento de arsénico [9]. El arsénico pentavalente As(V) es removido más eficientemente que el arsénico trivalente As(III). Cuando es necesario oxidar el As(III) a As(V), esta oxidación se lleva a cabo, en general, usando cloro [18] u óxidos de manganeso y permanganato de potasio [19]. Otros oxidantes que podrían utilizarse, como ya se ha mencionado en capítulos anteriores, son oxidación biológica, oxidación solar, irradiación ultravioleta, ozono y peróxido de hidrógeno (Capítulo 5).

En los casos en que la matriz de agua contuviera también Fe, el pretratamiento de oxidación del As(III) a As(V) podría también producir remoción por adsorción en los precipitados de hidróxido de Fe que se formaran en la oxidación.

En el caso de la tecnología de intercambio iónico, dado que la resina utilizada es aniónica, podría resultar influenciada por la especie iónica bajo la cual se presenta el As y por los constituyentes de la matriz del agua. Dado que el proceso de intercambio iónico remueve, principalmente, especies aniónicas, el As(III) debe ser oxidado previamente a As(V).

8.3.2. pH

El pH es un parámetro que además de influir en la especiación del As, incide en el comportamiento del agente coagulante. La remoción de arsénico con agentes coagulantes, en base a sales de hierro, se puede realizar en un amplio rango de pH del agua a tratar. Con sales de aluminio, el rango de pH es más estrecho.

Cuando la tecnología seleccionada para abatir arsénico del agua es la adsorción en alúmina activada, que remueve sólo especies aniónicas de As, el pH es un parámetro clave de la matriz porque influye en la especiación del arsénico [20]. La capacidad de adsorción de la alúmina aumenta a medida que el pH decrece. La Tabla 8.2 muestra antecedentes sobre requerimientos de pH de distintas tecnologías para remoción de As.

Tabla 8.2. Rango de pH recomendado para remoción de arsénico.

Tecnología de remoción	Rango de pH
Coagulación – floculación	
Cloruro férrico	5,5 – 8,5
Sulfato de aluminio	6,5 – 7,5
Ablandamiento con cal	> 10,5
Adsorción	
– Alúmina activada	5,5 – 6,0
– Óxidos de Fe y Mn	6,0 – 7,0
Intercambio iónico	amplio
Métodos de membrana	
– Ósmosis inversa	amplio
– Nanofiltración	amplio

8.3.3. Dureza

La dureza, dada por la presencia de Ca^{2+} y Mg^{2+} puede aumentar las cargas positivas en la superficie de los oxihidróxidos de Fe y Al (HFO y HAO) y/o competir por los sitios de intercambio. El efecto de la dureza puede ser más importante si el catión predominante de la dureza es el magnesio [21].

La presencia en la matriz de agua de sales de calcio así como de NOM en suspensión podría reducir significativamente la eficiencia del proceso de remoción cuando se usa ósmosis inversa o nanofiltración, por lo que será necesario hacer un tratamiento previo a fin de eliminar estas interferencias.

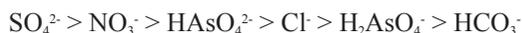
8.3.4. Sólidos disueltos totales (SDT)

La presencia de alto contenido de sólidos disueltos puede interferir, por competencia, en el proceso de intercambio iónico. Se recomienda, si se usa dicho método, que en el agua a tratar no se superen los 500 mg L^{-1} de SDT [22].

8.4. CARACTERÍSTICAS ESPECÍFICAS DE LA MATRIZ DEL AGUA QUE INCIDEN EN LA EFICIENCIA DE LOS PROCESOS DE REMOCIÓN DE ARSÉNICO

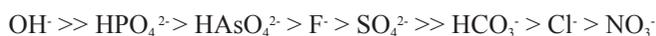
8.4.1. Sulfato, fosfato, cloruro y nitrato

La presencia en la matriz de agua a tratar de aniones del tipo sulfato (SO_4^{2-}), nitrato (NO_3^-), cloruro (Cl^-) y bicarbonato (HCO_3^-) puede significar, para el arsénico, una competencia por los sitios de intercambio cuando se usan resinas de intercambio iónico. La capacidad de intercambio de estos aniones es la siguiente:



En el caso específico del SO_4 , se recomienda que el agua a tratar no tenga más de 150 mg L^{-1} de este anión [22].

La selectividad de la alúmina activada para adsorber los iones presentes en la matriz de agua es la siguiente [22]:



Esta serie indica que una disminución significativa en la capacidad de adsorción de As sólo podría ser atribuible al HPO_4^{2-} y no al SO_4^{2-} u otros aniones como HCO_3^- , Cl^- y NO_3^- porque su adsorción competitiva es menor.

Numerosos autores han documentado que aniones como fosfato, carbonato y silicato pueden competir con AsO_4^{3-} por los sitios de sorción de oxihidróxidos de Fe, interfiriendo así con la remoción de As(V) [23-31]. La referencia [21] trata el caso del sulfato y la [20], el del fosfato (PO_4^{3-}).

8.4.2. Molibdato, selenato, vanadato, fluoruro y borato

Estos oxianiones, de escasa ocurrencia en aguas salvo en condiciones geológicas muy particulares, también pueden competir con el As(V) por los sitios de adsorción en algunos materiales adsorbentes [21,32].

8.4.3. Amonio

En el caso de las tecnologías en base a procesos de coagulación, el amonio puede interferir con la formación de flóculos, limitando así la adsorción y/o coprecipitación del arsénico.

8.4.4. Calcio

El calcio puede competir directamente por los sitios de enlace de superficie y puede también influir la carga superficial de los óxidos, afectando así la adsorción del As [21].

8.4.5. Hierro

La presencia de Fe es compleja de evaluar exactamente, ya que puede incidir positiva o negativamente según cual sea la tecnología utilizada. Un efecto negativo a considerar podría ser la colmatación o ensuciamiento (*fouling, clogging*) del medio adsorbente por formación de precipitados de hidróxidos de Fe que pueden bloquear los sitios de adsorción / intercambio. Un efecto positivo sería el aumento de la superficie de adsorción derivado de la formación de estos mismos precipitados.

8.4.6. Carbono Orgánico Disuelto (COD)

Algunos investigadores han reportado que la presencia de COD en la matriz de agua disminuye la eficiencia de remoción de As cuando se usan procesos de coagulación. Este efecto se reduciría si en la matriz existe calcio. Esto sugiere que el efecto observado del COD en el proceso de coagulación se debe a cambios en la precipitación de los hidróxidos amorfos de Fe(III) (por ej. extensión de la precipitación o propiedades superficiales del sólido precipitado) más que a efectos de adsorción competitiva. En el caso de procesos de remoción de arsénico en base a nanofiltración, una alta concentración de COD provocada, por ejemplo, por la presencia de ácidos húmicos y fúlvicos, puede reducir la eficiencia por ensuciamiento o colmatación [33,35].

8.4.7. Silicatos

Los silicatos pueden competir con el arsénico por los sitios de sorción del medio adsorbente o pueden producir cambios electrostáticos en la superficie de las partículas de oxihidróxido de hierro (HFO). También puede interferir con el uso de membranas [20,24].

La sorción de arsénico en aguas cuya matriz, además de silicatos, contiene HCO_3^- y PO_4^{3-} puede ser menor que la sorción de arsénico en matrices donde el As(V) sea el único sorbato. Concentraciones elevadas de fosfato y silicato pueden aumentar la movilidad del As(V) [36].

8.5. CONSIDERACIONES FINALES

Las características de la matriz de agua son un factor clave en la selección de la tecnología de remoción de arsénico. La caracterización de la matriz deberá incluir varios parámetros, algunos que no siempre se analizan cuando se evalúa la calidad de una fuente de agua potable, como es el caso de la sílice y el fosfato.

En general, dadas las características de las aguas naturales, la preoxidación y el acondicionamiento o ajuste de pH serán dos requerimientos de pretratamiento muy comunes en los diseños de la mayoría de las tecnologías de remoción de arsénico. Algunas tecnologías podrían requerir, además, remoción y/o ajuste de ciertos parámetros de calidad del agua como etapa previa a su utilización.

No considerar o minimizar la importancia de las características fisicoquímicas de la matriz del agua a tratar podría llevar a obtener resultados de remoción muy inferiores a los señalados en los estudios publicados en la literatura especializada o entregados por los proveedores de las tecnologías actualmente en el mercado.

En las Tablas 8.3 y 8.5 se muestra el efecto potencial de los principales constituyentes de la matriz de agua sobre los procesos de remoción de arsénico, y los principales requerimientos respecto a la matriz de agua de los distintos procesos factibles de ser utilizados en la remoción de arsénico, tanto en el tratamiento a gran escala como a pequeña escala o nivel familiar.

Tabla 8.3. Efecto potencial de constituyentes de la matriz de agua en tecnologías de remoción de arsénico.

Constituyente	Efecto	Tecnología
pH	Especiación del As Reacción del coagulante Reacción del adsorbente	Coagulación Adsorción Intercambio iónico
Arsénico (especiación)	Carga eléctrica del As	Coagulación Adsorción Intercambio iónico
Dureza	Competencia por sitios de intercambio Aumento de cargas positivas en superficie de hidróxidos Formación de Mg(OH) ₂	Adsorción Intercambio iónico Ablandamiento
Carbonato	Competencia por sitios de adsorción/intercambio	Adsorción Intercambio iónico
Silicatos	Competencia por sitios de adsorción Cambio en propiedades electrostáticas de superficies de hidróxidos	Adsorción Coagulación
Sulfato	Competencia por sitios de adsorción/intercambio	Adsorción Intercambio iónico
Fosfato	Competencia por sitios de adsorción/intercambio	Adsorción Intercambio iónico Coagulación
Amonio Hierro	Interferencia en formación de flocs Colmatación de medio adsorbente	Coagulación Adsorción Ósmosis inversa
Molibdato, selenato, vanadato	Competencia por sitios de adsorción/intercambio	Adsorción Intercambio iónico
Fluoruro, borato	Competencia por sitios de adsorción	Adsorción
Metales pesados	Competencia por sitios de adsorción	Adsorción
Carbono Orgánico Disuelto	Colmatación de membrana filtrante	Ósmosis inversa

Tabla 8.4. Requerimiento y/o efectos de la matriz de agua en procesos de remoción de arsénico.

Proceso de Tratamiento	Requerimientos y/o efectos
Coagulación y filtración	Oxidación de As (III) a As (V) Ajuste de pH según coagulante usado Presencia de fosfatos y silicatos puede reducir eficiencia de remoción Presencia de cloruro, carbonato y sulfato no interfieren en el proceso Presencia de Ca y Mg puede favorecer el proceso
Ablandamiento con cal	Oxidación de As (III) a As (V) Aplicable sólo en aguas muy duras pH en rango 10-12 Presencia de fosfato puede reducir eficiencia del proceso
Adsorción	
– Alúmina activada	Oxidación de As (III) a As (V) Ajuste de pH en rango 5,5-6,0 Presencia de fosfato, sulfato, cromato y fluoruro reducen eficiencia del proceso Presencia del nitrato no interfiere en el proceso Presencia de hierro puede colmatar el medio adsorbente
– Óxidos (hierro, cerio)	Presencia de fosfato, fluoruro, borato, silicatos y vanadio disminuye eficiencia de proceso
– Partículas de caliza recubiertas por óxidos de Fe	Presencia de metales pesados y fosfatos interfieren en el proceso
Procesos de Membrana	
– Ósmosis inversa y nanofiltración	Requiere agua cruda de alta calidad (y SST) Presencia de materia orgánica, hierro y manganeso puede ensuciar membranas No requiere oxidación de As(III) a As(V)
– Microfiltración y ultrafiltración	No eliminan As por tamaño de poro de membranas
– Electrodialisis	Oxidación de As (III) a As (V)
Intercambio iónico	Oxidación de As (III) a As (V) Sulfato, nitrito, nitrato y cromato también resultarán removidos No se recomienda su uso en aguas con sulfato > 120 mg L ⁻¹ y de sólidos disueltos > 500 mg L ⁻¹ Altos niveles de hierro pueden precipitar y ensuciar la resina

REFERENCIAS

1. Sancha A.M.: Removing arsenic from drinking water: a brief review of some lessons learned and gaps arisen in Chilean water utilities. In: V.W.R. Chappell, C.O. Abernathy, R.L. Calderon, D.J. Thomas (eds), *Arsenic Exposure and Health Effects*, Elsevier B.V., Amsterdam, Holanda, 2003, págs. 471-481.
2. Sancha A.M.: Removal of arsenic from drinking water supplies: Chile experience, *Water Supply*

- 18 (2000), págs. 621-625.
3. Cusimano, N.O., Deambrosi, N.E., Albina, L.C., Callegaro, R.S.: Arsenic in potable water of República Argentina: Techniques for removal. *International Seminar Proceedings (51-58) Arsenic in the Environment and its Incidence on Health*, Universidad de Chile, Santiago, Chile, 1999.
 4. Xiaoying, Y.: Humic acids from endemia arsenicosis areas in Inner Mongolia and from the blackfoot disease areas in Taiwan: a comparative study, *Environ. Geochem. Health* 23 (2001), págs. 27-42.
 5. Hlavay, J., Polyák, K., Molnár, J., Gruber, K., Medgyesi, P., Hódi, M.: *Development of a low-waste technology for arsenic removal from drinking water*. In: V.W.R. Chappell, C.O. Abernathy, R.L. Calderon, D.J. Thomas (eds), *Arsenic Exposure and Health Effects*, Elsevier, Amsterdam, Holanda, 2003, págs. 491-501.
 6. Ingallinella, A.M.: (2009). Comunicación personal.
 7. Fuentealba, C.: *Planta Piloto para Remover Arsénico en una Fuente Subterránea de Agua Potable*. Memoria para optar al título de Ingeniero Civil de la Universidad de Chile. Santiago, Chile, 2003.
 8. Litter, M.I.: *Resultados finales del Proyecto OEA/AE141: investigación, desarrollo, validación y aplicación de tecnologías solares para la potabilización de aguas en zonas rurales aisladas de America Latina y el Caribe*, OEA, Buenos Aires, Argentina, 2006.
 9. Sorg, T.J. Logsdon, G.S.: Treatment technology to meet the interim primary drinking water regulations for inorganics. Part 2, *J. AWWA* 70, (1978), págs. 379-393.
 10. Kumar, A., Gurian, P., Bucciarelli-Tieger, R. M.Blackwood, J.: Iron-oxide coated fibrous sorbents for arsenic removal, *J. AWWA* 100 (2008), págs. 151-164
 11. Dixit, S., Hering, J.G.: Comparison of arsenic (V) and arsenic (III) sorption on iron oxide minerals: implications for arsenic mobility, *Environ. Sci. Tech.* 37 (2003), págs. 4182-4189.
 12. Manning, B.A., Hunt, M., Amrhein, C., Yarmoff, J.A.: Arsenic (III) and arsenic (V) reactions with zerovalent iron corrosion products, *Environ. Sci. Tech.* (2002), págs. 5455-5461.
 13. Lien, H.L., Wilkin, R.T.: High-level arsenite removal from groundwater by zero-valent iron *Chemosphere* 59 (2005), págs. 377-386.
 14. Melitas, N., Wang, J., Conklin, M., O'Day, P., Farrell, J.: Understanding soluble arsenate removal kinetics by zerovalent iron media, *Environ. Sci. Tech.* 36 (2002), págs. 2074-2081.
 15. Ferguson, J.F., Gavis, J.A.: Review of the Arsenic Cycle in natural waters, *Water Res.* 6 (1972), págs. 1259-1274.
 16. Cullen, W.R., Reymer, K.J.: Environmental Arsenic Chemistry, *Chem. Rev.* 89 (1989), págs. 713-764.

Capítulo 9

Experiencia argentina en la remoción de arsénico por diversas tecnologías

ANA MARIA INGALLINELLA Y RUBÉN FERNÁNDEZ

9.1. INTRODUCCIÓN

En Argentina la presencia de arsénico en aguas subterráneas abarca numerosas provincias, y se considera que con el nuevo límite de $10 \mu\text{g L}^{-1}$ establecido por el Código Alimentario Argentino en el año 2007, la población afectada es de aproximadamente 4 millones de personas. Existen también algunos cursos superficiales que tienen concentraciones elevadas de arsénico como el río Jáchal, en la provincia de San Juan, y el río San Antonio de los Cobres, en la provincia de Salta.

Aunque no existen datos a nivel nacional sobre el número de plantas instaladas para remover arsénico, puede decirse en cambio que la tecnología más utilizada es la ósmosis inversa, seguida de procesos de coagulación-adsorción-filtración.

En este capítulo se presenta información general sobre las plantas de tratamiento instaladas en la provincia de Santa Fe, a la que pertenecen los autores. Se pone énfasis en el desarrollo de un proceso basado en procesos de coagulación-adsorción-filtración que ha sido desarrollado en el Centro de Ingeniería Sanitaria de la Facultad de Ciencias Exactas e Ingeniería de la Universidad Nacional de Rosario denominado ArcIS-UNR, que ha sido patentado [1] y aplicado a varias plantas a escala real cuya fuente de provisión es el agua subterránea. Se describen además las experiencias de plantas de ósmosis inversa instaladas en la provincia, así como de aplicación de procesos de coagulación-adsorción-filtración para la remoción de arsénico en aguas superficiales en las provincias de San Juan y Salta.

9.2. LA PROVINCIA DE SANTA FE

La provincia de Santa Fe está ubicada en la Pampa Húmeda, entre los paralelos 25° y 36° y los meridianos 56° y 64° , en la región central de la República Argentina. En la actualidad, posee 3.200.000 habitantes y una cobertura de agua potable del 85%. Cuenta con 334 servicios de agua, de los cuales el 96% se abastece de agua subterránea. En amplias zonas de la provincia, las aguas subterráneas poseen arsénico en concentraciones variables entre 50 y $300 \mu\text{g L}^{-1}$, asociado en muchos casos con fluoruro en concentraciones del orden de $2,0$ a $2,5 \text{ mg L}^{-1}$. En algunas zonas, el contenido total de sales es bajo ($< 1.000 \text{ mg L}^{-1}$) pero en otras, además del arsénico, el contenido total de sales supera el valor admitido por la normativa provincial (1.500 mg L^{-1}). Una característica importante a destacar es

que las aguas subterráneas presentan concentraciones de sílice disuelta del orden de los 55-60 mg L⁻¹ como SiO₂. Los silicatos disueltos interfieren en la mayoría de los procesos de tratamiento basados en procesos de adsorción porque compiten por los sitios activos, tal como se ha visto en los Capítulos 2 y 3. También constituyen un problema en las plantas de ósmosis inversa, ya que su precipitación sobre las membranas las inutiliza y, por lo tanto, deben utilizarse productos denominados antiescalantes para proteger a las mismas.

Existen en la provincia 82 plantas de ósmosis inversa, 32 de las cuales tratan el agua que se suministra a través de la red de distribución con caudales entre 10 y 100 m³ h⁻¹, y 50 son plantas pequeñas con caudales entre 0,2 y 5 m³ h⁻¹, que se utilizan para distribuir agua en bidones, que los usuarios deben retirar en el lugar donde está instalada la planta. En dichas localidades, se distribuye agua por red, que denominamos aquí “agua corriente” ya que no puede ser considerada potable. Las plantas de ósmosis inversa presentan una serie de problemas que se comentarán más adelante.

Además de las plantas mencionadas, existen dos plantas que utilizan hidróxido de hierro granular como adsorbente y siete plantas que trabajan con el proceso de coagulación-adsorción-filtración, cuatro de ellas basadas en el Proceso ArcCIS-UNR, que se presenta con detalle en los párrafos subsiguientes.

9.3. DESARROLLO DEL PROCESO ARCIS-UNR

9.3.1. Ensayos de laboratorio

Teniendo en cuenta las condiciones particulares de la provincia de Santa Fe mencionadas, se requería el desarrollo de un proceso de tratamiento que permitiera remover simultáneamente arsénico y fluoruros en las concentraciones halladas en las aguas subterráneas. A raíz del pedido de una cooperativa de agua potable de una ciudad de la provincia, en el año 2000 se inició un proyecto con los siguientes objetivos:

- Encontrar un coagulante que permitiera una eficiente remoción simultánea de arsénico y flúor.
- Evaluar el proceso de prefiltración gruesa ascendente seguido de filtración rápida, como método apropiado para la separación de los flóculos formados utilizando el coagulante seleccionado.

El proceso de filtración gruesa ascendente había sido ensayado con éxito en la remoción de turbiedad [2].

Para el desarrollo del proceso se siguió la siguiente metodología [3]:

- Ensayos de laboratorio para determinar tipo de coagulante, pH óptimo y dosis óptima.
- Ensayos en planta piloto para determinar parámetros de diseño.
- Diseño de la planta a escala real.
- Evaluación del funcionamiento de la planta.
- Nuevos ensayos de laboratorio para optimizar el proceso.

9.3.2. Ensayos de laboratorio

Los ensayos de laboratorio se realizaron sobre muestras extraídas en la bajada de tanque de una localidad cuya fuente de provisión es agua subterránea. La calidad se puede ver en la Tabla 9.1.

Tabla 9.1. Calidad del agua subterránea.

Parámetro	Unidad	Valor promedio
Color	UH	2
Turbiedad	UNT	0,10
pH		7,85
Sólidos totales	mg L ⁻¹	749
Conductividad	μS cm ⁻¹	1160
Dureza Total	mg L ⁻¹ CaCO ₃	45
Calcio	mg L ⁻¹ Ca ²⁺	7
Magnesio	mg L ⁻¹ Mg ²⁺	7
Alcalinidad total	mg L ⁻¹ CaCO ₃	470
Cloruros	mg L ⁻¹ Cl ⁻	48
Sulfatos	mg L ⁻¹ SO ₄ ²⁻	40
Nitrato	mg L ⁻¹ NO ₃ ⁻	10
Nitrito	mg L ⁻¹ NO ₂ ⁻	< 0,005
Amoníaco	mg L ⁻¹ NH ₄ ⁺	< 0,05
Hierro total	mg L ⁻¹ Fe ³⁺	< 0,1
Arsénico	μg L ⁻¹ As	150
Fluoruros	mg L ⁻¹ F ⁻	1,7
Sílice	mg L ⁻¹ SiO ₂	55

Se realizaron numerosos ensayos de jarras para determinar tipo de coagulante, dosis y pH óptimos. Los coagulantes ensayados fueron cloruro férrico, sulfato de aluminio, policloruro de aluminio (PAC). El PAC es un polímero inorgánico de aluminio que tiene un uso creciente en el campo de la potabilización de aguas.

Los primeros resultados indicaron que con una dosis de 120 mg L⁻¹ de PAC, llevando el pH inicial a valores de 6,9, se podían lograr concentraciones finales de arsénico y flúor menores que las establecidas en las normas vigentes en la provincia, es decir, 50 μg L⁻¹ para arsénico y 1,5 mg L⁻¹ para fluoruros.

9.3.3. Ensayos en planta piloto

Los ensayos en planta piloto se realizaron con el esquema de tratamiento que se presenta en la Figura 9.1. La planta piloto consistió, como se puede ver en la Figura, en un prefiltro de grava de flujo ascendente, seguido de un filtro rápido de arena convencional. La dosificación de los reactivos (coagulante y ácido) se efectuó antes de ingresar al prefiltro mediante bombas peristálticas. Se realizó un agregado previo de cloro para asegurar que el arsénico estuviera como As(V). El lavado del prefiltro se realizó por drenaje inferior del agua contenida en el mismo, y el lavado del filtro rápido se realizó a contracorriente. Las condiciones de operación fueron las siguientes:

- Velocidad de prefiltración: 0,6 m h⁻¹.
- Velocidad de filtración: 6,0 m h⁻¹.
- Duración de las carreras: 48 h.
- Velocidad de lavado en filtro rápido: 60 m h⁻¹.

- Tiempo de lavado: 10 min.
- Temperatura del agua: 15 °C.

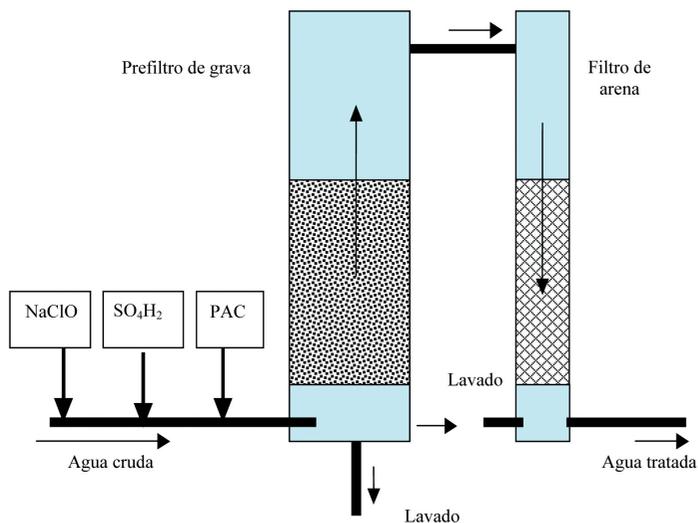


Figura 9.1. Esquema planta piloto del método ArCIS-UNR.

En las Figuras 9.2 y 9.3, se presentan los valores de turbiedad y concentración de arsénico en el agua cruda, prefiltrada y filtrada, en una carrera representativa de las numerosas que se realizaron en las condiciones ya enunciadas

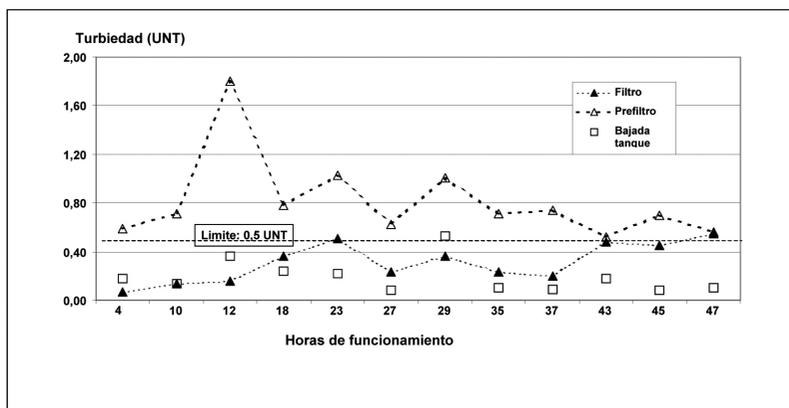


Figura 9.2 Turbiedad en bajada de tanque, prefiltro y filtro, en planta piloto en una carrera representativa realizada en la planta piloto diseñada para el proceso ArCIS-UNR.

Las concentraciones de fluoruros fueron menores que el límite máximo admitido ($1,5 \text{ mg L}^{-1}$).

Del análisis de los resultados se concluyó lo siguiente:

- La mayor remoción de arsénico se produjo en el prefiltro.

- Si bien no existió correlación entre la remoción de arsénico y la remoción de turbiedad de salida del filtro rápido, ésta podría tomarse como indicador de la eficiencia del tratamiento.
- Las concentraciones de arsénico, flúor y aluminio y los valores de turbiedad en el agua filtrada estuvieron por debajo de los límites establecidos en las normas vigentes.

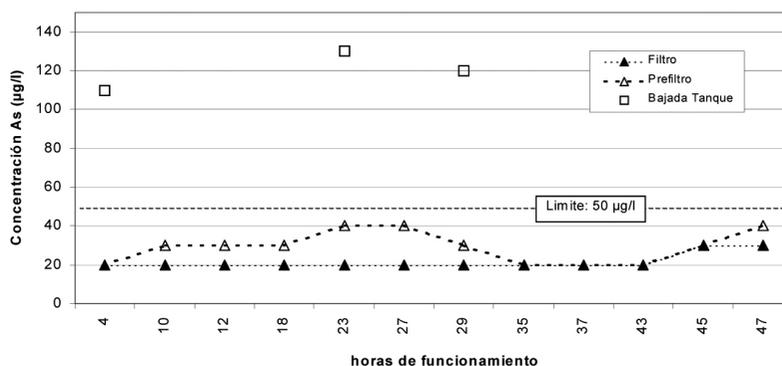


Figura 9.3. Arsénico en bajada de tanque, prefiltro y filtro en una carrera representativa realizada en la planta piloto diseñada para el proceso ArCIS-UNR.

9.3.4. Proyecto de plantas a escala real

Teniendo en cuenta los resultados obtenidos en los ensayos de laboratorio y planta piloto, se proyectó la planta de tratamiento de la ciudad de Villa Cañas, ubicada en el sur de la provincia de Santa Fe. Se proyectó la planta de manera de contemplar el abastecimiento de 11.200 habitantes; la calidad del agua a tratar es la que se especificó en Tabla 9.1.

La planta, construida *in situ*, de hormigón armado, consta de dos módulos, cada uno de los cuales trata 600 m³/día. El agua proveniente de los pozos ingresa a una cámara de compensación y de allí es bombeada a los prefiltros de flujo ascendente. El sobrenadante de los prefiltros pasa a los filtros rápidos convencionales de flujo descendente. Los productos químicos se agregan antes del ingreso a los prefiltros. El agua de lavado de prefiltros y filtros se transporta por medio de canales a una pileta de sedimentación. El sobrenadante producto de esta sedimentación se recircula a la cámara de compensación para ingresar nuevamente a la planta. En la Figura 9.4 se presenta un esquema de la planta.

El consumo de agua para retrolavado de los filtros rápidos (10 minutos y 60 m h⁻¹ de velocidad de retrolavado) es de alrededor de 6 a 7% del agua producida (1200 m³/día).

El volumen de acumulación de barros por cada operación de lavado para ambos módulos es de alrededor de 50 m³, con un 99 % de humedad. Los barros se disponen en una laguna de evaporación. El arsénico analizado en un ensayo de lixiviado de muestras de barro proveniente de las lagunas dio un valor de 30 µg L⁻¹. La Ley de Residuos Peligrosos de la República Argentina [4] establece como límite de disposición en un relleno sanitario el valor de 1.000 µg L⁻¹. Luego de ser extraídos de las lagunas, los barros se disponen junto con los residuos sólidos urbanos. La producción de lodos es de aproximadamente 0,8 m³ de lodos secos por mes.

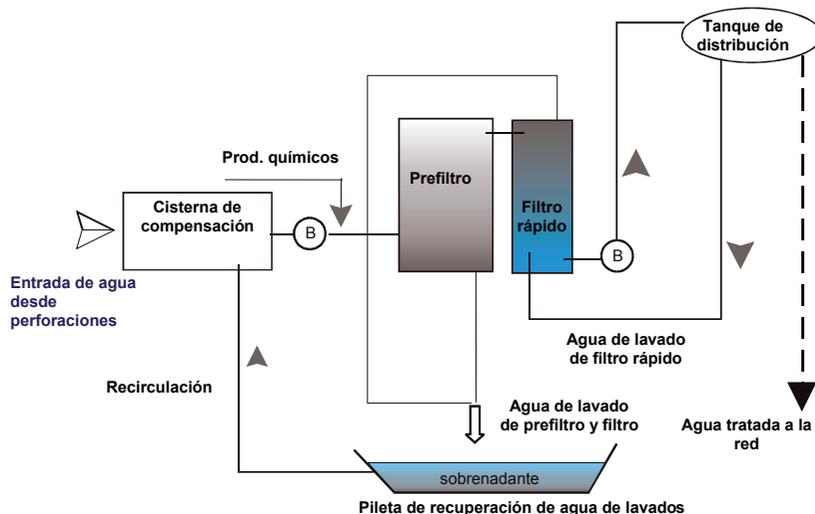


Figura 9.4. Esquema de la planta de remoción de arsénico y flúor de Villa Cañas (prov. de Santa Fe, Argentina).

9.3.5. Evaluación del funcionamiento de la planta a escala real

Se realizaron campañas de monitoreo del funcionamiento de la planta y se extrajeron las siguientes conclusiones:

- La concentración de arsénico en el agua filtrada era igual a la del agua que salía del prefiltro, y en algunos casos, mayor, lo que indicaba que los flóculos que escapaban del prefiltro no eran retenidos en el filtro. En base a estas observaciones, se decidió cambiar la granulometría del manto de arena del filtro rápido pasando de un diámetro efectivo de 0,70 mm a uno de 0,50 mm.
- Al cabo de un año de funcionamiento, se comprobó que los lavados del prefiltro, que se realizaban cada 24 horas, no alcanzaban para realizar una limpieza adecuada. Por esta razón, se procedió a realizar en forma periódica una limpieza con ácido sulfúrico diluido.
- Se comprobó que existía una buena correlación entre los valores de turbiedad en el agua tratada y las concentraciones de aluminio residual; no ocurría lo mismo con las concentraciones de arsénico.
- Se registraron valores promedio de arsénico de $36 \mu\text{g L}^{-1}$ en el agua filtrada y valores mínimos de $20 \mu\text{g L}^{-1}$.

9.3.6. Nuevos ensayos de laboratorio

En función de los datos de funcionamiento de la planta a escala real y por el requerimiento de diversas localidades para tratar aguas con diferentes matrices, se planificó un programa de ensayos con el objetivo de optimizar el Proceso ArCIS-UNR. Para ello, se programó una serie de ensayos de jarras divididas en dos fases. La primera de ellas tuvo como

objetivo el estudio simultáneo de las variables pH, concentración inicial de arsénico y dosis de PAC y su influencia sobre las concentraciones finales de arsénico, aluminio y fluoruros. Los resultados de la primera fase permitieron concluir que:

- Las tres variables estudiadas, dosis de PAC, pH y concentración inicial de arsénico, tienen efectos significativos sobre la concentración final de arsénico.
- La remoción de arsénico aumenta al disminuir el pH y decrece cuando éste aumenta.
- A mayor dosis de PAC hay mayor remoción de arsénico.
- Existe interacción entre la dosis y la concentración inicial de arsénico.
- Para una concentración inicial de arsénico de $130 \mu\text{g L}^{-1}$, con una dosis de PAC de 100 mg L^{-1} y pH final 7,3 se obtuvo la menor concentración final de arsénico ($20 \mu\text{g L}^{-1}$). Esto coincide con el pH en el que precipita el PAC [5].
- Para una dosis de 100 mg L^{-1} y pH final 6,9, se obtuvo la menor concentración de flúor ($1,0 \text{ mg L}^{-1}$).
- La variable más significativa para la remoción de fluoruros es el pH: cuanto menor es el pH, mayor es la remoción de fluoruros
- La variable más significativa sobre la concentración de aluminio es el pH: cuanto menor es el pH, mayor es la concentración de aluminio residual.

En la segunda fase se analizó en forma particular la influencia del pH sobre las concentraciones finales de arsénico, fluoruros y aluminio, partiendo de una concentración inicial de arsénico de $130 \mu\text{g L}^{-1}$ de arsénico y de $2,4 \text{ mg L}^{-1}$ de fluoruros. Los resultados más importantes se presentan a continuación en las Figuras 9.5 a 9.8. En los ensayos se trabajó con dosis de 100 mg L^{-1} .

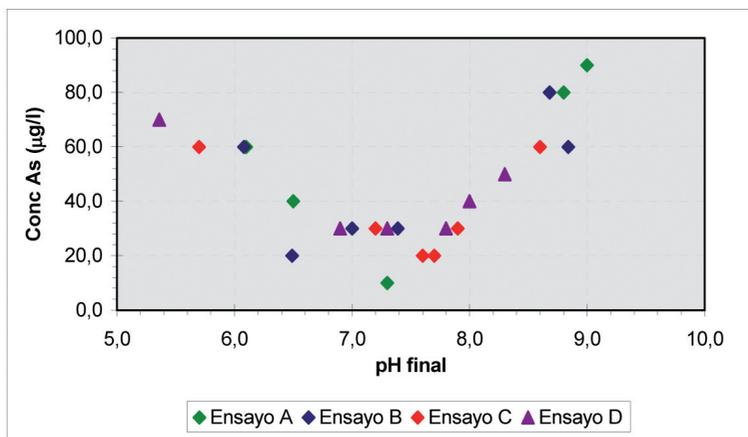


Figura 9.5. Influencia del pH en la concentración de As.

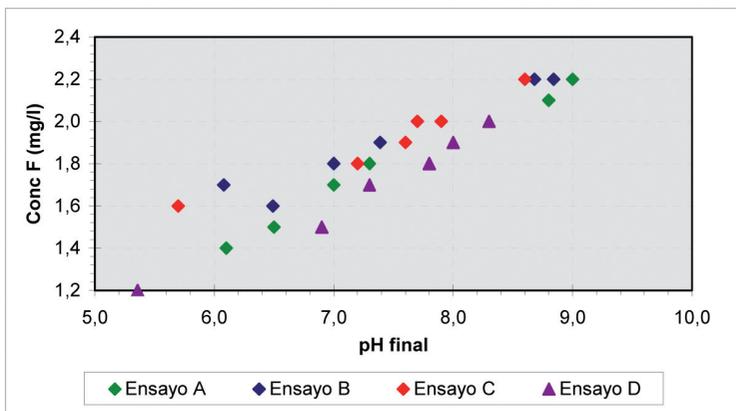


Figura 9.6. Influencia del pH en la concentración de flúor.

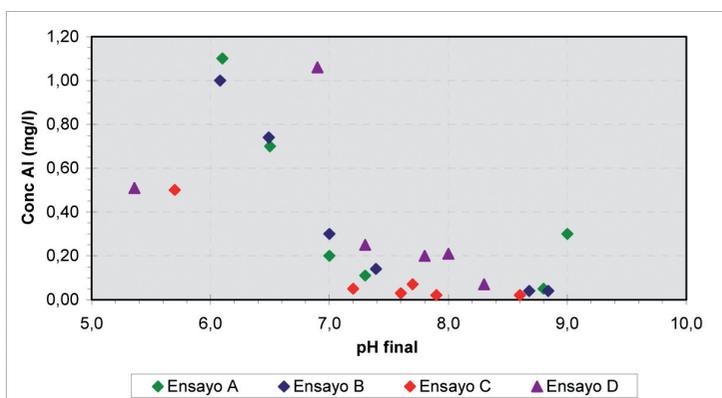


Figura 9.7. Influencia del pH en la concentración de aluminio.

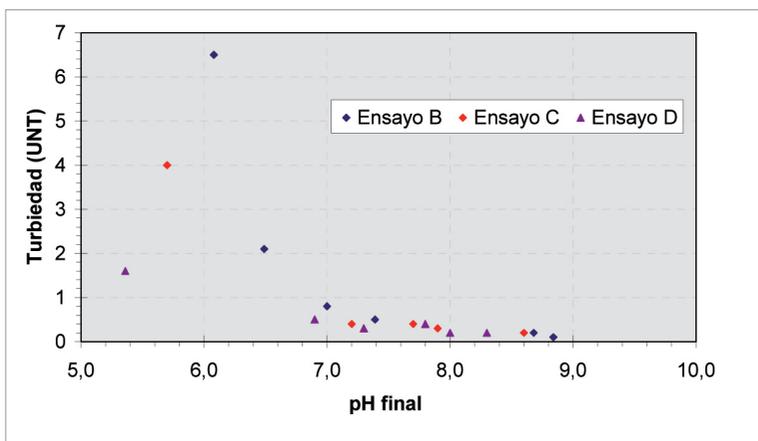


Figura 9.8. Valores de turbiedad en función de pH.

Los resultados de esta segunda fase permiten afirmar:

- Para las condiciones en que realizaron los ensayos, se pueden lograr valores de As < 50 $\mu\text{g L}^{-1}$ en un rango de pH de 6,5 a 8,0. En este rango de pH se tienen especies insolubles poliméricas cargadas positivamente sobre las que se adsorbe el arsénico [5]. Las concentraciones menores de arsénico se obtuvieron para un pH final de 7,3.
- El pH óptimo para la remoción de flúor está entre 5,2 y 6,2. Sin embargo, se pueden lograr concentraciones finales menores a 1,5 mg L^{-1} para un pH cercano a 7,00 con dosis de PAC de 100 mg L^{-1} .
- Los valores de turbiedad residual acompañan a los valores de aluminio residual, y esto implica que puede utilizarse la turbiedad como parámetro de control de la eficiencia del tratamiento.
- Se obtuvieron eficiencias de 80-85% para la remoción de arsénico y de 32% para la remoción de flúor para pH alrededor de 7,00.
- Para remover simultáneamente arsénico y flúor se debe llegar a una solución de compromiso en relación a la regulación previa del pH ya que las condiciones óptimas son distintas para ambos elementos.

9.4. OTRAS PLANTAS DISEÑADAS CON EL PROCESO ARCIS-UNR

El Proceso ArCIS-UNR fue aplicado posteriormente en el diseño de varias plantas. En la Tabla 9.2 se presentan datos sobre las mismas.

En los nuevos proyectos, se optimizó la granulometría del prefiltro en función de los resultados acerca de la limpieza de los mismos comentados en el párrafo anterior, y se diseñaron playas de secado para la deshidratación de los lodos generados [6]. En las primeras plantas que se construyeron, sólo se trataba parte del caudal que se entrega a la red de distribución, de manera de obtener valores de arsénico menores a 50 $\mu\text{g L}^{-1}$ en el agua mezcla. Con las nuevas regulaciones existentes en el país, las plantas se diseñan actualmente contemplando el total de agua que consume la población. El costo operativo por metro cúbico de agua tratada es de aproximadamente 0,15 U\$S.

Tabla 9.2. Otras plantas de remoción de arsénico basadas en Proceso ArCIS-UNR instaladas en Argentina.

Ubicación	Caudal ($\text{m}^3/\text{día}$)
López, prov. de Santa Fe	150
Santa Isabel, prov. de Santa Fe	150
Andino, prov. de Santa Fe	380
Lezama, prov. de Buenos Aires	850

9.5. EXPERIENCIAS SOBRE REMOCIÓN DE ARSÉNICO EN AGUAS SUPERFICIALES

9.5.1. Jáchal, provincia de San Juan, Argentina

La ciudad de Jáchal, en la provincia de San Juan, se abastece del río del mismo nombre. Su calidad puede verse en la Tabla 9.3 [7].

Tabla 9.3. Calidad del agua de la ciudad de Jáchal, prov. de San Juan, Argentina.

Parámetro	Unidad	Rango de valores
Turbiedad	UNT	2,0-72
Color	UC	5
Alcalinidad (CaCO ₃)	mg L ⁻¹	75-200
pH		8,10-8,40
Dureza total (CaCO ₃)	mg L ⁻¹	350-415
Residuo sólido a 105 °C	mg L ⁻¹	970-1.170
Cloruros	mg L ⁻¹	270-300
Sulfatos	mg L ⁻¹	290-420
Hierro	mg L ⁻¹	0,010-0,040
Arsénico	mg L ⁻¹	0,07-0,110

El agua es tratada en una planta convencional (50 m³ h⁻¹) diseñada originalmente para remover turbiedad. Inicialmente constaba de cinco lagunas, que fueron proyectadas como reserva, seguidas de sedimentadores y filtros lentos. Posteriormente, se incorporó el agregado de sulfato de aluminio como coagulante y se agregó un floculador hidráulico de pantallas. Para optimizar la remoción de arsénico, se incorporó la dosificación de sulfato de aluminio en dos puntos antes del ingreso a las lagunas [8].

Tanto en ensayos de laboratorio como en la planta, se comprobó que con dosis de sulfato de aluminio del orden de 60 mg L⁻¹ se obtenían concentraciones de arsénico menores a 10 µg L⁻¹ sin necesidad de acidificar previamente. Es necesario destacar que el agua tiene una concentración de sílice del orden de 15 mg L⁻¹, muy por debajo de las concentraciones habituales encontradas en las aguas subterráneas de Argentina.

9.5.2. San Antonio de los Cobres, provincia de Salta, Argentina

San Antonio de los Cobres es una ciudad de la provincia de Salta que cuenta con 5.000 habitantes. La población se abastece de agua de una vertiente, cuyas características se presentan en la Tabla 9.4.

Tabla 9.4. Calidad del agua de San Antonio de los Cobres, prov. de Salta, Argentina.

Parámetro	Unidad	Rango de valores
Turbiedad	UNT	0,3-1,8
Color	UC	< 1
Alcalinidad (CaCO ₃)	mg L ⁻¹	129-139
pH		7,76-8,05
Conductividad	mg L ⁻¹	645-684
Dureza total (CaCO ₃)	mg L ⁻¹	137-161
Residuo sólido a 105°C	mg L ⁻¹	461-479
Amonio (NH ₄ ⁺)	mg L ⁻¹	<0,03
Cloruros	mg L ⁻¹	107-127
Sulfatos	mg L ⁻¹	25-44
Hierro	mg L ⁻¹	<0,06
Nitritos	mg L ⁻¹	<0,01
Manganeso	mg L ⁻¹	<0,04
Arsénico	mg L ⁻¹	0,12-0,25
Boro	mg L ⁻¹	4,1-6,4

Se realizaron ensayos de jarras en el laboratorio [9] utilizando cloruro férrico como coagulante y se determinó que con dosis de 65 mg L^{-1} se podía llegar a concentraciones menores que $10 \text{ } \mu\text{g L}^{-1}$ sin necesidad de modificar el pH inicial. Con dosis de PAC similares no se obtuvieron buenos resultados.

Se proyectaron modificaciones a una planta existente introduciendo prefiltros en mantos de grava como tratamiento previo a filtros rápidos existentes. Durante la puesta en marcha, se obtuvieron concentraciones de $10 \text{ } \mu\text{g L}^{-1}$ de arsénico en el agua filtrada.

9.6. EXPERIENCIAS EN LA OPERACIÓN DE PLANTAS DE ÓSMOSIS INVERSA EN ARGENTINA

En relación con la experiencia existente con las plantas de ósmosis existentes en la provincia de Santa Fe y, en general, en Argentina, pueden realizarse los siguientes comentarios:

- La presencia de altos contenidos de sílice obliga al uso de antiescalantes que aumentan considerablemente los costos operativos.
- El rechazo de agua es del orden del 50%, y en zonas donde hay escasez de agua esto constituye un problema porque no existe disponibilidad de agua suficiente.
- Muchas veces las perforaciones que abastecen de agua a la planta de ósmosis no han sido bien diseñadas y/o construidas y el agua a tratar contiene gran cantidad de sólidos. En otros casos, la presencia de sólidos en las aguas subterráneas se debe a las condiciones geológicas de los acuíferos explotados.
- Los pretratamientos para que el influente ingrese a las membranas con un bajo nivel de sólidos muchas veces no están bien diseñados. Ello ocasiona la disminución de la vida útil de las membranas. Es muy frecuente que se instalen plantas de ósmosis inversa sin los estudios previos necesarios sobre la calidad del agua a tratar.
- Se requiere personal especializado y bien entrenado para una correcta operación, el cual no siempre está disponible.
- Existen muchas plantas en el país que están funcionando por debajo de su capacidad o están fuera de uso porque los prestadores del servicio no pueden afrontar los costos operativos.
- En muchos casos, las redes de distribución ya han cumplido su vida útil y por lo tanto tienen muchas pérdidas, lo que obliga a aumentar la capacidad de las plantas y, por ende, los costos operativos.
- No se ha resuelto en la mayoría de los casos la disposición segura de los rechazos. En general, los mismos se descargan en canales pluviales que infiltran en parte y en parte conducen los rechazos a cursos de agua superficiales. No existen, por otra parte, estudios sistemáticos sobre el impacto ambiental de estos rechazos.

9.7. CONCLUSIONES FINALES

- Los procesos de coagulación-adsorción-filtración pueden aplicarse en los casos que en el que el contenido total de sales es bajo y el objetivo del tratamiento es la remoción de arsénico de las aguas. Tienen las siguientes ventajas: no requieren personal especializado ni insumos importados, los costos operativos son bajos, y se puede

recuperar el agua de lavado de los filtros.

- En todo proceso de remoción de arsénico por coagulación-adsorción-filtración resulta indispensable contar con un proceso de separación de los precipitados formados para asegurar una buena eficiencia. La prefiltración ascendente en mantos de grava ha demostrado ser un proceso que permite realizar la floculación y sedimentación de los flóculos formados en un solo reactor, y resulta especialmente aplicable para la retención del material particulado que se forma cuando se agrega una sal de aluminio o de hierro para remoción de arsénico.
- Las concentraciones de sílice disuelta que se presentan en las aguas subterráneas de Argentina obligan a tener en cuenta esta particularidad cualquiera sea el proceso de tratamiento que se quiera aplicar.
- En todos los casos en que se requiera aplicar un proceso de tratamiento por coagulación-adsorción-filtración, se debe realizar una caracterización completa del agua a tratar y es ineludible realizar los ensayos de tratabilidad en el laboratorio para determinar tipo de coagulante, dosis y pH óptimos. En caso de ser necesario, deberán realizarse ensayos de en planta piloto
- En los casos en que además del arsénico el contenido total de sales sea elevado, deben intensificarse los esfuerzos para encontrar fuentes de agua de mejor calidad o traer aguas de otras zonas mediante acueductos, ya que los procesos de ósmosis inversa, aún cuando son altamente eficientes, generan costos operativos que no pueden ser afrontados por las comunidades .
- Las plantas de ósmosis inversa permiten remover arsénico y otras sales que estén en concentraciones elevadas pero tienen como desventaja su alto costo operativo y un alto rechazo de agua, lo que puede ser un problema en áreas con poca disponibilidad de agua
- La remoción de arsénico hasta lograr valores menores a $10 \mu\text{g L}^{-1}$ en aguas superficiales con bajos contenidos de sílice se puede realizar aplicando procesos de coagulación-adsorción-filtración sin necesidad de acidificación previa.

REFERENCIAS

1. Universidad Nacional de Rosario, *Procedimiento para la Eliminación de Arsénico y Flúor en Aguas Subterráneas destinadas a Consumo Humano*, Patente AR0513081, 2008, Instituto de la Propiedad Intelectual (INPI), Argentina.
2. Ingallinella, A., Stecca, L., Wegelin M.: Upflow Roughing Filtration: rehabilitation of a Water Treatment Plant in Tarata, Bolivia, *Water Sci. Technol.* 37 (1998), págs. 105-112.
3. Ingallinella, A.M.: *Remoción de Arsénico y flúor en aguas subterráneas mediante doble filtración*, Tesis doctoral, Universidad Nacional de Rosario, Rosario, Argentina, 2005.
4. Ley 24051, *Residuos Peligrosos*, Argentina, 1992, <http://www.mincyt.gov.ar/24051.htm>.
5. Van Benschoten, J., Edzwald, J.: Chemical aspects of coagulation using aluminium salt, *Water Res.* 24 (1990) 1519-1526.
6. Ingallinella, A.M. Fernández R.G., Stecca, L.M.: Proceso ArCIS-UNR para la remoción de arsénico y flúor en aguas subterráneas: una experiencia de aplicación, *Revista Ingeniería Sanitaria y Ambiental*, 66 (2002), págs. 36-40 y 67 (2002), págs. 61-65.
7. Obras Sanitarias del Estado, Provincia de San Juan, Argentina, Comunicación Personal, 2006.
8. Litter M.I., Fernández R.G., Cáceres R.E., Grande Cobián D., Cicerone D., Fernández Cirelli A.: Tecnologías de bajo costo para el tratamiento de arsénico a pequeña y mediana escala, *Ingeniería Sanitaria y Ambiental*, 100 (2008), págs. 41-50.

9. Ingallinella A.M., Virginia P.: Estudio de alternativas para la remoción de arsénico y boro en San Antonio de los Cobres, Provincia de Salta. *Centro de Ingeniería Sanitaria*. Informe Técnico no publicado, Rosario, Argentina, 2005.

Capítulo 10

Experiencia chilena en la remoción de arsénico a escala de planta de tratamiento

ANA MARÍA SANCHÁ

10.1. ANTECEDENTES GENERALES

Chile ha enfrentado con éxito el desafío de remover arsénico del agua para consumo en la zona norte del país donde actualmente vive una población de aproximadamente 2 millones de habitantes (Figura 6.2.1). El As está presente en todos los ecosistemas del norte de Chile [1], ya sea por condiciones naturales (geológicas o volcánicas) o como producto de la gran actividad minera que allí se desarrolla. En el norte del país, el agua es un recurso muy escaso, lo que condiciona fuertemente las tecnologías factibles de ser utilizadas para remover este contaminante del agua.

La Tabla 10.1 muestra antecedentes sobre el contenido de arsénico en algunos ríos del país. Estudios realizados sobre la especiación de arsénico indican que éste se presenta como especie pentavalente As(V) soluble [2].

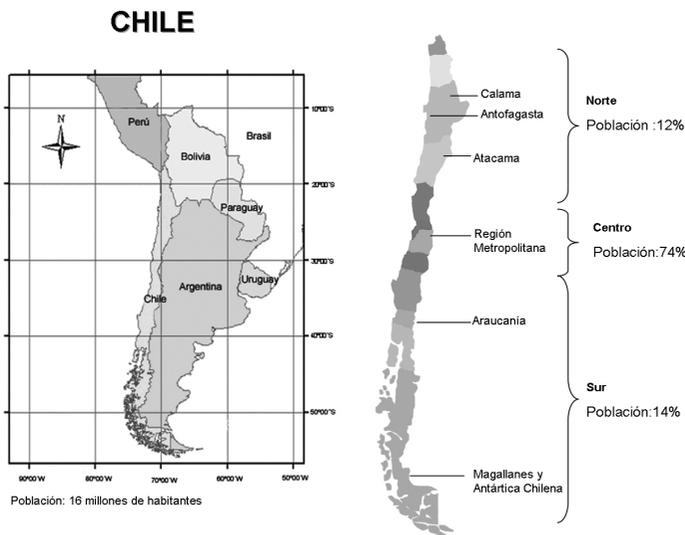


Figura 10.1. Ubicación del estudio de caso.

Tabla 10.1. Contenido de arsénico ($\mu\text{g L}^{-1}$) en algunos ríos de Chile.

Ríos	Rango de arsénico ($\mu\text{g L}^{-1}$)
Zona Norte	
San José	50-100
Lluta	600-700
Toconce	600-900
Lequena	150-350
Colana	70-90
Siloli	20-50
Inacaliri	80-90
Zona Central	
Elqui	50-60
Blanco	20-30
Aconcagua	10-20
Maipo	10-20
Mapocho	10-20
Zona Sur	
Bío-Bío	< 5
Valdivia	< 5

Fuente: Dirección General de Aguas, Chile.

En Chile, la tarea de remover arsénico del agua comenzó en la segunda mitad del siglo XX. En la década de los 60s se hizo evidente que, en las ciudades de Antofagasta y Calama, el consumo de aguas del río Toconce, con concentraciones de As en el rango 600-900 $\mu\text{g L}^{-1}$, estaba causando serios daños a la salud de la población [3-6], impacto que se ha continuado investigando hasta la fecha [7-10]. Esta grave situación llevó al gobierno chileno de esa época a encargar un estudio sobre la remoción de este contaminante a la empresa alemana Berkefeld Filter cuyos investigadores, en conjunto con investigadores chilenos [11], demostraron la potencialidad que la tecnología en base a coagulación-floculación tenía para abatir arsénico del agua. Estudios posteriores permitieron conocer, en mayor profundidad, el rol de las distintas etapas de este proceso en la eficiencia de remoción, lo cual permitió optimizar los parámetros de diseño de las distintas plantas que se fueron construyendo [12-16].

10.2. APLICACIÓN DE LOS PROCESOS DE COAGULACIÓN-FLOCULACIÓN PARA REMOCIÓN DE ARSÉNICO DEL AGUA

En la mayoría de los países, los procesos de coagulación- floculación para remoción de turbiedad del agua constituyen una “tecnología establecida” y permiten remover del agua material en suspensión de tipo coloidal. En el Capítulo 2 de este libro se ha detallado este método y su aplicación a la remoción de arsénico.

La Figura 10.2 muestra un esquema simplificado del efecto que las distintas etapas de un proceso de tratamiento clásico por coagulación tienen tanto en la especiación como en el proceso de remoción de arsénico. Se han incluido las etapas de oxidación dada la importancia de la preoxidación en el tratamiento de coagulación y de la pos-oxidación en la especiación del As residual.

Proceso	Efecto
Oxidación (precloración)	Oxidación de As^{+3} a As^{+5}
Coagulación-Floculación	Formación de flocs donde As será adsorbido
Adsorción	Transformación de As soluble en As particulado
Decantación	Remoción de As particulado
Filtración	Remoción de As particulado
Oxidación (postcloración)	Oxidación de As^{+3} a As^{+5}

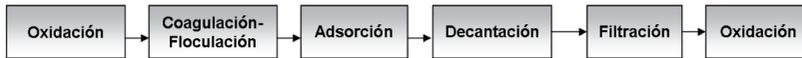


Figura 10.2. Efecto de los procesos involucrados en la remoción de arsénico por coagulación

Como también se ha indicado en el Capítulo 2, la eficiencia del proceso de coagulación para remover As depende de factores tales como el pH del agua, la dosis de agente coagulante, la tasa de filtración y el tiempo de duración de las carreras de filtración o intervalo entre lavados del filtro. Todos estos factores pueden ser controlados y ajustados durante la operación de la planta. Otros factores como tiempo de mezcla y gradiente de floculación deben ser considerados en el diseño inicial de la planta.

10.3. EXPERIENCIA CHILENA EN REMOCIÓN DE ARSÉNICO

10.3.1. Antecedentes sobre metodologías analíticas para determinación de As en aguas

Cualquiera sea la tecnología usada en remoción de As una planta de tratamiento debe disponer de una metodología analítica que le permita un buen control de la eficiencia de sus procesos. La Tabla 10.2 muestra los métodos analíticos rutinarios usados en el norte de Chile a partir de 1950. La literatura especializada informa que actualmente se dispone de metodologías más avanzadas para uso en investigación [17] que no siempre podrán utilizarse en el control rutinario de procesos de plantas de tratamiento.

Tabla 10.2. Metodologías analíticas usadas en control rutinario de arsénico en aguas (Chile, 1950 – 2009)

Período	Técnica analítica
1950-1970	Método Gutzeit
1970-1990	Método del dietilditiocarbamato de plata
1990-2008	Espectrometría AA/generación de hidruros
2009	Determinación en línea en experimentación

10.3.2. Antecedentes sobre las plantas de tratamiento existentes en Chile por coagulación-floculación y resultados obtenidos

En el caso de las plantas chilenas, dado que la turbiedad del agua superficial cruda es, en general, bastante baja, los procesos de coagulación-floculación remueven principalmente arsénico. Los otros iones disueltos, presentes en la matriz de agua, se mantienen casi inalterados. En el caso de remoción de arsénico de aguas subterráneas, donde la turbiedad del agua a tratar es aún mas baja, los estudios realizados permitieron simplificar esta

tecnología, eliminando la etapa de decantación dado el pequeño volumen de particulado formado [13,15,18-20].

La primera planta chilena de abatimiento de arsénico fue construida y comenzó a operar en 1970. Actualmente se están operando cuatro plantas de tratamiento en base a tecnologías de coagulación clásica con una capacidad total de tratamiento de, aproximadamente, 1.800 L s^{-1} y una planta con tecnología simplificada, es decir, tecnología C/F (coagulación-filtración). La Tabla 10.3 muestra antecedentes generales sobre estas plantas en relación al año de construcción, capacidad de tratamiento y contenido de arsénico del agua cruda tratada.

Las Figuras 10.3 y 10.4 muestran un esquema general de las plantas de tratamiento, actualmente en operación en Chile, para aguas superficiales y subterráneas, respectivamente. La Figura 10.5 muestra un esquema del tratamiento de los lodos generados en este proceso de remoción de As. En la Tabla 10.4 se muestran antecedentes de las condiciones de operación de las plantas de Salar del Carmen, Cerro Topater y Taltal.

Tabla 10.3. Antecedentes sobre las plantas de remoción de arsénico del agua en operación en Chile

Planta	Inicio de operación	Capacidad (L s^{-1})	Fuente de abastecimiento	Rango de As ($\mu\text{g L}^{-1}$)
Complejo Salar del Carmen*				
Planta Antigua	1970	500	Mezcla (1)	400-450
Planta Nueva	1978	520		
Cerro Topater*	1978	500	Mezcla (2)	400-450
Chuquicamata*	1989	210	Colana	70-90
			Inacaliri	80-90
Taltal**	1998	32	Agua Verde	60-80

*agua superficial

**agua subterránea

Mezcla (1): mezcla de aguas de los ríos Toconce, Lequena, Quinchamale y Siloli Polapi

Mezcla (2): mezcla de aguas de los ríos Toconce, Lequena y Quinchamale

Estudios recientes realizados por investigadores chilenos han permitido mejorar el proceso de coagulación mediante adición de ácido sulfúrico [21]. Como ya se ha dicho en otros capítulos de este libro, cuando el pH del agua a tratar disminuye, el número de sitios cargados positivamente en las partículas de $\text{Fe}(\text{OH})_3$ aumenta, y el As (V), un anión cargado negativamente, encuentra así un mayor número de sitios de adsorción en las partículas [22]. La modificación de dosis de coagulante incide también en el volumen de lodos generados. A partir de 2.000, la disposición de estos lodos se hace en un lugar de disposición especialmente acondicionado para ello [23]. Anteriormente, los lodos se disponían sin medidas especiales en el desierto nortino.

Tabla 10.4 Antecedentes de operación de plantas Salar del Carmen, Cerro Topater y Taltal (Chile)

Antecedentes de operación	Salar del Carmen C	erro Topater	Taltal
Arsénico en agua cruda ($\mu\text{g L}^{-1}$)	400-450	400-450	60-80
Dosis de reactivos (mg L^{-1})			
Oxidante (Cl_2)	1,0	1,0	1,0
Coagulante ($\text{mg L}^{-1} \text{FeCl}_3$)	40,5	40,5	8,0
Tasa decantación ($\text{m}^3/\text{m}^2/\text{día}$)	70-75	70-75	---
Tasa filtración ($\text{m}^3/\text{m}^2/\text{día}$)	143	143	150
Generación de lodos ($\text{kg As}/\text{día}$)	25-30	20-30	---
Arsénico en agua tratada ($\mu\text{g L}^{-1}$)	10	10	10

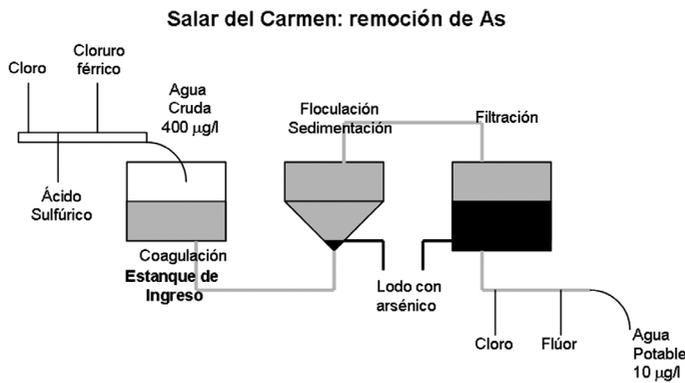


Figura 10.3. Esquema de tratamiento de aguas superficiales: Planta Salar del Carmen, Chile.

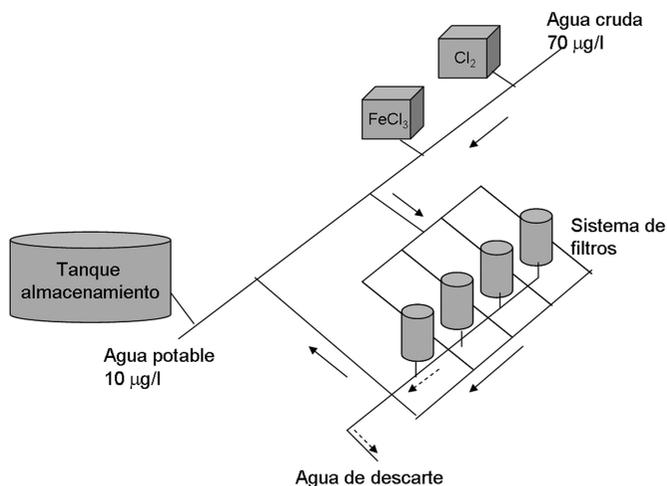


Figura 10.4. Esquema de tratamiento de aguas subterráneas: Planta Taltal, Chile.

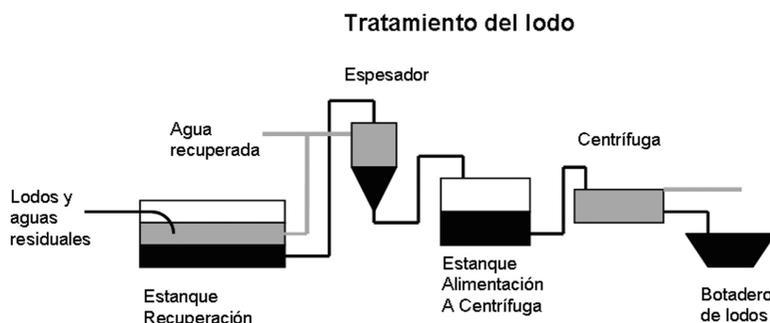


Figura 10.5. Esquema de tratamiento de lodos generados en remoción de arsénico.

Como conclusión, la experiencia chilena de casi cuatro décadas en operación de plantas de tratamiento para remover arsénico del agua de consumo humano con tecnología basada en procesos de coagulación indica que:

- La coagulación es una tecnología válida para remover arsénico de aguas hasta los límites recomendados por la Organización Mundial de la Salud (OMS, $10 \mu\text{g L}^{-1}$).
- La coagulación puede aplicarse para tratar, a nivel centralizado, volúmenes grandes o medianos de agua, ya que requiere de una infraestructura de relativa complejidad (dosificación de reactivos, estanques de mezcla, estanques de separación, filtros, etc.).
- El proceso de coagulación modificado (es decir, sin el paso de sedimentación) es aplicable a aguas de baja turbiedad (por ejemplo, aguas subterráneas).
- La matriz de agua y la especiación del As son factores importantes en la eficiencia del proceso como ya se explicó en el Capítulo 8 [24]. Como ya se ha dicho también, la remoción de As(V) es mucho más eficiente que la del As(III), por lo que es recomendable oxidar previamente el As(III) a As(V) [2].
- La formación de un flóculo de buena calidad debe ser una preocupación constante y requiere de una continua evaluación de las condiciones de operación del proceso.
- Las sales de Fe actúan en un rango de pH mas amplio que las de Al y sus hidróxidos son menos solubles.
- Existe una buena correlación entre turbiedad residual (fóculos con As sorbido) y concentración de arsénico en el agua tratada, por lo que la remoción de turbiedad es crítica en la eficiencia del proceso.
- La operación de los sistemas de remoción de As requiere personal capacitado.
- El control continuo de la concentración de As en el agua cruda y en el agua tratada requiere una metodología de análisis simple y, preferentemente, requiere disponer de metodologías analíticas de respuesta rápida, del tipo en línea.
- El manejo y disposición de los residuos generados en el proceso de tratamiento no es tarea fácil y/o económica.

Los costos de operación/manutención asociados al proceso de remoción de As por este método son relativamente elevados, aunque mucho menores que otros más complejos y sofisticados como la ósmosis inversa.

10.3.3. Otros antecedentes sobre experiencias de remoción de As de aguas en Chile

Estudios hechos recientemente sobre remoción de arsénico de aguas con baja turbiedad mostraron que, en el caso de Chile, los procesos de coagulación son más convenientes que los de adsorción [18, 20]. El uso de procesos de adsorción no resultó recomendable por el gran volumen de agua a tratar, alto costo del material adsorbente, escasa información disponible sobre regeneración de los materiales y problemas asociados a su disposición final.

Como conclusión, se puede decir que los procesos de adsorción, aunque en general son simples de operar, sólo son recomendables para tratar volúmenes pequeños de agua. Además, su costo es alto pues muchas veces es difícil la regeneración del adsorbente y debe descartarse luego del uso.

10.4. NORMATIVA CHILENA SOBRE LÍMITE MÁXIMO DE ARSÉNICO EN AGUA POTABLE

En el caso de Chile, las normas que definen los límites máximos de contenido de arsénico del agua potable se han dictado una vez que se ha probado que son técnica- y económicamente factibles para las condiciones socioeconómicas del país. Esto explica la demora, en algunos períodos de la historia, para que las autoridades chilenas adoptaran la recomendación a este respecto hecha por la OMS. Las Tablas 10.5 y 10.6 muestran la evolución histórica de la normativa chilena respecto al contenido máximo de arsénico en agua potable, y un cronograma de las acciones de mitigación emprendidas.

Tabla 10.5. Evolución de la normativa chilena respecto a límite máximo de arsénico en agua potable.

Año	Norma Chilena NCh	Límite máximo (mg L ⁻¹ As)
1970	NCh 409Of70 Agua potable-Requerimientos	0,12
1984	NCh 409Of84 Agua potable-Parte 1-Requerimientos	0,05
2005	NCh 409/IOF2005 Agua potable-Parte 1-Requerimientos	0,01

La optimización del control de pH y dosis de coagulante [21] permitieron a las plantas chilenas alcanzar una concentración de arsénico residual de 0,01 mg L⁻¹, lo que llevó a las autoridades nacionales a modificar la norma sobre contenido máximo de As en aguas de consumo humano en 2005. La norma de 2005 (NCh409) [25] se aplica a plantas construidas a partir de 2005. Plantas construidas antes de esta fecha tienen un plazo de 5 años para alcanzar una concentración de 0,03 mg L⁻¹ y un máximo de 10 años para alcanzar 0,01 mg L⁻¹. No obstante esta disposición, todas las plantas existentes en Chile comenzaron a producir agua con As 0,01 mg L⁻¹ en 2004, demostrando así que la tecnología en base a procesos de coagulación es adecuada para alcanzar los valores de concentración recomendados por la OMS [26].

Tabla 10.6. Cronograma de la mitigación de la contaminación con arsénico del agua de Antofagasta, Chile (1950-2008).

Año	Acciones de mitigación
1860	Se funda Antofagasta. Se abastece del Río Siloli: 20-50 $\mu\text{g As L}^{-1}$
1950	Se incorpora al abastecimiento el Río Toconce: 800-900 $\mu\text{g As L}^{-1}$
1950-1978	Población es abastecida con agua con As en el rango 20-900 $\mu\text{g L}^{-1}$
1960s	Se describen efectos en salud tempranos: problemas vasculares (infartos prematuros al miocardio), enfermedades respiratorias y asociadas a la piel
1970	Norma Chilena: NCh 409 Of70. Agua Potable-Parte 1: Requisitos As = 120 $\mu\text{g L}^{-1}$
1970	Se construye primera planta para remoción de As del agua en Antofagasta Planta Salar del Carmen \rightarrow 110 $\mu\text{g As L}^{-1}$
1984	Se mejoran condiciones de operación en Planta Salar del Carmen \rightarrow 40 $\mu\text{g As L}^{-1}$
1984	Norma Chilena: NCh 409 Of84. Agua Potable-Parte 1: Requisitos As = 50 $\mu\text{g L}^{-1}$
1990s	Se reportan efectos crónicos como cánceres de pulmón y vejiga en ciudades del Norte de Chile.
2003	Se mejoran condiciones de operación de Planta Salar del Carmen \rightarrow 10 $\mu\text{g As L}^{-1}$
2005	Norma Chilena: NCh 409 Of2005. Agua Potable-Parte 1: As = 10 $\mu\text{g L}^{-1}$ (gradual)
2008	Población es abastecida con agua potable con 10 $\mu\text{g L}^{-1}$ de As

10.5. TAREAS PENDIENTES

No obstante los éxitos obtenidos en remoción de arsénico del agua en las grandes ciudades del norte de Chile como Antofagasta-Calama-Taltal, aún subsisten en la zona algunas pequeñas comunidades originarias localizadas en el altiplano que se abastecen de aguas con elevada concentración de arsénico porque no disponen aún de red de agua centralizada ni una tecnología de tratamiento simple. La experiencia ha demostrado que la remoción de As en poblaciones pequeñas puede presentar desafíos que van más allá de lo estrictamente técnico como operación, manutención, costo, manejo del As residual, pérdida de agua, etc. [23]. La experiencia en terreno ha planteado dos grandes dudas: ¿existen los sistemas de abatimiento de arsénico económicamente factibles y socialmente aceptables? ¿Podrán las pequeñas comunidades y/o las familias operar sistemas de abatimiento y alcanzar las concentraciones residuales recomendadas por la OMS? En otros capítulos de este libro se indican tecnologías que podrían usarse para resolver estos problemas, en particular el desarrollado para el norte de Chile (Capítulo 15).

10.6. CONSIDERACIONES FINALES

La presencia natural de As en los ecosistemas del Norte de Chile ha exigido a sus autoridades un manejo cuidadoso de este contaminante, lo que ha originado numerosos estudios para evaluar los riesgos asociados [7-9] e identificar medidas de mitigación acordes con las condiciones de desarrollo del país [27,28].

En el caso de la presencia de As en el agua de consumo de la población, la estrategia desarrollada en Chile para remover arsénico del agua de consumo muestra que el empleo de una tecnología convencional como la coagulación, que a la vez es muy efectiva y relativamente de bajo costo de construcción, operación y manutención en comparación con otras más sofisticadas o complicadas como la ósmosis inversa, permite alcanzar las

concentraciones recomendadas por la OMS.

Muchas de las tecnologías alternativas actualmente en estudio requieren importantes procesos de pretratamiento y/o muy alto costo de construcción, operación y manutención. En muchos casos, ni los gobiernos pueden costear la infraestructura necesaria ni la población afectada podría costear la futura operación y manutención.

REFERENCIAS

1. Enriquez, H.: Relación entre el contenido de arsénico en agua y el volcanismo cuaternario en Chile, Bolivia y Perú. *Documentos Técnicos en Hidrología*, Unesco, Montevideo, Uruguay, 1978.
2. Sancha, AM, Vega, F., Fuentes, S.: Speciation of arsenic present in water inflowing to the Salar del Carmen treatment plant in Antofagasta, Chile, and its incidence on the removal process. In: *International Seminar Proceedings. Arsenic in the environment and its incidence on health*. Universidad de Chile, Chile, 1992, págs.183-186.
3. Borgoño, J., Greiber, R.: Epidemiologic study of arsenic poisoning in the city of Antofagasta. *Rev. Med. Chil.*, 99 (1971), págs. 702-7.
4. Borgoño, J., Vicent, O., Venturino, H., Infante, A.: Arsenic in the drinking water of the city of Antofagasta: epidemiological and clinical study before and after the installation of a treatment plant. *Environ. Health Perspect.*, 19 (1977), págs. 103-5.
5. Rosenberg, H.: Systemic arterial disease and chronic arsenicism in infants. *Arch. Pathol.*, 97 (1974), págs. 360-5.
6. Zaldivar, R.: A morbid condition involving cardio-vascular, broncopulmonary, digestive and neural lesions in children and young infants after dietary arsenic exposure, *Zbl. Bakt., I Abt. Orig. B*, 170 (1980), págs. 44-56.
7. Ferreccio, C., Sancha, A.M.: Arsenic Exposure and its impact on health in Chile. *J. Health Popul. Nutr.*, 24 (2006), págs. 164-175.
8. Rivara, M.I., Cebrian, M., Corey, G., Hernandez, M., Romieu, I.: Cancer risk in an arsenic-contaminated area of Chile. *Toxicol. Ind. Health*, 13 (1997), págs. 321-38.
9. Smith, A., Goycolea, M., Haque, R., Biggs, M.: Marked increase in bladder and lung cancer mortality in a region of Northern Chile due to arsenic in drinking water. *Am. J. Epidemiol.* 147 (1998), págs. 660-9.
10. Hopenhayn-Rich, C., Browning, S., Hertz-Picciotto, I., Ferreccio, C., Peralta, C., Gibb, G.: Chronic arsenic and risk of infant mortality in two areas of Chile. *Environ. Health Perspect.*, 108 (2000), págs. 667-673.
11. Latorre, C.: Estudio físico-químico para la remoción del arsénico en el río Toconce. *Revista Ingeniería Sanitaria*, (1966), 12-21, Santiago, Chile.
12. Sancha, A., Ruiz, G.: *Estudio del proceso de remoción de arsénico de fuentes de agua potable empleando sales de aluminio*. En: *Proceedings XIX Congreso Interamericano de Ingeniería Sanitaria y Ambiental (AIDIS) Chile*. Tema I Agua Potable, (1984), Vol.II, págs. 380-410.
13. Ruiz, G., Perez, O., Sancha, A.M.: *Filtración directa para el Tratamiento de Aguas Subterráneas con Arsénico*. En: *Proceedings XXIII Congreso Asociación Interamericana de Ingeniería Sanitaria y Ambiental (AIDIS) La Habana, Cuba* (1992), Ref.2.22, págs. 729-739.
14. Sancha, A.: Full-scale application of coagulation processes for Arsenic removal in Chile: A successful case study. En: W. Chappell, C. Abernathy, R. Calderon (eds). *Arsenic Exposure and Health Effects*. Elsevier Sciences B.V., Amsterdam, Holanda, 1999, págs. 373-378.
15. Barahona, J., Gonzalez, Z.: Estudio a nivel de planta piloto sobre abatimiento de Arsénico del agua de Taltal. *Proceedings VII Congreso Chileno de Ingeniería Sanitaria y Ambiental, Chile*, 1987, págs. 880-896.
16. Sancha, A.: Removal of arsenic from drinking water supplies: Chile experience. *Water Supply*, 18 (2000), págs. 621-625.
17. M.I. Litter, M.A. Armienta, S.S. Fariás (Eds.), *Metodologías analíticas para la determinación y especiación de arsénico en aguas y suelos.*, Editorial Programa Iberoamericano de Ciencia y Tecnología para el Desarrollo, Buenos Aires, Argentina, 2009. Disponible en: <http://www.cnea.gov.ar/xxi/ambiental/iberoarsen/>.
18. Fuentealba, C.: *Planta piloto para remover arsénico en una fuente subterránea de agua potable*.

- (in spanish). Tesis Facultad de Ciencias Físicas y Matemáticas, Universidad de Chile, Chile, 2003.
19. Sancha, A.: Review of coagulation technology for removal of Arsenic: Case of Chile. *J. Health, Population and Nutrition*, 24 (2006), págs. 267-272.
 20. Sancha, A.M., Fuentealba, C.: *Application of coagulation-filtration processes to remove arsenic from low-turbidity waters*. En: Eds: J. Bundschuh, M.A. Armienta, P. Birkle, P. Bhattacharya, J. Matschullat, A.B. Mukherjee (eds). *Natural Arsenic in groundwaters of Latin America, Arsenic in the Environment Volume I*. CRC Press, Londres, Reino Unido, 2008, págs. 581-588.
 21. Granada, J., Cerda, W., Godoy, D.: ESSAN: el camino para reducir notoriamente el arsénico en el agua potable. *Revista AIDIS Chile*, 34 (2003), págs. 44-9.
 22. Chwirka, J., Colvin, C., Gomez, J., Mueller, P.: Arsenic removal from drinking water using the coagulation/microfiltration process. *J. Am. Water Works Assoc.*, 96 (2000), págs. 106-114.
 23. Cerda, W., Gatica, R., Veneros, M.: Sistema de recuperación de aguas de descarte y disposición final de lodos arsenicados. *Revista AIDIS-Chile*, 24 (1999), págs. 26-31.
 24. Sancha, A.: Removing Arsenic from drinking water. A brief review of some lessons learned and gaps arisen in Chilean water utilities. En: W. Chappell, C. Abernathy, R. Calderon (eds). *Arsenic Exposure and Health Effects*. Elsevier Sciences B.V., Amsterdam, Holanda, 1999, 471-481.
 25. NCh 409/1.Of2005 Instituto nacional de Normalización, INN-Chile. *Drinking Water- Part 1- Requirements*.
 26. World Health Organization (WHO). *Guidelines for drinking water quality*. Rep., WHO, Ginebra, Suiza, 1993.
 27. O’Ryan, R., Sancha, A.: *Controlling hazardous pollutants in a developing context: the case of arsenic in Chile*. En: J.H. Lehr (ed), *Standard Handbook of Environmental Science, Health and Technology*, Global Perspectives and Trends, 22.13-22.28, Mc Graw-Hill, Nueva York, NY, EE.UU., 2000.
 28. Sancha, A.M., O’Ryan, R.: *Managing hazardous pollutants in Chile: Arsenic. Reviews of Environmental Contamination and Toxicology*. Ed. D. Whitacre, Vol 196, 2008. Springer, págs. 123-146.

Capítulo 11

Experiencia satisfactoria para la remoción de arsénico en Condado Naranjo, Mixco, Guatemala

SAÚL CARDOSO, CELIA GRAJEDA, SILVIA ARGUETA Y SOFÍA E. GARRIDO

11.1. ANTECEDENTES

En junio de 2007, los medios de comunicación dieron a conocer el hallazgo sobre la presencia de arsénico en los pozos de abastecimiento de agua de varias zonas del municipio de Mixco ($14^{\circ}37'46''N$, $90^{\circ}36'24''O$), en el departamento de Guatemala, Guatemala (Figura 11.1). En esa oportunidad, el Ministerio de Salud Pública y Asistencia Social de Guatemala y la Municipalidad de la Villa de Mixco indicaron concentraciones de hasta $0,160 \text{ mg L}^{-1}$ de arsénico.

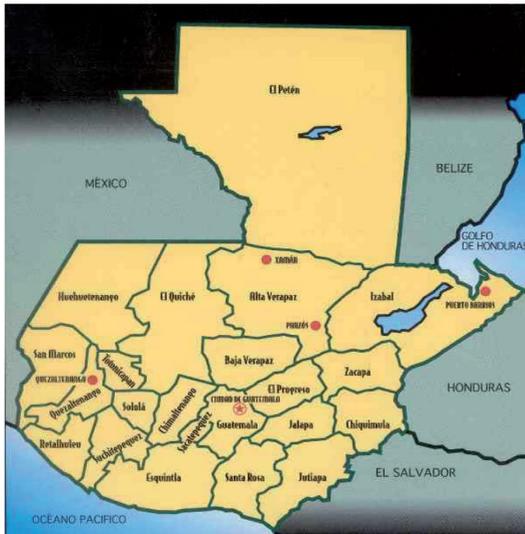


Figura 11.1. Ubicación de la planta para remoción de arsénico. Mixco es un municipio que se encuentra dentro del Departamento de Guatemala.

El desarrollo Condado Naranjo es un proyecto que consiste “en formar una ciudad dentro de la ciudad”, ofreciendo áreas de vivienda, comercio, distribución, oficinas, recreación y servicios comunitarios. La empresa Río Azul S.A., prestadora del servicio de

agua y alcantarillado del Condado, verificó que la concentración de arsénico en el sistema de pozos era de $0,144 \text{ mg L}^{-1}$, e inició la búsqueda de una solución al problema, mediante una alternativa definitiva y de corto plazo, sostenible económica y operativamente.

Se realizaron varias reuniones con profesionales guatemaltecos con experiencia en calidad del agua y con entidades públicas para ampliar la información sobre el arsénico y sus efectos. Sin embargo, en estas reuniones no surgieron alternativas para solucionar el problema, pues el país no contaba con experiencia acerca de la remoción de arsénico en el agua. Al carecerse de respaldo técnico nacional, se efectuaron acercamientos con profesionales de El Salvador y México. En estos países, se habían registrado casos de altos contenidos de arsénico en aguas, incluso a niveles mayores que los detectados en Guatemala, y los profesionales contaban con experiencia en el tratamiento. Se optó por contratar la asesoría del Instituto Mexicano de Tecnología del Agua (IMTA), con quien se había tenido un primer contacto a finales de julio de 2007. Paralelamente a la asesoría del IMTA, se investigaron y evaluaron otras alternativas para la remoción de arsénico tales como: a) filtros de óxido de titanio, b) filtros de óxido de silicio, c) electrocoagulación y, d) ósmosis inversa. Se estableció que estas tecnologías eran muy recientes y que aún no existía el respaldo comprobado en la región con relación a la eficiencia a distintas concentraciones de arsénico.

En el análisis desarrollado por el IMTA, Río Azul sugirió la realización de pruebas de tratamiento en campo, es decir, con agua cruda de cada uno de los pozos (ver datos de agua cruda en Tabla 11.2), simulando el proceso de coagulación-floculación-sedimentación para la remoción de arsénico (ver Capítulo 2). Dado que los análisis iniciales indicaron que el As se encontraba en su forma trivalente, era por lo tanto necesario oxidar, para lo cual se adicionó hipoclorito de sodio. Luego se agregó cloruro férrico en distintas dosificaciones como coagulante, y arcilla para aumentar la turbiedad del agua. Se usaron distintos tiempos y gradientes de velocidad [1]. Las características del agua obtenida luego de las pruebas de tratamiento, tales como hierro, color y turbiedad, cumplieron con la norma guatemalteca para agua potable de la Comisión Guatemalteca de Normas [2]. No se registró alteración de la temperatura, y se observó una eficiencia de remoción de arsénico del 100% luego de la filtración. Con estos resultados experimentales, se inició el diseño y estudio de dimensiones de las unidades de la planta de tratamiento [3].

11.2. IMPLEMENTACIÓN

Previamente al diseño final de las unidades de la planta de tratamiento, se realizó el análisis financiero y de viabilidad de las opciones. A tal fin, se consideraron los siguientes aspectos:

- Existencia de los reactivos químicos necesarios en el país
- Viabilidad técnica y económica
- Adecuación al sitio
- Costo por metro cúbico tratado
- Grado de dificultad de la operación y mantenimiento
- Efectos secundarios producto del tratamiento
- Tiempo de puesta en marcha del sistema en general
- Manejo de lodos producto del tratamiento
- Disponibilidad de repuestos
- Dependencia con proveedores

El tiempo de ejecución del proyecto fue de cuatro meses, de noviembre de 2007 a febrero de 2008, fecha en que la planta inició su operación definitiva. Este período incluye

las fases de diseño, de construcción de la obra civil principal, de la obra civil secundaria, de equipamiento y de pruebas de estabilización de la planta.

Para lograr la implementación de la planta sin afectar el servicio de agua prestado, fue necesaria la coordinación con todos los colaboradores. Esto fue posible gracias a que se contaba con tanques de almacenamiento de agua con capacidad para atender la demanda del comercio y la vivienda por un período mínimo de dieciocho horas continuas, y a que se dispuso también de un sistema de bombeo para alternar la operación de dos pozos; esto permitía suspender la operación de cada pozo de manera independiente para instalar mezcladores estáticos a la salida de la línea de bombeo, necesarios para provocar una rápida y efectiva mezcla del agua con el hipoclorito de sodio. También se disponía de filtros que habían sido usados anteriormente para remover hierro y manganeso. Cuando el medio filtrante necesario para el proceso llegó a Guatemala, en enero de 2008, se procedió a su instalación en estos filtros preexistentes, sustituyendo solamente su medio filtrante. Estas acciones permitieron brindar un servicio de conducción de agua continuo para todos los usuarios, realizando paralelamente la distribución de agua y la implementación del sistema de remoción de arsénico.

A inicios de febrero de 2008, se requirió nuevamente del servicio de los profesionales del IMTA para la supervisión de la obra civil y para dimensionar las unidades de la planta e instalaciones eléctricas. En ese momento, el proyecto había sido ejecutado en un 80%, realizándose durante esta intervención las pruebas siguientes:

- revisión hidráulica de cortocircuitos en las unidades
- velocidades de flujo, para impedir la rotura de los flóculos formados con la entrada del sedimentador
- hermeticidad de la obra principal
- análisis de tiempo de retención en cada unidad
- velocidad necesaria para cada unidad de mezcla lenta
- área superficial de los sedimentadores
- potencia de las bombas utilizadas para dosificación.

Las modificaciones sugeridas se llevaron a cabo en un período de dos semanas. Al concluir éstas, se terminó de instalar el equipo eléctrico y el equipo mecánico automático, que permitiría la inyección de reactivos químicos al sistema. A finales de ese mismo mes, se iniciaron las pruebas de puesta en marcha para verificar el funcionamiento de la planta.

Se llevaron a cabo las comprobaciones en campo de eficiencias alcanzadas en cada unidad para lograr la dosis óptima de cada reactivo químico, según el caudal a tratar de 400 galones por minuto para el cual había sido diseñado el sistema.

11.3. DESCRIPCIÓN DEL SISTEMA Y OPERACIÓN

El sistema de remoción de arsénico finalmente instalado consiste en una clarificación convencional mediante las siguientes etapas de proceso: preoxidación, coagulación, floculación, sedimentación, filtración y desinfección. Las unidades que forman parte del proceso son las siguientes:

- Mezclador estático en línea para la preoxidación (en pozos)
- Unidad de medición y regularización de pH (en línea)
- Unidad de mezcla rápida, que cuenta con retromezclador
- Unidad mecánica de floculación
- Unidad de sedimentador de alta tasa

- Filtros a presión
- Unidad de desinfección (postcloración)

En la Figura 11.2 se muestra el diagrama de procesos.



Figura 11.2. Diagrama de procesos.

La planta consiste de dos unidades de floculación en paralelo, capaces de tratar 800 galones por minuto, repartiendo 400 galones por minuto en cada unidad. De estas unidades, y de acuerdo a la demanda existente, se hace funcionar actualmente sólo una de ellas, es decir, se trabaja para tratar 400 galones por minuto. Se lleva a cabo una preoxidación con hipoclorito de sodio al 10%, se agrega soda cáustica al 50% para ajustar el pH, y luego se adiciona cloruro férrico al 40% como coagulante, y un polímero a base de hidroxiclورو de aluminio (poliflocal, el cual funciona como ayudante de floculación.). En la Figura 11.3 se observa el sistema de inyección de reactivos químicos y en la Tabla 11.1 se indican los reactivos y dosis usadas, así como otros datos de la operación de la planta.



Figura 11.3. Vista del sistema de dosificación de reactivos químicos.

Tabla 11.1. Reactivos y dosis usadas y datos de la operación de la planta de remoción de arsénico instalada en Mixco, Guatemala.

Etapa	Reactivo químico	Dosis
Preoxidación	Hipoclorito de sodio 10%	3 mg L ⁻¹
Regulación de pH	Soda cáustica 50%	22, 7 mg L ⁻¹
Coagulante	Cloruro férrico 40% (se obtiene de un distribuidor local)	12 mg L ⁻¹
Floculante	Polímero poliflocal 23% (de distribución local)	1 mg L ⁻¹
Desinfección	Hipoclorito de sodio 10%	2 mg L ⁻¹
Retrolavados de filtros	Se realiza por ciclos de 12 a 16 horas	
Volumen de agua de desecho	373,15 m ³ por semana	
Producción de lodo	32,27 m ³ por día	

Cuando ya se han formado los flóculos, se sedimentan los mismos en la unidad de sedimentación y posteriormente el agua pasa a una cisterna, de la cual se trasiega el agua al sistema de filtración.

El área ocupada por el sistema de tratamiento es de 110 m², los cuales no incluyen el área de instalación de filtros.

La planta es operada por dos personas en turnos normales, que a su vez se encargan de la limpieza de las unidades, controles de existencia de reactivos químicos, controles de ingreso de caudal, trasiego de reactivos químicos y reportes de novedades. La supervisión de este personal está a cargo de un ingeniero.

11.4. PUESTA EN MARCHA

La planta de tratamiento de remoción de arsénico inició su operación formal el 15 de marzo de 2008, con una eficiencia del 95%. Durante el proceso de puesta en marcha se encontró, como principal inconveniente, que el tamaño de los flóculos era muy pequeño. Esto lo hacía de peso insuficiente y, por lo tanto, era arrastrado fuera del sistema, provocando en algunas ocasiones la saturación de filtros. Luego de varios ensayos, utilizando la metodología “ensayo de jarras”, se lograron encontrar las dosificaciones y concentraciones adecuadas. Además, se observó la necesidad de instalar lamelas (placas para aumentar la superficie de contacto) en los sedimentadores, con lo cual se consiguió retener los flóculos en las tolvas de los mismos.

En las Figuras 11.4 y 11.5 se muestran algunas unidades de proceso que conforman el tren de tratamiento de la planta Río Azul.

Otras dificultades durante la puesta en marcha fueron:

- La delimitación física de la planta, ya que se trató de adaptar el diseño al sitio disponible.
- Se debía evitar la contaminación del medio (hojas, aves, etc.), puesto que la planta se encuentra ubicada dentro de la arbolada del Cerro El Naranjo. Para ello, se aislaron por medio de una malla fina todos los laterales de la planta, tratando de evitar que alguna acumulación de hojas pudiera afectar el funcionamiento de las piezas mecánicas del equipo (Figura 11.6).



Figura 11.4. Vista del área de sedimentadores y de las lamelas instaladas en dicha unidad en la planta Río Azul de tratamiento (Mixco, Guatemala).



Figura 11.5. Vista del sistema de filtración de la planta Río Azul de tratamiento (Mixco, Guatemala).

- Al contar con dos pozos en el sistema y al estar alguno de ellos fuera de operación por problemas mecánicos o eléctricos, se originaban ocasionalmente reducciones de caudal de entrada. En ese caso, se debía ajustar la carrera de las bombas de dosificación de acuerdo al caudal de entrada a la planta para garantizar la dosificación de los reactivos químicos y el caudal bombeado y tratado.
- Para garantizar que los filtros trataran los 400 galones por minuto para el cual están diseñadas las unidades previas a la filtración, debieron verificarse las presiones de operación de filtros e instalación de bombas para el funcionamiento de los mismos. La reducción de presión en los filtros indicaba si existía alguna deficiencia en alguna de las bombas de alimentación del sistema de filtración, reduciendo así el caudal de salida.
- Debió controlarse que el incremento en el retrolavado de los filtros no estuviera por arriba de lo recomendado, para evitar el desgaste de la superficie esférica de los gránulos de macrolita (lecho cerámico del filtro) y, por lo tanto, una pérdida de volumen de medio filtrante.
- Se observó una coloración amarilla en el agua tratada, debida a la presencia de altos niveles de hierro; sin embargo, los valores fueron aceptables con relación a la norma de

agua potable guatemalteca [2]. Si bien los valores de color variaron de 2 a 40 unidades de color Pt-Co a la salida del sedimentador, a la salida de los filtros se obtuvieron ya valores aceptables y permisibles entre 3-7 unidades de color Pt-Co.

- Sólo se localizó en Guatemala un laboratorio acreditado que entregara resultados de análisis de arsénico en un tiempo de 8 días máximo. Otros dos posibles laboratorios referían las muestras al extranjero, y los resultados se recibían en unas 3 a 4 semanas, lo cual no permitía tener resultados inmediatos para conocer la eficiencia del sistema. También fue necesario el envío de muestras a un laboratorio acreditado a México. Es importante mencionar que únicamente uno de los laboratorios a los que se acudió en Guatemala contaba con acreditación ISO 17025:2005 para el análisis de arsénico con metodología estandarizada (Ecosistemas Proyectos Ambientales).



Figura 11.6. Vista frontal de la planta de tratamiento de remoción de arsénico Río Azul.

Luego de los ajustes, la planta llegó finalmente a procesar el agua alcanzando una concentración de salida de arsénico de $0,007 \text{ mg L}^{-1}$, cumpliendo así con la norma para agua potable de Guatemala ($0,01 \text{ mg L}^{-1}$) [2].

11.5. EVALUACIÓN DEL FUNCIONAMIENTO DE LA PLANTA DESPUÉS DE UN AÑO DE OPERACIÓN

Luego de iniciadas las operaciones en marzo de 2008, se realizaron muestreos de agua tratada, en algunos casos mensuales, bimestrales y hasta trimestrales, con la finalidad de monitorear la eficiencia de la planta y asegurar la calidad del agua procesada. La Figura 11.7 presenta los resultados del contenido de arsénico obtenidos en distintas fechas, siendo el punto de muestreo la salida de agua proveniente de la última etapa de tratamiento. Se consideró necesario tomar muestras en los puntos de entrega (distribución) del agua tratada en distintas áreas del proyecto al cual Río Azul presta el servicio, con la intención de poder evaluar de mejor manera la eficiencia de la operación o funcionamiento de la planta; los resultados obtenidos se muestran en la Figura 11.8.

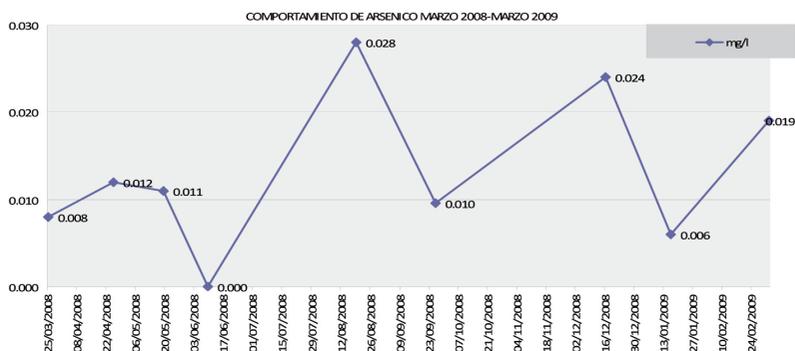


Figura 11.7. Valores de arsénico a la salida de la etapa final de tratamiento durante el primer año de funcionamiento de la planta Río Azul.

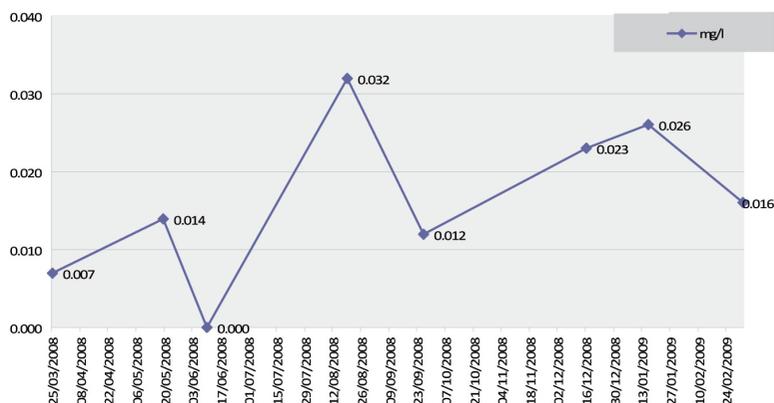


Figura 11.8. Valores de arsénico en puntos de distribución durante el primer año de funcionamiento de la planta Río Azul.

Al observarse la falta de constancia de los resultados de remoción (Figuras 11.7 y 11.8), se analizó su causa, teniendo en cuenta sobre todo que se encontraron algunos valores de arsénico por arriba de la norma guatemalteca [2]. En el análisis de causa, se observó que todas las muestras se habían captado mediante muestreos simples, es decir, ofrecían únicamente el reflejo del comportamiento en el momento específico de la toma de muestra. También se observó que luego del tratamiento de agua ésta era almacenada en cisternas para su distribución; esto significaba que, aunque la toma de muestra se realizara el mismo día en ambos puntos, los resultados no debían ser necesariamente iguales. Esto explica la variabilidad de valores comparando un resultado a la salida de la planta de tratamiento con el resultado del mismo día en un punto de entrega a distancia. Entre otros factores que se lograron detectar para explicar estas diferencias también se pueden citar:

- El sistema recibía el caudal de dos pozos. Si alguno de los mismos salía de servicio por alguna falla, el caudal a tratar debía ser ajustado; sin embargo, como cada pozo tenía distinta capacidad, no se lograba llegar exactamente a 400 galones por minuto, existiendo una variación entre 15 y 30 galones por minuto. En este caso, se

modificaba la dosificación de reactivos químicos tratando de ajustarlo al caudal más cercano al de diseño.

- En ciertas ocasiones existió error humano en la operación, específicamente en la adición de reactivos químicos, que se realiza de forma manual. Existieron periodos cortos, de aproximadamente 30 a 45 minutos, en los que no se agregó a tiempo cloruro férrico, situación que descompensó el proceso; la estabilización se conseguía recién luego de 1 a 2 horas, produciéndose en dicho periodo un menor porcentaje de remoción (alrededor de 15% por debajo del logrado en funcionamiento normal). En este caso, se diluyó el agua tratada en ese periodo con el agua tratada en otros periodos en la cisterna de almacenamiento.
- Debido a lo anterior, surgió la necesidad de implementar un laboratorio de control interno, que se equipó con un espectrofotómetro Hach DR 2.800 y un fotómetro Wagtech (Arsenator) para la medición de arsénico en campo; con ayuda de este equipo, se evaluó la unidad de sedimentación y la salida de filtros. Dicho laboratorio inició sus tareas en julio de 2009.

Un problema muy importante detectado fue que a la salida de los sedimentadores se midió 85% de eficiencia en la remoción de arsénico, faltando aún la etapa de filtración en la cual teóricamente se debía remover el resto del arsénico presente. Sin embargo, al tomar muestra a la entrada de los filtros, se observó que el contenido de arsénico aumentaba en el paso de los sedimentadores a los filtros. El problema se encontró en la cisterna de almacenamiento primario (marcada como 3 en la Figura 11.2), desde donde se trasiega el agua para alimentar los filtros de la etapa final. En el fondo de esta cisterna se encontró gran cantidad de flóculos debido a que el área superficial del sedimentador no permitía suficiente tiempo de retención. Estos flóculos eran luego arrastrados a los filtros (4 en Figura 11.2). Nuevamente, tratando de buscar una solución que se adaptara al espacio físico existente y que pudiera implementarse de inmediato, se consultó con la empresa ECOTEC (quienes tuvieron a su cargo el diseño de la planta) la probabilidad de dar mayor peso al flóculo para lograr una mayor retención en la unidad de sedimentación. Se propuso utilizar MIT 03, un polímero catiónico floculante que permite obtener mayor tamaño del flóculo y por lo tanto mayor peso, lográndose de esta manera retener en los sedimentadores mayor cantidad de flóculo. Además, se acortaron los periodos de purga de lodos para que existiera mayor capacidad de sedimentación en las tolvas, pues se observó que al existir mucho lodo en las tolvas sedimentadoras, los lodos tienden a arrastrarse. Luego de agregar MIT al proceso, se obtuvieron porcentajes de remoción de entre 88 y 100%, con valores de entrada al sistema de filtración que variaban entre 0 y 0,018 mg L⁻¹; en el punto de distribución, se registraron valores entre 0 y 0,008 mg L⁻¹. El uso del MIT y los monitoreos se continúan realizando diariamente.

En la Tabla 11.2 se presentan las características fisicoquímicas del agua sin tratamiento y luego el agua a la salida del sistema comparadas con la Norma COGUANOR 29001 [2].

La próxima etapa a evaluar es la construcción de otra unidad de sedimentación con el fin de eliminar el uso de MIT, para optimizar el proceso y los recursos empleados en el tratamiento del agua.

Tabla 11.2. Análisis del agua cruda y al final del proceso en la planta Río Azul.

Parámetros analizados	Agua sin tratamiento*	Agua tratada**	Límite máximo aceptable [2]	Límite máximo permisible [2]
Dureza total (mg L ⁻¹ de CaCO ₃)	81,9	87	100	500
Cloro residual (mg L ⁻¹)	--	0,5	0,5	1
pH (unidades)	6	6,92	7,0-7,5	6,5-8,5
Cloruros (mg L ⁻¹)	8,5	23,8	100	250
Conductividad Eléctrica (μS cm ⁻¹)	240	326	No aplica	< 1500
Turbiedad (UTN)	20	0,3	5	15
Olor	--	No rechazable	No rechazable	No rechazable
Color Real (Unidad Pt-Co)	10	<1	5	35
Sólidos Totales Disueltos (mg L ⁻¹)	219	215	500	1.000
Cianuros (mg L ⁻¹)	--	< 0,01	100	250
Nitritos (mg L ⁻¹)	< 0,027	0,041	No aplica	1
Nitratos (mg L ⁻¹)	1,02	2,5	No aplica	10
Sulfatos (mg L ⁻¹)	8,24	< 25	100	250
Fluoruros (mg L ⁻¹)	0,31	0,21	No aplica	1,7
Alcalinidad de hidróxidos (mg L ⁻¹ de CaCO ₃)	---	No detectable	No aplica	No aplica
Alcalinidad de carbonatos (mg L ⁻¹ de CaCO ₃)	--	No detectable	No aplica	No aplica
Alcalinidad de bicarbonatos (mg L ⁻¹ de CaCO ₃)	--	116	No aplica	No aplica
Calcio (mg L ⁻¹)	24,4	27	75	150
Hierro (mg L ⁻¹)	0,31	0,05	0,1	1
Cobre (mg L ⁻¹)	< 0,05	<0,05	No aplica	0,7
Cromo (mg L ⁻¹)	< 0,05	< 0,03	No aplica	0,05
Arsénico (mg L ⁻¹)*	0,15	0,004	No aplica	0,010
Magnesio (mg L ⁻¹)	3,02	4,7	50	100
Manganeso (mg L ⁻¹)	< 0,05	< 0,03	0,05	0,5

*Referencia: IMTA; ** referencia: Ecosistemas.

11.6. CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES

- Se debe implementar un plan de mantenimiento preventivo y correctivo para asegurar el funcionamiento de las unidades mecánicas del tren de tratamiento, ya que el sistema es susceptible a cualquier cambio en su operación.
- Además de los análisis de laboratorio, se necesita, como parte de la operativa, evaluar el nivel del medio filtrante y la calidad del mismo. Esto se debe a que la presencia de hierro y manganeso produce incrustaciones que pueden reducir la eficiencia de los filtros para la remoción de arsénico y de color.
- Se deben realizar cambios en la cisterna de almacenamiento primario ya que actualmente la succión para alimentar filtros está en la parte baja, lo cual arrastra lodos sedimentados en esta unidad.
- Se deben investigar alternativas de solución para la disposición de lodos del proceso, con el fin de obtener la alternativa de mayor viabilidad técnica, ambiental y de bajo costo que permita la sostenibilidad del tratamiento.

AGRADECIMIENTOS

Aprovechamos esta oportunidad para agradecer el apoyo brindado por los directivos del desarrollo Condado Naranjo (www.condadonaranjo.com) y a todas aquellas personas, empresas e instituciones cuyo esfuerzo e información sirvieron para cumplir la meta propuesta, entre ellos: Ecosistemas Proyectos Ambientales S.A., ECOTEC, IMTA e IBEROARSEN.

REFERENCIAS

1. Garrido Hoyos, S.E., Avilés Flores, M., Rivera Huerta M.L., Nájera Flores, M.C.: Diagnóstico de la presencia de arsénico en agua de pozo, Mixco-Guatemala, *Informe Final 0711.3* no publicado, Instituto Mexicano de Tecnología del Agua, Jiutepec, Morelos, México, 2007.
2. Norma Guatemalteca Obligatoria NGO 29001:99. Agua Potable COGUANOR 29001:99.
3. Garrido Hoyos, S.E., Avilés Flores M.: Análisis de la información técnica y evaluación del funcionamiento de la planta para remoción de arsénico, Mixco - Guatemala. *Informe final TC-0811.3* no publicado. Instituto Mexicano de Tecnología del Agua, Jiutepec, Morelos, México, 2008.

Capítulo 12

Experiencias de remoción de arsénico por tecnologías fotoquímicas y solares en Argentina

MARTA I. LITTER, MARÍA E. MORGADA, HURGN LIN, MARÍA G. GARCÍA,
MARÍA DEL V. HIDALGO, JOSEFINA D'HIRIART, JUAN GIULLITTI, MIGUEL A.
BLESÁ, IVANA K. LEVY, GERARDO LÓPEZ Y MIGUEL MATEU

12.1. TECNOLOGÍAS FOTOQUÍMICAS OXIDATIVAS

Como ya se ha visto en el Capítulo 5, la energía solar, abundante en muchas regiones donde el problema del arsénico es dramático, puede ser la base de tecnologías muy económicas y eficientes para su remoción de aguas. En este capítulo se describirán las experiencias realizadas en laboratorio para desarrollar métodos fotoquímicos de bajo costo, tales como Remoción de Arsénico por Oxidación Solar (SORAS), Fotocatálisis Heterogénea con TiO_2 (TiO_2) y Hierro cerivalente (ZVI). Estas tecnologías tienen potencial aplicación en zonas rurales y periurbanas dispersas no conectadas a red de agua potable. Algunos de los métodos fueron ensayados en la localidad de Los Pereyra, en la provincia de Tucumán, Argentina.

12.2. ELECCIÓN DE LA LOCALIDAD GEOGRÁFICA DE ESTUDIO

12.2.1. Datos de la zona de estudio

Las aguas subterráneas del este de la provincia de Tucumán (región Chacopampeana, noroeste de la República Argentina) están naturalmente contaminadas con arsénico. La región se ubica dentro de la unidad fisiográfica de la cuenca hidrogeológica del río Salí, una depresión estructural con 3.000 m de sedimentos del Terciario y Cuaternario [1,2]. El área está mayormente ocupada por pueblos rurales aislados. Se eligió la localidad de Los Pereyra en la prov. de Tucumán para la toma de muestras para ensayar alguna de las tecnologías.

Los Pereyra, un pequeño asentamiento con cerca de 2.500 habitantes, se ubica en la parte nororiental de la cuenca, ocupada por depósitos del río Salí, compuestos de arena y conglomerados [3]. Está ubicada en la ruta provincial N° 327, a 49 km al sudeste de la ciudad de San Miguel de Tucumán, en el departamento de Cruz Alta ($26^{\circ}56'51''\text{S}$ y $64^{\circ}53'09''\text{O}$, 383 m.s.n.m.). Las construcciones son principalmente en ladrillo, si bien subsisten casas precarias (ranchos) en varios sectores. El principal uso de la tierra es la agricultura, siendo el trigo y la soja las especies cultivadas más abundantes. El clima de la región es subtropical con estación seca entre mayo y septiembre. Las precipitaciones anuales promedio están en los 800 mm/año y la temperatura promedio es de 19°C . No

existen cursos de agua superficiales importantes en la región y la población no tiene acceso a red de agua potable, redes cloacales ni gas natural. La falta de fuentes de agua potable hace necesario extraer agua de pozos profundos (más de 100 m) y someros (hasta 20 m) para el consumo. En general, la calidad del agua es pobre, especialmente en los acuíferos someros, debido al alto contenido bacteriológico, de nitratos, boro, fluoruros y elementos traza como manganeso, flúor y arsénico. En particular, el arsénico se encuentra en concentraciones muy por encima del límite de $10 \mu\text{g L}^{-1}$ establecido por el Código Alimentario Argentino (CAA) [4] y por la OMS [5]. La baja calidad del agua, junto con la pobreza y desnutrición, son los causantes de la alta incidencia de enfermedades hídricas, habiéndose registrado casos de hidroarsenicismo crónico regional endémico (HACRE).

12.2.2. Composición de las aguas de pozo

En la Tabla 12.1 se presentan los valores promedio, máximo y mínimo de composición iónica y otros parámetros importantes en muestras de agua de pozos someros y profundos de Los Pereyra [3]. La composición química de ambos tipos de aguas subterráneas difiere apreciablemente en varios factores, con concentraciones mucho mayores en el acuífero somero.

Tabla 12.1. Valores máximo, mínimo y promedio de las variables de calidad en aguas someras y profundas en Los Pereyra, Tucumán, Argentina [3].

	Acuífero					
	Somero			Profundo		
	Máximo	Mínimo	Promedio	Máximo	Mínimo	Promedio
pH	8,63	6,76	7,78	7,78	6,64	7,12
DO (mg L^{-1})	8,1	0,2	4,6	12,1	0,2	4,6
TDS (mg L^{-1})	5.990	375	2.190	1.400	562	717
HCO_3^- (mg L^{-1})	1.350	205	707	578	92	208
Cl^- (mg L^{-1})	1.860	6	343	347	102	185
NO_3^- (mg L^{-1})	1.020	1,4	100	30	0	7,6
SO_4^{2-} (mg L^{-1})	2.830	12	550	255	90	160
Na^+ (mg L^{-1})	1.770	120	680	490	155	205
K^+ (mg L^{-1})	140	3,7	32	30	5	9,4
Ca^{2+} (mg L^{-1})	370	2	65	62	18,3	49
Mg^{2+} (mg L^{-1})	115	1	24	16	2,3	8,5
As ($\mu\text{g L}^{-1}$)	1.022	20	279	70	0,6	13,8

Los componentes principales de las aguas de pozos someros son sodio y bicarbonato, pero también contribuyen de manera importante sulfato, cloruro y calcio. La conductividad eléctrica es alta, con valores que van desde 429 a más de $3.000 \mu\text{S cm}^{-1}$. El contenido de sales y los sólidos totales son muy variables y el pH varía entre 6,8 y 8,6, con un valor promedio de 7,8. La calidad del agua es pobre debido a un alto contenido bacteriológico y a los altos niveles de nitrato, boro, fluoruro y arsénico. En algunos pozos, la concentración de nitratos excede los 45mg L^{-1} establecidos por el CAA [4], con un promedio de 100mg L^{-1} para el área. La concentración de arsénico supera ampliamente el valor establecido por el CAA y la OMS, fluctuando entre 70 y $1.000 \mu\text{g L}^{-1}$. Las concentraciones mayores a $400 \mu\text{g L}^{-1}$ se limitan a los primeros 20 m de profundidad.

Para los ensayos de remoción de arsénico, se recolectaron aguas de pozos de la localidad. Las muestras fueron georreferenciadas utilizando un instrumento Magellan Pioneer GPS. La profundidad de los pozos se estimó en base a la información dada por sus dueños.

12.3. REMOCIÓN DE ARSÉNICO POR OXIDACIÓN SOLAR (SORAS)

12.3.1. Antecedentes

Como se mencionó en el Capítulo 5, en la tecnología SORAS el agua a ser tratada se introduce en botellas plásticas junto con gotas de jugo de limón y se expone por unas horas al sol. En trabajos previos [6-8], se había evaluado la eficiencia del método sin modificar en aguas de laboratorio sintéticas de composición iónica controlada (CIC) similar a las naturales. Las condiciones óptimas que garantizaron una excelente remoción de As (mayor al 90%), partiendo de una concentración inicial de As de $297 \mu\text{g L}^{-1}$ a pH 7,6, se encontraron con 3 mg L^{-1} Fe(III) y $750 \mu\text{L L}^{-1}$ de jugo de limón y una exposición solar mayor a 3 horas. En aguas de pozo reales, sin embargo, la eficiencia de remoción fue mucho menor (cerca sólo al 30%). Se encontró que el principal factor para la baja remoción era la baja concentración de hierro presente en las aguas reales, insuficiente para asegurar la remoción de As sobre los (hidr)óxidos precipitados. Se concluyó además que la eficiencia también resulta afectada de forma impredecible por cambios en la matriz química, o en las condiciones operativas que podrían afectar la naturaleza de los óxidos formados, la oxidación del As(III) y la incorporación de As(V) al sólido en formación [8]. El agregado de pequeñas cantidades de jugo de limón resultó beneficioso, pero en grandes concentraciones resultó perjudicial, probablemente por interferir en la formación de los flóculos.

El efecto de la radiación solar fue variable, dependiendo de otros factores experimentales; generalmente, el procedimiento dio mejores resultados bajo luz solar, ya que la luz acelera la oxidación de As(III) a As(V) y afecta la naturaleza y propiedades de adsorción del sólido. Estos resultados ponen en evidencia los dos factores principales que influyen en la remoción de arsénico mediante el método SORAS, ambos relacionados con la precipitación de los (hidr)óxidos de hierro: la matriz química del agua y la fuente de provisión de hierro.

En lo que sigue, se describen estudios realizados para el mejoramiento del método SORAS, en particular, la búsqueda de materiales para la provisión de hierro de bajo costo.

12.3.2. Experimentos de laboratorio realizados con el método SORAS modificado [3]

12.3.2.1. Fuentes de provisión de hierro

Como posibles fuentes de provisión de hierro para el método SORAS, se ensayaron areniscas rojas del Cretácico y pelitas rojas del Terciario y Cretácico, extraídas de afloramientos en las localidades de Lules y Potrero de las Tablas (unos 60 km al este de Los Pereyra). La presencia de minerales de hierro en estas muestras se determinó a partir de difracción de rayos X (DRX). Otras fuentes de provisión de hierro evaluadas fueron goethita sintética ($\gamma\text{-FeOOH}$), alambre de enfardar no galvanizado, clavos de hierro y Fe(III) en solución (FeCl_3 , 1 g L^{-1}) [3].

12.3.2.2. *Diseño experimental*

Se usaron botellas transparentes de polietiléntereftalato (PET) de agua mineral gasificada “Villa de los Arroyos”, de 1,5 L de capacidad, donde se colocó el agua a tratar. Las aguas de laboratorio fueron de composición iónica controlada (CIC), preparada a partir de agua bidestilada conteniendo una determinada cantidad de As(III) y agregando MgSO_4 ($1,3 \times 10^{-4}$ M), CaCl_2 ($2,3 \times 10^{-4}$ M), NH_4Cl ($4,0 \times 10^{-5}$ M), FeCl_3 ($9,0 \times 10^{-6}$ M), y NaOH para ajustar el pH al valor promedio de las aguas naturales.

Se agregó Fe(III) como FeCl_3 u otro material a ser evaluado como fuente de hierro. Según la fuente de provisión de hierro, se utilizaron alrededor de 5 g de pelitas y areniscas, 1 g de goethita sintética, 1-1,5 g de clavos ó 4-8 g de alambre de enfardar. En los casos correspondientes, se agregaron $750 \mu\text{L L}^{-1}$ de jugo de limón (calculado considerando $0,4 \text{ mol L}^{-1}$ de ácido cítrico en promedio). La botella fue colocada horizontalmente en el piso durante 4 h y expuesta a la radiación solar directa. La botella no fue agitada durante los experimentos. Se efectuaron controles en la oscuridad envolviendo las botellas en papel de aluminio; también se llevaron a cabo experimentos en ausencia de jugo de limón. Periódicamente, se tomaron muestras que se filtraron a través de una membrana de acetato de celulosa de $0,45 \mu\text{m}$ de tamaño de poro, se acidificaron con HNO_3 concentrado y se realizó el análisis de As y Fe.

Se registraron los valores iniciales y finales de pH, conductividad, turbidez, temperatura y oxígeno disuelto, alcalinidad, hierro y arsénico en solución. La determinación de la composición iónica de las aguas de pozo superficiales y profundas se realizó mediante los métodos estandarizados recomendados por APHA [9].

La radiación solar directa promedio se midió a 312 nm con un radiómetro Cole-Parmer Series 9811. Los valores obtenidos en un día de noviembre de 2004, tomados en la ciudad de San Miguel de Tucumán entre las 10:00 y las 16:30 h, cubrieron el rango $0,1\text{-}0,65 \text{ mW cm}^{-2}$, con un promedio de $0,19 \text{ mW cm}^{-2}$.

En el caso de irradiación artificial, se utilizaron lámparas tubulares de luz negra (Philips TLD/08, 15 W, emisión máxima a 366 nm, $800 \mu\text{W cm}^{-2}$).

El Fe y el As se midieron por espectrometría de absorción atómica, con detector de llama para el primer caso y con horno de grafito para el As.

12.3.2.3. *Resultados de SORAS en agua CIC: influencia de la concentración inicial de As*

Se realizaron experimentos en las condiciones optimizadas ($750 \mu\text{L}$ jugo de limón y 3 mg L^{-1} Fe [6-8]) para estudiar la influencia de la concentración inicial de As. Los resultados se muestran en la Tabla 12.2. En las condiciones óptimas, la remoción de arsénico fue más eficiente a menores concentraciones iniciales de As.

Tabla 12.2. Resultados de SORAS en aguas CIC: influencia de la concentración inicial de As. 1,5 L agua CIC, $750 \mu\text{L L}^{-1}$ jugo de limón y 3 mg L^{-1} Fe(III). Tiempo de irradiación solar: 4:05 h.

	As ($\mu\text{g L}^{-1}$)	pH	Conductividad ($\mu\text{S cm}^{-1}$)	Turbidez (UNT)	T ($^{\circ}\text{C}$)	Fe (mg L^{-1})	% As removido
Inicial	504	9,41	225	0,68	26,5	3,54	
Final	293	8,73	280	0,70	50	3,05	42
Inicial	642	8,01	225	0,79	26,6	3,34	
Final	488	6,79	300	1,75	50,5	2,44	24
Inicial	936	8,15	230	0,74	26,3	2,95	
Final	847	6,88	310	0,77	50	3,37	10

12.3.2.4. Resultados de SORAS con diferentes materiales como fuente de hierro en aguas sintéticas

Se diseñaron experimentos de SORAS en aguas CIC (ver composición en 12.3.2.2) conteniendo diferentes cantidades iniciales de As, con el fin de estudiar la eficiencia de remoción de distintos materiales como fuente de provisión de hierro. La cantidad de hierro usada en cada caso fue elegida sólo en término de costos estimados y evitando la formación de residuos en el sistema final. Se utilizaron las condiciones óptimas de tiempo de irradiación y cantidad de jugo de limón. La Tabla 12.3 muestra los resultados de algunos de los ensayos.

Tabla 12.3. Ensayos SORAS con diferentes materiales como fuente de hierro en aguas CIC. 750 µl L⁻¹ jugo de limón (cuando correspondiera). Tiempo de irradiación solar: 4 h.

Descripción	pH	Conductividad µS cm ⁻¹	Turbidez NTU	HCO ₃ ⁻ meq L ⁻¹	T °C	DO mg L ⁻¹	Fe mg L ⁻¹	As µg L ⁻¹	% As removido
1,0 L CIC + 0,3 mg L ⁻¹ Fe + limón, sin luz	Inicial	8,74	75/80	0,64	2,49	23,5	7,41	0,375	969
	Final	3,41	330/309	0,82	0	36	2,5	0,556	909
1,0 L CIC + 0,3 mg L ⁻¹ Fe + limón + luz	Inicial	8,74	75/80	0,64	2,49	23,5	7,41	0,375	969
	Final	4,35	147	1,38	0,19	41	1,0	0,629	932
1,5 L CIC + 5,2 g pelitas* + luz	Inicial	7,5	245	236	1,04	29	3,32	3,53	319
	Final	6,5	250	423	1,18	51,5	n.d.	0,13	173
1,5 L CIC + 5,5 g pelitas* + lemon + luz	Inicial	6,5	210	253	1,04	29	3,6	3,54	248
	Final	6,5	210	419	1,23	52	n.d.	3,53	24
1,5 L CIC + 5,0 g pelitas** + luz	Inicial	8,5	93	26,1	0,57	28,5	8,4	0,91	352
	Final	9,74	130,5	81,5	0,62	57	n.d.	1,76	353
1,5 L CIC + 5,0 g pelitas** + lemon + luz	Inicial	9,0	43	10,4	0,24	25,5	6,28	0,24	275
	Final	5,1	75	41,6	0,43	55,0	n.d.	0,19	80
1,0 L CIC + 5 g arenisca roja + limón, sin luz	Inicial	8,74	75/80	0,64	2,49	23,5	7,41	0,375	969
	Final	4,65	114	60,7	0,14	36,5	3,0	0,295	913
1,0 L CIC + 5 g arenisca roja + limón + luz	Inicial	8,74	75/80	0,64	2,49	23,5	7,41	0,375	969
	Final	4,35	135	35,3	0,097	42	1,9	0,368	898
1,0 L CIC + 1 g goethita + limón, sin luz	Inicial	8,74	75/80	0,64	2,49	23,5	7,41	0,375	969
	Final	3,30	360	50,1	0	36,5	2,8	1,219	300

1,0 L CIC + 1 g goethita + limón, sin luz	Inicial	8,74	75/80	0,64	2,49	23,5	7,41	0,375	969	
	Final	3,30	360	50,1	0	36,5	2,8	1,219	300	69
1,0 L CIC + 1 g goethita + limón + luz	Inicial	8,74	75/80	0,64	2,49	23,5	7,41	0,375	969	
	Final	3,69	240	59,1	0	44	0,6	5,260	90	91
1,5 L + 1 g goethita + luz	Inicial	n.d.***	39	64,6	0,19	28,5	3,28	0,13	347	
	Final	3,83	66	5,81	0,38	59	n.d.	0,15	64	81,6
1,5 L + 1 g goethita + limón + hv	Inicial	9	120	123,6	0,89	28,5	3,37	0,49	16	
	Final	8,99	210	41,8	0,62	59,5	n.d.	0,04	31	---
1,5 L CIC + 2,4 g alambre de fardo + hv	Inicial	8,5	280	1,7	1,14	29	3,42	0,08	283	
	Final	7	280	2,11	1,37	47,5	n.d.	0,10	196	31
1,5 L CIC + 2,4 g alambre de fardo + limón + hv	Inicial	8,5	270	1,62	1,18	29	3,23	0,09	285	
	Final	6,5	320	1,93	1,33	48	n.d.	0,18	198	30,5

* Potrero Las Tablas

**Lules

***n.d.: no determinado

En general, la eficiencia de remoción fue mejor con luz solar y en presencia de jugo de limón [7,8]. En el caso del agregado de FeCl_3 , la baja eficiencia puede atribuirse a la baja cantidad de hierro presente en la solución ($0,3 \text{ mg L}^{-1}$), que simularía la concentración que se encuentra en las aguas. Este valor está muy por debajo del valor óptimo necesario para la tecnología SORAS para aguas de Los Pereyra [7,8]. En este caso, se observó al final del ensayo un color amarillo. La remoción en presencia de pelitas fue razonablemente buena; sin embargo, el agua tratada cambió su color luego de la prueba y no fue posible recuperar la condición incolora y traslúcida por métodos de filtración tradicionales. La arenisca no resultó un buen material. Si bien la goethita sintética dio una excelente remoción, la precipitación del material suspendido formado tomó algunos días, además de presentar el agua alta turbidez y color; la concentración final de Fe en solución excedió ampliamente los límites para consumo en aguas ($0,3 \text{ mg L}^{-1}$, CAA [4]). En contraste, si bien la remoción de As con alambre de enfardar no fue tan alta como en otros casos, el agua resultante no presentó turbidez ni alto contenido de Fe en solución. Sin embargo, en la filtración realizada antes de la determinación de As y Fe, se observó en la membrana la presencia de material particulado. En estas pruebas, se verificó un incremento del 2-5% en la masa final del alambre.

Se llevaron a cabo también ensayos con clavos de hierro, pero el porcentaje de remoción fue menor al 5%, lo que indica que este material no es apto como fuente de provisión de hierro para la tecnología SORAS.

La mejor eficiencia del alambre comparado con el resto de los materiales se atribuyó al hecho de que está compuesto predominantemente de hierro puro y que, en contraste con la goethita, que forma una suspensión depositada en el fondo de la botella, provee una superficie neta para ser expuesta a la luz.

12.3.2.5. Resultados de SORAS con diferentes fuentes de provisión de hierro en aguas naturales de pozo

Si bien la arenisca no era adecuada para la remoción de arsénico en aguas CIC, se utilizó este material para llevar a cabo ensayos comparativos con goethita sintética en aguas naturales, con el agregado de $750 \mu\text{L L}^{-1}$ de jugo de limón. La Figura 12.1 muestra los resultados obtenidos.

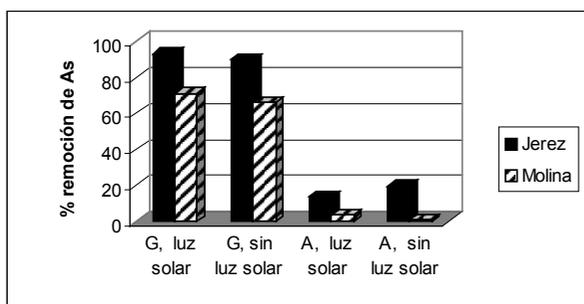


Figura 12.1. Resultados de SORAS en aguas de pozo de Los Pereyra (familias Jerez y Molina) en condiciones de campo. G: goethita, A: arenisca. Tiempo de irradiación solar: 4 h.

Los resultados indicaron nuevamente que la arenisca no es un material adecuado, y que la goethita bajo irradiación solar y con ácido cítrico en bajas cantidades promueve una muy buena remoción de arsénico. Sin embargo, el agua tratada presentó una coloración anaranjada junto con material particulado muy fino en suspensión, no siendo posible una buena filtración ni decoloración para mejorar la calidad del agua. En contraste con los ensayos realizados en aguas CIC, la concentración final de hierro en solución (promedio $< 0,2 \text{ mg L}^{-1}$) no excedió los límites permitidos. En aguas de la familia Jerez se obtuvieron mejores valores de remoción respecto de las aguas de la familia Molina, lo cual puede atribuirse a una menor cantidad inicial de As en la primera muestra (96 vs. $709 \mu\text{g L}^{-1}$).

12.4. REMOCIÓN DE ARSÉNICO POR FOTOCATÁLISIS HETEROGÉNEA

12.4.1. Antecedentes

Como se describió en el Capítulo 5, la fotocatalisis heterogénea con TiO_2 (FH) es una opción muy conveniente para la purificación y remediación de agua contaminada con As. En esta sección se reportan los resultados obtenidos en la remoción fotocatalítica con TiO_2 de As(III) y As(V) en aguas sintéticas y reales en los laboratorios argentinos, ya sea empleando irradiación UV artificial como luz solar [1-4].

12.4.2. Preparación de botellas plásticas para su uso en FH

Se recubrieron botellas plásticas (600 mL) de agua mineral o bebidas gaseosas de PET con una capa de TiO_2 , de acuerdo a un procedimiento desarrollado en el laboratorio [5]. En resumen, 10 mL de una suspensión 2% p/v de TiO_2 , pH 2,5 (HClO_4), previamente ultrasonificada por 30 min, se introdujo en la botella, que fue luego agitada lo suficiente como para obtener una película homogénea en toda la pared interna. El remanente de suspensión fue escurrido y la botella se dejó en forma invertida, teniendo cuidado de que no se formasen irregularidades en la superficie. La botella se dejó secar por 24 h a

temperatura ambiente. La impregnación se repitió 2 veces, resultando finalmente una película de TiO_2 delgada, semitransparente y homogénea (Figura 12.2). Para eliminar partículas sueltas, la botella se llenó hasta la mitad de su capacidad con agua y se agitó en forma manual enérgicamente durante 30 segundos. Este paso se repitió dos veces.



Figura 12.2. Botella de plástico PET impregnada con TiO_2 según procedimiento desarrollado en el laboratorio [14].

12.4.3. Diseño experimental

Se colocaron soluciones de As(III) (250 mL, $[\text{As(III)}]_{\text{in}} = 1000 \mu\text{g L}^{-1}$ en agua Milli-Q, pH 7,8) en botellas plásticas de 600 mL impregnadas con TiO_2 , y se irradiaron en posición horizontal durante 6 h con luz UV (luz negra, Philips TLD/08, 15 W, emisión máxima a 366 nm, $800 \mu\text{W cm}^{-2}$). Luego de la irradiación, se agregó 1,5 g de alambre de enfardar, en una pieza o trozado. En algunos experimentos, el alambre de enfardar se agregó al inicio de la irradiación. El muestreo se realizó siempre luego de 24 h de reposo en la oscuridad para permitir la decantación del precipitado, y el As total remanente en solución se determinó espectrofotométricamente mediante el método del arsenomolibdato [15,16] luego de una filtración. En algunos casos se repitió el ensayo reutilizando la botella impregnada con TiO_2 .

Se llevaron a cabo experimentos con aguas de la localidad de Las Hermanas, provincia de Santiago del Estero (Argentina), en condiciones similares bajo luz solar ($1.600\text{--}2.000 \mu\text{W cm}^{-2}$) pero agregando Fe como solución de FeCl_3 al final de la irradiación en una relación molar Fe:As en el rango 100-200). La concentración de As se determinó en este caso mediante ICP/OES.

12.4.4. Resultados y discusión

En la Tabla 12.4 se muestran los resultados de los experimentos de FH con As(III) en botellas recubiertas con TiO_2 y agregado de alambre de enfardar bajo irradiación UV artificial. Los resultados muestran que no existe diferencia relevante respecto a las distintas formas de agregar el alambre de enfardar (durante o después de la irradiación, entero o en trozos) [11-13].

Si bien en este caso no se alcanzó el valor guía de la OMS para la concentración final de As, es importante remarcar que los valores iniciales de As eran relativamente altos, y representativos solamente de algunos pozos. Los valores guía podrían alcanzarse, seguramente, con tiempos de irradiación más prolongados.

Tabla 12.4. Resultados de experimentos de FH con As(III). Condiciones: $[As(III)]_i = 1.000 \mu\text{g L}^{-1}$; pH 7,8; $V_{sol} = 250 \text{ mL}$ en botellas de 600 mL recubiertas con TiO_2 . Se agregó 1,5 g de alambre de enfardar luego de la irradiación. Tiempo de irradiación (lámpara UV, $800 \mu\text{W cm}^{-2}$): 6 h.

Muestra	$As_f (\mu\text{g L}^{-1})$	Modo de agregado	Remoción As
1	140	En un trozo, luego de la irradiación 8	6
2	180	Trozado, luego de la irradiación 8	0
3	200	En un trozo, durante la irradiación 8	2

Tres experimentos consecutivos con la misma botella recubierta con TiO_2 en las condiciones descriptas en la Tabla 12.4 dieron porcentajes de remoción de As de 90,5, 89,5 y 96,7%, respectivamente, indicando que la eficiencia no fue afectada por el reuso del fotocatalizador, sino que fue incluso mejor.

Se llevaron a cabo experimentos con aguas de pozo provenientes de Las Hermanas (concentración inicial de As $900-1.800 \mu\text{g L}^{-1}$) bajo luz solar. Al final de la irradiación, se agregó Fe(III) en forma de $FeCl_3$, en la relación molar Fe/As indicada en la Tabla 12.5, donde se muestran los resultados. En todos los casos, las concentraciones finales fueron muy bajas, y en uno de ellos (W6), se logró alcanzar el valor guía de la OMS. De nuevo, incrementando el tiempo de irradiación se podrían alcanzar seguramente los valores guía en todos los casos [10].

Puede concluirse que se obtuvieron mejores resultados con aguas reales que con aguas preparadas en laboratorio. Si bien con muestras reales se usó $FeCl_3$, que es más eficiente para remover As que los trozos de alambre, y la irradiancia empleada fue mayor, la mayor eficiencia podría también explicarse por la presencia en aguas naturales de especies que podrían acelerar la oxidación de Fe(0) bajo la luz solar (como materia orgánica natural) dando lugar a procesos del tipo foto-Fenton (ver Capítulo 5), o que podrían acelerar la adsorción de arsénico en los flóculos de Fe.

Tabla 12.5. Resultados de remoción de As mediante FH en aguas de pozo de Las Hermanas, provincia de Santiago del Estero. Condiciones: $V_{sol} = 250 \text{ mL}$ en botellas de 600 mL recubiertas con TiO_2 . Agregado de $FeCl_3$ luego de la irradiación. Tiempo de irradiación: 6 h ($1.600-2.000 \mu\text{W cm}^{-2}$, luz solar).

Muestra	$[As]_i (\mu\text{g L}^{-1})$	$[As]_f (\mu\text{g L}^{-1})$	$t_{irr.} (\text{h})$	$[Fe(III)]:[As]^*$	Remoción As (%)
W1	961	31	10**.	162	96,8
W2	1090	13	4,2	214	98,8
W3	551	30	4,9	423	94,5
W4	1530	14	3,8	152	99,1
W5	1830	25	10**.	85	98,6
W6	1630	<10	5,1	143	> 99,4

*relación molar, **parcialmente nublado (irradiación durante 2 días consecutivos).

12.5. REMOCIÓN DE ARSÉNICO MEDIANTE HIERRO CEROVALENTE

12.5.1. Antecedentes

Teniendo en cuenta que el alambre de enfardar es la fuente de hierro más difundida en

la región y que su uso en el método SORAS modificado provee aguas de bastante buena calidad, se decidió evaluar su uso en ausencia de jugo de limón, basando la tecnología solamente en el uso de hierro cerivalente. En experimentos preliminares, se evaluó la influencia de la cantidad de hierro y pH inicial en la remoción sobre aguas CIC de composición similar a las de Los Pereyra. Las aguas finales no presentaron coloración y la mejor remoción se obtuvo con $0,6 \text{ g L}^{-1}$ de hierro [3].

También se efectuaron experimentos con lana de hierro (Virulana®), por ser otro material de hierro fácilmente disponible en la región.

12.5.2. Diseño experimental

Se prepararon aguas CIC (ver composición en 12.3.1.2) con una concentración de As(V) $1000 \mu\text{g L}^{-1}$ (pH 7,8), las que se colocaron en botellas de PET de 600 mL. Se agregó Fe en forma de alambre de enfardar o lana de hierro, en una concentración de $0,6 \text{ g L}^{-1}$, el valor óptimo encontrado en experimentos preliminares [3]. Las botellas se expusieron a la luz UV artificial (Philips TLD/08, 15 W, máxima emisión a 366 nm, $800 \mu\text{W cm}^{-2}$) por 8 horas, seguido de 24 h en reposo en la oscuridad. Se realizaron experimentos similares en la oscuridad. En algunas muestras, la determinación de As(V) se llevó a cabo espectrofotométricamente mediante la formación del complejo arsenomolibdico. El As(III) se determinó en forma similar pero agregando $126 \text{ mg KMnO}_4/\text{mg As}$ (tiempo de contacto 120 minutos), para oxidarlo previamente a As(V). En caso de que ambas formas se encontraran presentes, el As total se determinó por combinación de las técnicas con y sin agregado de KMnO_4 . La concentración de As(III) se calculó por diferencia. En otros experimentos, se determinó As total mediante ICP-OES o fluorescencia de rayos X por reflexión total (TRXRF).

12.5.3. Resultados y discusión

12.5.3.1. Resultados de SORAS con alambre de enfardar y lana de hierro en aguas CIC

La evolución de la concentración de As en el tiempo, medida en estos experimentos inmediatamente luego de la irradiación (sin reposo en la oscuridad) se muestra en la Figura 12.3. La remoción de As fue considerablemente más rápida con lana de hierro, alcanzando una remoción completa en 2 h, mientras que con alambre de enfardar se alcanzó en el mismo lapso sólo un 30%.

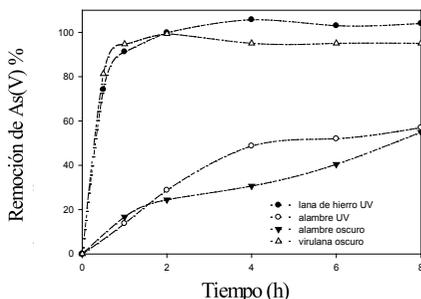


Figura 12.3. Remoción de As(V) en aguas sintéticas de composición similar a la de aguas de pozo de Los Pereyra con alambre de enfardar y lana de hierro en botellas de 600 mL, $V_{\text{sol}} = 250 \text{ mL}$. Condiciones: $[\text{As(V)}]_{\text{in}} = 1.000 \mu\text{g L}^{-1}$; pH 7,8; $[\text{Fe(0)}]_{\text{in}} = 6,0 \text{ g L}^{-1}$; luz UV artificial ($800 \mu\text{W cm}^{-2}$) u oscuridad, sin reposo posterior en la oscuridad.

Además, luego de 24 h de reposo en la oscuridad (donde se completa el proceso

de adsorción en los flocúlos de hierro formados), la cantidad de As removido fue de 83 y 100% con alambre de enfardar y lana de hierro respectivamente (no se muestra). La mejor eficiencia de la lana de hierro puede atribuirse a que este material posee una mayor superficie para la exposición y oxidación. Sin embargo, la lana de hierro resulta finalmente difícil de remover de la solución ya que se desintegra en partículas muy finas. En estos experimentos no se observó ningún efecto significativo de la luz UV.

Los espectros de DRX (no se muestran) indicaron que el alambre de enfardar está compuesto inicialmente de hierro metálico puro, con trazas de CaSiO_3 . Luego de los ensayos de remoción de As, los difractogramas mostraron señales correspondientes a maghemita, lepidocrocita y magnetita, indicando claramente que el ZVI resulta oxidado durante el proceso.

12.5.3.2. Resultados de remoción de As mediante ZVI: efecto de la masa de hierro

En una segunda etapa, se estudió el efecto de la masa de lana de hierro en la remoción de As (III y V). Se probaron 3 concentraciones diferentes: 0,6, 1,0 y 6,0 g L^{-1} , bajo irradiación UV artificial y en la oscuridad. La Figura 12.4 muestra que la velocidad inicial se incrementa con la masa de hierro, si bien se obtuvo remoción completa en todas las muestras luego de 24 h de reposo en la oscuridad. En este caso, se puede analizar mejor el efecto de la luz: si bien el efecto no es tan evidente a la mayor concentración de hierro, se puede observar claramente a 0,6 g L^{-1} . Esto sugiere que con una irradiación solar más prolongada se podría obtener buena remoción de As con menor cantidad de hierro, haciendo el proceso más económico. No se observó diferencia significativa comenzando con As (III) o As(V).

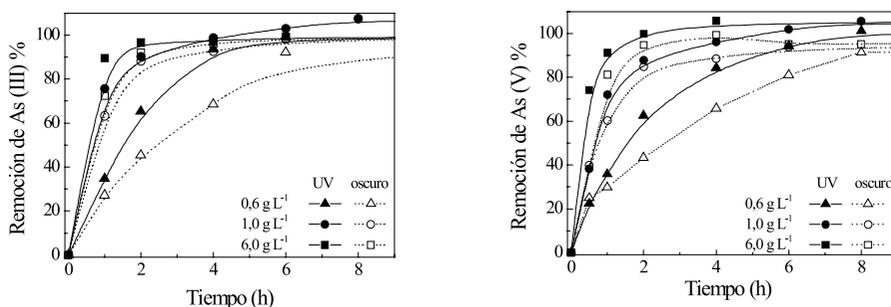


Figura 12.4. Efecto de la masa de hierro en la remoción de As (III ó V) de aguas CIC utilizando lana de hierro. Condiciones: $[\text{As}]_{\text{in}} = 1.000 \mu\text{g L}^{-1}$; pH 7,8; luz UV artificial ($800 \mu\text{W cm}^{-2}$) u oscuridad (no se muestra reposo en oscuridad 24 h), $V_{\text{sol}} = 250 \text{ mL}$.

Como se indicó en el Capítulo 5, el mecanismo de remoción de As mediante ZVI involucra varios pasos en los cuales se formarían complejos de As(III) y As(V) u otras especies sobre los (hidr)óxidos de hierro formados *in situ* como resultado de la corrosión del hierro. Bajo irradiación UV, tienen lugar otros procesos como reacciones de tipo foto-Fenton, etc., los cuales aumentan la velocidad de remoción [6 y referencias allí citadas].

12.5.3.3. Resultados de remoción de As mediante ZVI en aguas reales

Se ensayó el método con aguas de pozo de Los Pereyra. Para ello, se colocaron 250 mL de muestra en botellas de 600 mL de PET conteniendo 1,5 g de alambre de enfardar, y se expuso a la luz UV artificial durante 6 h ($800 \mu\text{W cm}^{-2}$). Se realizaron ensayos similares

en la oscuridad. Luego de 24 h de reposo en la oscuridad, se determinó As en la solución filtrada mediante TXRF. La Figura 12.5 muestra la buena eficiencia de remoción de As en ambos casos, aunque el resultado fue mucho mejor bajo radiación UV.

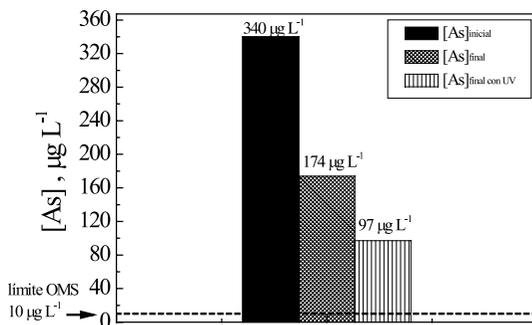


Figura 12.5. Eficiencia de remoción de As mediante el agregado de alambre de enfardar ($6,0 \text{ g L}^{-1}$) a aguas naturales de Los Pereyra. Condiciones: $[\text{As}_{\text{total}}]_{\text{in}} = 340 \text{ µg L}^{-1}$; pH 7,8; luz UV artificial 6 h (Philips TLD/08, 15 W, máxima emisión a 366 nm, 800 µW cm^{-2}) u oscuridad; botellas PET 600 mL, $V_{\text{sol}} = 250 \text{ mL}$. Sin reposo en oscuridad.

Este resultado difiere del obtenido con muestras de laboratorio donde, para una misma concentración de hierro, no se había observado prácticamente diferencia con y sin irradiación (Figura 12.4). La misma justificación que se utilizó para los experimentos de FH es válida aquí: la presencia de especies capaces de acelerar la oxidación de Fe(0) bajo luz UV artificial y la adsorción de As en los flóculos de Fe. Con una irradiación más prolongada o más intensa se podría alcanzar el valor guía requerido por la OMS.

12.6. HIERRO NANOPARTICULADO

12.6.1. Antecedentes

Como se indicó en el Capítulo 7, las reacciones con hierro cerovalente son crecientemente empleadas en la remoción de contaminantes, en particular metales pesados y arsénico. Las reacciones son bastante lentas, pero el proceso puede ser acelerado notablemente utilizando nanopartículas de hierro (NZVI). El tamaño de partícula, la gran área superficial y la alta densidad de sitios superficiales activos (o sitios superficiales de alta reactividad) conllevan a una alta eficiencia, y hacen a las nanopartículas de hierro un material atractivo para su uso en remediación. Entre los trabajos publicados sobre la remoción de As se puede mencionar al publicado por nuestro grupo de investigación [12,13,17].

12.6.2. Diseño experimental

El hierro cerovalente nanoparticulado, NanoFe®, fue preparado por Nanotek S.A. (Santa Fe, Argentina) de acuerdo a una tecnología novedosa patentada. Las nanopartículas se sintetizan por reducción de sales férricas con borohidruro de sodio en una nanoemulsión multifásica estabilizada y se almacenan en 2-propanol hasta su uso. El material fue caracterizado mediante DRX, área específica BET, espectroscopía UV-Vis, y microscopía de transmisión electrónica. Los espectros de DRX indicaron que el NanoFe® está compuesto por hierro metálico, maghemita, magnetita y fases amorfas. Las partículas obtenidas poseen propiedades magnéticas, presentan un área superficial específica S_{BET} de $55\text{-}63 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ y un tamaño de partícula (medido con TEM) de $5\text{-}15 \text{ nm}$. Antes de tomar

una alícuota, la suspensión de 2-propanol se ultrasonificó por 2 min con un ultrasonificador Cleanson (25 kHz), modelo CS-1109. La concentración de hierro en la suspensión, determinada por ICP-OES, fue de 36,6 g L⁻¹.

Con estas nanopartículas se llevaron a cabo experimentos de remoción de As(V) en agua CIC (ver composición en 12.3.1.2). En un experimento típico, 150 mL de una solución de As(V) (1.000 µg L⁻¹) se introdujeron en un Erlenmeyer de 250 mL (cubierto por un papel de aluminio en las reacciones efectuadas en la oscuridad) y se burbujeó con aire (1 mL min⁻¹) por 30 min con agitación orbital a 150 rpm hasta lograr saturación de oxígeno. Luego, se suspendió el burbujeo y se agregó un volumen de suspensión de NanoFe[®] en 2-propanol conteniendo la correspondiente cantidad de hierro (para obtener concentraciones entre 0,005-0,1 g L⁻¹). La agitación orbital se sostuvo durante todo el experimento. En algunos experimentos, se agregaron ácidos húmicos en una concentración de 2 mg L⁻¹.

Las irradiaciones se realizaron con un reflector UV Philips HPA 400S (emisión máxima a 365 nm, 5000 µW cm⁻²) posicionado a 15,5 cm sobre el borde superior del Erlenmeyer, que se encendió apenas agregado el NanoFe[®]. Se trabajó a temperatura ambiente sin control de la misma, si bien ésta nunca alcanzó valores superiores a los 30°C. Luego de los experimentos, las muestras se analizaron por ICP-OES. El contenido de carbono orgánico total (TOC) de las muestras se determinó mediante un analizador en el modo carbono orgánico no purgable (NPOC). Todas las muestras fueron filtradas previamente mediante una membrana Millipore 0,45 µm.

12.6.3. Resultados y discusión

En la Figura 12.6 se presentan los resultados de la remoción de As(V) con diferentes masas de NanoFe[®]. Los resultados indican que la remoción fue muy rápida y aumentó con la masa de NanoFe[®]. Para concentraciones de las nanopartículas de 0,05 y 0,1 g L⁻¹, la remoción fue mayor de 90% luego de 150 min de tiempo de contacto. La masa de hierro empleada fue dos órdenes de magnitud menor que en el caso de utilizar alambre de enfardar o lana de hierro (ver sección 12.5.3), lo cual indica que el NanoFe[®] presenta una capacidad sobresaliente para la remoción de As. Esto puede explicarse no sólo por su mayor área superficial sino por una alta actividad intrínseca, ya que esta muestra de NZVI fue incluso más reactiva que la de otros trabajos publicados [7], siendo más efectiva con una menor cantidad de NZVI.

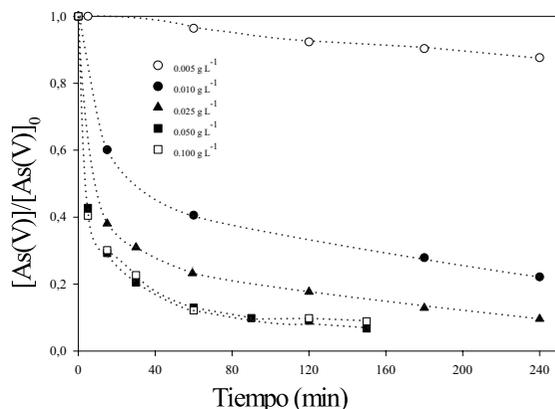


Figura 12.6. Remoción de As con NanoFe[®]. Condiciones: [As(V)]_{in} = 1.000 µg L⁻¹, [NanoFe[®]]_{in} = 0,005-0,1 g L⁻¹; pH 7,8.

La Figura 12.7 indica que la irradiación UV mejora levemente la eficiencia de remoción del As. Por otro lado, el agregado de ácidos húmicos (AH), simulando la materia orgánica disuelta (DOM) presente en las aguas contaminadas, resulta en una reducción del 50% de la eficiencia de remoción en la oscuridad. Sin embargo, cuando el sistema que contiene ácidos húmicos se irradia, si bien se observa una inhibición inicial, la remoción final es mayor que en ausencia de AH. Se sugiere que bajo luz UV la eficiencia de la remoción aumenta debido a la operación de procesos foto-Fenton y, en presencia de AH, otros procesos activados por UV [17].

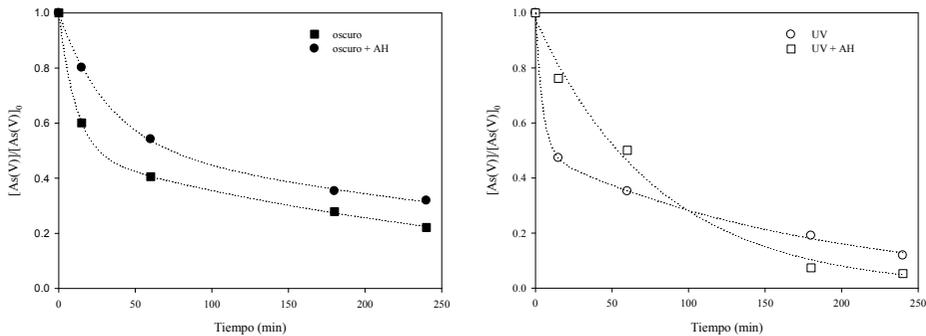


Figura 12.7. Remoción de As con NanoFe®. Efecto de la irradiación UV y los ácidos húmicos. Condiciones: $[As(V)]_0 = 1.000 \mu\text{g L}^{-1}$, $[AH]_0 = 2 \text{ mg L}^{-1}$, $[NanoFe®]_0 = 0,010 \text{ g L}^{-1}$, $\lambda = 365 \text{ nm}$, $5.000 \mu\text{W cm}^{-2}$.

Los resultados de remoción de As realizados en aguas de Los Pereyra usando NanoFe® se muestran en la Figura 12.8. Puede observarse que la remoción en la oscuridad fue bastante rápida, y luego de 3 h de contacto se obtuvieron buenos resultados. Sin embargo, bajo irradiación con luz UV artificial, la remoción fue excelente, con contenidos finales de As que alcanzan la regulación para agua de bebida. Debe destacarse que se utilizaron cantidades de NanoFe® menores en comparación con las empleadas en aguas sintéticas. Los flocúlos pueden ser removidos mediante técnicas magnéticas, siendo esto más efectivo y rápido que la centrifugación y filtración.

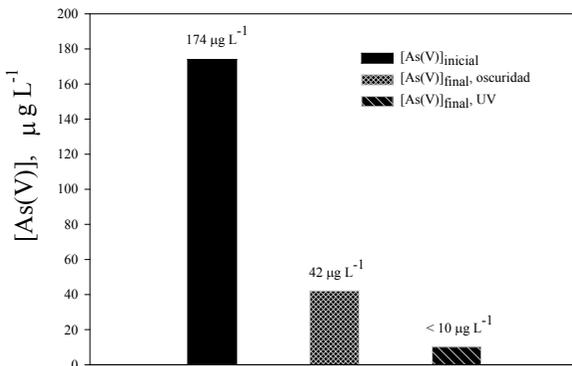


Figura 12.8. Resultados con aguas de Los Pereyra usando hierro cerivalente nanoparticulado. Condiciones: $[As(\text{total})]_{in} = 174 \mu\text{g L}^{-1}$; $[NanoFe®]_{in} = 0,025 \text{ g L}^{-1}$, tiempo de reacción: 3 h, luz UV artificial ($5.000 \mu\text{W cm}^{-2}$).

Si se compara este proceso de remoción empleando NZVI bajo luz con el realizado con FH, en ambos casos se produce una baja cantidad de residuos sólidos (flóculos de hierro conteniendo As), los cuales pueden ser fácilmente dispuestos [8]. Ambos métodos podrían también remover contaminación microbiológica (aún no estudiado).

12.7. CONCLUSIONES

- Se han investigado diferentes tecnologías económicas basadas en el uso de la luz UV y solar para el abatimiento de As, útiles para ofrecer soluciones en zonas rurales aisladas o localidades periurbanas con asentamientos no conectados a redes de agua potable.
- Se modificó el método SORAS, evaluando diferentes fuentes de hierro y materiales típicos regionales de bajo costo para ser utilizados en aguas de pozo de la localidad de Los Pereyra: areniscas, pelitas, clavos y alambre de enfardar. Los materiales se compararon con Fe(III) en solución y goethita sintética. De todos ellos, el alambre de enfardar resultó ser la mejor fuente de provisión de hierro, ya que produjo una buena remoción de As y una buena calidad del agua tratada (no se observó color o turbidez en el agua luego del tratamiento). Este material es comúnmente usado en actividades agrícolas en la región, es barato y fácilmente accesible por la población. No fue necesario el agregado de jugo de limón y el método puede ser aplicado al pH natural de las aguas estudiadas.
- Los resultados experimentales demuestran que la fotocatalisis heterogénea con botellas de plástico PET recubiertas con TiO_2 , con el agregado de Fe(III) o Fe(0), es una tecnología eficiente de bajo costo para la remoción de As. Si bien los fundamentos de la FH aplicada a la remoción de As son bastante bien conocidos, su aplicación aún se encuentra en etapa temprana y se requieren más estudios para determinar su posible aplicación.
- El uso del hierro cerovalente bajo luz UV resulta de particular interés ya que utiliza muy poca cantidad de hierro con el resultado de una eficiencia de remoción bastante alta. En particular, el NZVI es muy eficiente, siendo necesarias cantidades muy bajas con lo cual el método termina siendo muy económico.
- El uso de irradiación solar mejora notablemente las condiciones de remoción de arsénico en aguas naturales empleando materiales de hierro.
- Por último, cabe recordar que para la aplicación de todas estas tecnologías es necesario llevar a cabo un análisis exhaustivo de las aguas a tratar y una validación del método, ya que las mismas son muy dependientes de la composición de las aguas.

REFERENCIAS

1. Mon, R., Vergara, G.: The geothermal area of the eastern border of the Andes of North Argentina at Tucumán Province. *Bulletin of the International Association of Engineering Geology* 35 (1987), págs. 87-92.
2. Bundschuh, J., Pérez Carrera, A., Litter M.I. (eds): *Distribución del arsénico en la región Ibérica e Iberoamericana*, Argentina, Editorial Programa Iberoamericano de Ciencia y Tecnología para el Desarrollo, Buenos Aires, Argentina, 2008.
3. d'Hiriart, J., Hidalgo, M. del V., García, M. G., Litter, M.I., Blesa, M. A.: *Arsenic removal by solar oxidation in groundwater of Los Pereyra, Tucumán Province, Argentina*. En: J.

- Bundschuh, M.A. Armienta, P. Bhattacharya. J. Matschullat, P. Birkle, A.B. Mukherjee (eds. de la serie): *Natural Arsenic in Groundwater of Latin America - Occurrence, health impact and remediation*. Balkema Publisher, Lisse, Holanda, 2009, págs. 615-624.
4. Código Alimentario Argentino. http://www.anmat.gov.ar/codigoa/CAPITULO_XII_Agua_actualiz-4-10.pdf, Abril 2010.
 5. World Health Organization, Guidelines for drinking water quality. Vol. 1, Recommendations, 3rd. Ed., Ginebra, 2004.
 6. García, M.G., Hidalgo, M. del V., Litter, M.I., Blesa, M.A.: Remoción de arsénico mediante el método RAOS en Los Pereyra, Provincia de Tucumán, Argentina. En: M.I. Litter, H.D. Mansilla (eds): *Remoción de arsénico asistida por luz solar en comunidades rurales de América Latina* - Proyecto OEAAE 141, Digital Grafic, La Plata, 2003, págs. 9-33. Disponible en: <http://www.cnea.gov.ar/xxi/ambiental/agua-pura/default.htm>.
 7. García, M.G., Lin, H.J., Custo, G., d'Hiriart, J., Hidalgo, M. del V., Litter, M.I., Blesa, M.A.: Avances en remoción de arsénico por oxidación solar en aguas de Tucumán, Argentina. En: M.I. Litter, A. Jiménez González (eds): *Avances en tecnologías económicas para la desinfección, descontaminación y remoción de arsénico en aguas de comunidades rurales de América Latina* (métodos FH y RAOS) – Proyecto OEA AE 141, Digital Grafic, La Plata, 2004, págs. 43-63. Disponible en: <http://www.cnea.gov.ar/xxi/ambiental/agua-pura/default.htm>.
 8. García, M.G., d'Hiriart, J., Giullitti, J., Lin, H., Custo, G., Hidalgo, M.V., Litter, M.I., Blesa, M.A.: Solar light induced removal of arsenic from contaminated groundwater: the interplay of solar energy and chemical variables. *Solar Energy* 77 (2004), págs. 601-613.
 9. American Public Health Association, American Water World Association, Water Pollution Control Federation (APHA): *Standard methods for the examination of water and wastewater*. 17th Edition. Baltimore, Maryland, 1989.
 10. Mateu, M.: *Remoción de arsénico por fotocátalisis heterogénea*. Trabajo de tesis de Maestría de la Universidad de Buenos Aires, 2007.
 11. Morgada, M.E., Mateu, M., Bundschuh, J., Litter, M.I.: Arsenic in the Iberoamerican Region. The Iberoarsen Network and a possible economic solution for arsenic removal in isolated rural zones. *e-Terra*, <http://e-terra@geopor.pt>, Volumen 5 - nº 5 (2008).
 12. Morgada de Boggio, M.E., Levy, I.K., Mateu, M., Litter, M.I.: Tecnologías económicas basadas en la fotocátalisis heterogénea y el hierro cerovalente para la remoción de arsénico en la Llanura Chacopampeana, Argentina. En: Litter, M.I. (ed.): *Resultados finales del Proyecto OEAAE141: investigación, desarrollo, validación y aplicación de tecnologías solares para la potabilización de agua en zonas rurales aisladas de América Latina y el Caribe*. Cap. 1. (2006), págs. 11-37. Disponible en: <http://www.cnea.gov.ar/xxi/ambiental/agua-pura/default.htm>.
 13. Morgada de Boggio, M.E., Levy, I.K., Mateu, M., Bhattacharya, P., Bundschuh, J., Litter, M.I.: Low-cost technologies based on heterogeneous photocatalysis and zerovalent iron for arsenic removal in the Chacopampean plain, Argentina. En: Bundschuh, J., Armienta, M.A., Bhattacharya, P., Matschullat, J., Birkle, P., Mukherjee, A.B. (eds.): *Natural Arsenic in Groundwater of Latin America - Occurrence, health impact and remediation*. Balkema Publisher, Lisse, Holanda, Volumen 1 de la serie de libros interdisciplinarios: "Arsenic in the Environment", Jochen Bundschuh y Prosun Bhattacharya (eds.), págs. 677-686.
 14. Meichtry J.M., Lin H.J., de la Fuente L., Levy I.K., Gautier E., Blesa M.A., Litter M.I.: Low-cost TiO₂ photocatalytic technology for water potabilization in plastic bottles for isolated regions. Photocatalyst fixation. *J. Sol. Energy Eng.* 129 (2007), págs. 119-126.
 15. Lenoble, V., Deluchat, V., Serpaud, B., Bollinger, J.-C.: Arsenite oxidation and arsenate determination by the molybdene blue method. *Talanta* 61 (2003), págs. 267-276.
 16. Castro de Esparza, M.L., Litter, M.I., Wong, M., Mori, V: *Métodos espectrofotométricos UV-Vis*. En: M.I. Litter, M.A. Armienta, S.S. Fariás (eds.): *Metodologías analíticas para la determinación y especiación de arsénico en aguas y suelos.*, Argentina, Ed. CYTED, Buenos Aires, Argentina, 2009, págs. 43-64.
 17. Morgada, M.E., Levy, I.K., Salomone, V., Fariás, S.S, López, G., Litter, M.I.: Arsenic (V) removal with nanoparticulate zerovalent iron: effect of UV light and humic acids. *Cat. Today* 143 (2008), págs. 261-268.
 18. Kanel, S., Greneche J.-M., Choi, H.: Arsenic(V) removal from groundwater using nanoscale zerovalent iron as a colloidal reactive barrier material. *Environ. Sci. Technol.* 40 (2006), págs. 2045-2050.

19. Driehaus, W.: Technologies for arsenic removal from potable water. En: J. Bundschuh, P. Bhattacharya, D. Chandrasekharam (eds): *Natural arsenic in groundwater -Occurrence, remediation and management*. Balkema Publisher, Lisse, The Netherlands, 2005, págs. 189-203.

Capítulo 13

Experiencias de remoción de arsénico realizadas en Argentina por corrosión electroquímica de un lecho fijo de hierro

ROBERTO CÁCERES, LUIS AGUIRRE Y CLARA XIMENA CÁCERES

13.1. ABATIMIENTO DE ARSÉNICO POR CORROSIÓN ELECTROQUÍMICA DE UN LECHO FIJO DE HIERRO

13.1.1. Introducción [1-7]

El procedimiento continuo de abatimiento de arsénico por corrosión electroquímica de un lecho fijo de hierro metálico desarrollado y por el que trabajan las plantas de tratamiento presentadas en este trabajo es ideal para aplicar en pequeña escala (desde una vivienda individual a agrupaciones de unos pocos cientos de personas).

El procedimiento consiste en:

1. Clorar el agua cruda para oxidar las especies arsenicales presentes y proporcionar hipoclorito para el paso siguiente.
2. Pasar el agua a través de un lecho relleno con viruta o trozos de hierro a efectos de formar Fe_2O_3 , que es el agente de separación.
3. Acondicionar el floculo formado en la etapa anterior.
4. Filtrar el agua.

El procedimiento fue desarrollado siguiendo una metodología estricta: estudios termodinámicos, estudios cinéticos, desarrollo de modelos matemáticos y optimización del proceso. Desarrollado el procedimiento, se validaron los resultados en campo.

Para la validación se utilizaron prototipos construidos con elementos estándares de plástico de bajo costo. El insumo permanente fue hipoclorito de sodio. La reposición del hierro consumido se realizó aproximadamente cada un año. El seguimiento de estas plantas permite asegurar que, aún operadas por personas no técnicas, el porcentaje de arsénico eliminado del agua es superior al 90%.

13.1.2. Reacciones químicas involucradas

a) Durante la cloración (Figuras 13.1 y 13.2), se produce la oxidación del As(III) presente en el agua a As(V), de acuerdo a las siguientes reacciones:

Reacciones de oxidación:



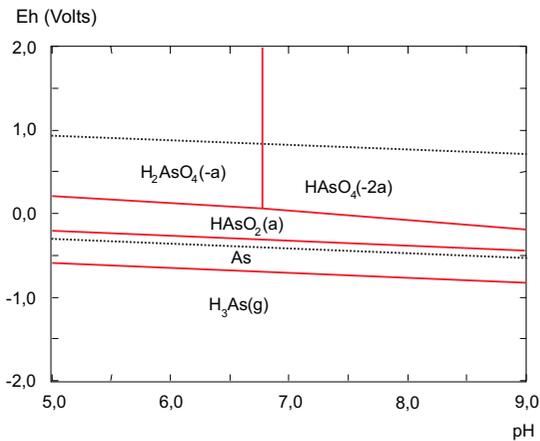


Figura 13.1. Sistema As–H₂O a 20 °C.

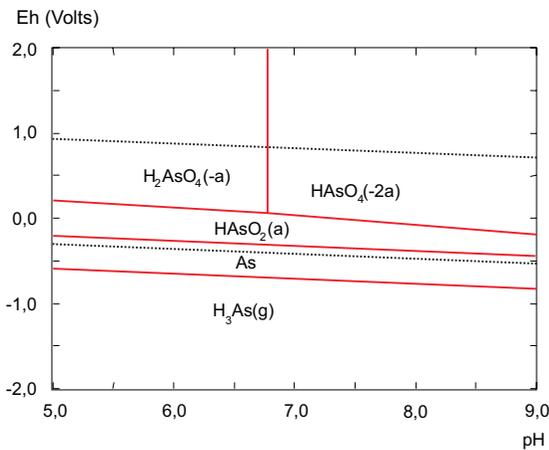


Figura 13.2. Estabilidad de hipocloritos a 20 °C.

Reacción de reducción:



El límite entre las reacciones (1) y (2) se encuentra a pH 6,78 (Figura 13.1).

b) En el lecho (reactor) con hierro metálico se produce el sol de Fe_2O_3 de acuerdo con una serie de reacciones que se exponen a continuación.

Primera etapa: corrosión electroquímica

Para simplificar el tratamiento sólo se mostrarán las reacciones que se producen a pH > 5,6 (Figura 13.3).

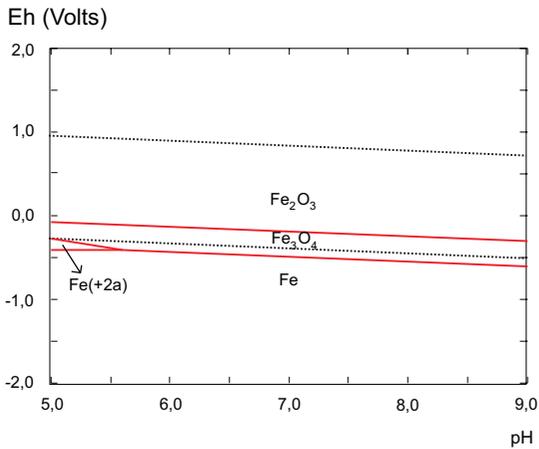


Figura 13.3. Sistema Fe – H₂O a 20 °C.

Reacción anódica:



Reacción catódica:



La reacción global ((4) + (5) + (6)) es:



Segunda etapa: oxidación química

En presencia de hipoclorito, el electrodo de hierro se despolariza y la reacción (7) no se detiene. Tampoco se formará una capa pasivante de Fe₂O₃ (por la presencia de ión cloruro) y como el sistema metal/agua se encuentra en la zona de picado [8], también se superpone este efecto. En consecuencia, no se pasiva el metal.

En la Figura 13.2, estabilidad de hipocloritos a 20 °C, puede observarse que el límite de estabilidad de las especies HClO y ClO⁻ se produce a pH 7,7. Por lo tanto, suponiendo pH < 7,7:

Reacción de oxidación:



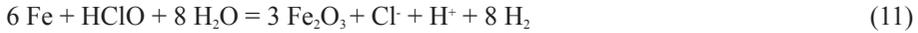
Reacción de reducción:



La reacción global, (8) + (9), es:



La reacción global, (7) + (10), es:



Esta es la reacción global del procedimiento desarrollado y tiene los parámetros termodinámicos mostrados en la Tabla 13.1. Los valores muestran que la reacción posee una notable irreversibilidad.

Tabla 13.1. Valores termodinámicos de la ecuación 11.

Temperatura (°C)	ΔH (kcal)	ΔS (cal/°C)	ΔG (kcal)	K
20	58,760	143,406	-100,800	$1,428 \times 10^{25}$

13.1.3. Diagrama de flujo del procedimiento

En concordancia con lo anterior, el diagrama de flujo del procedimiento desarrollado es el siguiente:

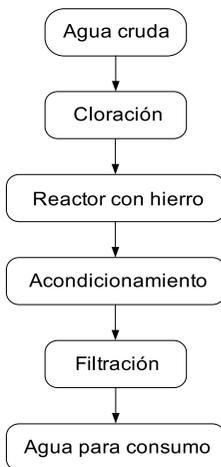


Figura 13.4. Diagrama de flujo del procedimiento.

13.1.4. Desarrollo del procedimiento

El desarrollo del procedimiento por el que trabajan las plantas de abatimiento de arsénico, cuya representación esquemática se muestra en la Figura 13.5, se presenta en las referencias [1-7]. Para postular el procedimiento, se realizaron los estudios termodinámicos mediante diagramas Eh - pH. En la etapa de estudios cinéticos, se realizaron los ensayos a escalas de laboratorio y banco, se desarrollaron los modelos matemáticos pertinentes y se efectuaron optimizaciones del proceso a efectos de mejorar la calidad del agua tratada.

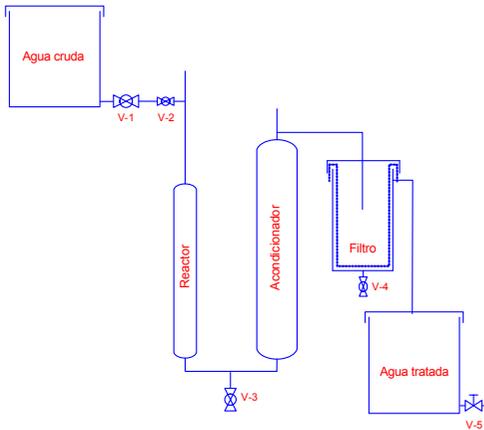


Figura 13.5. Representación esquemática de la planta de tratamiento.

13.2. VALIDACIÓN DE LOS RESULTADOS: TRABAJO CON PROTOTIPOS EN CAMPO

El primer prototipo, Figura 13.6, fue montado en la Escuela Dr. Juan Carlos Navarro de la localidad El Encón, departamento 25 de Mayo, provincia de San Juan, República Argentina.



Figura 13.6. Prototipo montado en la escuela de El Encón.

El volumen de reactor fue de aproximadamente 2 L y tenía una capacidad de producción de 6 L h⁻¹. La planta operó durante los últimos meses de 2004 utilizando como alimentación agua cruda de El Encón. A comienzos de 2005, el municipio tendió un acueducto para llevar agua desde la localidad Camarico (distante 29 km de El Encón). El agua es de una calidad sensiblemente superior ya que posee un contenido de arsénico de 57 µg L⁻¹ (en tanto que el agua de El Encón posee un contenido de 280 µg L⁻¹). La planta montada en la escuela que comenzó a operar con agua de El Encón luego lo hizo con agua de Camarico. El seguimiento realizado permitió asegurar que, aún operado por personal sin conocimientos técnicos, el porcentaje de arsénico eliminado del agua era superior al 90 %.

Se colocó un segundo prototipo en el albergue de la misma escuela Dr. Juan C. Navarro (Figura 13.7). La planta tenía una capacidad de producción de aproximadamente 60 L h⁻¹ (volumen de reactor: 18 L). El equipo trabajó con agua cruda proveniente de Camarico y fue operado por personal del albergue. El seguimiento realizado por un año confirmó que con este prototipo el porcentaje de arsénico eliminado del agua fue también superior al 90 %.



Figura 13.7. Prototipo montado en el albergue de la escuela de El Encón.

Respecto a los insumos, se consumieron en promedio 0,200 L de hipoclorito de sodio 55 g de Cl y 10 g de Fe metálico por cada 1.000 L de agua.

A continuación, se presentan los análisis de las aguas crudas de El Encón y Camarico.

Tabla 13.2. Características de las aguas de El Encón y Camarico.

Localidad	El Encón	Camarico
SiO ₂ (mg L ⁻¹)	9,2	9,8
Fe _{Total} (mg L ⁻¹)	0,90	0,20
Mn _{Total} (mg L ⁻¹)	0,09	0,00
F ⁻ (mg L ⁻¹)	2,4	1,1
B (mg L ⁻¹)	1,60	1,10
NO ₃ ⁻ (mg L ⁻¹)	2,7	4,0
Al ³⁺ (mg L ⁻¹)	1,20	0,00
Cd ²⁺ (mg L ⁻¹)	0,00	0,00
Zn ²⁺ (mg L ⁻¹)	0,02	0,02
Cu ²⁺ (mg L ⁻¹)	0,00	0,00
Cr ⁶⁺ (mg L ⁻¹)	0,00	0,00
Pb ²⁺ (mg L ⁻¹)	< 0,05	< 0,05
V (mg L ⁻¹)	< 0,10	< 0,10
Ni (mg L ⁻¹)	0,00	0,00
As _{Total} (µg L ⁻¹)	280	57
Profundidad del pozo (m)	277	448
Caudal de extracción (m ³ h ⁻¹)	80	332

13.3. OTRAS EXPERIENCIAS

Se realizaron una serie de experiencias con aguas de otros orígenes a efectos de comprobar el comportamiento del procedimiento. Los ensayos se llevaron a cabo en laboratorio en una planta de 1,5 L de volumen de reactor, operada a un caudal de 6 L h⁻¹, presentada en la Figura 13.8.



Figura 13.8. Planta para ensayos en laboratorio.

En la Tabla 13.3 se presentan sintéticamente los resultados.

Tabla 13.3. Resultados con aguas de otros orígenes.

Origen	Contenido de As en el agua ($\mu\text{g L}^{-1}$)	
	Cruda	Tratada
Puesto La Pampa Blanca, Departamento Lavalle, Mendoza	560	< 10
Monte Quemado, Departamento Copo, Santiago del Estero	750	20
San José / Laguna del Rosario, Departamento Lavalle, Mendoza	190	< 10

Actualmente se trabaja, por convenio con el Ministerio de Salud de la Nación, en la provisión de cuatro plantas para abatimiento de arsénico que operan por este procedimiento. Las plantas se instalan en el Departamento Lavalle, Provincia de Mendoza, dos en la localidad San José y las restantes en Laguna del Rosario. Además, se difunden las características y beneficios de la tecnología a la comunidad interesada y se capacita a las personas responsables del funcionamiento, cuidado y mantenimiento de las plantas. Se lleva a cabo un seguimiento de las nuevas instalaciones por un periodo de un año. En la Figura 13.9 se observa la planta instalada en la escuela de San José.



Figura 13.9. Planta instalada en la escuela de San José.

13.4. CONCLUSIONES

El procedimiento desarrollado de abatimiento de arsénico por corrosión electroquímica de un lecho fijo de hierro resulta ser apropiado para eliminar arsénico de aguas destinadas a consumo humano en poblaciones dispersas (pequeña y mediana escala) ya que:

- Las plantas, construidas con elementos estándares de plástico, son de bajo costo.
- No utiliza energía eléctrica.
- Es operable por personas sin conocimientos técnicos.
- Emplea insumos fáciles de obtener (lavandina y hierro).
- Los residuos no representan un problema medioambiental.
- Se obtienen aguas con niveles de arsénico apropiados (establecidos por normas).
- Los niveles de cloro y de hierro remanentes en el agua tratada son inferiores a los establecidos por el Código Alimentario Argentino ($0,2 \text{ mg L}^{-1}$ y $0,30 \text{ mg L}^{-1}$, respectivamente).

La reposición del hierro metálico consumido se debe hacer aproximadamente cada año.

El seguimiento de estas plantas montadas en campo permite asegurar que, aún operado por personas sin conocimientos técnicos, el porcentaje de arsénico eliminado del agua es superior al 90 %.

REFERENCIAS

1. Cáceres, R.E.: *Proceso en lecho fijo de hierro metálico para la eliminación de arsénico de aguas en pequeñas instalaciones*. Editor: Roberto Edgar Cáceres. San Juan, Argentina, 2007.
2. García, S.I., Villamil Lépori, E.C., Swiecky, C., Cáceres, R.E., Cáceres, C.X. y otros.: *Epidemiología del hidroarsenicismo crónico regional endémico en la República Argentina. Estudio colaborativo multicéntrico*. Editado por Ministerio de Salud de la Nación - Asociación Toxicológica Argentina - Secretaría de Ambiente y Desarrollo Sustentable, Buenos Aires, Argentina, 2006.
3. Litter M.I., Fernández R.G., Cáceres R.E., Grande Cobián D., Cicerone D., Fernández Cirelli A., *Tecnologías de bajo costo para el tratamiento de arsénico a pequeña y mediana escala, Ingeniería Sanitaria y Ambiental*, 100 (2008), págs. 41-50.
4. Cáceres, R.E., Aguirre, L.O., Orellana Rosas, E., Cáceres, C.X. Procedimiento de abatimiento de

- arsénico en poblaciones dispersas. Actas (en CD) del *XXI Congreso Nacional del Agua "Conagua 2007"*, Tucumán, Argentina, 2007.
5. Cáceres R.E., Aguirre L.O., Orellana Rosas E., Segovia R.F.: Arsenic Removal From Water Through Pitting Corrosion of a Metallic Iron Fixed Bed. Actas de *ENPROMER 2005, 2nd Mercosur Congress on Chemical Engineering, 4th Mercosur Congress on Process Systems Engineering*. Rio de Janeiro, Brasil, 2005.
 6. Cáceres, R.E., Pia J.M., Aguirre, L.O., Orellana Rosas, E.; Cáceres, C.X., Segovia R.F.: Modelo logístico para predecir la eliminación de arseniatos en procesos que utilizan hierro férrico como agente de separación. *ALDEQ* (Año XVII N° XVIII, 2004), págs. 131-139.
 7. Cáceres, R.E., Pia J.M., Aguirre, L.O., Orellana Rosas, E., Cáceres, C.X., Segovia, R.F.: Tratamiento de aguas con elevado contenido de arsénico en la Provincia de San Juan. *ALDEQ* (Año XV N° XV, 2002), págs. 265-271.
 8. Pourbaix, M. *Lectures on electrochemical corrosion*. Plenum Press, New York, N.Y., EE.UU., 1973.

Capítulo 14

Uso de plantas acuáticas para la remoción de arsénico del agua

ALEJO PÉREZ CARRERA, CLAIRE CAYLA, JULIE FABRE Y ALICIA FERNÁNDEZ CIRELLI

14.1. INTRODUCCIÓN

En distintos capítulos de este volumen se han mencionado diferentes métodos de remoción de arsénico en el agua, tanto convencionales como emergentes e innovadores. En este capítulo nos referiremos a procesos de remoción que usan biosorbentes, es decir, materiales derivados de la biomasa, capaces de remover metales pesados y otros elementos de soluciones acuosas diluidas. Varios de ellos han sido probados a escala de laboratorio, como algas, hongos y bacterias [1].

La **biosorción** es la inmovilización pasiva de los metales por la biomasa, que se basa principalmente en la “afinidad” entre el sorbente y la sustancia en cuestión. Los mecanismos de sorción en la superficie celular son independientes del metabolismo de la célula y están basados en interacciones fisicoquímicas entre los metales y los grupos funcionales de la pared celular. Este tipo de tecnologías de biosorción poseen como ventajas la posibilidad de reutilización del biomaterial, bajos costos operativos, bajos tiempos operativos y el hecho de que no producen compuestos secundarios que podrían ser tóxicos. Por ejemplo, las algas son convenientes como biosorbentes debido a su disponibilidad en agua dulce o salada y a su elevada superficie y alta capacidad de sorción.

La **bioacumulación** es, en contraste, un proceso intracelular de acumulación de metales que implica el transporte metabólico activo y otros mecanismos como la precipitación intracelular, la metilación, etc. A veces se le llama biosorción activa, debido a que depende del metabolismo celular y puede ser inhibido por agentes metabólicos como las bajas temperaturas, la carencia de energía, etc.

Durante los últimos años, se han desarrollado estrategias de remoción de contaminantes de diferentes matrices ambientales, principalmente agua y suelo, utilizando diferentes especies de plantas. Este conjunto de metodologías conocido como **fitotecnologías** incluye el uso de plantas acuáticas para la remoción de elementos tóxicos del agua, siendo el principal mecanismo de captación la sorción a través de las raíces [2,3]. Las plantas acuáticas condicionan las propiedades fisicoquímicas del agua mediante la regulación de los intercambios entre los ecosistemas acuáticos y terrestres. Pueden agruparse, de acuerdo a su forma de desarrollo, en plantas enraizadas y no enraizadas o flotantes. Estas últimas tienen la ventaja de formar una densa trama de raíces y rizomas sumergidos que ocupan toda la superficie del cuerpo de agua y actúan como filtro.

En trabajos realizados en el grupo Centro de Estudios Transdisciplinarios del Agua (CETA, Facultad de Ciencias Veterinarias de la Universidad de Buenos Aires, Argentina), se han utilizado macrófitas flotantes (*Spirodela intermedia*, *Lemna minor* y *Pistia stratiotes*) en experimentos de remoción simultánea de metales pesados del agua (Cu^{2+} , Zn^{2+} , Pb^{2+} , Fe^{2+} , Mn^{2+} y Cr^{2+}) utilizando las plantas acuáticas vivas y desecadas, con muy buenos resultados [2,4,5]. El Pb^{2+} y Cd^{2+} fueron los elementos más eficientemente removidos por los tres tipos de plantas. El mecanismo involucrado en la biosorción fue el intercambio de iones entre metales monovalentes como iones móviles intercambiables presentes en la biomasa de las macrófitas e iones de metales pesados y protones tomados desde el agua. Esta metodología extensiva o blanda también ha tratado de adaptarse a la remoción de arsénico del agua; sin embargo, su uso no ha sido aún completamente desarrollado.

En la literatura, aparecen trabajos que involucran experimentos con plantas acuáticas para la remoción de arsénico del agua. Las especies utilizadas son *Ceratophyllum demersum*, *Myriophyllum propinquum*, *Rorippa nasturtium aquaticum*, *Azolla caroliniana*, *Azolla filiculoides*, *Spirodela polyrhiza*, *Lepidium sativum*, *Eichornia crassipes*, *Lemna minor*, *Lemna gibba* y *Spirodela intermedia* [5-12].

En este capítulo, se analizan los resultados de trabajos publicados de remoción de arsénico del agua utilizando macrófitas flotantes y su posibilidad de aplicación como metodología de tratamiento. Se dan también algunas experiencias realizadas en el grupo del CETA.

14.2. EXPERIMENTOS DE REMOCIÓN DE ARSÉNICO DEL AGUA UTILIZANDO PLANTAS FLOTANTES COLECTADAS EN CUERPOS DE AGUA SUPERFICIAL CONTAMINADOS

En los estudios realizados, las macrófitas se colectaron en áreas donde existían aguas contaminadas con arsénico por causas naturales como el río Waikato, que es parte del sistema hídrico de la zona volcánica de Taupo, en Nueva Zelanda [6], o por actividades antrópicas como las aguas residuales de una mina abandonada de uranio en la región de Sajonia, Alemania [7]. Se recolectaron muestras de agua, plantas y sedimentos y se analizaron para determinar la concentración de arsénico en las mismas.

La concentración de arsénico en agua y vegetales fue determinada por espectrometría de absorción atómica o por espectrometría de fluorescencia atómica. En algunos casos, se determinó la presencia de otros elementos como hierro y fosfato en muestras de agua y vegetales.

Para evaluar la capacidad de acumulación de las plantas se utilizaron dos coeficientes:

- El coeficiente de bioacumulación [6,9]:

$$\varphi = [\text{As}]_{\text{planta}} / [\text{As}]_{\text{agua}} \quad (1)$$

donde:

$[\text{As}]_{\text{planta}}$ = concentración acumulada del elemento en la planta (mg kg^{-1})

$[\text{As}]_{\text{agua}}$ = concentración del metal soluble en la solución (mg L^{-1})

- Valores de bioacumulación [11]:

$$\Phi = g_u / g_t \quad (2)$$

donde:

g_u = masa de arsénico en la planta

g_L = biomasa seca.

En muchos experimentos, como en el caso de los realizados en la zona volcánica de Taupo, Nueva Zelanda, en las plantas colectadas la concentración de arsénico fue mayor que la existente en el agua de la cual fueron colectadas, mostrando así las propiedades de bioacumulación de las especies [6].

Además, la concentración de arsénico en las plantas fue superior a aquéllas cultivadas en condiciones de laboratorio con contenidos similares de arsénico en el agua. En efecto, en los experimentos realizados con *Lepidium sativum* se halló una concentración de arsénico aproximadamente cinco veces mayor que aquéllas cultivadas en condiciones de laboratorio con las mismas concentraciones en el agua. Una explicación posible es que en los experimentos de laboratorio se utilizaron plantas flotantes mientras que las recolectadas en el río presentaban raíces en contacto con los sedimentos donde los niveles de arsénico fueron mayores que los hallados en el agua [8]. Otra explicación podría ser la presencia de óxidos de metales que pueden unirse a las plantas acuáticas y adsorber arseniato y otros elementos disueltos. En la zona volcánica de Taupo, la concentración de estos iones en las plantas fue superior a las concentraciones requeridas para los procesos metabólicos. Se encontraron correlaciones positivas entre las concentraciones de arsénico y hierro. Además, el arsénico fue rápidamente desorbido de las plantas colectadas *in situ*.

14.3. EXPERIMENTOS DE REMOCIÓN DE ARSÉNICO DEL AGUA A ESCALA DE LABORATORIO UTILIZANDO MACRÓFITAS

En los trabajos analizados, se realizaron en casi todos los casos experimentos de remoción de arsénico del agua utilizando diferentes especies de macrófitas y concentraciones conocidas de este elemento [5,7-11].

En los experimentos realizados, se utilizaron plantas cultivadas o provenientes de sitios no contaminados que fueron expuestas a soluciones con nutrientes (KNO_3 , NH_4NO_3 , K_2HPO_4 , etc. [10]) y concentraciones conocidas de arsénico en un rango de entre 0 a 6 mg L⁻¹. La sorción del elemento por las plantas fue determinada a través del tiempo, recolectando muestras de agua en los reactores utilizados. El final de los experimentos se alcanzó cuando se estableció el estado de equilibrio (es decir, cuando la concentración de arsénico en el agua fue constante) o luego de un número de días estipulado previamente. Las plantas fueron secadas, y se calculó la concentración final de dicho metal en los vegetales. Se utilizaron como control dos tratamientos: uno con agua y arsénico sin plantas y otro con plantas pero sin arsénico en el agua.

En algunos experimentos [10], se determinó la desorción del arsénico a partir de plantas cultivadas con soluciones de arsénico o provenientes de sitios contaminados. Las plantas se dispusieron en reactores con agua sin arsénico y se determinó la concentración de este elemento a través del tiempo.

En otros experimentos, se analizó también la interacción del arsénico con algunos elementos (hierro, fósforo). Así, la absorción de arsénico por las plantas se midió en presencia de fosfato en diferentes concentraciones en las aguas contaminadas con arsénico [11].

Zhang y col. [10] realizaron un análisis de la cinética de absorción y de especiación de arsénico para determinar el patrón de absorción del mismo. Las muestras fueron incubadas en soluciones con diferentes concentraciones de arsénico, y la concentración

del mismo fue determinada luego de que las muestras fueran lavadas para remover el arsénico adsorbido por las paredes celulares. La presencia de diferentes especies de arsénico fue determinada por cromatografía líquida de alta resolución acoplada con espectrometría de masa.

Estos experimentos de sorción de arsénico por parte de las plantas [5,8,9,11] mostraron una correlación positiva entre la concentración de arsénico en aguas y en los vegetales. En algunos casos, la relación entre las concentraciones de arsénico en las plantas y en el agua aumentó exponencialmente a medida que la concentración de arsénico en el agua se incrementó [8,9]. Este tipo de incremento se asocia usualmente con la exclusión activa, es decir, a bajas concentraciones, la planta es capaz de repeler al elemento; esta barrera se rompe cuando las concentraciones son elevadas. Se comprobó que la mayoría del arsénico en la planta se almacena en las hojas [8].

De acuerdo con los resultados obtenidos de concentración de arsénico en el agua registrados a lo largo de los experimentos, se calcularon los porcentajes de remoción para las especies estudiadas. Así, se puede notar que los mejores porcentajes de remoción se observaron con *Lemna gibba* (40,3%) y *Lemna minor* (hasta 52%); en cambio, para *Spirodela intermedia*, los porcentajes obtenidos fueron prácticamente nulos.

En algunos experimentos [5], se observó también que el porcentaje de remoción varía con la concentración inicial de arsénico. Así, en el caso de *Lemna minor*, el porcentaje de remoción más alto (52%) al finalizar el experimento se observó cuando la concentración de arsénico en el agua fue de 0,5 mg L⁻¹. Para las demás concentraciones, el porcentaje de remoción fue menor.

La Tabla 14.1 resume los principales resultados obtenidos con las macrófitas estudiadas en los experimentos con la concentración de arsénico final en las plantas.

14.3.1. Influencia de las condiciones climáticas

El coeficiente de acumulación no debería ser el único parámetro a tener en cuenta cuando se estudia la capacidad de fitorremediación de las distintas especies vegetales. Puede ser que dos especies tengan la misma capacidad de bioacumulación, pero no la misma eficiencia de remoción de arsénico en determinadas condiciones climáticas. En efecto, la eficiencia de remoción por parte de la planta dependerá de la producción de biomasa, que a su vez se verá influida por las condiciones climáticas según sean o no favorables a la misma [12]. Por ejemplo, el lirio de agua (*Eichhornia crassipes*) fue considerado una alternativa confiable para la remediación de arsénico en las condiciones climáticas de los bosques tropicales secos en Tarabana, Venezuela; sin embargo, en dichas condiciones *Lemna minor* no fue considerada una especie confiable.

Spirodella intermedia y *Lemna minor* presentan la ventaja de crecer bajo condiciones climáticas variadas. También disminuyen la producción de algas al competir por nutrientes y extenderse sobre toda la superficie acuática, restringiendo la penetración de la luz y consecuentemente la fotosíntesis [12].

Tabla 14.1. Comparación entre los distintos experimentos de remoción de arsénico del agua.

Especie	Número de repeticiones de los tratamientos y del control	Inoculación inicial	[As] inicial en el agua	Duración del experimento	[As] en las plantas al finalizar el experimento	Tasa de remoción (%)	Referencia
<i>Lepidium sativum</i>	3 repeticiones de cada tratamiento. Control: reactor con As, sin plantas	12 g de plantas en cada reactor con 0,8 L de solución de As	6 tratamientos, desde <0,01 hasta 0,8 mg L ⁻¹	8 días	Desde 0,02 (control) hasta 106 mg kg ⁻¹ de materia seca	7,3%	(8)
<i>Eichornia crassipes</i>	5 repeticiones de cada tratamiento. Control: un reactor con As, sin plantas y otro con plantas pero sin As	1000 g de plantas en recipientes plásticos de 20 L. Densidad de plantas: 4 kg m ⁻² base húmeda	0,15 mg L ⁻¹	21 días	1,8 mg kg ⁻¹ base húmeda	--	(7)
<i>Lemna minor</i>	5 repeticiones de cada tratamiento. Control: un reactor con As, sin plantas y otro con plantas pero sin As	670 g de plantas en recipientes plásticos de 20 L. Densidad de plantas: 1 kg m ⁻² base húmeda	0,15 mg L ⁻¹	21 días	2,5 mg kg ⁻¹ base húmeda	--	(7)
<i>Lemna minor</i>	2 repeticiones de cada tratamiento. Control: un reactor con As, sin plantas y otro con plantas pero sin As	25 g de plantas en reactores de 2,5 L	0,5; 1 y 2 mg L ⁻¹	13 días	--	38 a 52 %	(5)
<i>Lemna gibba</i>	--	150 plantas precultivadas durante 7 días e inoculadas con 0,7 L de una solución de As.	0,01; 0,05; 0,1; 0,25; 0,5; 1 mg L ⁻¹	21 días	--	40,3%	(9)

<i>Spirodela polyrhiza L.</i>	3 repeticiones y un control para cada tratamiento.	120 plantas precultivadas durante 2 semanas.	0,3 mg L ⁻¹	6 días	26,5 mg kg ⁻¹ base seca	--	(11)
<i>Azolla caroliniana</i>	3 repeticiones	--	3,7 mg L ⁻¹	10 días	284 mg kg ⁻¹ base seca	--	(10)
<i>Azolla filiculoides</i>	3 repeticiones	--	3,7 mg L ⁻¹	10 días	54 mg kg ⁻¹ base seca	--	(10)
<i>Ceratophyllum demersum</i>	3 repeticiones de cada tratamiento. Control: reactor con plantas, sin As.	Las plantas (18 g) fueron colocadas en un reactor de 2 L conteniendo 1,5 L de solución de As.	0,1; 0,3; 1 y 3 mg L ⁻¹	6 semanas, la solución de As fue reemplazada a las 3 semanas.	Entre 100 y 1800 mg kg ⁻¹ base seca	--	(6)
<i>Rorripa nasturtium-aquaticum</i>	3 repeticiones de cada tratamiento. Control: reactor con plantas, sin As.	Las plantas (18 g) fueron colocadas en un reactor de 2 L conteniendo 1,5 L de solución de As.	0,1; 0,3; 1 y 3 mg L ⁻¹	6 semanas, la solución de As fue reemplazada a las 3 semanas.	Entre 100 y 300 mg kg ⁻¹ base seca	--	(6)
<i>Myriophyllum propinquum</i>	3 repeticiones de cada tratamiento. Control: reactor con plantas, sin As.	Las plantas (18 g) fueron colocadas en un reactor de 2 L conteniendo 1,5 L de solución de As.	0,1; 0,3; 1 y 3 mg L ⁻¹	6 semanas, la solución de As fue reemplazada a las 3 semanas.	Entre 100 y 400 mg kg ⁻¹ base seca	--	(6)
<i>Spirodella intermedia</i>	2 repeticiones de cada tratamiento control: un reactor con As, sin plantas y otro con plantas pero sin As.	25 g de plantas en reactores de 2,5 L	0,5; 1 y 2 mg L ⁻¹	13 días	--	La concentración de As en el agua no varió a lo largo del experimento.	(5)
<i>Spirodela polyrhiza L.</i>	3 repeticiones y un control para cada tratamiento.	120 plantas precultivadas durante 2 semanas.	0,3 mg L ⁻¹	6 días	26,5 mg kg ⁻¹ base seca	--	(11)

14.3.2. Toxicidad del arsénico y tolerancia de las plantas

En algunos de los trabajos relevados se analizó la influencia de la concentración de arsénico sobre la densidad de plantas y la producción de biomasa para ver como se afectaban estos parámetros debido a la presencia del elemento [6-11]. A una concentración de $0,15 \text{ mg L}^{-1}$, el arsénico no tuvo influencia en la densidad de *Lemna minor* y *Eichhornia crassipes* [7]. Para el caso de *Lemna gibba*, en condiciones de laboratorio, la planta toleró una concentración de arsénico en un rango de $0,01-0,5 \text{ } \mu\text{g L}^{-1}$, pero por arriba de este nivel se observaron signos de toxicidad. Como consecuencia, la producción de biomasa se redujo [9]. Se encontró una correlación negativa ($r = -0,87$, $p < 0,02$) entre la producción de biomasa en *Ceratophyllum demersum* y *Myriophyllum propinquum* y la concentración de arsénico en el ambiente, mientras que *Rorippa nasturtium-aquaticum* no se afectó significativamente [6].

Para poder comparar la tolerancia al arsénico de diferentes especies de plantas, debe determinarse el valor de EC_{50} , que se define como la concentración de arsénico que causa el 50% de inhibición en el crecimiento de la biomasa. La respuesta en la producción de biomasa de *Azolla caroliniana* y *Azolla filiculoides* con concentraciones crecientes de arsénico se describió con una ecuación logarítmica. Estas ecuaciones fueron utilizadas para estimar los valores EC_{50} y EC_{25} de ambas especies. Se encontró que *Azolla filiculoides* ($EC_{25} = 53,1 \pm 5,7 \text{ } \mu\text{M}$) fue más resistente que *Azolla caroliniana* ($EC_{25} = 22,5 \pm 5,9 \text{ } \mu\text{M}$). En otros experimentos se expusieron más de 50 especies de *Azolla* durante 10 días a soluciones con $50 \text{ } \mu\text{M}$ de arsenito; 30 de ellas no sobrevivieron [10].

14.3.3. Dinámica de entrada de arsénico a las plantas

Durante la realización de los experimentos en condiciones de laboratorio, se observaron cambios en la dinámica de sorción de arsénico en las plantas. *Lemna minor* mostró una mayor remoción de arsénico del agua en las primeras 24 horas del experimento (22-25%), para todas las concentraciones ensayadas. Luego, la cantidad de arsénico removido fue disminuyendo gradualmente hasta el final del experimento [5]. Para *Eichhornia crassipes* y *Lemna minor*, la concentración mínima de arsénico en el agua se encontró el día 14 del experimento. Luego, se registró una liberación de arsénico al agua como consecuencia de la mortandad de plantas, en ambas especies. En este caso, las especies deberían ser cosechadas cada 15 días a fin de evitar dicho problema [12]. Las diferentes plantas alcanzaron el equilibrio en la sorción de arsénico luego de diferentes lapsos.

14.3.4. Desorción de arsénico desde los vegetales

En los experimentos realizados por Robinson y col. [6], *Rorippa nasturtium-aquaticum* y *Myriophyllum propinquum* liberaron respectivamente $62(\pm 25)\%$ y $21(\pm 5)\%$ del total de arsénico al agua. Para ambas especies, más de la mitad de la concentración final en la solución se alcanzó luego de 5 días. En cambio, *Rorippa nasturtium-aquaticum* no alcanzó el equilibrio luego de 25 días [6]. En el caso de *Azolla caroliniana* y *Azolla filiculoides*, se observó el patrón de una hipérbola en la liberación de arsénico luego de un período de 24 horas, sugiriendo que la tasa de liberación disminuyó en el tiempo o que las plantas empezaron a absorber nuevamente el arsénico del agua. *Azolla caroliniana* (la especie de *Azolla* que más acumula) liberó mayor cantidad de arsénico (aproximadamente dos órdenes de diferencia) que *Azolla filiculoides* [10].

14.3.5. Interacción con otros elementos

Cuando se investiga la absorción de arsénico por macrófitas, es importante considerar la concentración de arsénico junto con la de otros elementos como el azufre, manganeso y hierro, que pueden afectar la especiación del arsénico en el medio ambiente. En general, la captura de arsénico por macrófitas libres está influenciada principalmente por propiedades fisicoquímicas del sistema acuático [7].

Fosfatos: como ya se ha dicho, la forma predominante de arsénico en el ambiente es As(V). La absorción de arsénico por las plantas está asociada al fosfato, ya que el arseniato es absorbido como un análogo de éste. Para algunas especies como *Lemna gibba* [9] y con una misma concentración de arsénico en el agua, se observó un descenso en la acumulación del mismo con un aumento de la concentración de fósforo en la solución. De la misma manera, se observó una disminución significativa de la concentración de arsénico absorbido cuando se adicionó PO_4^{3-} a reactores con diferentes concentraciones de arsénico en el agua. En el caso de *Spirodela polyrhiza*, una concentración de fosfato de 500 μM condujo a un descenso de 3,18 veces la concentración de arsénico en las plantas. De la misma forma, la adición de arsénico produjo a un descenso de la concentración de fósforo en *Azolla filiculoides* [10] y a un descenso de la captura de fosfato en *Spirodela polyrhiza*, para la cual se encontró una fuerte correlación negativa entre la concentración de arsénico en solución y la concentración de PO_4^{3-} en la planta [11].

Estos resultados muestran que el arsénico se acumula en las plantas a través de la ruta de absorción del fósforo, ya que el AsO_4^{3-} es un análogo de PO_4^{3-} [11]. La competencia entre estos dos elementos explica los resultados obtenidos en los experimentos. De todas maneras, el efecto del fosfato en la captura de arseniato parece diferir de una especie de planta a otra, como también de sus condiciones de crecimiento y de las especies de arsénico involucradas [9,11].

Hierro: la adsorción del arsénico en presencia de hierro ha sido propuesta como un mecanismo alternativo para la acumulación en plantas acuáticas. Por ejemplo, se encontró que la concentración de hierro en *Spirodela polyrhiza* poseía una correlación positiva con la concentración de arsénico en la misma planta cuando ésta crecía en soluciones que contenían bajas concentraciones de fosfato (0,02 μM). Estas concentraciones no correlacionaron significativamente en soluciones con contenidos más altos de fosfato (100 μM y 500 μM). Se puede explicar este fenómeno por la adsorción de hierro en determinados lugares de las plantas sobre los que se une el arsénico cuando las concentraciones de fosfatos son bajas. Este fenómeno se bloquea cuando aumenta la concentración de fosfato [11]. *Spirodela polyrhiza* puede acumular arsénico por sorción fisicoquímica, y también a través de la vía de absorción de fosfatos.

14.3.6. Cinética de captura y especiación de arsénico

La cinética de absorción de arsénico puede explicarse a través de la ecuación de Michaelis-Menten. Los valores de K_m (constante de Michaelis, correspondiente a la concentración de arsénico con la cual la velocidad de reacción alcanza un valor igual a la mitad de la máxima, y que caracteriza en este caso la afinidad del transportador para el arsénico) fueron similares para *Azolla caroliniana* y *Azolla filiculoides*, pero la $V_{\text{máx}}$ fue un 43% mayor en *A. caroliniana* (que acumula mayor cantidad), indicando una afinidad similar en los transportadores de membrana para el arsenito en ausencia de fosfato, pero a una mayor densidad de transportadores en *Azolla caroliniana* [10].

La ecuación de Michaelis-Menten describe adecuadamente la cinética de entrada de

arsenito en estas especies, ya que la absorción sigue un patrón hiperbólico en relación al aumento en la concentración de arsenito en la solución.

14.3.7. Experimentos con otras especies de macrófitas

Además de las especies mencionadas en la Tabla 14.1, se recolectaron otras en aguas contaminadas con arsénico.

Algunas plantas fueron obtenidas en un grupo de lagos contaminados con las descargas de una mina de oro [13]: *Typha latifolia*, *Potamogeton pectinatus*, *Equisetum fluviatule*, *Triglochin palustre*, *Myriophyllum exalbescens* y *Sparganium sp.* La mayor concentración se encontró en *Potamogeton pectinatus*, que acumula por encima de $4.990 \mu\text{g g}^{-1}$ de arsénico. Las especies sumergidas acumulan más arsénico que las emergentes.

En la zona volcánica de Taupo, Nueva Zelanda, se recolectaron muestras de 28 especies vegetales entre las que aparecen: *Callitriche stagnalis*, *Egeria densa*, *Elodea canadensis*, *Lagorasiphon major*, *Lotus corniculatus*, *Mentha piperata*/var. *citratea*. El 30% de estas 28 especies sobrepasó los 1.000 mg kg^{-1} en peso seco de arsénico, el umbral considerado para la hiperacumulación.

14.4. CONSIDERACIONES FINALES

El uso de plantas acuáticas para la remoción de arsénico del agua constituye un método efectivo, de fácil implementación y particularmente económico, con posibilidades de utilización en zonas de población rural dispersa, la población más afectada por la presencia de arsénico en el agua de bebida. Esta tecnología sería aplicable a escala domiciliar para permitir la provisión de agua segura para bebida y producción de alimentos en estas localidades.

Muchas especies de plantas acuáticas de amplia distribución geográfica, encontradas en zonas de abundancia natural de arsénico tienen capacidad para acumular arsénico. Se encontró que las especies sumergidas han demostrado ser más eficientes que las emergentes para la remoción de este metaloide. El arsénico es absorbido por las raíces y se acumula principalmente en hojas. El porcentaje de remoción depende, en general, de las concentraciones de arsénico en el agua, y en muchos casos, es mayor a mayores concentraciones. La eficiencia de remoción también depende de las condiciones climáticas, por lo que los estudios deben ser específicos de cada región. En el caso de la especie de macrófita flotante *Lemna minor*, de fácil cultivo en variadas condiciones climáticas, el mayor porcentaje de remoción observado se obtuvo cuando la concentración de arsénico en el agua fue de $0,5 \text{ mg L}^{-1}$.

REFERENCIAS

1. Mohan, D., Pittman, C.U. Jr.: Arsenic removal from water/wastewater using adsorbents - A critical review. *J. Hazard Mater.*, 142 (2007), págs. 1-53.
2. Miretzky, P., Saralegui, A., Fernández Cirelli, A.: Aquatic macrophytes potential for the simultaneous removal of heavy metals (Buenos Aires). *Chemosphere*, 57, (2004), págs. 997-1005.
3. Denny, H., Wilkins, D.: Zinc tolerance in *Betula* spp. II. Microanalytical studies of zinc uptake into root tissues. *New Phytol.*, 106 (1987), págs. 525-534.
4. Miretzky, P., Saralegui, A., Fernández Cirelli, A.: Simultaneous heavy metal removal mechanism by dead macrophytes. *Chemosphere*, 62, (2006), págs. 247-254.

5. Pérez Carrera, A., Fernández Cirelli, A.: Fitotecnologías para la remoción de arsénico en aguas. *XXI Congreso Nacional del Agua*. San Miguel de Tucumán, Argentina, 2007.
6. Robinson, B., Kim, N., Marchetti, M., Moni, C., Schroeter, L., van den Dijssel, C., Milne, G., Clothier, B.: Arsenic hyperaccumulation by aquatic macrophytes in the Taupo Volcanic Zone, New Zealand. *Environ. Exp. Bot.*, 58, (2005), págs. 206-215.
7. Alvarado, S., Magdiel, G., Marcó, L., Graterol, N., Anzalone, A., Arroyo, J., Záray, G. Arsenic removal from water by bioremediation with the aquatic plants Water Hyacinth (*Eichornia crassipes*) and Lesser Duckweed (*Lemna minor*). *Bioresour. Technol.*, 99 (2008), págs. 8436-8440.
8. Robinson, B., Duwing, C., Bolan, N., Kannatasán, M., Saravanan, A.: Uptake of As by New Zealand watercress (*Lepidium sativum*). *Sci. Total Environ.*, 301 (2003), págs. 67-73.
9. Mkandawire, M., Gert Dudel, E.: Accumulation of arsenic in *Lemna gibba* L. (duckweed) in tailing waters of two abandoned uranium mining sites in Saxony, Germany. *Sci. Total Environ.*, 336, (2005), págs. 81-89.
10. Xin Zhang, Ai-Jun Lin, Fang-Jie Zhao, Guo-Zhong Xu, Gui-Lan Duan, Yong-Guan Zhu. As accumulation by the aquatic fern *Azolla*: comparison of arsenate uptake, speciation and efflux by *A. caroliniana* and *A. filiculoides*. *Environ. Pollut.*, 156, (2008), págs. 1149-1155.
11. Rahman, M.A., Hasegawa, H., Ueda, K., Maki, T., Okumara, C., Rahman, M.M.: Arsenic accumulation in duckweed (*Spirodela polyrhiza* L.) a good option for phytoremediation. *Chemosphere*, 69, (2007), págs. 493-499.
12. Hammouda, O., Gaber, S., Abdul-Hameed, M.: Assessment of the effectiveness of treatment of wastewater-contaminates aquatic systems with *Lemna giba*. *Enzyme Microb. Technol.*, 17 (1990), págs. 317-323.
13. Dushenki, W.T., Bright, D.A., Reimer, K.J.: Arsenic bioaccumulation and toxicity in aquatic macrophytes exposed to gold-mine effluent: relationships with environmental partitioning, metal uptake and nutrients. *Aquat Bot.*, 50, (1995), 141-158.

Capítulo 15

Métodos solares. Tecnología Hierro Cero para la remoción de arsénico en aguas naturales con altos niveles de salinidad. Experiencias en implementación y transferencia tecnológica a comunidades rurales del norte de Chile

LORENA CORNEJO, JORGE ACARAPI, HUGO LIENQUEO Y MARÍA ARENAS.

15.1. INTRODUCCIÓN

Como se describió en el primer libro de la serie [1], en el norte de Chile existen poblaciones que consumen agua de bebida con altas concentraciones de arsénico, muy superiores a las establecidas por la normativa chilena, que recomienda un contenido máximo de $0,01 \text{ mg L}^{-1}$ ($10 \text{ } \mu\text{g L}^{-1}$) de arsénico total [2], en concordancia a lo establecido por la Organización Mundial de la Salud y la Unión Europea [3,4].

En aquellas áreas geográficas donde las aguas naturales disponibles superen estos niveles de arsénico, se hace preciso considerar su tratamiento para lograr la potabilización y posibilitar el consumo de la población.

Como hemos visto en el Capítulo 1, los métodos tradicionalmente empleados en el abatimiento de arsénico incluyen procesos básicos como la coagulación, floculación, sedimentación, filtración, la ósmosis inversa y otros. Sin embargo, todos estos procesos enfrentan algunas dificultades al tratar de aplicarlas en áreas rurales o de baja densidad poblacional, tales como los altos costos de implementación, la alta capacitación que debe poseer el personal a cargo de su operación y manutención, dificultades generadas al tratar aguas con determinadas características fisicoquímicas (alta dureza, sólidos disueltos, gran cantidad de material particulado/sedimentables, altos niveles de arsénico, etc.) y con realidades geográficas diferentes como, por ejemplo, altura sobre el nivel del mar, presión atmosférica, luminosidad, gran amplitud térmica entre el día y la noche, etc.

En la actualidad, la comunidad científica dedica importantes esfuerzos relacionados al desarrollo de nuevos procesos/tecnologías para el tratamiento de aguas para diferentes usos [5], con el fin de contar con alternativas que contribuyan a la creciente demanda. Estas tecnologías se presentan como un desarrollo innovador que permite proveer de un agua segura, tanto desde el punto de vista químico como microbiológico, para el consumo humano, partiendo de las aguas naturales regionalmente disponibles, como asimismo el desarrollo de nuevos procesos para el tratamiento de diversos tipos de aguas residuales.

En este sentido, el uso de la radiación solar es hoy en día una de las metas más codiciadas en el campo de las innovaciones tecnológicas, que buscan obtener nuevas

fuentes de energía para hacer del desarrollo económico una actividad sustentable.

La radiación solar es una fuente permanente de energía natural que ofrece un gran potencial para una amplia variedad de aplicaciones, debido a que sus mayores ventajas son la abundancia y accesibilidad. Los países desarrollados llevan adelante activas políticas de promoción de estos usos de la energía solar, tendiendo a transformarla en alternativas económicamente viables y adecuadamente competitivas.

En los países en desarrollo, es más difícil implementar estas tecnologías incipientes por las condiciones e inversiones que demandan. En este marco, es muy importante considerar alternativas que permitan usar el recurso con tecnologías que, basándose en conceptos e ideas científicas de avanzada, no requieran de inversiones iniciales excesivamente elevadas. Es más, el desarrollo de estos métodos que, por los beneficios que aportan a las poblaciones rurales de bajo ingresos socioeconómicos, debería ser una prioridad de parte de las políticas estatales en los países en desarrollo [6].

En la región de Arica y Parinacota, ubicada en el norte de Chile, existen diferentes cursos de aguas con cantidades variables de especies disueltas entre las cuales se destaca el arsénico. Este elemento se distribuye en distintos niveles a través de las aguas regionales, presentando en las aguas superficiales y subterráneas concentraciones que varían entre los $14 \mu\text{g L}^{-1}$ (Valle de Azapa: agua subterránea), $200 \mu\text{g L}^{-1}$ (río Lluta), $1.000 \mu\text{g L}^{-1}$ (río Camarones) y $10.000 \mu\text{g L}^{-1}$ (lagunas de Amuyo) [1,7-9].

En esta región, la vía hídrica corresponde a una de las más significativas entradas de arsénico al organismo, no sólo por las cantidades ingeridas, sino también debido a que el arsénico contenido en estas aguas es predominantemente de naturaleza inorgánica (As(V)). Esta información ha sido obtenida a partir de estudios de especiación de arsénico en aguas empleando la técnica HPLC-HG-ICP-MS (Figura 15.1), los cuales han indicado que el 99,60% del arsénico presente en el agua del río de Camarones corresponde a As(V) [10].

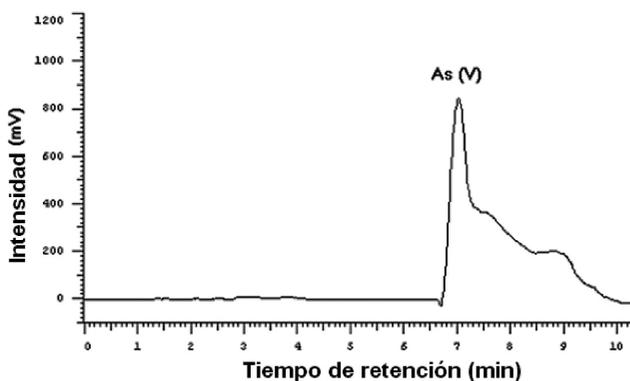


Figura 15.1. Cromatograma típico de la especiación de arsénico en las aguas del río Camarones: $[\text{As(V)}] = 1.247 \mu\text{g L}^{-1}$, $[\text{As(III)}] = 5,0 \mu\text{g L}^{-1}$ (99,60 y 0,40 % respectivamente).

De acuerdo a la información disponible en la literatura, existen una serie de dificultades cuando se trata de obtener eficiencias de remoción de arsénico cercanas al 99% al intentar tratar aguas con altos contenidos de sales disueltas mediante el empleo de procedimientos de abatimiento convencionales.

Frente a este escenario, la remoción de arsénico mediante el empleo de hierro cerivalente, citrato y asistida por radiación solar (Tecnología Hierro Cero, THC) se

presenta como una interesante alternativa con eficientes niveles de remoción, bajos costos asociados y apta para ser aplicada a las características propias de las aguas y de los ambientes presentes en el desierto de Atacama [11].

15.2. MATERIALES EMPLEADOS EN LA TECNOLOGÍA THC

En el desarrollo de la tecnología THC, se considera el empleo de materiales e insumos ampliamente disponibles a nivel regional y de bajo costo, lo cual presenta las siguientes ventajas:

- Bajos costos globales asociados a la fabricación de las unidades de tratamiento, lo cual facilita su masificación entre la población objetivo.
- Contar con una adecuada disponibilidad de los insumos en los tiempos y en la cantidad necesaria que aseguren una operación continua de los sistemas de tratamiento a través del tiempo.
- Radiación solar como fuente de energía limpia, abundante, prácticamente ilimitada y relativamente constante a lo largo del año en muchas áreas del planeta.
- Facilita la transferencia de la tecnología THC a los usuarios finales, ampliando a su vez las posibilidades de que la tecnología sea socialmente aceptada por la comunidad rural, permitiendo su aplicación luego de concluida la etapa de seguimiento por el equipo de investigación.
- En los procesos de desarrollo, optimización y aplicación de la tecnología THC se emplearon una serie de materiales entre los que destacan los siguientes (Figura 15.2):



Figura 15.2. Materiales empleados en el desarrollo de la tecnología THC. Esquina superior derecha: botellas PET, esquina inferior derecha: lana de acero, esquina superior derecha hacia abajo: limón de Pica (*Citrus aurantifolia*), limón verde sin pepa (*Citrus latifolia*), limón amarillo grande (*Citrus limonum* risso).

15.2.1. Hierro cerovalente

Como fuentes de hierro se emplearon clavos, tachuelas, alambres, lana de acero, etc., encontrándose las mayores eficiencias de remoción al emplear lana de acero, como resultado del alto contenido de hierro (Tabla 15.1) y gran área específica que presenta este material en comparación con otros materiales.

Como fuente de citrato se empleó jugo de diferentes especies de cítricos disponibles en la región, determinándose previamente su contenido de citrato de sodio mediante titulación ácido-base.

Tabla 15.1. Composición química de la lana de acero obtenida mediante espectrometría de fluorescencia de rayos X de energía dispersiva.

Elemento	Porcentaje (%)
Fe	98,45
Mn	1,28
Zn	0,02
Cu	0,01
Pb	0,14
Cr	0,10

Como reactores se emplearon botellas transparentes PET (polietiléntereftalato) (Figura 15.3). El PET es un polímero que se obtiene mediante una reacción de policondensación entre el ácido tereftálico y el etilenglicol. Perteneció al grupo de materiales sintéticos denominados poliésteres. Este poliéster destaca por ser un material fuerte, de peso ligero y claro por lo cual es empleado comercialmente para contener bebidas suaves, jugos, agua, bebidas alcohólicas, aceites comestibles, limpiadores caseros, y otros. Todos estos recipientes, una vez cumplida su función original, fueron reutilizados como insumo para su empleo en la tecnología THC.

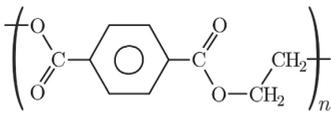


Figura 15.3. Unidad repetitiva de PET.

Se debe mencionar que en la tecnología THC se aprovechan tanto la radiación solar directa como la difusa. El máximo de irradiancia solar en la región de Arica y Parinacota se alcanza en torno al medio día (desde las 10:00 hasta las 16:00 horas), tal como se puede observar en la Figura 15.4.

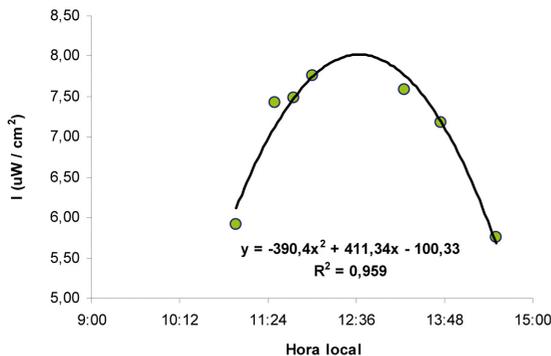


Figura 15.4. Datos experimentales de dosis eritémicas (irradiancia efectiva biológicamente) medidas en la ciudad de Arica [12].

15.3. METODOLOGÍA EMPLEADA EN LOS EXPERIMENTOS DE REMOCIÓN DE ARSÉNICO

Un experimento típico de remoción de arsénico mediante la tecnología THC consiste en la exposición a la radiación solar de 1 litro del agua a tratar (conteniendo arsénico) en una botella PET transparente de 1,5 L. Al inicio de la reacción, se agregan la lana de acero (fuente de hierro cerovalente) y una gota de jugo de limón (fuente de citrato), correspondiente a aproximadamente 0,04 mL. Las botellas se mantienen cerradas sin agitación durante cada experimento. La etapa de irradiación solar tuvo una duración de 6 h. Luego las botellas con las soluciones tratadas se dejan en reposo por un período de al menos 12 horas para facilitar los procesos de coagulación y sedimentación. Finalmente las muestras se filtran empleando un material adecuado para este fin (como por ejemplo telas o fibras disponibles localmente).

15.4. CALIDAD DEL AGUA A TRATAR: IMPORTANCIA DE LAS CARACTERÍSTICAS FÍSICOQUÍMICAS DEL AGUA A SER TRATADA

Cuando se debe seleccionar una metodología de tratamiento, y en particular cuando se requiere el abatimiento de arsénico, es de principal importancia considerar parámetros físicos y químicos relacionados con la calidad del agua a ser tratada. Esto se debe a que existen diferencias significativas tanto en el contenido de arsénico total como en las especies disueltas y suspendidas que presentan las aguas naturales como resultado de las distintas dinámicas de los sistemas hídricos. Estas características provocan que una determinada metodología de abatimiento de arsénico que se comporta eficientemente en una realidad geográfica no presente igual rendimiento cuando se aplica en zonas con condiciones ambientales diferentes.

En este sentido, la tecnología THC ha presentado altos niveles de eficiencia de remoción de arsénico al tratar aguas con concentraciones en el rango entre 200 y 1.600 $\mu\text{g L}^{-1}$ (hasta 160 veces por sobre la Norma Chilena 409/1, que establece un límite de 0,01 mg L^{-1} = 10 $\mu\text{g L}^{-1}$) y con altos niveles de salinidad, tal como puede apreciarse en la Tabla 15.2.

Tabla 15.2. Parámetros fisicoquímicos determinados en las aguas del río de Camarones.

Parámetro		Sitio 1 Mínimo – Máximo	Sitio 2 Mínimo – Máximo
pH		8,1 – 8,4	8,2 – 8,5
Conductividad eléctrica	(mS cm^{-1})	2,23 – 2,79	1,68 – 2,21
Oxígeno disuelto	(mg L^{-1})	6,9 – 7,7	6,4 – 6,8
Turbiedad	(UNT)	0,7 – 0,7	0,7 – 0,7
Sólidos totales disueltos	(mg L^{-1})	1.569 – 1.953	1.177 – 1.547
Sulfatos	(mg L^{-1})	150 – 235	141 – 188
Cloruros	(mg L^{-1})	540 – 670	493- 554
Dureza total	($\text{CaCO}_3 \text{ mg L}^{-1}$)	390,6 – 420	267,5 – 289
Hierro	(mg L^{-1})	<0,10	<0,10
Manganeso	(mg L^{-1})	<0,05 – 0,07	<0,05
Calcio	(mg L^{-1})	109,6 – 131,2	72,9 – 93,4
Magnesio	(mg L^{-1})	17,1 – 18,8	12,3 – 14,1
Cobre	(mg L^{-1})	<0,10	<0,10
Arsénico	($\mu\text{g L}^{-1}$)	1.000 – 1.200	1.100 – 1.300

15.5. UNIDADES DE REMOCIÓN EN LA TECNOLOGÍA THC

Se emplearon unidades de remoción pequeñas (90×100 cm, Figura 15.5), con las siguientes características:

- Livianas, fáciles de transportar
- Ocupan poco espacio
- Permiten su ubicación en serie, permitiendo tratar mayor volumen de agua.

En la construcción de las unidades de remoción se emplearon materiales de bajo costo:

- Una base de madera pintada de color negro, para mayor absorción de calor.
- Una lámina formada por planchas de zinc que favorece el posicionamiento de los reactores (botellas) y a la vez aumenta la mayor irradiación de los mismos por reflexión (Figuras 15.6 y 15.7).

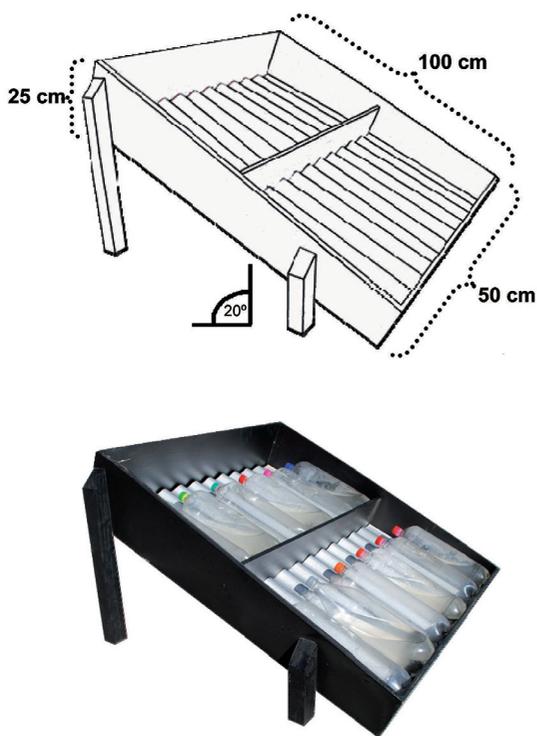


Figura 15.5. Unidades de remoción utilizadas en la tecnología THC.



Figura 15.6. Proceso de tratamiento de aguas mediante la tecnología THC.



Figura 15.7. Unidades de remoción THC durante su operación en el poblado de Camarones, Arica, Chile.

15.6. CAUDALES TRATADOS MEDIANTE LA TECNOLOGÍA THC

La tecnología THC, tal como fue desarrollada, permite la obtención de 1 L de agua libre de arsénico (concentración de arsénico menor que $10 \mu\text{g L}^{-1}$) por botella. Si se considera que una unidad de remoción permite ubicar 12 botellas, es factible tratar un total de 12 litros de agua en un ciclo completo de remoción (18 horas). Es importante resaltar que en estos sistemas de remoción se pueden ubicar botellas de hasta 3 L con lo cual el volumen total tratado alcanzaría los 36 L por unidad de remoción al día.

Este volumen de agua tratada por día por cada unidad de remoción THC es adecuado para el consumo (alimentación) a nivel familiar, considerando que una familia de 4 personas consume 2 L/persona, es decir, tiene un requerimiento diario de 8 L de agua por familia.

15.7. METODOLOGÍA ANALÍTICA EMPLEADA PARA LA DETERMINACIÓN DE ARSÉNICO TOTAL

Durante la optimización de la tecnología THC se emplearon las siguientes metodologías:

15.7.1. Determinación de arsénico total en terreno

La determinación rápida e in situ del contenido de arsénico total en muestras de aguas del río Camarones se realizó mediante el empleo de *kits* de terreno comerciales Merckoquant (Figura 15.8).



Figura 15.8. Determinación de arsénico total mediante el reactivo Merckoquant (Merck, Alemania) con rango de cuantificación de 0,1 a 3 mg L⁻¹.

15.7.2. Determinación de arsénico total en laboratorio

El contenido de arsénico total en las muestras de aguas en los ensayos de optimización se determinó en el laboratorio mediante espectrofotometría de absorción atómica con generación de hidruros (AAS-HG) [13-15], de acuerdo a lo establecido por la norma ISO 11969:1996 [16,17]. El límite de cuantificación es de 0,9 µg L⁻¹ (Figura 15.9).



Figura 15.9. Determinación de arsénico total mediante AAS-HG.

15.8. EFICIENCIAS OBTENIDAS EN LA REMOCIÓN DE ARSÉNICO MEDIANTE LA TECNOLOGÍA THC

Centrando la atención en las etapas de desarrollo, implementación y optimización de la tecnología THC existen puntos importantes a considerar con el fin de obtener las eficiencias más altas en la remoción de arsénico en aguas, tales como: características de los reactores fotoquímicos (botellas), horario del día en que la radiación solar es máxima, jugo de limón a emplear (tipo y cantidad).

Las mayores eficiencias se obtienen cuando se emplean como reactores fotoquímicos aquellas botellas que presentan una gran transparencia, menor densidad y pocas imperfecciones en su superficie, condiciones que ayudan a maximizar la acción de la radiación solar con pocas pérdidas debidas a fenómenos de absorción/dispersión de la radiación por parte del material constituyente de las botellas (PET).

Con respecto a la radiación solar, las eficiencias más altas de remoción se alcanzan al realizar el tratamiento entre las 10:00 y las 16:00 horas.

Al agregar 1 a 2 gotas de jugo de limón, se observa un aumento de la eficiencia de remoción de arsénico. Sin embargo, cantidades adicionales producen una disminución de eficiencia (Figura 15.10).

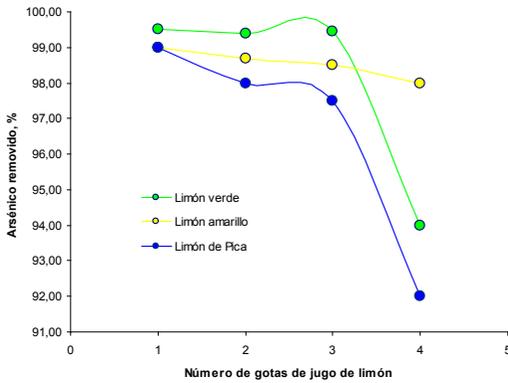


Figura 15.10. Efecto de la adición de jugo de limón (fuente de citrato), sobre el proceso de remoción de arsénico empleando la tecnología THC.

Como se mencionó anteriormente, las mayores eficiencias de remoción se logran al emplear materiales con alto contenido de hierro y gran área específica (Figuras 15.11 a 15.13).

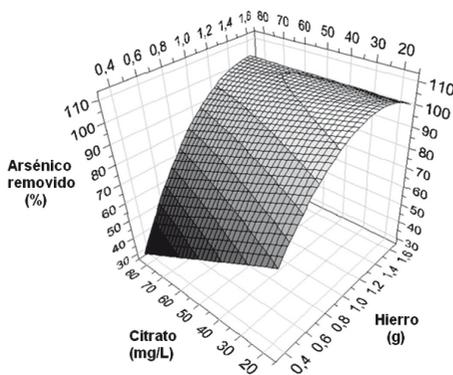


Figura 15.11. Superficie de respuesta para la remoción de arsénico en función de la masa de hierro y concentración de citrato [17].

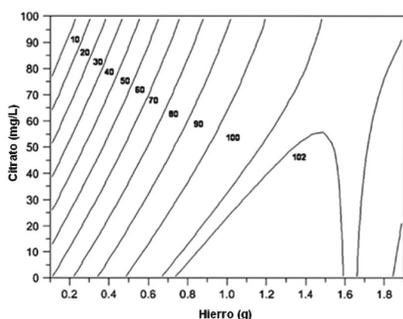


Figura 15.12. Diagrama de contorno para la remoción de arsénico en función de la concentración de Fe (g) y citrato, CIT, (mg L⁻¹).

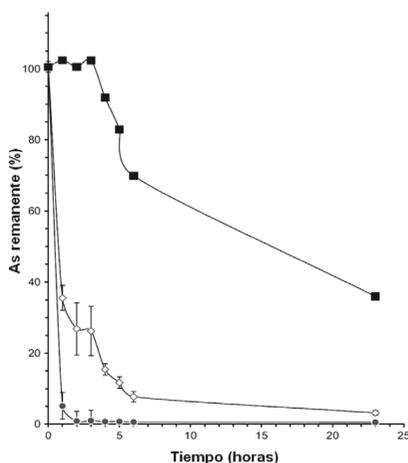


Figura 15.13. Curva de tiempo para la remoción de arsénico bajo las condiciones óptimas (2,0 g de lana de acero y 1 gota de jugo de limón), empleando agua del río Camarones: (■) Sin exposición solar con Fe(0) y CIT (4,5 mg L⁻¹); (◊) Exposición solar con Fe (0) sin CIT; (●) Exposición solar con Fe (0) y CIT (4,5 mg L⁻¹).

Tabla 15.3. Caracterización fisicoquímica de las aguas del río Camarones antes y después del proceso de remoción con hierro cero.

Parámetros	Antes del proceso de remoción	Después del proceso de remoción
pH	8,3	7,8
Conductividad eléctrica (mS cm ⁻¹)	2,20	2,30
Sulfato (mg L ⁻¹)	154	105
Cloruro (mg L ⁻¹)	541	480
Hierro (mg L ⁻¹)	< 0,10	< 0,10
Manganeso (mg L ⁻¹)	< 0,05	0,10
Cobre (mg L ⁻¹)	< 0,10	< 0,10
Cinc (mg L ⁻¹)	< 0,10	< 0,10
Plomo (mg L ⁻¹)	<0,05	<0,05
Cromo (mg L ⁻¹)	<0,05	<0,05
Sólidos totales disueltos (mg L ⁻¹)	1.650	1.725
Boro (mg L ⁻¹)	15,68	13,54
Arsénico total (µg L ⁻¹)	1.040	4,8

Condiciones experimentales: hierro cerivalente 1,3 g L⁻¹; citrato 4,5 mg L⁻¹; 6 horas de irradiación solar. Límite de cuantificación del método AAS-HG = 0,9 µg L⁻¹.

De la información presentada en la Tabla 15.3 se puede observar un ligero aumento en la concentración de manganeso, así como una disminución, también leve, en las concentraciones de cloruros, sulfato y boro.

15.9. COSTOS ASOCIADOS

La tecnología THC se destaca por sus reducidos costos de implementación y operación. En Chile el costo de la unidad de lana de acero es de \$ 1.000 pesos (equivalente a 2 U\$SD).

- Se necesitan 2 g de lana de acero para tratar 1 L de agua
- Una unidad comercial de lana de acero pesa 100 g

Por lo tanto, una unidad de lana de acero sirve para tratar un volumen total de 50 L de agua contaminada con arsénico. Es decir, se obtiene agua libre de arsénico a un costo de 20 pesos chilenos (4 centavos de dólar) por litro de agua tratada. La reutilización de la lana de acero es factible, en ciclos adicionales de remoción, ya que el consumo de hierro a partir de la lana de acero es ínfimo (del orden de los 0,02 g).

$$(2,0 \text{ g Fe}) / (0,02 \text{ g Fe/ ciclo}) = 100 \text{ ciclos de remoción}$$

Con un cálculo matemático simple se puede estimar que podrían tratarse en ciclos sucesivos hasta 100 L de agua con sólo 2 g de lana de acero.

15.10. POBLACIÓN INVOLUCRADA Y PERCEPCIÓN DE LA COMUNIDAD FAVORECIDA

Con respecto a la transferencia tecnológica del método, el grupo de investigación responsable del desarrollo de la tecnología THC ha iniciado su difusión a través del desarrollo de reuniones y talleres con las comunidades locales rurales de la región de Arica y Parinacota. Estos talleres han incluido la entrega de unidades de remoción, insumos, manuales y materiales, además del entrenamiento de las familias en la correcta operación del proceso de abatimiento de arsénico mediante THC (Figuras 15.14 y 15.15).



Figura 15.15. Reuniones de difusión en la localidad de Camarones.



Figura 15.15. Difusión de la tecnología THC entre la comunidad escolar rural (Camarones, norte de Chile).

15.11. CONCLUSIONES

Derivado de los estudios realizados fue posible establecer que el empleo de hierro cerivalente en combinación con citrato y luz solar favorece la eficiencia de remoción de arsénico de aguas naturales. Comercialmente es posible utilizar lana de acero y jugo de limón como fuentes de hierro y citrato respectivamente. Los mayores niveles de remoción de arsénico fueron obtenidos al emplear 1,3 g de lana de acero y 4,5 mg de citrato por litro de agua natural junto a un tiempo de irradiación de 6 horas. Después de la irradiación solar del agua natural, seguida de un reposo de al menos 12 horas, se reduce la concentración de arsénico en solución por debajo de $10 \mu\text{g L}^{-1}$, partiendo de aguas con contenidos de arsénico (V) cercanas a los $1.000 \mu\text{g L}^{-1}$. Los resultados indican que la tecnología desarrollada es muy conveniente por su simplicidad, economía y eficiencia para la remoción de arsénico a escala domiciliaria.

15.11. AGRADECIMIENTOS

Los autores agradecen al proyecto CYTED Red Temática 406RT0282 IBEROARSEN, al Convenio de Desempeño Universidad de Tarapacá (UTA-MINEDUC, 2008-2010) y al Centro de Investigaciones del Hombre en el Desierto (CIHDE/UTA) Arica-Chile.

REFERENCIAS

1. Cornejo, L., Acarapi, J., Lienqueo, H., Arenas, M.: Distribución de arsénico en la region sudamericana: Chile. En: Bundschuh, J., Pérez-Carrera, A., Litter, M.I. (eds.): *Iberoarsen: Distribución del arsénico en las regiones Ibérica e Iberoamericana*. ISBN: 13978-84-96023-61-1, Buenos Aires, Argentina, 2008.
2. Instituto Nacional de Normalización (INN), Chile: Norma Chilena 409/1.Of. *Agua Potable Parte 1: Requisitos*. 2005.
3. World Health Organization (WHO): *Guidelines for Drinking Water Quality*, Vol. 1: *Recommendations*. Ginebra, 1993.
4. European Union: Council Directive 98/83/EC on the quality of water intended for human consumption. *European Union*, 1998.
5. Wegelin, M., Hug, S., Boller, M., Gechter, D., Vermeal, S.: 2001. Back to the house hold-also in water treatment. *EAWAG News* 48, 11-12.
6. Cornejo, L.: Recursos hídricos y desarrollo socioeconómico en zonas áridas: importancia y perspectivas de nuevas tecnologías aplicadas al tratamiento de aguas naturales y/o residuales. *Ingeniare. Revista Chilena de Ingeniería*, en prensa.
7. Cornejo, L., Mansilla, H.D., Arenas, J., Flores, M., Flores, V., Figueroa, L., Yáñez, J.: Remoción de Arsénico en aguas del río Camarones, Arica, Chile, utilizando la Tecnología RAOS modificada. En: Litter, M.I., Jiménez, A. (eds.). *Avances en tecnologías económicas solares para la*

- desinfección, descontaminación y remoción de arsénico en aguas de comunidades rurales de América Latina (métodos FH y RAOS), Proyecto OEA AE141/2001, 4, Buenos Aires, Argentina, págs. 85-92.2004.*
8. Mansilla, H., Cornejo, L., Lara, F., Yáñez, J., Lizama, C., Figueroa, L.: Remoción de arsénico de aguas del río Camarones, Arica, Chile. En: Litter, Marta, Mansilla, Héctor (eds.). *Remoción de Arsénico Asistida por Luz Solar en Comunidades Rurales de Latinoamérica*. ISBN 987-43-6943-4, págs. 35-46. Capítulo 2.2003.
 9. Lara, F., Cornejo, L., Yáñez, J., Freer, J., Mansilla, H.D.: Solar-light assisted removal of Arsenic from natural water: effect of iron and citrate concentrations. *Journal of Chemical Technology and Biotechnology* 81 (2006), págs. 1282-1287.
 10. Yáñez, J., Fierro, V., Mansilla, H., Cornejo, L., Figueroa, L., Barnes, R.: Arsenic speciation in human hair: a new perspective for epidemiological assessment in chronic arsenicism. *The Journal of Environmental Monitoring* 7 (2005), págs. 1335-1341.
 11. Cornejo, L., Lienqueo, H., Arenas, M., Acarapi, J., Contreras, D., Yáñez, J., Mansilla, H.: In field arsenic removal from natural water by zero-valent iron assisted by solar radiation, *Environmental Pollution* 156 (2008), págs. 827-831.
 12. Rivas, M., Rojas, E., Cortés, J., Santander, E.: Efecto de la altura en la radiación solar ultravioleta en Arica norte de Chile. *Revista Facultad de Ingeniería*. Universidad de Tarapacá, Chile, 10 (2002) págs. 59-62.
 13. Metodologías analíticas para la determinación y especiación de arsénico en aguas y suelos, Editorial Programa Iberoamericano de Ciencia y Tecnología para el Desarrollo, M.I. Litter, M.A. Armienta, S.S. Fariás (Eds.), 2009.
 14. Clescerl, L., Greenberg, A., Eaton, A.: Standard Methods for the Examination of Water & Wastewater, 21st ed. American Public Health Association, Washington, DC, 2005.
 15. Superintendencia de Servicios Sanitarios. Determinación de arsénico total, método espectrofotometría de absorción atómica con generación de hidruros. Métodos de Análisis Físico Químicos Agua Potable, 2007.
 16. International Organization for Standardization, 1996. ISO 11969:1996 Water quality - Determination of arsenic - Atomic absorption spectrometric method (hydride technique).

Capítulo 16

Remoción de arsénico del agua de pozos de zonas rurales de Puno, Perú empleando ALUFLOC

MARÍA LUISA CASTRO DE ESPARZA

16.1. INTRODUCCIÓN

El gobierno peruano construyó hasta el año 2001, dentro del proyecto de Desarrollo Social en la Amazonía y en la Sierra, 2.200 pozos y 2.200 letrinas para dotar de agua potable y de disposición de excretas a varias comunidades remotas y aisladas del Perú. Para asegurar la calidad del agua de la población favorecida por la intervención, el Fondo de Construcción y Desarrollo Social (FONCODES), dependiente del Ministerio de la Mujer y Desarrollo Social del Gobierno Peruano, solicitó una evaluación en campo de la calidad del agua de cincuenta pozos ubicados en la comunidad campesina de Pelipeline y, en el caso de que se presentaran niveles de arsénico superiores a los recomendados por la OMS, el estudio de la aplicación de algunas medidas de fácil uso y bajo costo para mejorar la calidad del agua en esa zona rural.

La comunidad de Pelipeline se encuentra ubicada en el departamento de Puno, Perú, en el distrito de Achaya, provincia de Azángaro, a unos 37 km al noreste de la ciudad de Juliaca por la carretera Juliaca-Azángaro (15°11'0.37"S, 70° 13' 9.97"O). La comunidad, de muy bajos recursos económicos, cuenta con 91 familias, con una población aproximada de 420 personas, la mayoría dedicada a la agricultura y ganadería.

El objetivo principal de este estudio fue determinar el nivel de contaminación de cada pozo en la comunidad de Pelipeline y recomendar soluciones sólidas y probadas para la remoción de los contaminantes identificados. Los objetivos específicos fueron los siguientes:

- Determinar las características del agua de cincuenta pozos predeterminados por FONCODES; incluye la toma de muestras, mediciones de campo y laboratorio.
- Identificar y conducir análisis de agua de fuentes alternas como el río Azángaro, ubicado aproximadamente a 3.600 m.s.n.m., a unos 3 km de distancia del desvío de la carretera Juliaca-Azángaro, y del manantial cercano a la misma carretera.
- Probar la eficacia del producto “ALUFLOC” [1] para la remoción de arsénico a nivel domiciliario.
- Realizar una encuesta sobre el nivel de satisfacción en la población por contar con los pozos, las enfermedades de mayor incidencia relacionadas con el agua y la disposición de la comunidad para pagar con el fin de mejorar la calidad del agua de sus pozos.
- Evaluar el costo/efectividad del ALUFLOC. Estudiar la forma de su adquisición por los usuarios. Recomendar las actividades de seguimiento relacionadas con el uso de esta metodología/ producto.

16.2. ACTIVIDADES DESARROLLADAS

El estudio consideró: a) el monitoreo de los pozos para establecer la calidad de agua de los mismos, b) la realización de una encuesta sobre la situación general de la comunidad y su disposición al pago para mejorar la calidad del agua de consumo, c) el tratamiento *in situ* del agua con ALUFLOC de dos pozos seleccionados que tenían altas concentraciones de As, d) el desarrollo de un taller inicial y una reunión final con los habitantes de la comunidad con el objetivo de explicar la importancia de la calidad del agua de bebida, compartir los resultados preliminares del monitoreo, y mostrar una alternativa de acondicionamiento del agua mediante el uso de ALUFLOC [1].

Para este estudio, viajó a Juliaca un equipo de cuatro profesionales, dotados de un equipo de campo para análisis microbiológicos, fisicoquímicos y de arsénico. Allí se coordinó con las autoridades de la Dirección General de Salud Ambiental / Ministerio de Salud (DIGESA/MINSA) del Perú, así como con las autoridades del Servicio de Agua Potable de Juliaca (SEDAJULIACA) para la capacitación y participación de su personal en la medición de arsénico en campo.

En la comunidad rural de Pelipeline se coordinó con los líderes del lugar para informarles de las actividades y, conjuntamente con ellos, preparar una reunión introductoria con la comunidad para presentarles el equipo de trabajo y el motivo del estudio a llevarse a cabo. Al día siguiente, en reunión con las autoridades, líderes de la comunidad y funcionarios de los organismos antes mencionados, se obtuvo el compromiso de una amplia colaboración por parte de las autoridades y de los miembros de la comunidad. Se entrevistó y recolectó información de 56 familias (55%), cifra que constituye un porcentaje estadísticamente significativo y representativo de la población. Las encuestas fueron hechas entre los asistentes al taller inicial en sus respectivas viviendas durante la toma de muestras de agua de los pozos. Los encuestados fueron indistintamente hombres (33) y mujeres (23), dependiendo de quien se encontrase presente en el momento de la encuesta en la vivienda.

Se hicieron mediciones, análisis de campo y se tomaron las muestras de los pozos para determinaciones de la calidad del agua (ver 16.2.1) (Figura 16.1). También se tomaron muestras del río Azángaro y del manantial cercano.

Con las aguas de los pozos con alta concentración de arsénico (detectado *in situ* con método de campo) se hicieron pruebas de remoción de arsénico empleando ALUFLOC. Según las mediciones de campo, y luego corroborado con las mediciones de laboratorio, los pozos seleccionados fueron el pozo 10 ($[As] = 0,067 \text{ mg L}^{-1}$) y el 32 ($[As] = 0,074 \text{ mg L}^{-1}$).



Figura 16.1. Equipo efectuando mediciones de campo y acondicionando las muestras recolectadas en Pelipeline para envío al laboratorio del CEPIS.

Antes de terminar la misión en Pelipeline, se desarrolló un taller para informar a las autoridades y a la comunidad sobre la calidad de agua de los pozos y el riesgo potencial del arsénico en la salud de la población, y cuáles eran las formas por las que se podía remediar el agua en caso de que tuviera niveles superiores a los recomendados. Luego, se procedió a una demostración del uso del ALUFLOC, a cargo de un grupo de voluntarios de la comunidad (Figura 16.2).



Figura 16.2. Demostración del uso del ALUFLOC para el tratamiento del agua para remoción de arsénico y desinfección del agua realizado por voluntarios de Pelipeline.

Más tarde se tomó contacto con el Director de Epidemiología del Hospital Central de Juliaca y se obtuvo la información sobre las enfermedades más comunes que afectan a la población de Pelipeline; se obtuvieron registros de la incidencia de enfermedades de comunidades aledañas antes y después de la instalación de los pozos.

16.3. PROCEDIMIENTO PARA LA REMOCIÓN DE ARSÉNICO

16.3.1. Metodología y fundamentos

16.3.1.1. ALUFLOC

ALUFLOC [1] es una metodología/producto simple y de bajo costo que permite remover, a nivel domiciliario, el arsénico natural presente en las aguas subterráneas usadas como agua de bebida por la población rural. El producto es una mezcla estandarizada de un oxidante (hipoclorito de calcio), arcillas activadas y un coagulante (sulfato de aluminio o cloruro férrico); en algunos casos específicos, incluye coadyuvantes de coagulación/floculación. Otra ventaja del producto es que, en forma simultánea, remueve el arsénico, otros contaminantes químicos y desinfecta el agua de bebida por eliminación de contaminación microbiológica. Se envasa en un *sachet* conteniendo todos los reactivos necesarios.

Para llevar a cabo los procesos de oxidación-coagulación-floculación-adsorción-sedimentación, se empleó el reactor de 20 L diseñado para tal fin [1], que se puede apreciar en la Figuras 16.2 y 16.3.

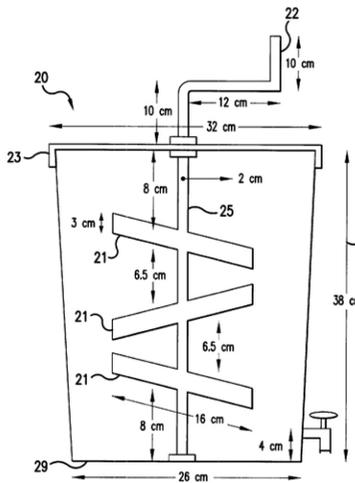


Figura 16.3. Diseño del reactor para el tratamiento del agua *in situ*.

Para la dosificación del producto se emplea el orificio de la parte superior del reactor. A través del mismo, se agrega primero la parte del *sachet* que corresponde al hipoclorito de sodio. Luego del agregado, se agita el agua mediante la manivela que soporta las paletas que van introducidas en el agua. En un vaso se coloca la parte del *sachet* que contiene la arcilla con el coagulante y se le agrega agua. El contenido del vaso se vierte en el reactor por el mismo orificio superior y se agita el agua por un minuto a aproximadamente 70 rpm, y luego se agita durante aproximadamente veinte minutos a 30-40 rpm. Luego se deja que los flóculos sedimenten durante más o menos 1 hora. Para conocer la efectividad del proceso, se toman muestras de agua del reactor con una pipeta a una profundidad de 10 cm bajo la superficie del agua (el sobrenadante).

Las mediciones de arsénico efectuadas antes y después del tratamiento se efectuaron con equipos de campo y luego fueron confirmadas en el laboratorio.

Este tratamiento del agua debe hacerse por la noche; al terminar la mezcla rápida, los flóculos se deben dejar sedimentar hasta el día siguiente en el mismo reactor, y luego se trasvasa el agua tratada al recipiente limpio que se use para almacenar el agua de bebida y para cocinar.

16.3.1.2. Mecanismo de remoción del arsénico con ALUFLOC

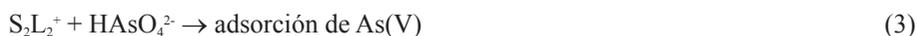
En capítulos anteriores se han mencionado distintos métodos para la remoción de As, entre ellos por coagulación (Capítulo 2) y adsorción (Capítulo 3). Debido a que por coagulación/floculación el As(V) se remueve con mayor eficiencia que el As(III), es necesaria la oxidación del As(III), especialmente presente en aguas subterráneas. Esto justifica la presencia de hipoclorito de calcio en el producto.

Las arcillas activadas son buenos intercambiadores de iones, se comportan como un ácido sólido y presentan un volumen de poro medio de 600 Å.

Los mecanismos que rigen la remoción del arsénico por las arcillas/hidróxidos metálicos son mecanismos de adsorción que dependen de las interacciones moleculares del sistema arsénico/agua/hidróxido-arcilla. Son de fundamental importancia las reacciones entre el arsénico y la superficie mediante enlaces coordinados formados por procesos de hidrólisis, complejación superficial, intercambio de ligandos y puente hidrógeno. También son de

importancia las interacciones eléctricas en la superficie (electrostática y polarización) y las interacciones del arsénico con el agua (dependientes del pH y pE del medio).

En un sistema acuoso, la superficie del floculo formado por arcillas-hidróxidos presenta grupos hidroxílicos (S-OH) que pueden tomar protones del agua, confiriendo a la superficie carga positiva, o perder protones, dando como resultado superficies con carga negativa. Por reacción con los arseniatos o ligandos disueltos, se producen cambios en la superficie de los floculos:



La adsorción de los arseniatos en el sistema arcilla-hidróxido va a depender de la densidad de grupos OH y su selectividad con respecto a otros aniones presentes en el agua, así como las reacciones de quimisorción producidas entre las arcillas y los grupos OH de los hidróxidos mismos.

La coagulación de los coloides formados se produce por acción de los hidróxidos de aluminio o hierro. En general, para favorecer la adsorción del arsénico disuelto en la superficie se deben asegurar condiciones óptimas para el proceso de coagulación/floculación controlando tanto las condiciones fisicoquímicas como las hidráulicas, y asegurando el mayor contacto posible entre las dos fases.

16.3.2. Toma de muestras y métodos de análisis empleados para evaluar la calidad del agua de los pozos y luego del tratamiento

De los 91 pozos existentes en Pelipeline se muestrearon 50 de ellos, de acuerdo a la selección efectuada conjuntamente con FONCODES y los pobladores de Pelipeline; adicionalmente, se tomaron dos muestras de posibles fuentes alternas como el río Azángaro y el manantial ubicado cerca de una alcantarilla pluvial de la carretera Juliaca-Azángaro.

Se bombeó un volumen aproximado de 10 litros de agua de cada pozo antes de tomar la muestra para su análisis. Luego se colectó la muestra, que se repartió en cuatro porciones destinadas a:

- i. Mediciones de campo: conductividad, turbiedad, potencial redox, pH, temperatura, y pruebas presuntivas de arsénico, para lo cual que se utilizó un equipo de campo desarrollado en el CEPIS [2] basado en el método colorimétrico de Gutzeit [2,3], con un límite de detección (0,01 mg L⁻¹). También se efectuaron análisis de bacterias coliformes termotolerantes (por el método de filtración de membrana) [4].
- ii. Mediciones fisicoquímicas [4]: turbiedad, alcalinidad total, color, dureza total, dureza cálcica, dureza carbonatada, sólidos totales, cloruros, fluoruros, sulfatos y nitratos.
- iii. Mediciones de metales totales y disueltos. Para determinar los metales disueltos se filtró la muestra en el campo usando una membrana de 0,45 µm de tamaño de poro.
- iv. Mediciones de hidrocarburos.

Las muestras se colocaron en envases y en volúmenes apropiados de acuerdo al grupo de análisis a efectuar. Las muestras para los análisis fisicoquímicos, trazas de metales e hidrocarburos se preservaron de acuerdo a protocolos establecidos, y fueron acondicionadas

y enviadas al laboratorio del CEPIS [4,5] por vía aérea en forma interdiciaria.

En el programa de recolección de muestras se incluyeron los elementos técnicos, documentos y registros del sistema de gestión de la calidad [4] para asegurar la representatividad de las muestras y detectar cualquier posibilidad de afectación de la calidad de los resultados de las mediciones.

Los métodos de medición y analíticos empleados tanto en el campo como en el laboratorio fueron métodos validados y acreditados según la norma ISO/IEC 17025 [4,6].

En todos los casos, las muestras estuvieron acompañadas de un programa de control de calidad de campo y laboratorio, con el empleo de muestras de referencia apropiadas al caso [7].

16.3.3. Resultados de la calidad del agua de los pozos y del tratamiento con ALUFLOC

Los resultados detallados por cada punto de muestreo se encuentran en el anexo del documento de la referencia [5]. Aquí sólo se informan los resultados en su conjunto, en comparación con los valores guía recomendados por la OMS [8] y la Norma Técnica Peruana (NTP) [9].

16.3.3.1. Parámetros fisicoquímicos del agua de pozo muestreada en Pelipeline [5]

El parámetro que se encontró inusualmente alto para aguas subterráneas fue la turbiedad. Los otros parámetros fisicoquímicos estuvieron dentro de los rangos normales.

En el caso de la turbiedad, sólo el 14% de las muestras (uno de cada 7 pozos) se encontraron dentro de los valores guía de la OMS (< 5 UNT) y el 31% de las muestras (uno cada 3 pozos) dentro de la Norma Técnica Peruana (< 15 UNT). El resto de los pozos presentó valores de turbiedad inusuales para una fuente subterránea (entre 16 y 300 UNT). El valor más alto de turbidez se encontró en el pozo 69, con 308 UNT. En algunos pozos se registró una alta turbiedad inicial (debida a partículas de limo y arena fina); sin embargo, después de bombear unos 20 ó 40 litros, la turbidez se reducía, aunque en la mayoría de los casos, se mantenía por encima del valor guía de la OMS (5 UNT) (ver anexo de la referencia [5]). La turbiedad alta se podría atribuir a fallas en la instalación y/o mantenimiento de la bomba de los pozos.

16.3.3.2. Parámetros microbiológicos del agua de pozo muestreada en Pelipeline [5]

Los resultados de las mediciones microbiológicas de los 50 pozos muestreados indicaron ausencia de bacterias coliformes termotolerantes (método de filtro de membrana [5], cumpliendo con el valor guía de la OMS en el 92% de los pozos muestreados, mientras que en 8% de los pozos se encontraron valores entre 1 y 10 colonias de bacterias coliformes termotolerantes por cada 100 mL. En cambio, la muestra tomada en el río Azángaro presentó 120 colonias por cada 100 mL, y la muestra tomada en el manantial cercano a la carretera presentó 30 colonias/100 mL; este último resultado podría deberse a que el manantial es frecuentado por ganado de la zona. Debe señalarse que en algunos casos donde la turbiedad era alta se tuvo alguna dificultad en la filtración y lectura de las muestras.

16.3.3.3. Traza de metales del agua de pozo muestreada en Pelipeline [5]

Se analizaron los siguientes elementos en su forma total y soluble: aluminio, arsénico, cadmio, zinc, cobre, hierro, magnesio, manganeso, mercurio, plomo y selenio. Los resultados obtenidos de la medición de metales totales se encuentran en el documento

de la referencia [5]. Los resultados fueron comparados con los valores recomendados por la OMS y la NTP que se señalan en la Tabla 16.1.

Tabla 16.1 Valores Guía recomendados por la OMS y los establecidos por la Norma Técnica Peruana para agua de consumo humano.

Metales de importancia para la salud* y los que provocan quejas de los consumidores	OMS	NTP
	mg L ⁻¹	
Aluminio	0,2	
Arsénico*	0,01	0,05
Cadmio*	0,003	0,005
Cinc	3	
Cobre*	2	
Hierro	0,3	
Manganeso	0,4	
Mercurio*	0,001	
Plomo*	0,01	0,05
Selenio*	0,01	0,01
Magnesio*	0,01	

La Tabla 16.2 resume el porcentaje de los resultados de los parámetros analizados que exceden los valores recomendados por la OMS y los que exceden la NTP.

Tabla 16.2. Parámetros que exceden los criterios de calidad recomendados en los pozos evaluados en Pelipeline.

Sustancias químicas de importancia para la salud presentes en el agua			
Parámetro	% de muestras que exceden		Importancia sanitaria
	OMS	NTP	
Arsénico	44	10	Hiperqueratosis, incidencia de cáncer a la piel y otros.
Plomo	40	6	Tóxico, acumulativo, trastornos neurológicos, saturnismo.
Cadmio	0	0	Tóxico, acumulativo en tejidos de hígado y riñones
Mercurio	0	0	Muy tóxico, formación de metilmercurio, trastornos neurológicos
Manganeso	6	- *	Mal sabor al agua
Selenio	2	2	Puede causar intoxicaciones, caída de pelo y uñas
Cobre	0	0	Molestias gastrointestinales y problemas hepáticos
Sustancias y parámetros del agua potable que pueden provocar quejas de los consumidores			
Aluminio	72	- *	En altas concentraciones lo relacionan con algunas enfermedades
Cinc	2	0	En concentraciones de 40 mg L ⁻¹ le confiere al agua marcado sabor
Hierro	84	- *	Afecta el sabor del agua y mancha la ropa
Magnesio	- *	- *	Afecta el sabor del agua, laxante en altas concentraciones.
Turbiedad	86	69	Tiene un efecto estético negativo y da mal sabor al agua

*Parámetros sin valores límites en las Guías de la OMS y/o NTP.

Estos resultados se visualizan en forma clara en la Figura 16.3, donde se puede apreciar el porcentaje de pozos de Pelipeline que exceden los valores de la OMS: el 72% de las muestras excedieron el valor recomendado para aluminio, 44% para arsénico, 84% para hierro y 40% para plomo. Con respecto al cumplimiento de la NTP, el 10% excedió el nivel de arsénico y el 6% en el caso del plomo.

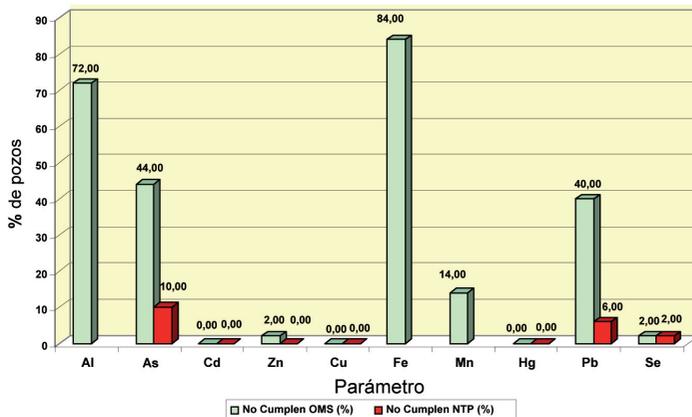


Figura 16.3. Porcentaje de pozos de Pelipeline que exceden los valores guías de la OMS y los límites permitidos por la Norma Técnica Peruana.

En la Figura 16.4 se observa que, en el caso del arsénico, el 56% de las muestras tomada en Pelipeline cumple con los valores guía de la OMS ($0,01 \text{ mg L}^{-1}$) y que, en el acumulado ($0,000\text{-}0,05 \text{ mg L}^{-1}$), el 90% de las muestras están dentro de los límites de la NTP ($0,5\% \text{ mg L}^{-1}$).

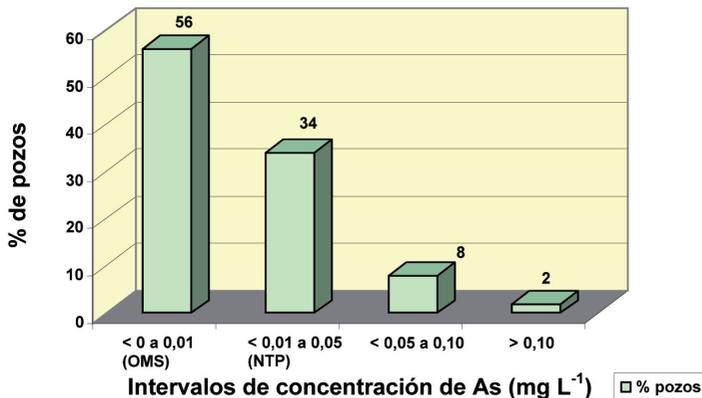


Fig. 16.4. Resultados de las concentraciones de arsénico medidas en los pozos de Pelipeline.

16.3.3.4. Resultados de la calidad de agua del río Azángaro y del manantial cercano

Con respecto a los resultados de la calidad del agua del río Azángaro, sólo dieron valores que exceden los de la OMS el hierro ($0,56 \text{ mg L}^{-1}$) y el aluminio ($0,24 \text{ mg L}^{-1}$). El manantial presentó niveles de arsénico ($0,018 \text{ mg L}^{-1}$), aluminio ($9,99 \text{ mg L}^{-1}$) y hierro ($11,90 \text{ mg L}^{-1}$) mayores que los de la OMS, mientras que los otros metales no excedieron esos valores. En cuanto a hidrocarburos, ninguna muestra sobrepasó el límite de detección del método ($0,1 \text{ mg L}^{-1}$). Los resultados completos de los análisis fisicoquímicos, traza de metales e

hidrocarburos se encuentran en el anexo de la referencia [5].

16.3.3.5. *Resultados de las pruebas de remoción de arsénico con ALUFLOC en laboratorio y en campo*

Con anterioridad se habían caracterizado en el laboratorio del CEPIS dos muestras de agua de pozo de las comunidades de Pelipeline y Jallamilla mediante análisis fisicoquímicos y de metales, con un total de 35 parámetros. En la Tabla 16.4 se observan los resultados de estos análisis.

Tabla 16.4. Resultados de análisis fisicoquímicos y de metales de dos muestras de agua de pozo de comunidades rurales de Puno.

Parámetros	Punto de muestreo	
	Pelipeline (mg L ⁻¹)	Jallamilla (mg L ⁻¹)
Turbiedad	141,0 (UNT)	20,5
Alcalinidad total	238,2	84,3
Color	< 5 (U.C.)	< 5 (U.C.)
Dureza total	219,8	83,8
Dureza cálcica	129,1	60,3
Dureza carbonatada	219,8	83,8
Sólidos totales	412	229
Cloruros	< 1,0	< 1,0
Fluoruros	0,25	0,16
Sulfatos	12,0	19,0
Hidrocarburos en agua	< 0,1	0,3
Nitrógeno-Nitratos	0,08	0,05
Aluminio	3,69	1,57
Arsénico	0,016	0,0566
Cadmio	< 0,003	< 0,003
Cinc	0,068	0,045
Cobre	0,005	< 0,001
Cromo	< 0,01	< 0,01
Hierro	8,67	1,95
Magnesio	21,46	5,96
Manganeso	0,306	0,045
Mercurio	< 0,0001	< 0,0001
Plomo	0,028	< 0,005
Selenio	0,00472	< 0,0001
Boro	< 0,10	< 0,10
Berilio	0,00038	0,00009
Vanadio	0,0436	0,0396
Cobalto	0,00055	< 0,001
Molibdeno	0,00143	0,0016
Antimonio	0,00212	0,0003
Bario	0,3678	0,0724
Talio	0,00007	0,00018
Uranio	0,00146	0,0006
Calcio	0,0521	0,0183
Potasio	0,00363	0,0075

Estas muestras fueron empleadas para establecer la viabilidad de la remoción de arsénico y otros metales empleando ALUFLOC a nivel de laboratorio. Para ello, se emplearon volúmenes de 20 litros de agua de pozo en reactores con paletas (diseñados especialmente para lograr una buena coagulación/floculación/y sedimentación de los flóculos formados), a los cuales se les añadió el contenido de un *sachet* de ALUFLOC conteniendo los reactivos. Los resultados de estas pruebas con muestras de agua de pozo procedentes de Pelipeline y Jallamilla se muestran en la Tabla 16.5.

Tabla 16.5. Resultados de las pruebas de remoción de traza de metales en muestras de agua de pozo de las comunidades rurales de Puno.

Parámetros (mg L ⁻¹)	Pelipeline		%	Jallamilla		%
	Valor inicial	Valor final		Remoción	Valor inicial	
Aluminio	3,69	0,1560	95,77	1,57	0,0097	93,82
Arsénico	0,016	0,0010	93,77	0,0566	0,007	87,46
Cinc	0,068	0,0004	99,43	0,045	0,001	97,56
Cobre	0,005	0,0004	91,80	< 0,001	< 0,001	---
Hierro	8,67	0,0180	99,79	1,95	0,076	96,10
Manganeso	0,306	0,0089	97,09	0,045	0,007	85,11
Plomo	0,028	0,0011	96,14	< 0,01	< 0,01	---

Después del tratamiento con ALUFLOC, se obtuvieron valores menores a los recomendados por las guías de la OMS y la Norma Técnica Peruana para todos los parámetros evaluados, con porcentajes de remoción entre 85 y 99%. En todos los casos, luego del tratamiento con ALUFLOC, los valores de turbiedad bajaron considerablemente a niveles inferiores a los valores guía de la OMS.

Se entrenó a pobladores para efectuar pruebas de remoción de arsénico en campo con el agua de los pozos No. 10 ([As] = 0,067 mg L⁻¹) y No. 32 ([As] = 0,074 mg L⁻¹) (ver Figura 16.2). El agua fue tratada de acuerdo a las instrucciones descritas en la metodología y en el documento de la referencia [5]. En los dos casos, las muestras dieron valores bajos de turbiedad (0,6 UNT) y ausencia de bacterias coliformes termotolerantes. Los resultados de los valores de arsénico en el agua tratada fueron menores que el límite de detección del método de campo empleado (0,010 mg L⁻¹), que como se indicó en la metodología, fueron luego verificados en el laboratorio empleando ICP-masa [4,5].

16.4. ENCUESTA DE ASPECTOS SOCIOECONÓMICOS, DE SALUD Y DISPOSICIÓN DE PAGO POR AGUA SEGURA

La encuesta empleada se puede encontrar en el anexo de la referencia [5] y estuvo dirigida a conocer la situación general de la comunidad, el impacto en la salud de la población antes y después de la instalación de los pozos, el grado de satisfacción de la comunidad por las obras ejecutadas (que incluyen pozos de agua y letrinas), determinar el grado de satisfacción por la disponibilidad de agua de los pozos familiares instalados, y la capacidad e intención de pago de la comunidad para mejorar la calidad del agua y/o el sistema de abastecimiento domiciliario de la misma.

En el estudio se propuso entrevistar a la mayor parte de las familias registradas

por FONCODES a las que se les había construido pozo y letrina (91 viviendas). En la mayoría de los casos, la encuesta fue respondida por los jefes de familia u otro familiar mayor de edad.

Según los resultados de la encuesta, la principal ocupación familiar es la pequeña agricultura y el pastoreo, en la que participan tanto los hombres como las mujeres. Las edades de los encuestados estuvieron entre 18 y 88 años. Algunas de las familias encuestadas no tenían sus pozos operativos y se abastecían de agua de los vecinos u otras fuentes.

La respuesta de los entrevistados fue la siguiente: el 78% pagaría \$ 3,3 por mes*, el 56% pagaría \$ 0,5, el 24% pagaría \$ 6,6, y el 8% pagaría \$ 8,33 ó más, por tener agua segura. El 63% de los encuestados dijo que estarían dispuestos a pagar más de \$ 4 por mes si tuvieran oportunidad de contar con un servicio de agua entubado hasta su propia casa.

De los resultados de la encuesta, se obtuvo que el 24% de los encuestados estaría dispuesto a pagar entre \$ 3,66 y \$ 5,00 mensuales para adquirir el ALUFLOC. Se estimó que sólo aquellas familias que tienen ingresos de \$ 50,00 o superiores (40,7% de la población) estarían en capacidad de adquirir el producto a un costo de \$ 3,84 [5].

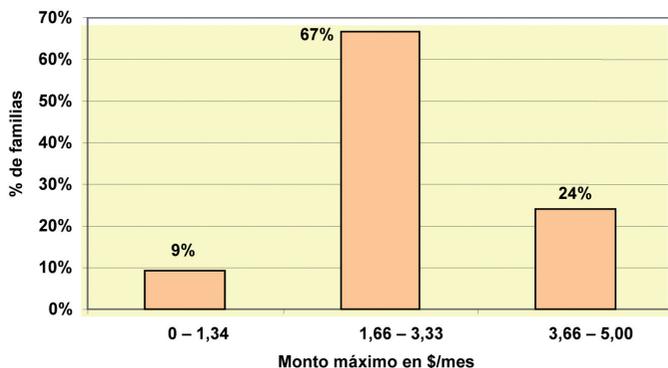


Figura 16.5. Disponibilidad de pago de los pobladores por agua segura.

16.5. TALLER DE CALIDAD DE AGUA

Al taller fueron invitados todos los miembros de la comunidad de Pelipeline. Asistieron 50 comuneros, profesionales del Ministerio de Salud de la Provincia de Puno, de SEDA JULIACA y autoridades de la Oficina Zonal de FONCODES en Puno. El taller trató sobre la importancia de la calidad del agua, sobre todo en relación con la presencia de metales pesados en niveles de riesgo y, en particular, los efectos del arsénico en la salud en el largo plazo. Adicionalmente, el personal de FONCODES realizó una demostración sobre la inspección y mantenimiento en uno de los pozos. La misión incluyó dar capacitación sobre el mantenimiento de los pozos al personal técnico de FONCODES y a la población. Las presentaciones y folletos para la comunidad se encuentran como anexo en el documento de la referencia [5].

16.6. CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES

- Con excepción de la turbiedad, los parámetros básicos fisicoquímicos estuvieron

* Todos los valores se refieren a dólares estadounidenses.

dentro de los rangos normales. Los pozos No. 10, 32, 38, 42, 46 y 64 tienen niveles de arsénico y plomo que superan los valores guía de la OMS y la NTP. Se concluyó que los usuarios de los pozos citados no debían usar el agua para bebida, sino que debían abastecerse del agua de los pozos vecinos evaluados que no excedían los valores guías de la OMS y la NTP. En el caso de arsénico, el 44% de las muestras excedían los valores guía de la OMS, mientras que el 10% excedía los valores de la NTP. Desde el punto de vista bacteriológico, el agua de los pozos evaluados era de buena calidad.

- El acondicionamiento del agua estaría orientado a la remoción de turbiedad, arsénico y plomo en los pozos donde se exceden estos parámetros.
- La calidad del agua del río Azángaro, que es la fuente de agua para algunas familias, es de calidad bacteriológica inferior que el agua de los pozos de la localidad. Sin embargo, otros parámetros, como los metales pesados, se encuentran en niveles superiores a los de los pozos. De igual modo, el manantial cerca de la carretera no tiene la calidad sanitaria para ser empleado como agua de consumo humano.
- El ALUFLOC es eficiente para remover turbiedad, bacterias, arsénico, aluminio, cinc, cobre, hierro, manganeso y plomo presentes en el agua. Esto quedó demostrado tanto en las pruebas de campo como de laboratorio.
- Los resultados de remoción de arsénico son del orden de 93%, lo cual indica que para los niveles de arsénico medidos en el lugar evaluado, se pueden lograr, con la metodología usada, los niveles recomendados por la OMS.
- Los porcentajes de remoción de otros metales fueron 95% para Al, 99% para Zn, 91% para Cu, 99% para Fe, 97% para Mn y 96% para Pb.
- Los valores de turbiedad bajaron considerablemente con el tratamiento con ALUFLOC, incluso a niveles inferiores a los valores guía de la OMS.
- Con el ALUFLOC se podría afrontar el tratamiento de aguas con características similares a las de Pelipeline en Puno, en otras zonas de Perú con problemas de arsénico similares. Por supuesto, debería realizarse previamente un estudio de las características y calidad del agua a ser acondicionada.
- Para obtener un resultado con la eficacia esperada en cuanto a remoción e higiene de los recipientes antes de una aplicación masiva en el lugar, se debería capacitar a la población sobre el uso adecuado del ALUFLOC. Esta capacitación debería incluir el manejo y disposición apropiada de los lodos generados en la remoción.
- La población objeto del estudio consumía antes de la implementación del proyecto de FONCODES, agua de los charcos y pozos. Luego de la aplicación, se ha producido un cambio significativo de la calidad sanitaria del agua que consume la población, lo cual ha conllevado a una mejor situación de salud, con una gran disminución incluso de las diarreas infantiles.
- La población de Pelipeline mostró mucho interés en mejorar la calidad del agua de los pozos, tal como se evidenció en la reunión realizada luego del Taller sobre Calidad de Agua.
- La población estaría dispuesta a pagar para el mejoramiento de la calidad del agua con ALUFLOC.

16.7. AGRADECIMIENTOS

A los miembros de la comunidad de Pelipeline, las autoridades del FONCODES, Ministerio de Salud, SEDA JULIACA y al equipo de trabajo del CEPIS (Ing. Rudy Noriega, Quím.

María Wong, Biol. Amparo Inamine, Quím. Vilma Mori, Quím. Ofelia Cerrón y Téc. Gabino Villavicencio).

REFERENCIAS

1. Esparza de, M.L.: *Composition for Arsenic Removal from Groundwater*. United States Patent Office. Patent No.: US 6,461,535 Bl. DC, USA. Oct. 8, 2002.
2. Castro de Esparza, M.L., Cori, A.: *Equipo portátil para medir arsénico en muestras de agua*. Informe Técnico CEPIS/SDE/OPS. Lima, Perú, 2003.
3. Castro de Esparza, M.L., Litter, M.I., Wong, M., Mori, V.: Métodos espectrofotométricos UV-Vis. En: M.I. Litter, M.A. Armienta, S.S. Fariás (Eds.), *Metodologías analíticas para la determinación y especiación de arsénico en aguas y suelos*. CYTED, Buenos Aires, Argentina, 2009, págs. 43-64.
4. CEPIS/SDE/OPS. Procedimientos Normalizados de Operación de cada uno de los parámetros medidos: Métodos Físicos, Químicos y Microbiológicos. *Documentos internos del laboratorio del CEPIS*. Lima, Perú, 2000-2005.
5. Castro de Esparza, M.L., Noriega Pissani, R., Wong Nonato M., Inamine Asato, A.: Estudio para el mejoramiento de la calidad del agua de pozos en zonas rurales de Puno, CEPIS/SDE/OPS y JBIC. *Informe Técnico OPS/CEPIS/05/134(LAB)*. Lima, Perú, 2005. Disponible en <http://www.bvsde.paho.org/bvsacd/cd53/puno-informe/puno-informe.html>.
6. CEPIS/SDE/OPS. Manual del Sistema de Gestión de la Calidad del Laboratorio del CEPIS. *Documento interno del laboratorio del CEPIS*. Lima, Perú, 2005.
7. CEPIS/SDE/OPS. *Manual de Control de Calidad Analítica del Laboratorio del CEPIS*. Lima, Perú, 2004.
8. OMS. *Guías de Calidad de agua de bebida de la OMS*. 3ra. Ed., Ginebra, Suiza, 2006.
9. ITINTEC. *Normas de Calidad de agua de Bebida*. Norma Técnica Peruana (NTP) 214.003. Lima, Perú, 1987.

Capítulo 17

México: Método electroquímico

SOFÍA E. GARRIDO HOYOS, MARTHA AVILÉS FLORES, IURIE PARGARU, JOSÉ SANTOS DE LA PAZ, NORBERTO SEGURA BELTRÁN, YADIRA G. NARVÁEZ Y FRANCISCO ORTIZ

17.1. DESIONIZACIÓN CAPACITIVA

Entre las tecnologías no convencionales de remoción de arsénico, se encuentra el proceso electroquímico avanzado de desionización capacitiva. Este proceso se basa en la desionización mediante un capacitor eléctrico, que opera como sistema de carga electrostática, configurado como un filtro compuesto de electrodos de carbón de bajo costo por el que se hace pasar una corriente eléctrica. De esta forma, las especies iónicas que contienen hierro, cloruro, arsénico, nitrato, fluoruro, entre otros, son atraídos por este capacitor y se fijan electrostáticamente a los electrodos; el resultado final es un agua libre de contaminantes (Figura 17.1(a)). Las especies iónicas que quedan fijadas en los electrodos son eliminadas periódicamente de la celda como una pequeña cantidad de solución concentrada (Figura 17.1(b)) [1].

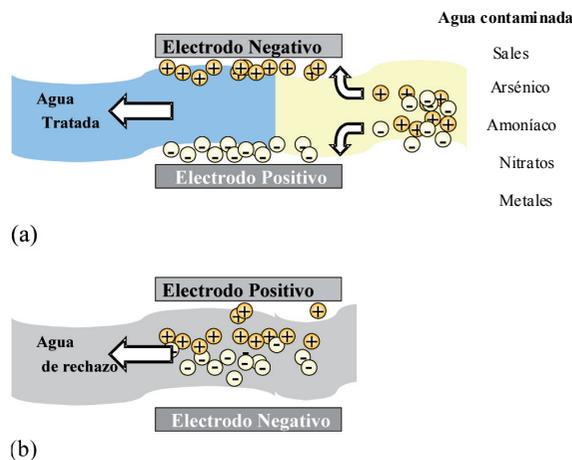


Figura 17.1. Proceso de desionización capacitiva: (a) atracción de iones hacia los electrodos de carga opuesta, por la aplicación de una diferencia de potencial; (b) repulsión de iones por cambio de polaridad en la celda.

El proceso trabaja a través de tres etapas. En la primera, el capacitor adquiere energía por

corriente directa, creando superficies positiva y negativamente cargadas. Las especies iónicas de arsénico son atraídas y adsorbidas electrostáticamente sobre la superficie de los electrodos. Para regenerar las superficies de los electrodos, se invierte automáticamente la polaridad de la celda durante la segunda etapa, ocasionando que el capacitor libere los contaminantes dentro de los canales de la celda. La tercera etapa es la remoción de los contaminantes de la celda por una purga con una pequeña cantidad de líquido, formando una solución concentrada.

El carbón es un buen conductor de la electricidad y tiene una alta capacitancia debido a su gran área superficial, con un volumen de poro de aproximadamente de $1 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$. Este poro retiene las sales pasivamente como si fuera una esponja, permitiendo que los iones contaminantes del agua tratada y del agua de rechazo pasen a través del capacitor. Esto causa una eficiencia coulombica menor a 1.

Esta tecnología se recomienda para un agua que contenga valores menores de 3.000 mg L^{-1} de sólidos totales disueltos (STD). Con valores altos de STD, se necesita mayor tiempo para el tratamiento del agua, con el consecuente aumento del consumo de energía, y una disminución de la eficiencia de remoción. Para resolver este problema, se ha diseñado una barrera de energía conformada por membranas de cargas iónicas opuestas, colocadas paralelamente a la superficie de los electrodos de carbón, que evita la deposición de iones en el electrodo de carbono y una disminución de la eficiencia. La eficiencia coulombica cíclica es menor del 90% para altas concentraciones de sólidos disueltos [2].

Una vez que el capacitor se satura con los iones, se cambia la polaridad de los electrodos y éstos son descargados a una pequeña cantidad de agua, obteniéndose un concentrado que es purgado del sistema.

El método permite obtener agua libre de arsénico y de otros compuestos iónicos; se origina a la vez un agua de rechazo con una alta concentración de sólidos disueltos, que representa 3-7% del volumen total tratado.

La corriente eléctrica máxima que se aplica debe ser de 1,3 V para evitar la electrólisis de la solución.

Esta tecnología es una alternativa a la ósmosis inversa, nanofiltración o electrólisis ya que remueve el As(III), presenta un bajo porcentaje de agua de rechazo y tiene bajo costo de operación y mantenimiento.

El objetivo del estudio fue realizar pruebas de tratabilidad con esta tecnología de desionización capacitiva para evaluar la posibilidad de remoción de arsénico de agua de pozos de localidades del estado de Durango, en México.

17.2. ÁREA DE ESTUDIO

En México, la Comarca Lagunera, ubicada en los estados de Durango y Coahuila, es la zona mejor documentada con respecto a la contaminación del agua por arsénico. Se estima que 400.000 habitantes consumen actualmente agua con arsénico por encima de $0,025 \text{ mg L}^{-1}$, límite máximo permisible establecido por la Norma Oficial Mexicana NOM-127-SSA1-1994 [3]. Si se redujera este límite al propuesto por la Organización Mundial de la Salud ($0,010 \text{ mg L}^{-1}$) [4], la población afectada sería aproximadamente de 1 millón de habitantes [5].

El presente estudio se desarrolló en el Ejido de Aquiles Serdán, municipio de Gómez Palacio, en la porción Oriente del estado de Durango, situado entre las coordenadas $25^{\circ} 53'$ y $25^{\circ} 32' \text{N}$ y $103^{\circ} 19'$ y $103^{\circ} 41' \text{O}$, y a una altura promedio de 1.120 m.s.n.m. (Figura 17.2). La ciudad de Gómez Palacio cuenta con 273.335 habitantes [6].

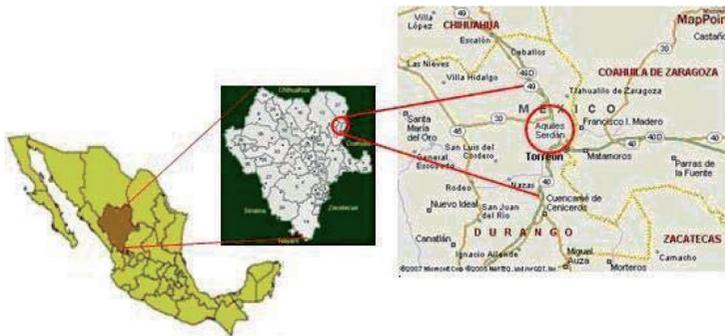


Figura 17.2. Localización del Ejido Aquiles Serdán, Gómez Palacio, Durango, México.

Las pruebas de tratabilidad se realizaron en el pozo N° 36 de la localidad (Figura 17.3), que contenía una concentración de arsénico de $0,181 \text{ mg L}^{-1}$, es decir, siete veces superior al límite máximo permisible establecido por la Norma Oficial Mexicana [3].



Figura 17.3. Pozo N° 36, Ejido Aquiles Serdán, Gómez Palacio, Durango, México.

17.3. MATERIAL Y MÉTODOS

17.3.1. Calidad del agua

En primer lugar se analizó la calidad del agua del pozo N° 36 con una muestra colectada de acuerdo a la NOM-230-SSA1-2002 [7]. Los análisis fisicoquímicos del agua de los pozos se realizaron según las Normas Mexicanas y los *Standard Methods* de EE.UU. [8].

Se evaluó el tipo de agua del pozo a partir de la calidad del agua de éste, mediante el balance iónico y el diagrama de Piper, utilizando el programa AquaChem de Waterloo Hydrogeologic, 2007.

Para determinar la especie dominante en el agua cruda y en el agua tratada se construyeron diagramas pE-pH (de Pourbaix) mediante el programa Medusa Hydra Hydrochemical Data Base, 2004.

17.3.2. Pruebas de tratabilidad

Las pruebas de tratabilidad fueron realizadas con un equipo de desionización capacitiva (EnPar, Canadá), instalado directamente en el pozo 36 (Figura 17.4). Las condiciones de operación fueron las siguientes:

- Caudal promedio de agua tratada: 4,18 m³ d⁻¹ (2,9 L min⁻¹)
- Caudal promedio de agua de rechazo: 0,27 m³ d⁻¹ (0,19 L min⁻¹) para las dos celdas con ocho electrodos de carbón por celda
- Presión máxima: 21 psi
- Voltaje de operación: 1,3 V.

Se realizaron seis experimentos variando el tiempo de atracción de los iones, purga, límite superior de conductividad de agua tratada y límite inferior de conductividad de agua de rechazo, dejando constante el tiempo de repulsión de iones y purga (Tabla 17.1). Se correlacionaron estos parámetros y sus valores se optimizaron para alcanzar un objetivo específico del tratamiento de la mejor manera posible.



Figura 17.4. Izquierda: equipo de desionización capacitiva con reservorios de agua cruda y tratada. Derecha: Celdas capacitivas y válvulas solenoides para agua cruda y tratada.

Tabla 17.1. Configuración del proceso utilizado en los experimentos de desionización capacitiva.

Parámetro	Unidades	Configuración del equipo					
		A	B	C	D	E	F
Atracción	s	300	360	480	600	600	600
Repulsión	s	125	125	125	125	125	125
Purga	s	42	43	46	48	50	25
Límite inferior de conductividad, agua tratada	mS cm ⁻¹	0,2	0,2	0,2	0,28	0,5	0,6
Límite superior de conductividad, agua de rechazo	mS cm ⁻¹	2,0	2,0	2,0	2,0	2,0	3,05

Para diferenciar entre la energía consumida por los diferentes componentes del proceso de desionización y el incremento medido del consumo de energía se eligió la configuración C. La energía consumida por los controles, la bomba y los procesos de atracción y de repulsión fueron determinados durante un experimento descrito anteriormente en otro trabajo [9].

Para dar seguimiento al proceso de desionización capacitiva, se midieron parámetros

físicos (temperatura, turbiedad, conductividad) y químicos (pH, potencial redox, dureza, sulfatos, cloruros y arsénico total). Los análisis se realizaron según Normas Mexicanas, *Standard Methods* [8] y métodos Hach. El arsénico se midió por absorción atómica, con un límite de detección de 0,005 mg L⁻¹.

17.4. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

17.4.1. Calidad del agua

En la Tabla 17.2 se muestran los valores de los parámetros del agua cruda del pozo N° 36. La temperatura del agua varió entre 23,7 y 25,1 °C. Con respecto a la calidad del agua cruda, el agua del pozo cumplía la NOM-127-SSA1-1994 en los parámetros fisicoquímicos con excepción del contenido de arsénico total (0,181 mg L⁻¹), 7 veces por encima del valor de esta norma. Cabe destacar que entre los años 2001 y 2006 ha habido un incremento de la concentración de arsénico de 0,14 a 0,181 mg L⁻¹, de sulfatos de 140,69 a 261 mg L⁻¹ y de cloruros de 22,62 a 38.3 mg L⁻¹, debido al abatimiento del nivel del agua del pozo.

La Figura 17.5 muestra el diagrama de Piper obtenido, en el que se aprecia la existencia de varias fases hidroquímicas sulfatadas-bicarbonatadas. La presencia del ion bicarbonato se debe a los componentes de rocas tales como calizas (CaCO₃) y calizas dolomíticas (CaMg(CO₃)₂) que pueden ser disueltas por las aguas en su recorrido. Los sulfatos y cloruros se deben principalmente a sales solubles de anhidrita (CaSO₄) y halita (NaCl), respectivamente.

Tabla 17.2. Caracterización físico-química del agua cruda del agua del pozo N° 36 del ejido Aquiles Serdán, Gómez Palacio, Durango, México.

Parámetro	Pozo N° 36	NOM-127-
	Agua Cruda	SSA1-1994
<i>Físicos</i>		
Conductividad (µs cm ⁻¹)	816	-
Turbiedad (UTN)	0	5
Color verdadero (UPt-Co)	0	20
<i>Químicos</i>		
pH	7,71	6,5-8,5
Nitrógeno amoniacal (N-NH ₃), (mg L ⁻¹)	< 0,126	0,5
Nitratos (mg L ⁻¹)	2,63	10
Sulfatos (mg L ⁻¹)	261(1)	400
Cloruros (mg L ⁻¹)	38,3	250
Fluoruros (mg L ⁻¹)	0,622	1,5
Dureza total (mg L ⁻¹)	264	500
Arsénico (mg L ⁻¹)	0,181	0,025
Bario (mg L ⁻¹)	< 0,50	0,7
Sodio (mg L ⁻¹)	73,761	200
Aluminio (mg L ⁻¹)	0,03	0,2
Manganeso (mg L ⁻¹)	0,1	0,15
Hierro (mg L ⁻¹)	0,03	0,3

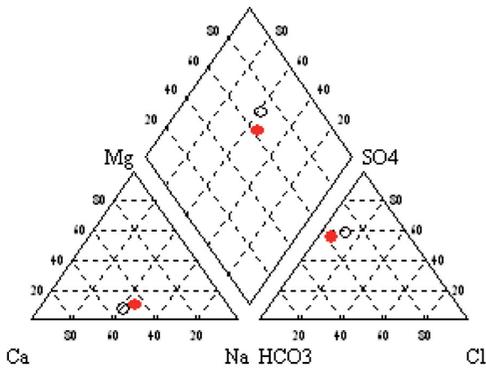


Figura 17.5. Diagrama de Piper correspondiente a dos muestras de agua del pozo N° 36.

17.4.2. Pruebas de tratabilidad

17.4.2.1. Agua tratada

Se operó el equipo con el objetivo de remover arsénico del agua cruda, pero evitando bajar la conductividad del agua tratada a un valor menor que $100 \mu\text{S cm}^{-1}$, para preservar su valor como agua potable.

Los valores promedios de los parámetros de operación del agua tratada con desionización capacitiva para cada experimento se muestran en la Tabla 17.3. Los coeficientes de variación para los diferentes parámetros medidos no fueron mayores al 10%, excepto para la conductividad en el experimento C (12%), lo cual implica una reproducibilidad bastante buena de los valores obtenidos.

Con respecto a la variación del pH con la conductividad, se puede apreciar en la Tabla 17.3 que existe una relación directa entre estas dos variables. Se alcanzaron pHs neutros (7,1) en los experimentos E y F, cumpliendo con lo especificado en la NOM-127-SSA1-1994, que permite valores de pH entre 6,5 a 8,5. La conductividad obtenida fue siempre mayor que $100 \mu\text{S cm}^{-1}$.

En el agua tratada, los resultados de turbiedad se mantuvieron en un rango de 0 a 5 UNT. Para los sulfatos, el valor final se mantuvo en el rango 8 a 20 mg L^{-1} , con remociones que van desde 93,5 a 96,9%. Para la dureza total, la remoción fue entre 88,6 y 93,9%.

El porcentaje de remoción de arsénico muestra que en todos los experimentos las concentraciones están por debajo del límite máximo permisible, $0,025 \text{ mg L}^{-1}$ de la NOM-127-SSA1-1994 [3], e igual al nivel máximo de contaminante (MCL) de $0,005 \text{ mg L}^{-1}$ propuesto por la Agencia Ambiental de los EE.UU. (USEPA [10]) a excepción del experimento F, cuyo valor es de $0,026 \text{ mg L}^{-1}$. Por otro lado se observa que no existe una dependencia directa entre la concentración final de arsénico total y el tiempo de atracción de iones de cada uno de los experimentos.

Tabla 17.3. Resultados obtenidos en el agua tratada para cada una de las configuraciones del proceso de desionización capacitiva.

Configuración	pH	Agua tratada ¹		
		Conductividad (μS cm ⁻¹)	Eh (mV)	As (mg L ⁻¹)
A	6,4	58,1	381,8	< 0,005
B	6,6	57,7	361,3	< 0,005
C	6,6	80,5	371,8	0,006
D	6,8	85,5	348,4	< 0,005
E	7,1	107,6	353,1	0,006
F	7,1	175,3	454,7	0,026

¹ Valores promedio (n = 3).

En la figura 17.6, se observa una alta remoción de arsénico y de cationes presentes en el agua tratada. A medida que aumenta el límite inferior de conductividad, los porcentajes de remoción para los diferentes cationes (Ca²⁺, Mg²⁺, Na⁺ y K⁺) disminuyen. Para el arsénico, con un límite inferior de conductividad mínimo (0,2 mS cm⁻¹) y máximo (0,6 mS cm⁻¹) se obtiene una remoción del 97,2% y 85,6%, respectivamente. Para el Ba²⁺, la concentración fue menor a 0,5 mg L⁻¹. Por ello, se escogieron las condiciones de operación del experimento E, en el cual se obtiene una conductividad de 107,6 μS cm⁻¹ y una remoción del 96,69% de arsénico en el agua tratada.

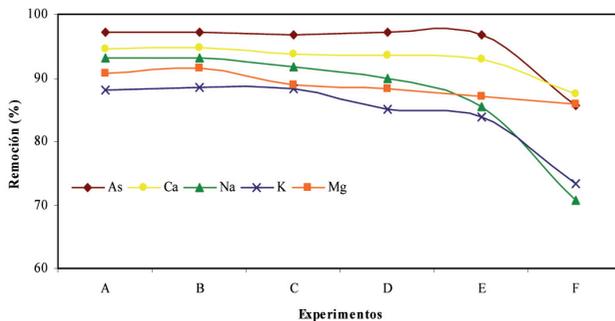


Figura 17.6. Remoción de arsénico y cationes mayoritarios en el agua tratada para los diferentes experimentos. Límite inferior de conductividad (mS cm⁻¹): A: 0,2; B: 0,2; C: 0,2 D: 0,28; E: 0,5 y F: 0,6.

En las Figuras 17.7 y 17.8 se observan los diagramas de fases Eh-pH, para el arsénico, en agua cruda y agua tratada. En el agua cruda se observa que la especie predominante de arsénico es la que corresponde a la aniónica HAsO₄⁻² (Figura 17.7), mientras que la especie aniónica predominante en el agua tratada se encuentra muy cercana a la interfase H₂AsO₄ y HAsO₄⁻² (Figura 17.8), lo que demuestra la dependencia entre el pH y el potencial redox del arsénico para este caso en condiciones oxidantes, así como el desplazamiento del equilibrio de la solubilidad y movilidad del arsénico. Se supone que el estado de oxidación del arsénico predominante es el As(V).

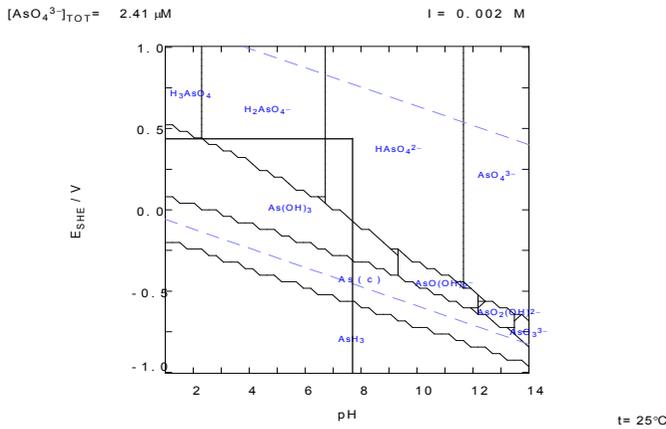


Figura 17.7. Diagrama Eh-pH de las especies predominantes de arsénico, en agua cruda (concentración de As total inicial: $0,181 \text{ mg L}^{-1}$) en equilibrio a 25°C y 1 atm.

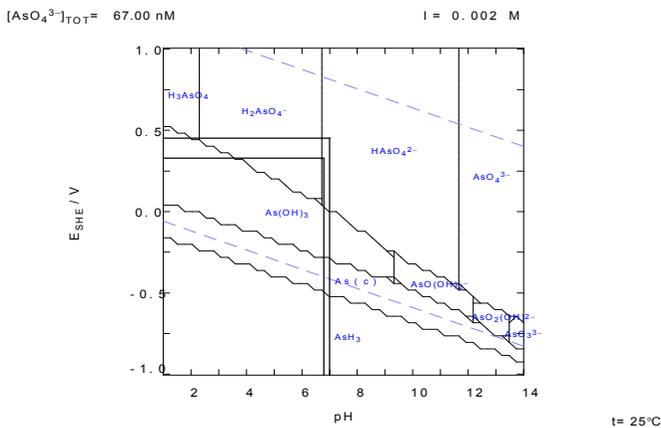


Figura 17.8. Diagrama Eh-pH de las especies predominantes de arsénico, en agua tratada (concentración de As total final, $0,005 \text{ mg L}^{-1}$) a 25°C y 1 atm.

17.4.3. Agua de rechazo

La Tabla 17.4 muestra los valores promedio para cada uno de los experimentos realizados. Se obtienen conductividades eléctricas con un valor máximo de $22,37 \text{ mS cm}^{-1}$ para el límite inferior de conductividad de $0,6 \text{ mS cm}^{-1}$ y un tiempo de atracción de 600 s. Se observa una correlación inversa entre el pH y la conductividad en el agua de rechazo. A menor pH, mayor conductividad, $7,54$ y $22,37 \text{ mS cm}^{-1}$, respectivamente.

Para el arsénico, la concentración se incrementa de $3,06$ a $3,89 \text{ mg L}^{-1}$ con el incremento del límite inferior de conductividad y tiempo de atracción; el mismo comportamiento se muestra en la Tabla 17.4 para los cationes mayoritarios analizados por absorción atómica.

El incremento del tiempo de atracción, purga y del límite inferior de conductividad, produce un rechazo con una mayor concentración de sales (Tabla 17.4). En términos generales, los iones multivalentes son más eficaces en su remoción en los procesos

de atracción y repulsión que los iones univalentes, por lo que se observa una mayor concentración para los iones Ca y Mg en el agua de rechazo. La concentración de Ba fue $< 0,50 \text{ mg L}^{-1}$.

Tabla 17.4. Resultados obtenidos en el agua de rechazo para cada una de las configuraciones del proceso de desionización capacitiva.

Configuración	pH	Conductividad (mS cm^{-1})	Agua de rechazo ¹				
			As (mg L^{-1})	Ca (mg L^{-1})	Na (mg L^{-1})	K (mg L^{-1})	Mg (mg L^{-1})
A	8,0	5,6	3,26	727,6	633,8	24,7	64,9
B	7,9	6,1	3,12	767,6	689,5	31,7	71,3
C	7,6	6,5	3,06	914,2	862,0	50,9	80,3
D	7,6	7,6	4,04	1.064,5	989,1	41,7	95,4
E	7,6	7,7	3,42	1.026,9	880,4	57,8	88,9
F	7,5	22,37	3,89	849,1	1023,0	62,5	102,7

¹Valores promedio (n = 3).

17.4.4. Consumo de energía

Se calculó el consumo de energía total por el equipo bajo las condiciones del experimento C (tiempo de atracción: 480 s; tiempo de repulsión 125 s y tiempo de purga 46 s).

En las Figuras 17.9 y 17.10 se observa la corriente aplicada y el consumo de energía respectivamente, para el experimento C. En la fase de atracción, el consumo de energía fue de 10,6 Wh, mientras que para la fase de repulsión fue de 10,3 Wh. La suma de estos dos consumos de energía por el equipo se muestra en la Figura 17.11, con un valor de 20,9 Wh. El valor de la energía consumida por volumen de agua tratada (m^3), se estimó en $1,321 \text{ kWh m}^{-3}$ (DS \pm : 0,1887).

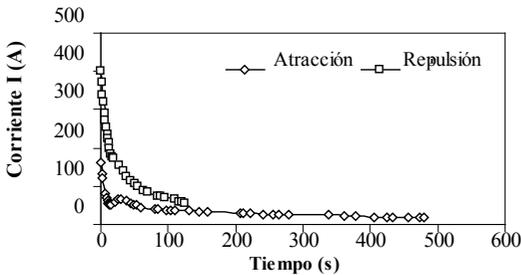


Figura 17.9. Corriente aplicada en cada fase del experimento C.

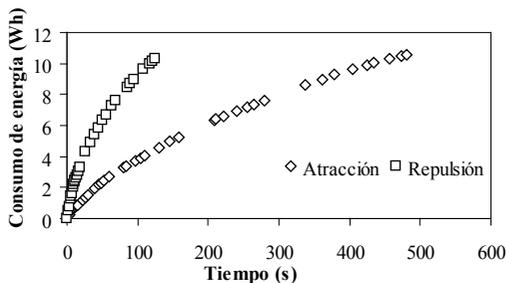


Figura 17.10. Consumo de energía en cada fase del experimento C.

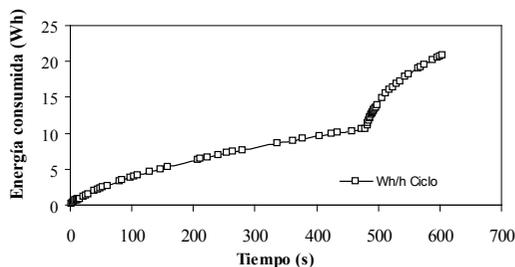


Figura 17.11. Energía total consumida en la desionización capacitiva, experimento C.

Estudios realizados en condiciones similares de operación del experimento C (tiempos de atracción de 480 s, de repulsión de 120 s y de purga de 20 s) dieron un consumo de energía que osciló entre 1,371 y 1,67 kWh m⁻³, comprobándose la repetibilidad del valor del consumo de energía calculado para el tratamiento del agua del pozo N° 36 [9]. En este estudio se calculó, además, el consumo de energía (por los controles: 0,11 kWh m⁻³, bomba: 0,46 kWh m⁻³ y proceso de atracción y repulsión: 0,80 kWh m⁻³). El costo del tratamiento se calculó en 0,15 dólares estadounidenses kWhm⁻³.

17.5. CONCLUSIONES

- La calidad del agua del pozo N° 36 del Ejido Aquiles Serdán, Gómez Palacio, Durango, México, es buena a excepción de la concentración de arsénico, la cual supera la NOM-127-SSA1-1994 en aproximadamente 7 veces su valor.
- La evolución temporal de arsénico, sulfatos y cloruros se ha incrementado durante el período 2001 a 2006 debido posiblemente al abatimiento del nivel de agua del pozo.
- Según el diagrama de especies, se supone que la especie predominante del arsénico en el agua del pozo es la especie aniónica pentavalente HAsO₄²⁻.
- La tecnología de desionización capacitiva permite obtener agua con una concentración de arsénico por debajo de 0,005 mg L⁻¹, es decir, 5 veces inferior al límite máximo permisible por la Norma Oficial Mexicana (0,025 mg L⁻¹).
- Se obtuvo un rechazo de aproximadamente el 7% del volumen total tratado, valor mucho menor en comparación con los rechazos producidos aplicando la tecnología de ósmosis inversa (del 20-25%).
- Los bajos valores de consumo de energía necesarios en el sistema de desionización capacitiva para el tratamiento de agua con altas concentraciones de arsénico proporcionan una tecnología de bajo costo de operación.
- La tecnología es de fácil operación y mantenimiento, constituyendo una buena alternativa frente a la ósmosis inversa.

REFERENCIAS

1. Pinisakul, A., Polprasert, C., Satayavivad, J.: Arsenic removal efficiency and mechanisms by electro-chemical process. *Water Sci. Technol.* 46 (2002), págs. 247-254.
2. Kuran, S., Bino, M., Andelman, M., Craft B.: Flow through capacitor. Actas del *International Workshop on Marine Pollution and the Impact of Seawater Desalination Plants on the Coastal Environment*, Dubai, Emiratos árabes, 2003.
3. Norma Oficial Mexicana NOM-127-SSA1-1994, *Salud ambiental. Agua para uso y consumo*

- humano. Límites permisibles de calidad y tratamientos a que debe someterse el agua para su potabilización.* Diario Oficial de la Federación, 22 de noviembre de 2000. México.
4. OMS. 2006. Organización Mundial de la Salud. *Mitigación de los efectos del arsénico presente en las aguas subterráneas.* CONSEJO EJECUTIVO EB118/14. 118ª reunión, 24 de mayo de 2006. Punto 5.4 del orden del día provisional.
 5. Valdés Perezgasca, F.: Arsénico y el Agua. *IV Foro Mundial del Agua. Foro Alternativo*, 26 de marzo de 2006, México D.F., México.
 6. INEGI, Instituto Nacional de Estadística, Geografía e Informática. 2005. *Anuario estadístico del Estado de Morelos.* México.
 7. Norma Oficial Mexicana NOM-230-SSA1-2002, *Salud ambiental. Agua para uso y consumo humano, requisitos sanitarios que se deben cumplir en los sistemas de abastecimiento públicos y privados durante el manejo del agua. Procedimientos sanitarios para el muestreo.* Diario Oficial de la Federación, 12 de julio de 2005. México.
 8. *Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater.* 20ª. Ed. 3114B. Washington D.C., EE.UU., 1998
 9. Garrido S., Avilés M., Ramírez A., Calderón C., Ramírez-Orozco A., Nieto A., Shelp G., Seed L., Cebrian M., Vera E.: Arsenic removal from water of Huautla, Morelos, Mexico using capacitive deionization. En: J. Bundschuh, M.A. Armienta, P. Birkle, P. Bhattacharya, J. Matschullat, A.B. Mukherjee (eds), *Natural Arsenic in Groundwaters of Latin America.* CRC Press, Londres, Inglaterra, 2008, págs. 655-676.
 10. USEPA. Environmental Protection Agency. *Technologies and costs for removal of arsenic from drinking water.* EPA 815-R-00-028. Washington, EE.UU., 2000.

Capítulo 18

Quitosano impregnado con partículas de óxido de hierro: un biosorbente que remueve selectivamente arsénico de aguas

LUIS CUMBAL FLORES Y MARCELO ZÚÑIGA SALAZAR

18.1. MÉTODOS ECONÓMICOS PARA LA REMOCIÓN DE ARSÉNICO

18.1.1. Remoción con óxidos de Fe(III)

Como se vio en los capítulos anteriores, para la remoción de arsénico de aguas naturales se pueden emplear métodos tales como la coagulación mejorada con sulfato de aluminio y cloruro férrico, la nanofiltración, la ósmosis inversa, el intercambio en resinas, la adsorción en alúmina activada, arenas cubiertas con óxidos de hierro, hidróxido de hierro granular, arenas mezcladas con hierro elemental, etc. Todos estos materiales sin embargo son útiles sólo cuando se dispone de una caracterización completa de las aguas a ser tratadas y de un diseño y dimensionamiento específico. Además, los costos de los materiales empleados para remover arsénico, son a veces superiores al 60% del costo total de las plantas de tratamiento, tornándolos inalcanzables para las comunidades rurales o pequeñas comunidades urbanas. En este contexto, la preparación de materiales usando técnicas simples y baratas y que sean selectivos para inmovilizar arsénico es de vital importancia.

Entre los materiales inorgánicos usados para la remoción de arsénico y otros metales, los óxidos de Fe(III) son los más comunes, debido a que son relativamente baratos y ambientalmente benignos [1]. Las propiedades de ácido de Lewis de los grupos funcionales de los óxidos de Fe(III) son dependientes del pH y pueden ser descritas mediante las ecuaciones (1) y (2) [2,3]:



donde $\equiv \overline{\text{FeOH}_2^+}$, $\equiv \overline{\text{FeOH}}$ y $\equiv \overline{\text{FeO}^-}$ representan los grupos funcionales positivos, neutros y negativos de los óxidos metálicos hidratados, y adquieren predominancia de acuerdo a valores de $\text{pK}_1 = 6,5$ y $\text{pK}_2 = 9,0$ [3].

Los óxidos de Fe(III) hidratados (OFH) son selectivos para remover una diversidad de contaminantes incluyendo aniones, substancias neutras y cationes, debido a que se comportan como ácidos débiles (ver Figura 18.1). La alta relación área superficial/volumen

de estas partículas genera cinéticas muy favorables para una sorción selectiva, reacciones rédox, reacciones ácido-base; los materiales presentan interesantes propiedades magnéticas [4]. En la Figura 18.1 se observa que a $\text{pH} \leq 4,0$ predomina el grupo funcional positivo y consecuentemente los OFH capturan ligandos inorgánicos y orgánicos (H_2AsO_4^- , HAsO_4^{2-} , CrO_4^{2-} , H_2PO_4^- , HPO_4^{2-} , SO_4^{2-} , $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$, etc.) [5]. En cambio, en el rango de pH 6,5-8,5, los grupos funcionales neutros de las partículas de OFH capturan arsenitos no ionizados (HAsO_2); a $\text{pH} \geq 11,0$ los grupos funcionales de los OFH exhiben carga negativa y pueden remover cationes metálicos (Cu^{2+} , Zn^{2+} , Cd^{2+} , Hg^{2+} , Ag^+ , Pb^{2+} , etc.) [5].

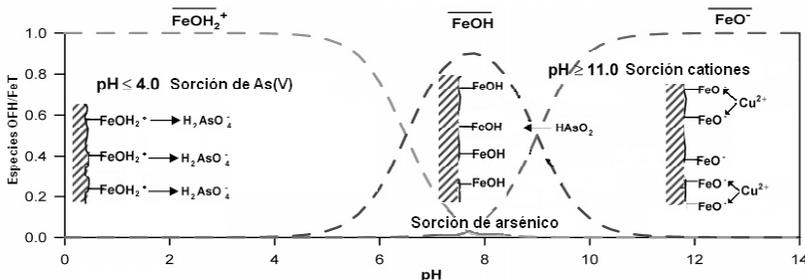


Figura 18.1. Distribución de los grupos funcionales de los OFH con el pH y reacciones de sorción predominantes.

No obstante, no se pueden utilizar estas diminutas partículas por sí solas porque causan excesivas caídas de presión en arreglos de tipo flujo pistón y porque además no exhiben una buena durabilidad. Si las partículas de óxidos de Fe(III) son dispersadas dentro de materiales de soporte, se mejora la resistencia mecánica y las condiciones hidrodinámicas [4]. Por ello, estos materiales pueden ser una alternativa para remover arsénico de aguas, especialmente para aplicaciones en hogares.

18.1.2. Materiales soporte para partículas de óxido de Fe(III)

Con el propósito de evitar la caída de presión y aumentar la durabilidad de las partículas de óxidos de Fe(III), se han ensayado varios materiales soporte, en cuyo interior o exterior se depositan las partículas inorgánicas. En los estudios, los materiales se adaptaron para su empleo como soporte de los óxidos de hierro modificando propiedades con respecto a i) morfología física: estructuras macro- y micro-, configuraciones esféricas o laminares, y ii) propiedades químicas: tipo de grupos funcionales, capacidad de hinchamiento y estabilidad química. En el presente estudio se empleó quitosano, un biopolímero, como material soporte de las partículas de óxido de hierro.

18.1.2.1. Quitosano

La **quitina** es la materia prima para la obtención del quitosano. La quitina se encuentra ampliamente distribuida en la naturaleza y, después de la celulosa, es el segundo polisacárido en abundancia. Las fuentes principales de quitina son el exoesqueleto (caparazón) de crustáceos, alas de insectos y paredes celulares de hongos y algas [6]. Sin embargo, la producción industrial del biomaterial usa solamente conchas de crustáceos debido a la facilidad de encontrar procesadoras de estas especies. En la producción de quitosano a nivel industrial, se emplean métodos de desacetilación química o enzimática. La quitina está formada por $\beta(1-4)$ -2-acetamido-2-desoxi-D-glucosa. El biopolímero se

somete a desacetilación. Con una desacetilación de por lo menos un 50%, el biopolímero se convierte en **quitosano**, formado por $\beta(1-4)$ -2-acetamido-2-desoxi-D-glucosa y $\beta(1-4)$ -2-amino-2-desoxi-D-glucosa [6], mientras que si el grado de desacetilación es del 100%, el polímero se conoce como **quitano**. En la Figura 18.2 se observan las estructuras químicas de los tres biomateriales [7].

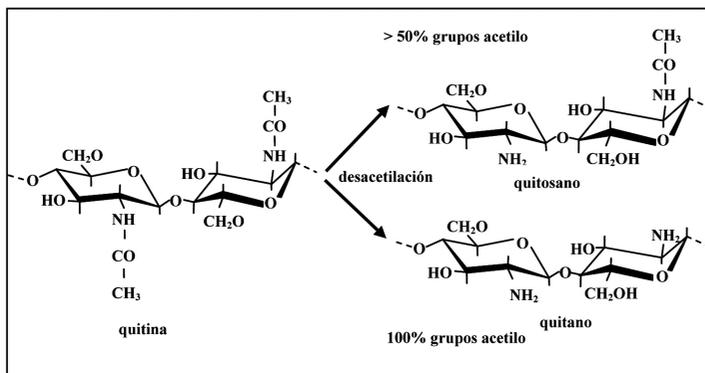


Figura 18.2. Estructura de la quitina, quitosano y quitano.

El método químico de síntesis de los materiales biopoliméricos emplea procesos relativamente sencillos. En la Figura 18.3 se resume un protocolo simplificado de síntesis de la quitina y el quitosano [7].

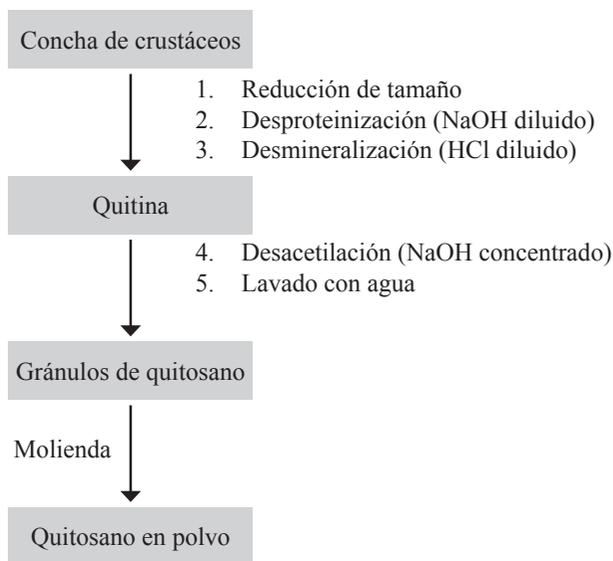


Figura 18.3. Protocolo simplificado de la preparación de quitina y quitosano.

18.2. ESFERAS DE QUITOSANO IMPREGNADAS CON PARTÍCULAS DE OXIDO DE FE(III)

18.2.1. Preparación

El procedimiento para la preparación de las esferas de quitosano impregnadas con partículas de óxido de Fe(III) consta de las siguientes etapas [8,9]:

- i. Molienda y tamizado: se someten gránulos de quitosano a molienda y tamizado hasta alcanzar un tamaño de 250 μm .
- ii. Disolución: el quitosano tamizado se disuelve en una solución de ácido acético 4% y el producto se almacena a temperatura ambiente por 15 días para disminuir la viscosidad.
- iii. Formación de las esferas: la solución se introduce en una jeringa de 50 mL y se deja caer gota por gota sobre una solución de NaOH 5%.
- iv. Lavado y entrecruzamiento: después de 16 horas de contacto con la solución alcalina, las esferas de quitosano se lavan con agua desmineralizada y se depositan en una solución de glutaraldehído 2,5%.
- v. Carga de óxidos de Fe (III): 100 g de esferas de quitosano se sumergen en un reactor conteniendo 500 mL de FeCl_3 3% y se agitan a 40 rpm por 48 horas.
- vi. Desorción y precipitación: las esferas extraídas del reactor se sumergen en 500 mL de una solución de NaOH 5% para la desorción y precipitación simultánea de los átomos de Fe(III) en la superficie y poros de las esferas.
- vii. Lavado: las esferas impregnadas con los óxidos de hierro se someten a sucesivos lavados con agua desmineralizada para nivelar el pH a un valor igual a 7.

En la Figura 18.4(a) se muestran esferas de quitosano recién preparadas, entrecruzadas con glutaraldehído e impregnadas con partículas de óxidos de Fe(III). En la Figura 18.4(b) se muestran cortes transversales de las mismas esferas; en el caso de las esferas impregnadas se observa claramente los óxidos de hierro depositados en su interior.



Figura 18.4. Esferas de quitosano: (a) completas; (b) cortes transversales. De izquierda a derecha: solas, entrecruzadas con glutaraldehído e impregnadas con partículas de óxidos de Fe(III).

La Figura 18.5 muestra esferas de quitosano solas y con partículas de óxido de hierro dispersadas en su interior, listas para ser utilizadas en la remoción de arsénico de aguas contaminadas. Las esferas sin tratamiento presentan una coloración blanquecina y luego que son impregnadas con las partículas de OFH adquieren color marrón. Es preciso indicar que las esferas de quitosano contienen aproximadamente 90% de agua.

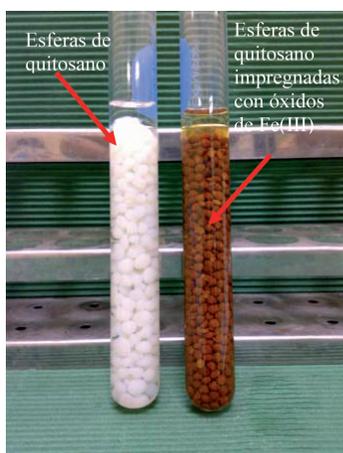


Figura 18.5. Esferas de quitosano sin alteración y con impregnación de óxidos de hierro hidratados [8].

18.2.2. Cantidad de óxidos de Fe(III) depositados en las esferas de quitosano

La cantidad de hierro dispersado en el interior de las esferas de quitosano se determinó experimentalmente sometiendo a la muestra a digestión ácida y cuantificando el contenido de hierro por absorción atómica de acuerdo al método analítico 4.500-Fe del *Standard Methods* [10]. En la Tabla 18.1 se muestra el contenido de hierro en varios sorbentes híbridos, donde se observa que ocurre en un amplio rango. El contenido de Fe en un adsorbente polimérico neutro es menor, debido a que el polímero madre no tiene ningún grupo funcional. Por consiguiente, la carga de iones Fe(III) no está favorecida, mientras que el contenido de Fe en el intercambiador aniónico macroporoso es mucho mayor porque este material tiene grupos reactivos que favorecen la carga de los iones metálicos. Las esferas de quitosano tienen hierro entre 20 y 38 mg g⁻¹ de quitosano húmedo. Es importante indicar que, a pesar de que los grupos amino están ionizados positivamente al pH de la solución de cloruro férrico, se logró dispersar una importante cantidad de Fe en el interior de las esferas de quitosano. La dispersión de los óxidos de hierro en un área superficial mayor contribuye al incremento de la superficie activa, lo cual, a su vez, incrementa la capacidad de sorción del contaminante de interés. Comparado con otros materiales soporte emergentes como los gránulos de arena (2-10 mg Fe g⁻¹ de arena) [11], esferas de alginato de calcio (3,9 mg Fe g⁻¹ de alginato húmedo) [12], intercambiador de cationes macroporoso (65-80 mg g⁻¹) [4], intercambiador de aniones macroporoso (60-160 mg/g) [13], el contenido de hierro depositado en las esferas de quitosano es intermedio (20-38 mg g⁻¹).

Tabla 18.1. Contenido de Fe en varios sorbentes emergentes.

Sorbente	Contenido de hierro (mg Fe _T g ⁻¹ sorbente)
Sorbente polimérico híbrido	1,3
Intercambiador de cationes híbrido macroporoso	65-80
Intercambiador de aniones híbrido macroporoso	60-160
Gránulos de arena	2-10
Esferas de alginato de calcio	3,9
Quitosano macroporoso	20-38
Hidrotalcita	20-22

Además, se condujeron varios ensayos para determinar la cantidad de Fe que puede ser depositado en las esferas de quitosano en función del número de ciclos de carga. La Figura 18.6 muestra el contenido de hierro vs. el ciclo de carga para el quitosano. Se observa que, en el primer ciclo, la carga de Fe(III) es solamente un 36% de su contenido total, por lo que se requieren más de dos ciclos de carga para lograr una buena cantidad de Fe(III).

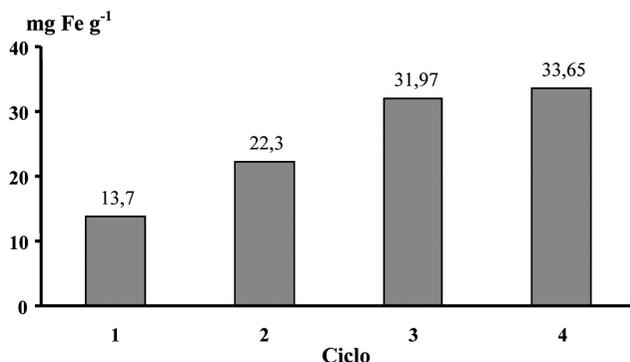


Figura 18.6. Contenido de Fe en el quitosano en función del ciclo de carga [8,9].

18.3. ENSAYOS DE LABORATORIO USANDO ESFERAS DE QUITOSANO IMPREGNADAS CON ÓXIDOS DE HIERRO (Q-OFH)

18.3.1. Sorción de As(V) en columnas de lecho fijo y agua sintética

La Figura 18.7 muestra la historia del efluente en un ensayo con columna de lecho fijo usando Q-OFH. Para este ensayo, la columna fue alimentada con una solución de 100 µg L⁻¹ de As(V) y aniones competidores: 128 mg L⁻¹ de SO₄²⁻, 100 mg L⁻¹ de Cl⁻ y 100 mg L⁻¹ de HCO₃⁻ a pH 6,2. De esta prueba se observa lo siguiente:

- i. las esferas de Q-OFH alcanzan 10 µg L⁻¹ de As(V) luego de tratar aproximadamente 13.800 volúmenes de agua contaminada;
- ii. las esferas de Q-OFH se saturan completamente luego de tratar 51.000 volúmenes de lecho, y la concentración de As(V) en el efluente es igual a la del afluente;
- iii. el As(V) aparece aproximadamente a los 6.000 volúmenes de lecho en el tratamiento del agua con las esferas de Q-OFH.
- iv. La capacidad de remoción es igual a 2.734 mg As g⁻¹ Q-OFH húmedo.

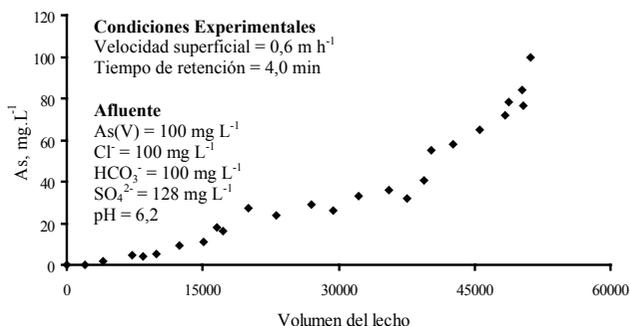


Figura 18.7. Historial de arsénico en el efluente de una columna de lecho fijo usando Q-OHF [8,9].

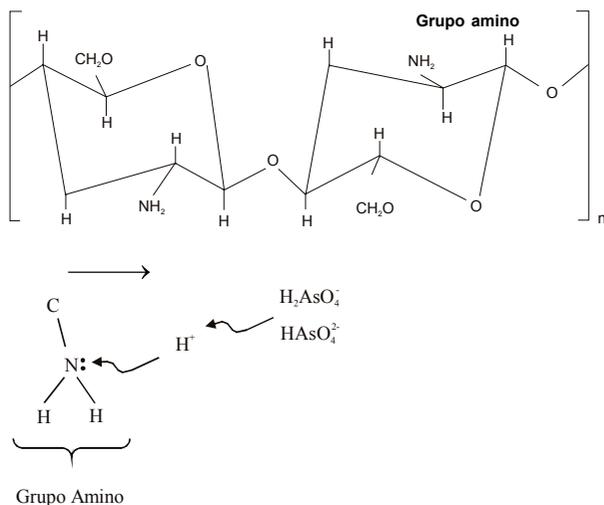
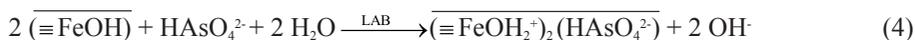


Figura 18.8. Estructura del quitosano [8].

Las partículas de óxidos de Fe(III) impregnadas en las esferas de quitosano, cuya matriz describe un continuo polimórfico de copolímeros (ver Figura 18.8) [14], modifican las propiedades de sorción. Como resultado de este tratamiento, el quitosano adquiere grupos funcionales tipo ácido de Lewis con gran afinidad por las especies de As(V) y As(III). A pH inferior a 6,2, los grupos amino se ionizan positivamente ($pK_a = 6,2-7,0$) [14], de manera que los oxianiones de As(V) pueden ser removidos por el efecto concurrente de dos interacciones: i) electrostática con los grupos amino de la matriz orgánica y ii) ácido-base de Lewis con las partículas de los óxidos de Fe. Las reacciones que participan en la captura del As se describen con las ecuaciones 3 y 4 [13]:



LAB: Interacción ácido-base de Lewis

Los resultados de los experimentos de sorción usando las esferas de quitosano dosificadas con partículas de OFH muestran que las especies del As(V) son removidas eficientemente. Obviamente, la presencia de sitios positivamente cargados (grupos amino) en la matriz orgánica del quitosano, además de ligar electrostáticamente una parte de los arseniatos, permite el paso de los oxianiones de As(V) hacia adentro y hacia fuera del sorbente, por lo que las partículas de óxido de Fe(III) dentro de la matriz están disponibles para capturar arsénico del agua contaminada, mediante el concurso de la interacción ácido-base de Lewis, formando complejos de esfera interna [15].

18.3.2. Desorción de arsénico en columnas de lecho fijo

Los ensayos de desorción de arsénico se realizaron inmediatamente después de la remoción de As. Los lechos fueron alimentados con una solución al 5% (p/v) de NaOH (pH 12,0) a un caudal de 0,6 cm³/min. La Figura 18.9 muestra el perfil de concentración del arsénico total durante la regeneración de las esferas de Q-OFH. Los cálculos de balance de masa indican que más del 90% de arsénico retenido en las esferas de quitosano se recupera con aproximadamente 15 volúmenes de lecho de sosa cáustica, demostrando que las esferas de Q-OFH pueden recuperar su capacidad para remover arsénico. Las ecuaciones (5) y (6) proporcionan la estequiometría de la regeneración de los arseniatos [13]. No obstante, como el pH utilizado en la regeneración es sumamente básico, es necesario realizar un acondicionamiento final de las esferas con seis u ocho volúmenes de lecho de ácido clorhídrico al 10% hasta alcanzar un pH 5,5, de manera que los grupos funcionales de los óxidos de Fe(III) vuelvan a estar completamente cargados con protones.

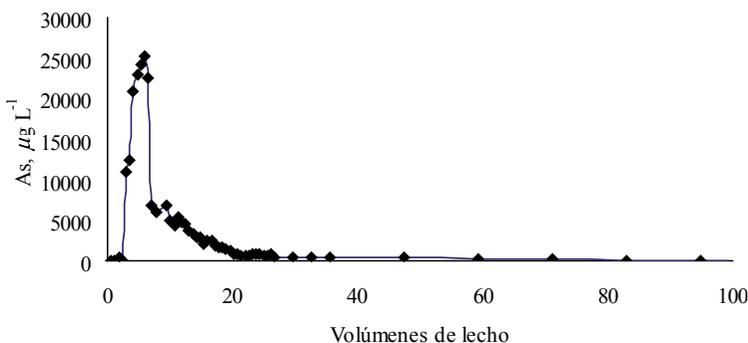
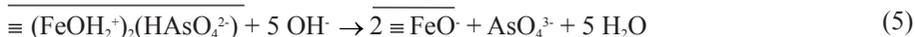


Figura 18.9. Perfil de concentración de arsénico durante la regeneración de Q-OFH [8,9].



La observación de que la desorción de arsénico se completó en menos de 15 volúmenes de lecho demuestra que los sitios de reactivos de las partículas de OFH son fácilmente accesibles. A pH alcalino, los sitios de sorción en las partículas OFH no contienen protones y se hallan cargados negativamente; del mismo modo, todas las especies arsenicales son negativas a este pH (aniones), de manera que la repulsión electrostática facilita la

liberación del arsénico desde la fase sólida.

La regeneración de las esferas de quitosano impregnadas con las partículas de óxidos de hierro es bastante eficiente, lo que sugiere que los sitios reactivos en las partículas son accesibles y que el posible incremento en la tortuosidad no resulta de la dispersión de estas partículas dentro de las esferas porosas de quitosano. La estequiometría de las reacciones de regeneración considerando que ambas especies arsenicales (As(V) y As(III)) han sido inmovilizadas en las esferas de Q-OFH, pueden ser representadas de la siguiente manera:

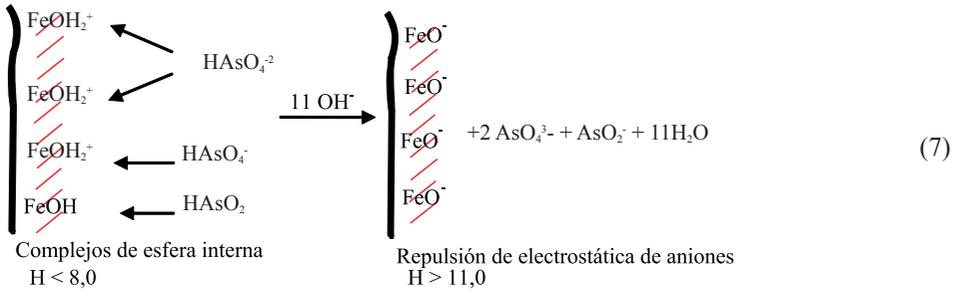


Figura 18.10. Proceso de regeneración de las esferas de Q-OFH [8,9].

Posteriormente a la regeneración, tal como se dijo, las esferas de Q-OFH fueron reacondicionadas con ácido clorhídrico al 10% para reducir el pH desde un valor alcalino hasta 5,5. La Figura 18.11 muestra la variación de pH vs. volúmenes de lecho de una solución ácida para tres procesos sucesivos de reacondicionamiento luego del mismo número de regeneraciones. Se concluye que para disminuir el pH a 5,5 se necesitaron menos de ocho volúmenes de solución ácida.

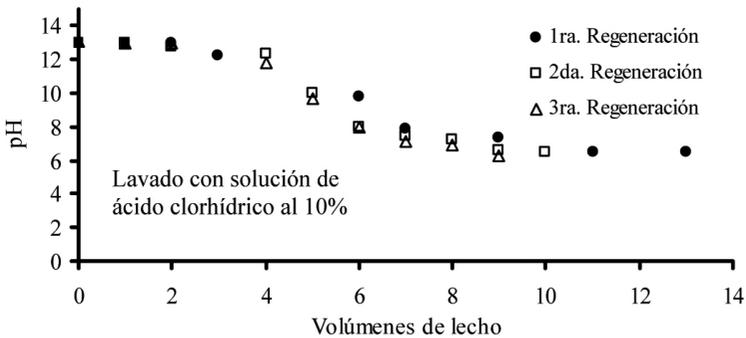


Figura 18.11. Variación de pH vs. volúmenes de solución ácida añadida para el reacondicionamiento de Q-OFH.

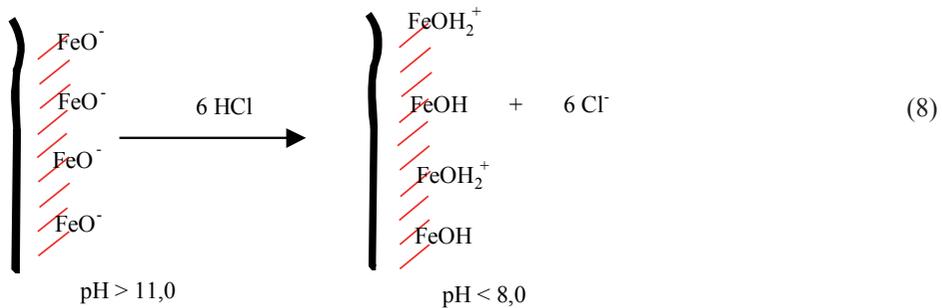


Figura 18.12. Proceso de reacondicionamiento de las esferas de Q-OFH [8,9].

Luego del reacondicionamiento, las esferas de Q-OFH están listas para el siguiente ciclo de sorción, y no es necesario ningún ajuste posterior de pH. La regeneración con soda cáustica y reacondicionamiento con ácido clorhídrico al 10% involucran esencialmente la desprotonización y la protonización de los sitios superficiales de sorción que se encuentran localizados en las partículas de OHF, como se indica en la Figura 18.12.

18.3.3. Efecto de aniones competidores en la remoción de As

En aguas naturales, la presencia de aniones como sulfato (SO_4^{2-}), cloruro (Cl^-) y bicarbonato (HCO_3^-) es común, y sus concentraciones son un orden de magnitud mayores que la concentración de As. De acuerdo con estudios anteriores, los aniones pueden competir con el arsénico por los sitios de adsorción disponibles en el sorbente, disminuyendo la capacidad de remoción [16]. Para investigar los efectos de los aniones competidores en la remoción del arsénico, se realizaron ensayos en columnas de lecho fijo con concentraciones conocidas de SO_4^{2-} , Cl^- , y HCO_3^- , así como de As(V). La Figura 18.13 muestra concentraciones normalizadas de aniones y As vs. volúmenes de lecho.

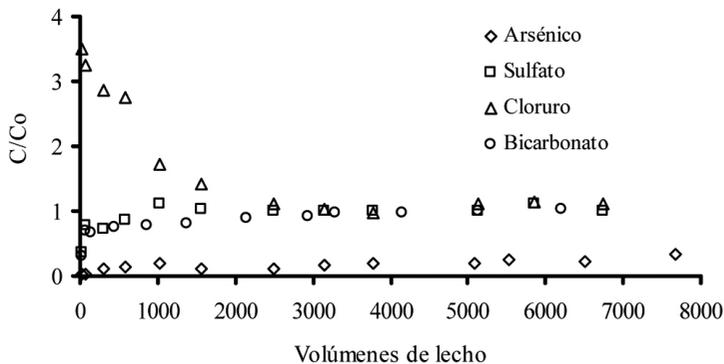


Figura 18.13. Concentración de aniones competidores y As(V) durante un ensayo de columna de lecho fijo usando quitosano cargado con óxidos férricos [8].

En la figura se observa que el sulfato y el bicarbonato prácticamente no compiten con la sorción del As(V) en las esferas de Q-OFH, pues la fracción adimensional (C/C_0) de éstos alcanza el valor de la unidad no más allá de los 300 volúmenes de lecho. En cambio, se observa que el cloruro presenta valores mayores a uno debido a que las esferas de quitosano fueron tratadas con cloruro férrico. El mecanismo de interacción de los aniones

competidores con los sitios de reactivos de las partículas de óxido de hierro es únicamente electrostático y, consecuentemente, esta fuerza es débil comparada con las fuerzas ácido-base de Lewis que predominan en la inmovilización del arsénico. La selectividad que exhiben los óxidos de hierro por las especies arsenicales viene dada entonces por los enlaces de esfera interna que forman con las superficies de los óxidos de hierro, los cuales son mucho más fuertes que los de esfera externa que forman los aniones competidores con dichas superficies [15].

18.3.4. Isotermas de sorción

La capacidad de sorción del quitosano modificado con óxidos férricos fue obtenida mediante ensayos de equilibrio. Los ensayos fueron realizados variando la concentración de As(V) y manteniendo la concentración de los aniones competidores. El pH se mantuvo en 6 para que los compuestos de As(V) se encontraran completamente ionizados. La Figura 18.14 muestra la concentración de As(V) en la fase quitosano vs. la concentración de As(V) en la fase líquida.

De los datos experimentales, se observa que la sorción de As(V) en las esferas de Q-OFH se ajusta a una isoterma de Langmuir. Las constantes del modelo obtenidas del ajuste son: capacidad máxima de sorción, $Q_{\max} = 2.537 \mu\text{g As g}^{-1}$ quitosano y constante de Langmuir, $b = 0.0042 \text{ L } \mu\text{g}^{-1}$, con un coeficiente de correlación $R^2 = 0,99$. Al compararse este valor de capacidad máxima con el obtenido en estudios realizados con celulosa modificada con Fe(III), se observa que la celulosa modificada tiene menor capacidad de sorción ($Q_{\max} = 1.005 \mu\text{g g}^{-1}$) [17]. El menor valor de Q_{\max} para la celulosa puede atribuirse al menor contenido de óxidos de hierro depositados en su interior ($20,7 \text{ mg g}^{-1}$). La misma observación fue reportada anteriormente durante la preparación de resinas impregnadas con óxidos de hierro [13]. En dicha investigación, se comprobó que una resina catiónica con 5% de óxidos de Fe(III) removía menor cantidad de As comparada con la resina aniónica que contenía 13% de OHF.

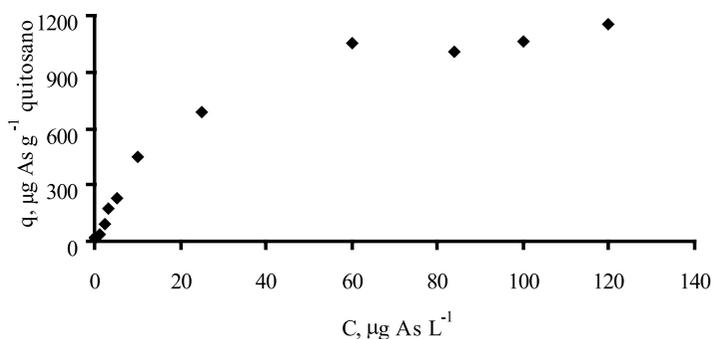


Figura 18.14. Isoterma de sorción usando Q-OFH como material sorbente [8].

18.4. RENDIMIENTO DE LAS ESFERAS DE QUITOSANO IMPREGNADAS CON ÓXIDOS DE HIERRO HIDRATADOS USANDO AGUAS NATURALES

Estudios previos usando materiales conteniendo partículas de hierro, empacados en columnas de lecho fijo y destinados al tratamiento de aguas naturales contaminadas con arsénico, mostraron varios problemas tales como baja o moderada capacidad de sorción, bajo o nulo potencial de regeneración, gran competencia de otros compuestos y

excesivo taponamiento [18-20]. Para evaluar el rendimiento del quitosano modificado en la remoción de arsénico y otros ligandos presentes en aguas de laguna de Papallacta, su vertiente o del río Tuminguína, se realizaron varios experimentos con columna de lecho fijo, que se describen a continuación.

18.4.1. Localización de las fuentes de agua natural

La laguna de Papallacta se encuentra situada en el Cantón Quijos, Provincia del Napo, Ecuador, ubicada entre $00^{\circ} 22' 30''\text{S}$ y $00^{\circ} 22' 56''\text{S}$ y entre $78^{\circ} 09' 17''\text{O}$ y $78^{\circ} 10' 01''\text{O}$, a una altura promedio de 3.367 m (ver Figura 18.15). Cubre un área media de 330.000 m^2 , con una superficie en estiaje de aproximadamente de 310.000 m^2 y una superficie en época lluviosa de 440.000 m^2 [21]. El río Tambo (no señalado en la Figura 18.15) es el principal afluente de la laguna, y en su recorrido recibe varios aportes de aguas termales que influyen la composición química del río y de la laguna. La vertiente de la laguna de Papallacta se ubica al SE y descarga en el río Tuminguína luego de pasar por un filtro natural de material volcánico. A 100 m aguas debajo de la descarga, existe un embalse construido por la Empresa de Alcantarillado y Agua Potable de Quito para captar agua cruda y bombearla a la planta de tratamiento de Bellavista, localizada en la ciudad capital del Ecuador.

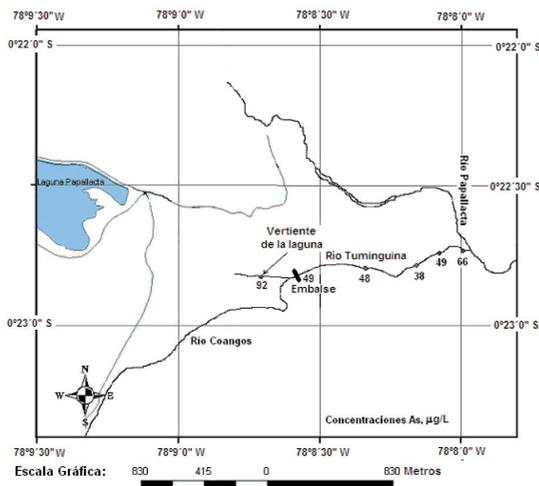


Figura 18.15. Localización de las fuentes naturales de agua empleadas en los ensayos de sorción [8].

18.4.2. Columna de lecho fijo usando agua de la laguna de Papallacta

Para evaluar el rendimiento de una columna de lecho fijo empacada con quitosano impregnado con óxidos de hierro hidratado, se usó agua de la laguna de Papallacta conteniendo $175 \mu\text{g L}^{-1}$ de As, 53 mg L^{-1} de SO_4^{2-} , 35 mg L^{-1} de Cl^- , 78 mg L^{-1} de HCO_3^- , 58 mg L^{-1} de carbono orgánico total (COT: subrogante de la materia orgánica natural), $80 \mu\text{g L}^{-1}$ de fosfato (como P) y pH 7,2. En la Figura 18.16 se observan las concentraciones normalizadas de As y de los otros componentes del efluente. Los resultados experimentales indican que: (i) el As_T alcanza el nivel máximo de concentración permisible ($10 \mu\text{g L}^{-1}$) luego de tratar aproximadamente 300 volúmenes de lecho de agua contaminada, y (ii) el Q-OFH no muestra ninguna afinidad hacia sulfatos y cloruros, los cuales eluyen tempranamente de la columna. Aunque el agua de la laguna de Papallacta presentaba

cierta concentración de fosfato ($0,08 \text{ mg L}^{-1}$), el quitosano impregnado con OFH mostró una capacidad de remoción mayor para el As; un factor de separación As/P igual a 1,9 confirma que la selectividad para el As(V) es mayor comparada con el fosfato. Sin embargo, como ya se dijo en el Capítulo 8, los fosfatos presentes en el agua de la laguna compiten con el As(V) y reducen el número de sitios de sorción disponibles, interfiriendo en la técnica. Este hecho fue comprobado comparando este ensayo con otros similares usando muestras de agua sin fosfatos. En este ensayo, además, se nota que la materia orgánica natural, representada como COT, dificulta la remoción de los compuestos arsenicales por la competencia existente con la materia orgánica y por la inducción a formar de complejos As(III)-materia orgánica. En cambio los sulfatos y cloruros no influyen en la sorción del As(V) porque forman complejos de esfera externa menos estables.

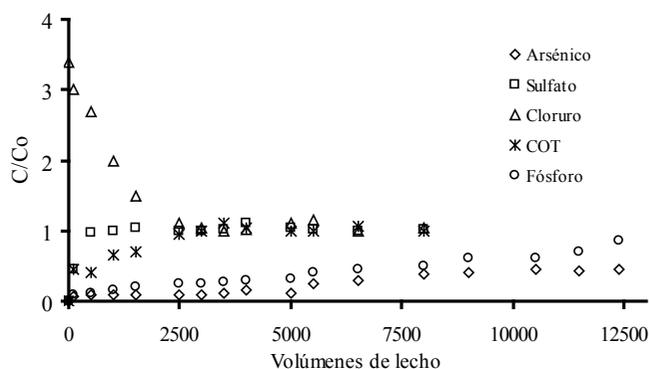


Figura 18.16. Perfiles de concentración de los constituyentes del agua de la laguna de Papallacta durante un ensayo de sorción usando quitosano impregnado con partículas de óxidos de hierro.

18.4.3. Sorción de arsénico en columnas de lecho fijo y agua del embalse del río Tuminguina

Debido a la rápida elución del arsénico de la columna de lecho fijo por la presencia de una elevada concentración de COT en el agua de la laguna, se realizó un ensayo usando agua del embalse del río Tuminguina, lugar adonde, como se dijo, llega el agua de la vertiente de la laguna de Papallacta. Las aguas presentaban las siguientes características: $49 \mu\text{g As}_T \text{ L}^{-1}$, 53 mg L^{-1} de SO_4^{2-} y pH 6,7.

En la Figura 18.17 se observa que se alcanzan $10 \mu\text{g L}^{-1}$ de arsénico al tratar aproximadamente 500 volúmenes de lecho de agua contaminada con arsénico y $49 \mu\text{g L}^{-1}$ cuando han pasado 9.990 volúmenes de lecho. La escasa eficiencia de remoción de arsénico del agua del embalse puede estar también asociada con la presencia de elevadas cantidades de materia orgánica (COT aproximadamente 40 mg L^{-1}). En un estudio se reporta que la presencia de materia orgánica provoca un desplazamiento y retraso de las especies arsenicales sobre los sitios de adsorción presentes en el sorbente, debido a la ocupación u obstrucción de una importante fracción de sitios, provocando de esta manera una disminución de la cantidad de sitios activos para capturar arsénico [22]. El mismo estudio indica la capacidad de la materia orgánica para atrapar metales, debido a su carga negativa a pH neutro.

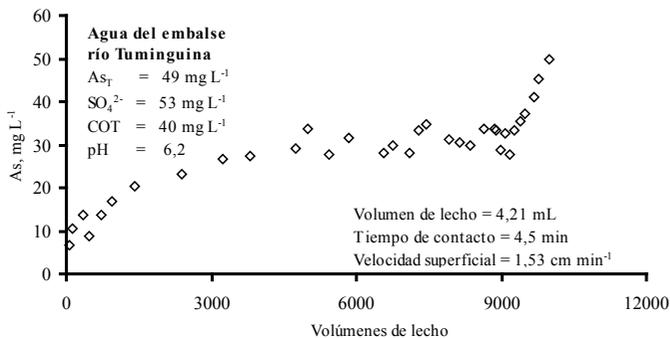


Figura 18.17. Historial de arsénico en el efluente de una columna de lecho fijo usando Q-OHF y agua del embalse del río Tuminguina [8,9].

18.4.4. Columna de lecho fijo utilizando agua cruda con una precolumna de carbón activado

De los resultados presentados en la sección anterior, se observa que los $10 \mu\text{g L}^{-1}$ de As_T en el efluente de las columnas de lecho fijo empacadas con quitosano modificado se alcanzan en sólo 300 y 500 volúmenes de lecho debido a la presencia de materia orgánica natural. Con el propósito de eliminar o reducir la materia orgánica disuelta en el agua, se procedió a la instalación de una precolumna empacada con carbón activado. La Figura 18.18 muestra el perfil de concentración de arsénico durante el ensayo de sorción de As usando una precolumna. La concentración de $10 \mu\text{g L}^{-1}$ se alcanza ahora recién luego de tratar 3.000 volúmenes de lecho del agua de la vertiente de la laguna de Papallacta contaminada con arsénico. Los $50 \mu\text{g Ag L}^{-1}$ (anterior estándar ecuatoriano) se alcanzan luego de 11.000 volúmenes de lecho. La mayor eficiencia al incluir la precolumna de carbón activado puede deberse a la capacidad del carbón activado en retener la materia orgánica. Leyva-Ramos y col. señalan que el carbón activado remueve eficientemente compuestos orgánicos no polares y recalcitrantes en la potabilización de agua y en el tratamiento de aguas residuales [23].

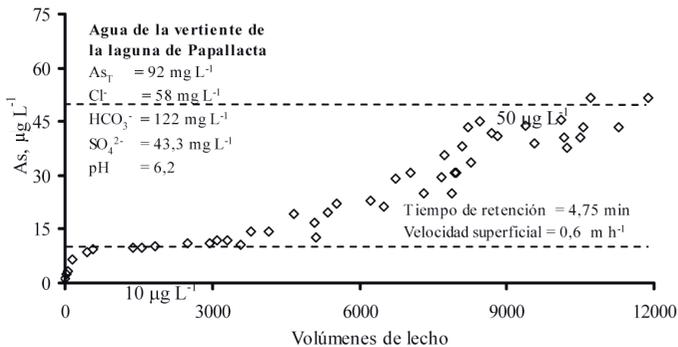


Figura 18.18. Historial del arsénico en el efluente de una columna de lecho fijo usando quitosano + OHF, precolumna con carbón activado y agua de la vertiente de la laguna de Papallacta [8,9].

18.4.5. Regeneración de los gránulos de Q-OFH en columna de lecho fijo

La regeneración de esta columna se presenta en la Figura 18.19. Se observa que en 10 volúmenes de lecho se recupera más del 89% de arsénico retenido en el quitosano. Del balance de masa se puede calcular que la recuperación del As_T del sorbente es de alrededor de $673 \mu\text{g } As_T \text{ g}^{-1}$ de quitosano modificado. Estos resultados muestran que la regeneración de las esferas de quitosano impregnadas con partículas de óxidos de Fe(III) posterior a la primera etapa de sorción de As de aguas naturales es muy buena y confirman que el quitosano modificado puede ser aplicado en varias etapas de sorción-desorción sin que su capacidad se altere significativamente.

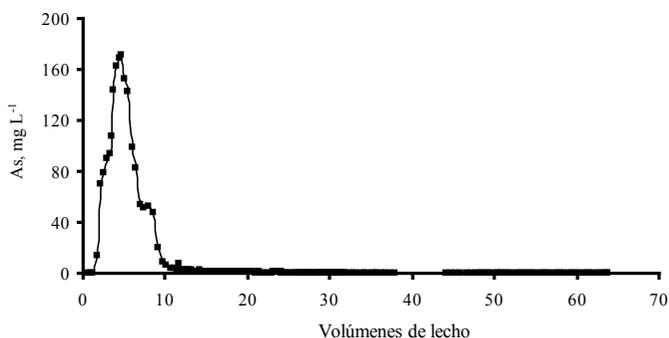


Figura 18.19. Perfil de concentración de arsénico durante la regeneración del quitosano impregnado con OHF [8,9].

18.5. INSTALACIÓN Y OPERACIÓN DE UNA PLANTA PROTOTIPO

18.5.1. Diseño del filtro y otros componentes

Con los datos de capacidad de sorción de As del quitosano obtenidos en los ensayos con columna de lecho fijo y en pruebas en lotes, y además con los datos de los ensayos cinéticos (no reportados en este estudio), se procedió a diseñar un prototipo de una planta para remover arsénico desde el agua del embalse del río Tuminguina.

Para el diseño del prototipo se tomaron los siguientes datos [8,9]:

- Población a ser atendida: 20 habitantes
- Consumo de agua/día/persona: 15 L (para bebida y alimentación)
- Consumo total diario: 300 L

Los parámetros de la calidad de agua del embalse se detallan en la Tabla 18.2 mientras que las características del material sorbente se proporcionan en la Tabla 18.3.

Tabla 18.2 Parámetros medidos en el agua del embalse.

Elemento/ Compuesto	Unidad	Valor
As _T	µg L ⁻¹	194
SO ₄ ²⁻	mg L ⁻¹	43,3
Cl ⁻	mg L ⁻¹	58,6
HCO ₃ ⁻	mg L ⁻¹	122
Na ⁺	mg L ⁻¹	5,3
K ⁺	mg L ⁻¹	2,1
Ca ²⁺	mg L ⁻¹	0,7
Mg ²⁺	mg L ⁻¹	2,0
SiO ₂	mg L ⁻¹	4,8
COT	mg L ⁻¹	49
pH		6,8

Tabla 18.3 Características del material sorbente.

Material	Capacidad, mg g ⁻¹ quitosano húmedo	Densidad húmeda (g L ⁻¹)
Q-OFH	0,5	~1.000

Con los datos de las Tablas 18.2 y 18.3, se procedió a calcular la masa y el volumen del quitosano a ser empleado.

$$\text{Masa As diaria} = \text{consumo diario de agua} \times \text{concentración de As en agua} = 300 \text{ L} \times 194 \text{ mg L}^{-1} = 58,2 \text{ mg As d}^{-1} \quad (9)$$

$$\text{Masa As total} = \text{masa As diaria} \times \text{días operación planta} = 58,2 \text{ mg d}^{-1} \times 43 \text{ d} = 2.500 \text{ mg As} \quad (10)$$

$$\text{Masa quitosano} + \text{OFH} = \frac{\text{Masa As total}}{\text{Capacidad}} = 5.000 \text{ g} \quad (11)$$

$$\text{Volumen} = \frac{\text{Masa quitosano}}{\text{Densidad quitosano}} = 5 \text{ L} \quad (12)$$

Estos últimos datos sirvieron para dimensionar el filtro de la planta prototipo. En la Tabla 18.4 se resumen las especificaciones del filtro.

Tabla 18.4. Características del filtro que almacena el material sorbente [8,9].

Especificaciones técnicas	Unidad	Valor
Caudal	L min ⁻¹	0,5
Altura	cm	45
Diámetro exterior	cm	21,6
Diámetro interior	cm	21,2
Área transversal	dm ²	3,46
Altura de lecho con Q-OFH	cm	14,44

En la construcción del filtro se usó acero inoxidable SS 304 debido a que el material debe soportar, en su ciclo de operación, condiciones básicas (regeneración) y condiciones ácidas (estabilización). El filtro posee tres compartimentos separados para incrementar el tiempo de retención del agua a ser tratada con el material sorbente. El filtro fue construido

por la empresa ACINDEC, especialista en fabricación de recipientes a presión en acero inoxidable.

Luego fueron dimensionados el resto de componentes del prototipo, buscando tener una capacidad instalada adecuada. En la Tabla 18.5 se resumen los componentes de la planta prototipo.

Tabla 18.5 Características de la planta piloto [8,9].

Componente	Volumen (L)
Tanque de almacenamiento de agua cruda	4.000
Tanque para almacenar regenerante	250
Tanque para acondicionamiento	250
Tanque para almacenar solución estabilizadora de pH	50
Tanque para recolectar los precipitados de Fe(III)	50
Filtro de carbón activado	10

Las bombas para: i) la alimentación del agua cruda desde los tanques de almacenamiento a la planta prototipo, ii) la circulación del regenerante por el filtro con el material sorbente y iii) el bombeo de la solución ácida para el acondicionamiento del quitosano a pH igual a 6, fueron seleccionadas considerando el caudal de diseño de la planta ($0,5 \text{ L min}^{-1}$). Se emplearon tres bombas de 0,25 HP. La dosificación del cloruro férrico, empleado como coagulante para inmovilizar el arsénico contenido en el regenerante, se realizó en forma manual.

18.5.2. Instalación de los componentes

Para la instalación del prototipo se utilizó tubería de plástico, válvulas globo y de cierre y se construyeron bases soportantes de las bombas, tanques y filtros. En la Figura 18.20, se observa un esquema de la planta prototipo luego de su instalación.

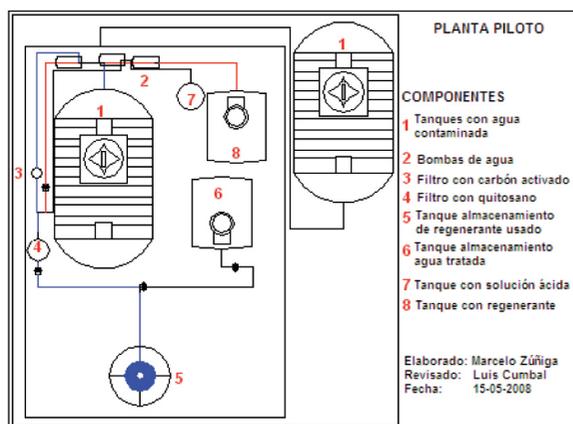


Figura 18.20. Esquema de planta prototipo para remoción de arsénico de aguas naturales [8,9].

Las condiciones hidráulicas a las que opera el prototipo son las siguientes:

$$\text{Velocidad superficial del agua} = \frac{\text{caudal}}{\text{area transversal}} = 1,44 \frac{\text{cm}}{\text{min}} \quad (13)$$

$$\text{Tiempo de retención} = \frac{\text{altura Q-OFH}}{\text{velocidad superficial}} = 10 \text{ min} \quad (14)$$

18.5.3. Evaluación de la planta prototipo

La Figura 18.21 muestra la concentración de arsénico a la salida del filtro empacado con Q-OFH (tanque 6) durante la primera prueba de operación de la planta piloto. Se observa que el contenido de arsénico llega al 25% de la concentración inicial luego de tratar 2.500 volúmenes de lecho ó 12.500 L de agua de la vertiente de la laguna de Papallacta. Una vez que se alcanzó la concentración máxima permisible del metaloide, se procedió a regenerar el quitosano impregnado con óxidos de Fe(III).

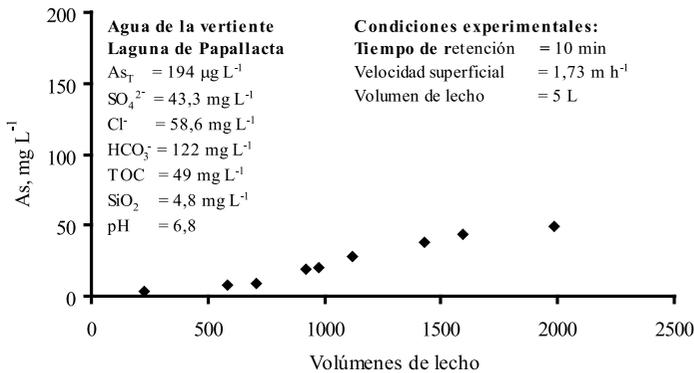


Figura 18.21. Historial de concentración de As_T a la salida del filtro empacado con Q-OFH en el primer ciclo de operación de la planta prototipo usando agua contaminada de la vertiente de la laguna de Papallacta [8,9].

En la regeneración se utilizó una solución al 10% de NaOH; las condiciones hidráulicas empleadas en el experimento fueron una velocidad superficial de 1,44 m h⁻¹ y un tiempo de retención equivalente a 10 min. Para la recuperación del As del material sorbente, se usaron 50 L de regenerante. En la Figura 18.22 se observa que la regeneración es moderada, llegándose a recuperar aproximadamente el 50% de arsénico del Q-OFH con sólo 50 L de solución regenerante (10 volúmenes de lecho).

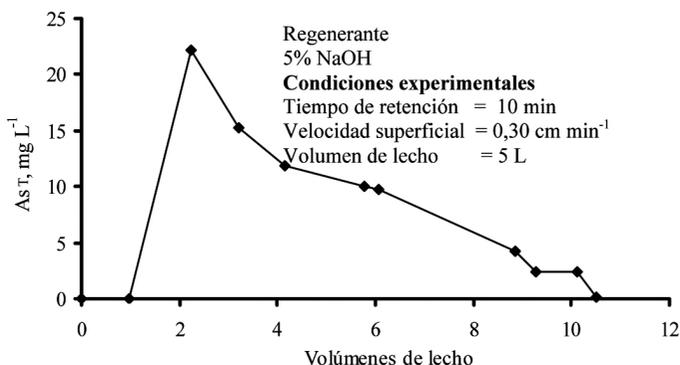


Figura 18.22. Perfil de concentraciones de As₇ durante la regeneración del filtro empacado con Q-OFH de la planta piloto [8,9].

18.6. CONCLUSIONES

Las esferas de quitosano impregnadas con partículas de hierro resultan un material muy eficiente para la remoción de arsénico del agua. El material resulta eficiente pues al impregnar el quitosano con los óxidos de hierro, se modifica su superficie, adquiriendo grupos funcionales tipo ácido de Lewis que poseen elevada afinidad por compuestos de As(V) y As(III). Sin embargo, la sorción es diferente para las dos especies arsenicales. A pH inferior a 6,3 los oxianiones de As(V) son removidos por el efecto concurrente de interacciones electrostáticas y ácido-base de Lewis. En cambio, el As(III) es removido solamente mediante interacción ácido-base de Lewis. Por otra parte, las esferas de quitosano modificadas pueden ser reusadas en distintos ciclos de sorción. El proceso de regeneración se realiza con 5% de NaOH (paso en el que se recupera más del 90% de arsénico), seguido de un reacondicionamiento con ácido clorhídrico al 10%, que disminuye el pH desde un valor alcalino hasta 5,5; luego de este tratamiento las esferas pueden ser usadas en el siguiente ciclo de sorción.

En los ensayos realizados con agua preparada en el laboratorio con arsénico y otros componentes, se observó una alta remoción con el quitosano modificado. Además, se comprobó que el material sorbente también tiene capacidad para remover arsénico de aguas naturales. Sin embargo su eficiencia se ve disminuida por la presencia de fosfatos y materia orgánica natural. El fosfato interfiere con la remoción del metaloide, debido a sus propiedades químicas similares. En cambio, la materia orgánica natural dificulta la remoción de los compuestos arsenicales, porque provoca una disminución de la cantidad de sitios activos para capturar arsénico. En la presente investigación, esta dificultad fue parcialmente superada incluyendo una precolumna con carbón activado antes de la columna empacada con el material sorbente. La regeneración del quitosano modificado luego del tratamiento de las aguas naturales es buena, ya que se logra recuperar cerca del 90% de arsénico.

Finalmente, se diseñó y construyó una planta piloto para el uso del material. Los resultados del primer ciclo de operación de la planta indicaron que el material sorbente es capaz de remover arsénico de aguas de la vertiente de la laguna de Papallacta. El tratamiento redujo la concentración de arsénico desde 192 $\mu\text{g L}^{-1}$ hasta 50 $\mu\text{g L}^{-1}$ después de pasar 12500 L de agua. Sin embargo, la eficiencia de remoción del arsénico obtenida con el prototipo es menor comparada con la de los ensayos en columnas de lecho fijo de

laboratorio. El efecto de la matriz agua y la manipulación del material sorbente juegan un papel fundamental en esta disminución de eficiencia.

REFERENCIAS

1. SenGupta A.K. (ed): *Environmental Separation of Heavy Metals: Engineering Processes*. Lewis Publishers, Boca Raton, FL, USA, 2002.
2. Dzombak D.A., Morel F.M.M.: *Surface Complexation Modeling: Hydrous Ferric Oxide*. Wiley, New York, NY, USA, 1990.
3. Stumm W., Morgan J.J.: *Aquatic Chemistry: Chemical Equilibria and Rates in Natural Waters*. Third Edition, Wiley-Interscience, New York, NY, USA, 1996.
4. Cumbal L., Greenleaf J., Leun D., SenGupta A.K.: Polymer Supported Inorganic Nanoparticles: Characterization and Environmental Applications. *Reactive & Functional Polymers*. 54 (2003), págs.167-180.
5. Cumbal L., SenGupta A.K.: Preparation and Characterization of Magnetically Active Dual-Zone Sorbent. *Ind. Eng. Chem. Res.* 44 (2005), págs. 600-605.
6. Muzzarelli R.: *Chitin*. Primera edición, Editorial Pergamon Press, New York, NY, EE.UU., 1974.
7. Lárez C.: Algunos usos del quitosano en sistemas acuosos. *Revista Iberoamericana de Polímeros*. 4:2 (2003), págs. 92-93.
8. Cumbal L.: *Desarrollo de una tecnología para la recuperación de las aguas de la laguna de Papallacta contaminadas con arsénico y metales pesados usando materiales sorbentes emergentes*. Informe Técnico no publicado para el CONESUP, Quito, Ecuador, 2008.
9. Cumbal L., Zúñiga M.: Chitosan dispersed with Fe(III) oxide particles: A sorbent used for selective removal of arsenic from contaminated waters. En: N. Kabay, J. Bundschuh, B. Hendry, M. Bryjak, K. Yoshisuka, P. Bhattacharya, S. Anac (eds): *The Global Arsenic Problem: challenges for safe water production*. CRC Press/Balkema/Francis & Taylor, Leiden, Holanda, 2009, págs.189-200.
10. Greenberg A.E., Clesceri L.S., Eaton A.D.: *Standard methods for the examination of water and wastewater*. 20th Edition, American Public Health Association, Washington DC, MD, USA, 1998.
11. Benjamin M.M., Sletten R.S., Bailey R.P., Bennett T.: Sorption and Filtration of Metals Using Iron-Oxide Coated Sand, *Water Res.* 30 (1996), págs. 2609-2620.
12. Zouboulis A.I., Katsoyiannis I.A.: Arsenic Removal Using Iron Oxide Loaded Alginate Beads. *Ind. Eng. Chem. Res.* 41 (2002), págs. 6149-6155.
13. Cumbal L.: *Polymer-Supported Hydrated Fe Oxide (HFO) Nanoparticles: Characterization and Environmental Applications*. PhD Thesis, Lehigh University, Bethlehem, PA, EE.UU., 2004.
14. Roberts G.A.F.: *Chitin Chemistry*. Macmillan Press, Basingstoke, Reino Unido, 1992.
15. Manning B.A., Fendorf S.E., Goldberg S.: Surface Structures and Stability of Arsenic(III) on Goethite: Spectroscopic Evidence for Inner-Sphere Complexes. *Environ. Sci. Technol.* 32 (1998), págs. 2383-2388.
16. Meng X., Bang S., Korfiatis G.P.: Effects of Silicate, Sulfate, and Carbonate on Arsenic Removal by Ferric Chloride. *Water Research*. 34 (2000), págs.1255-1261.
17. Tipán I.: *Desarrollo de una tecnología para la recuperación de las aguas de la Laguna de Papallacta contaminadas con arsénico y metales pesados usando biosorbentes dispersados con óxidos metálicos*. Tesis de Ingeniería, Escuela Politécnica del Ejército, Quito, Ecuador, 2007.
18. Driehaus M., Jekel M., Hildebrandt U.: Granular Ferric Hydroxide-A New Adsorbent for the Removal of Arsenic from Natural Water. *J. Water SRT-Aqua*. 47 (1998), págs. 30-35.
19. Chwirka J. D, Thomson B. M., Stomp J. M.: Removing Arsenic from Groundwater. *J. Am. Water Works Assoc.* 93 (2002), págs. 79-88.
20. Nikolaidis N.P., Dobbs G.M., Lackovic J.A.: Arsenic Removal by Zero-Valent Iron: Field, Laboratory and Modeling Studies. *Water Res.* 37 (2003), págs. 1417-1425.
21. Heredia E., Bernal E.: Distribución de contaminantes producto del derrame de petróleo del 8 de abril del 2003 en la laguna de Papallacta. Reporte no publicado para Ecuavital, Quito, Ecuador, 2003.

22. Redman A., Macalady D., Ahmann D.: Natural Organic Matter effects Arsenic Speciation and sorption onto Hematite. *Environ. Sci. Technol.* 36 (2002), págs. 2889-2896.
23. Leyva-Ramos R., Díaz-Flores P., Aragón-Piña A., Mendoza-Barrón J., Guerrero-Coronado R.: Adsorption of Cadmium(II) from an Aqueous Solution onto Activated Carbon Cloth. *Sep. Sci. Technol.* 40 (2005), págs. 2079-2094.

Capítulo 19

Conclusiones finales

MARTA I. LITTER, ANA MARÍA SANCHA Y ANA MARÍA INGALLINELLA

19.1. UNA MIRADA GLOBAL

En este último capítulo se intentarán extraer conclusiones sobre lo tratado en los distintos capítulos de este libro, así como dar una serie de recomendaciones con relación a las distintas tecnologías de remoción de arsénico aplicables en América Latina (AL). Se indicarán no solamente aquéllas que ya se emplean actualmente para dar solución al problema sino las que se encuentran a nivel de investigación o desarrollo.

Debemos resaltar que el tema de la remoción de arsénico de aguas no es sencillo, a pesar de que existe un número apreciable de tecnologías de mayor o menor complejidad. Por ello, es fundamental tener en cuenta que cualquiera sea la tecnología a aplicar, el conocimiento de la matriz, componentes y propiedades fisicoquímicas del agua es de primordial importancia ya que existen interferentes que compiten en los distintos procesos. De allí debe partir la selección, ya que no considerar o minimizar la importancia de las características fisicoquímicas del agua a tratar podría llevar a obtener resultados de remoción muy inferiores a los informados en los estudios publicados en la literatura o entregados por los proveedores de las tecnologías actualmente en el mercado. Por supuesto, a todo esto debe agregarse la economía del método, sobre todo en poblaciones de escasos recursos financieros para encarar su instalación y aplicación.

Como se ha visto en los distintos capítulos del libro, las tecnologías de remoción de arsénico disponibles se basan, en realidad, en unos pocos procesos químicos básicos, aplicados simultánea o secuencialmente: oxidación/reducción, precipitación, adsorción e intercambio iónico, separación sólido/líquido, exclusión física, etc.

También se ha dicho repetidas veces en el volumen que la mayoría de las tecnologías de remoción de arsénico son eficientes sólo cuando el elemento está presente en el estado pentavalente, porque la forma trivalente no está cargada a pH debajo de 9,2. Por ello, deben oxidarse previamente los componentes arsenicales. La oxidación puede realizarse con oxidantes químicos, oxidación solar o electrocatalíticamente. Sin embargo, debe señalarse que la oxidación constituye solamente un tratamiento preliminar a otros tratamientos físicos o químicos, pero no remueve el arsénico del agua. Por otra parte, en AL, la mayor parte del As está presente como especies de As(V).

Si bien los métodos se pueden clasificar en tecnologías convencionales y emergentes, el límite no es claro a esta altura. Muchos de ellos se usan en sistemas centralizados a mediana y gran escala y otros en sistemas descentralizados a escalas menores; sin embargo, muchos pueden usarse indistintamente a todas las escalas y la elección del

método dependerá fundamentalmente de las propiedades del agua, la escala a la que va a aplicarse y otros factores que se verán más adelante.

No existen consideraciones para los sistemas a gran escala más que los propios de cada método, que se analizarán después, y el costo de los mismos. Sin embargo, las tecnologías de bajo costo propuestas pueden ser apropiadas para áreas rurales y periurbanas de AL no conectadas a suministros de agua centralizados, siempre y cuando cumplan con los siguientes requerimientos básicos:

- (1) Deben ser convenientes para equipamiento a pequeña escala.
- (2) Deben ser económicas y al alcance de poblaciones de bajos ingresos.
- (3) El diseño tecnológico debe ser simple, de modo que la instalación y mantenimiento pueda ser llevado a cabo por la población local o, en el caso de un único hogar, por el consumidor.
- (4) La tecnología debería estar basada en materiales y fuentes de energía renovables locales (como el viento, la luz, la biomasa).

19.2. TECNOLOGÍAS PARA REMOVER ARSÉNICO USADAS EN AMÉRICA LATINA

19.2.1. Coagulación/filtración

La coagulación/filtración con sales de hierro y aluminio es un método bien establecido, eficiente para el tratamiento de agua a gran escala, que permite la remoción de arsénico. Después de décadas de experiencia en Chile y Argentina, los trabajos realizados demostraron que:

- La coagulación/filtración con sales de hierro y aluminio es una tecnología bien establecida, eficiente para el tratamiento de agua a gran escala, y válida para remover arsénico hasta los límites recomendados por la Organización Mundial de la Salud en agua potable ($10 \mu\text{g L}^{-1}$).
- La coagulación puede aplicarse para tratar, a nivel centralizado, volúmenes grandes ó medianos de agua, ya que requiere una infraestructura de relativa complejidad (dosificación de reactivos, estanques de mezcla, estanques de separación, filtros, etc.).
- El método puede escalarse a aplicaciones de menor escala y domésticas.
- La adición de cloro asegura la desinfección, lo cual es una ventaja importante en muchas áreas rurales y remotas de AL.
- La matriz de agua y la especiación del As son factores importantes en la eficiencia del proceso. La remoción de As(V) es mucho más eficiente que la de As(III), por lo cual es recomendable oxidar previamente el As(III) a As(V).
- La formación de un flóculo de buena calidad debe ser una preocupación constante y requiere una continua evaluación de las condiciones de operación del proceso. Asimismo, debe diseñarse un buen sistema de separación de los flóculos una vez formados.
- Las sales de hierro actúan en un rango de pH más amplio que las de aluminio, y sus hidróxidos son menos solubles.
- Las sales de aluminio como el sulfato de aluminio y el cloruro de polialuminio permiten remover fluoruros cuando éstos se encuentran junto con el arsénico en concentraciones del orden de 2 a 3 mg L^{-1} .
- La operación de los sistemas de remoción de As a nivel centralizado requiere personal

- capacitado.
- El control continuo de la concentración de As en el agua cruda y en el agua tratada requiere una metodología de análisis simple y, preferentemente, requiere disponer de metodologías analíticas de respuesta rápida, del tipo *on line*.
 - Se ha comprobado que el control de la turbiedad en el agua tratada es un parámetro que puede utilizarse para el control de la eficiencia del proceso.
 - Por otra parte, la coagulación/filtración con sales de hierro y aluminio puede escalarse a aplicaciones en pequeña escala y domésticas. Los reactivos (sales de hierro y aluminio) pueden ser provistos a bajo costo. Un ejemplo en la región es el uso de ALUFLOC, desarrollado por el CEPIS de Lima, Perú, que consiste en agregar al agua una mezcla de arcillas, hipoclorito de calcio y sulfato de aluminio y permite lograr la remoción de arsénico y de otros metales presentes en el agua.

19.2.2. Adsorción

Estos procesos pueden llevarse a cabo mediante el uso de diversos productos adsorbentes empaquetados en columnas de lecho fijo. La eficiencia de los adsorbentes es muy dependiente de otros aniones presentes en el agua a ser tratada (por ejemplo, sulfatos, fosfatos o silicatos). Uno de los materiales adsorbentes más utilizado es la alúmina activada, pero no hay gran experiencia sobre su uso en AL.

En los últimos años, han aparecido nuevos materiales adsorbentes como el dióxido de titanio, el óxido de cerio y los óxidos e hidróxidos de hierro granulares. Estos materiales no se regeneran y se desechan una vez que han cumplido su vida útil y constituyen una alternativa interesante porque no requieren el uso de productos químicos. Sin embargo, concentraciones altas de silicatos reducen su eficiencia.

Por otro lado, existen sorbentes alternativos encontrados en diversas regiones de AL como arcillas, lateritas, suelos, calizas, etc., que han sido investigados y ensayados a nivel de laboratorio y planta piloto. La operación es simple y no tiene grandes necesidades de mantenimiento y electricidad, lo que permitiría su uso en pequeñas comunidades, sobre todo si los materiales están localmente disponibles. Existen también sorbentes orgánicos como los que provienen de la biomasa natural o materiales sintéticos que pueden prepararse a bajo costo.

Diversos biopolímeros recubiertos con óxidos de hierro pueden ser también materiales interesantes para la remoción de As. Particularmente, se presentan en este libro experimentos realizados con esferas de quitosano impregnadas con óxidos de hierro, obtenidos de quitina producida industrialmente de conchas de diversos cru stáceos.

19.2.3. Ósmosis inversa, filtración por membranas y desionización capacitiva

Las membranas permiten remover arsénico por filtración luego de un proceso de coagulación (microfiltración, MF) o directamente por exclusión de acuerdo al tamaño de los iones hidratados: nanofiltración (NF), ultrafiltración (UF), ósmosis inversa (OI).

La retención en fase líquida asistida por polímero (RFLP) es un método conveniente para retener aniones arseniato de una solución acuosa. Usa polímeros solubles e hidrofílicos funcionalizados con grupos amonio cuaternario con los que interaccionan las especies iónicas; los iones en solución se separan a través de una membrana de UF de peso molecular adecuado. La RFLP, acoplada a la oxidación electrocatalítica para transformar previamente As(III) a As(V), permite remover cuantitativamente el arsénico.

Los polímeros solubles en agua pueden usarse como agentes extractantes de As(V) en la UF, y como electrolitos soporte para el proceso de conversión electrocatalítico, con la ventaja de que no se requiere la adición de otros electrolitos.

La aplicación del proceso de OI a la potabilización de aguas conteniendo elevadas concentraciones de arsénico permite reducciones de las concentraciones de arsénico mayores al 99%, así como la remoción de otras especies químicas (material particulado, bacterias, virus, sales, metales pesados, microcontaminantes orgánicos, etc.), produciendo agua de muy alta calidad que alcanza los límites exigidos para agua potable. El proceso es de diseño compacto y su capacidad de tratamiento puede ser fácilmente ampliada. Sin embargo, tiene un rechazo importante de agua que constituye un factor clave en zonas áridas con escasez de agua, altos costos operativos, y el costo de la energía eléctrica tiene gran influencia en el mismo. Una desventaja apreciable es que puede llegar a eliminar iones que necesariamente deben estar presentes en agua de bebida humana. Requiere mano de obra especializada para su operación. La OI se ha aplicado a mediana escala en América Latina (por ejemplo, en Argentina y Chile).

Es de fundamental importancia asegurar la vida útil de la membrana, estimada en 3 años, evitando pérdidas de desempeño prematuras. Para ello se debe impedir que material en suspensión obstruya los poros, o que sustancias oxidantes (cloro libre) y/o valores de pH inadecuados destruyan la estructura polimérica de la membrana.

Otra tecnología emergente con la que se han llevado a cabo ensayos a nivel de planta piloto con resultados muy promisorios es la desionización capacitiva (DC). Los ensayos a nivel de planta piloto realizados en México han permitido concluir que la DC permite tratar agua con altos contenidos de As, con un rechazo de aproximadamente 7% del volumen total tratado, mucho menor que los producidos con OI. La tecnología es de fácil operación y mantenimiento, constituyendo una buena alternativa.

19.2.4. Barreras subterráneas reactivas y hierro cerivalente

La tecnología de barreras reactivas permeables consiste en interponer un medio reactivo semipermeable en el camino del flujo de una pluma de contaminantes. En las barreras se inserta un reactivo capaz de retener el contaminante. Se ha aplicado con éxito en la remediación de aguas subterráneas contaminadas por volcamientos de arsénico en EE.UU. y España. Los tratamientos *in situ* tienen costos de operaciones menores que las tecnologías fuera del lugar, como las clásicas de bombeo y uso. Uno de los materiales naturales que mejor combinan muchas de las ventajas mencionadas, como bajo costo y operación simple, sin necesidad de otros reactivos químicos o electricidad, es el hierro cerivalente (ZVI), empleado durante mucho tiempo en barreras reactivas para el tratamiento de aguas subterráneas *in situ*.

En la fijación química *in situ*, se inyectan reactivos apropiados en el subsuelo para favorecer la formación de fases sólidas insolubles que incluyan al arsénico presente en el suelo o en el agua subterránea, disminuyendo drásticamente su solubilidad. Pueden aplicarse a suelos contaminados con pesticidas que contienen arsénico. Otro abordaje ensayado a nivel de remediación de suelos es la combinación de la electrocinética con una barrera reactiva permeable.

19.2.5. Tecnologías solares y fotoquímicas

Las tecnologías solares y fotoquímicas han sido motivo de numerosas investigaciones en los últimos años y presentan gran potencial para ser aplicadas para tratamientos a nivel individual o sistemas centralizados a pequeña escala. Entre estas tecnologías, se pueden mencionar las reacciones de oxidación de As(III) empleando luz UV o solar, la fotocatalisis heterogénea bajo luz UV empleando dióxido de titanio, y el uso del hierro cerovalente bajo irradiación. Los métodos que utilizan la radiación solar son interesantes para el uso en zonas de AL con fuerte irradiación solar.

En Chile y Argentina se realizaron valiosas experiencias de aplicación de la tecnología del hierro cerovalente (ZVI) modificado a nivel domiciliario basada en el uso de botellas de plástico, agregado de jugo de limón y lana de acero. Los resultados indican que la tecnología desarrollada es muy conveniente por su simplicidad, economía y eficiencia. Sin embargo, los resultados son muy dependientes de las propiedades fisicoquímicas del agua a tratar. También existen experiencias usando hierro en un lecho fijo.

Cuando el ZVI se asocia con la oxidación fotocatalítica, usando luz solar, el método provee la ventaja de oxidar As(III) y eliminar simultáneamente la contaminación microbiológica, proveyendo la desinfección del agua. El uso de nanopartículas de hierro cerovalente, en proceso de investigación, ofrece una extraordinariamente alta velocidad de remoción.

La fotocatalisis heterogénea con TiO_2 es también una tecnología promisoría emergente que permite la oxidación simultánea de As(III) y la remoción de contaminantes orgánicos naturales, metales tóxicos y contaminación microbiana. Debe agregarse hierro en forma de sales solubles o hierro cerovalente (alambre, lana, nanopartículas) para obtener floculos que remuevan el As de la solución luego de la oxidación.

19.2.6. Fitorremediación

Otra alternativa tecnológica que puede aplicarse a nivel de la fuente de provisión o en la remediación de suelos contaminados con arsénico es la fitorremediación. Muchas especies de plantas acuáticas de amplia distribución geográfica, encontradas en zonas de abundancia natural de arsénico, tienen capacidad de acumular arsénico. Las especies sumergidas han demostrado ser más eficientes que las emergentes para la remoción de este metaloide. El arsénico es absorbido por las raíces y se acumula principalmente en hojas. El porcentaje de remoción depende de las concentraciones de arsénico en el agua, y en muchos casos, es mayor a mayores concentraciones. La eficiencia de remoción también depende de las condiciones climáticas, por lo que los estudios deben ser específicos de cada región.

19.3. COMPARACIÓN DE TECNOLOGÍAS

En la Tabla 1 se muestran las ventajas y desventajas de las principales tecnologías de remoción de arsénico presentadas en este libro.

Tabla 1. Ventajas y desventajas de las principales tecnologías de remoción de As presentadas en este libro.

Tecnologías	Ventajas	Desventajas
Oxidación y reducción	Simple. Bajos costos de instalación. Fácilmente aplicada a grandes volúmenes de agua. As(III) puede ser oxidado directamente por un número de reactivos químicos, luz UV o solar o métodos electrocatalíticos.	Algunos oxidantes producen productos tóxicos y carcinogénicos. Necesita tratamiento de remoción posterior.
Coagulación/filtración	Operación simple. Bajos costos de capital y operativos. Aplicable a escala grande, mediana y pequeña. Efectivo cuando As(V) es el único contaminante. Si se agrega cloro, simultánea desinfección, oxidación de As(III) y remoción de la turbidez. Las sales de Al permiten la remoción de F ⁻ .	Se necesita personal capacitado. Deben emplearse reactivos químicos. Necesita ajuste de pH. Necesita disposición de barros contaminados con As. Necesita filtración. Susceptible a la química del agua. As(III) debe ser previamente oxidado.
Adsorción (alúmina activada, óxidos e hidróxidos de hierro, TiO ₂ , óxido de cerio, metales)	Simple. No se necesitan agregar otros reactivos químicos. Altamente selectivo hacia el As(V). Útil para tratamiento a baja escala: pequeñas comunidades y hogares individuales.	Eficiencia moderada. Se necesita regeneración y reemplazo. Interferencias: Se, F ⁻ , Cl ⁻ y SO ₄ ²⁻ . Tratamientos de punto de uso necesitan regeneración y reemplazo.
Nanofiltración y Ósmosis inversa	Altamente efectivo para As. Útil a nivel de gran escala, pequeñas comunidades y hogares. Mínima operación. Se necesita mantenimiento de membranas. Efectivo para aguas con alto contenido de sólidos totales disueltos (STD).	Altos volúmenes requieren unidades de membrana múltiples. Alto consumo eléctrico. Altos costos de capital y operación. Alto rechazo de agua. Ensuciamiento de membranas. Rechazo de 50%. Pueden ser removidos otros iones necesarios en el agua de bebida.

Intercambio iónico	Remoción efectiva. No depende del pH y la concentración del influente.	No remueve As(III). Interfieren sulfatos, STD, Se, F ⁻ y NO ₃ ⁻ . Sólidos en suspensión y precipitados de hierro causan atascamientos. Puede requerir pretratamiento.
Hierro cerovalente y combinación con luz solar	Para hogares individuales o comunidades pequeñas. Materiales locales disponibles localmente a bajo costo. Operación simple. Tecnología económica y amigable. Los materiales nanoparticulados aumentan significativamente la capacidad de carga y reactividad, usando muy poca cantidad de material. Exitosamente probada en áreas remotas de América Latina. Con luz solar: oxidación de As(III) y desinfección simultánea.	Muy sensible a las propiedades fisicoquímicas del agua. Puede requerir precauciones especiales para asegurar la remoción de material coloidal de tamaño nanométrico.
Fotocatálisis heterogénea oxidativa o reductiva con TiO ₂	La fotocatalisis oxidativa puede usar luz solar o lámparas UV de bajo costo. TiO ₂ es material de bajo costo. Simultánea oxidación de As(III), remoción de contaminantes orgánicos, metales tóxicos y desinfección. La fotocatalisis reductiva permite la inmovilización de As(0) sobre TiO ₂ .	Se necesita adición simultánea o posterior de hierro. Se necesita bastante investigación adicional. Se requiere la adición de donores orgánicos.

19.4. SELECCIÓN DEL MÉTODO DE TRATAMIENTO

La selección del método de tratamiento depende fundamentalmente de la especiación del arsénico, la composición química de la matriz del agua, el potencial de reducción de las aguas, la dureza, la presencia de silicatos, sulfatos, fosfatos, hierro y otras especies químicas, los volúmenes a ser tratados y el grado de sofisticación que pueda ser aplicado. Adicionalmente, debe tenerse en cuenta la manipulación y disposición final de los residuos generados.

Todas las tecnologías generan residuos en distintos volúmenes y con distintas características. Las tecnologías de coagulación-filtración generan residuos que sometidos a un ensayo de lixiviación no son clasificados como peligrosos y luego de un proceso de deshidratación pueden disponerse con los residuos sólidos domésticos.

La ósmosis inversa genera residuos líquidos con concentraciones importantes de sales y no se dispone de estudios acerca de su caracterización y el impacto ambiental de su disposición final.

Lo mismo ocurre con los residuos líquidos provenientes de la regeneración de resinas de intercambio y otros adsorbentes, así como la disposición final de los productos adsorbentes

que se desechan una vez que se agotan. El tema cobrará mayor relevancia en los próximos años a medida que se implementen nuevas plantas de tratamiento y por lo tanto merece que se le preste la debida atención y que se encaren nuevas investigaciones.

19.5. CONCLUSIONES FINALES

Como se dijo, el problema del As en agua de bebida en AL fue bastante bien resuelto en áreas urbanas y otras con acceso a suministro centralizado de agua. Varias tecnologías dentro de las llamadas convencionales (coagulación/filtración, adsorción, ósmosis inversa, etc.) se han aplicado a gran y mediana escala en suministros centralizados de agua en Chile, Argentina y Guatemala. Sin embargo, la mayoría de estas tecnologías son bastante caras y sofisticadas para ser aplicadas en áreas rurales y periurbanas aisladas, donde la población depende aún de agua sin tratar con altos niveles de As. Generalmente, estas localidades están habitadas por poblaciones de bajos ingresos, comprendiendo pueblos, pequeñas ciudades, villas y asentamientos dispersos de unas pocas familias, así como asentamientos en la periferia de grandes ciudades.

En Argentina, en las últimas décadas, se han instalado varias plantas de OI para remover As y salinidad. Sin embargo, los altos niveles de sólidos y altos contenidos de sílice causan problemas de ensuciamiento y formación de incrustaciones, con la consiguiente necesidad del agregado de antiincrustantes y costos asociados. Adicionalmente, el rechazo del agua es del 50% y el tiempo de vida de las membranas usadas hasta el momento es bajo debido a un deficiente pretratamiento. La experiencia de aplicación en AL indica que los costos operativos de OI son demasiado elevados y no pueden ser afrontados por muchas comunidades.

Varios científicos y tecnólogos de países latinoamericanos han realizado grandes esfuerzos para desarrollar tecnologías de bajo costo para paliar la dramática situación de las localidades aisladas de bajos recursos. Sin embargo, la mayoría de las tecnologías propuestas están aún en etapa de laboratorio y no han sido ni probadas ni implementadas en campo. Muchos de estos ejemplos se citan en este libro con la intención de dar a conocer la existencia de estas experiencias, en particular para que lleguen a autoridades de aplicación u organizaciones no gubernamentales que puedan estar interesadas. Los métodos propuestos son ambientalmente amigables y se basan en el uso de materiales de bajo costo o luz solar, abundantes en la región de AL. Sin duda, si se aplicaran, estos métodos tendrían la aceptación de la población y tenderían a la producción mínima de residuos.

Se deberían realizar además proyectos con enfoques globales que incluyan aspectos de salud, educación, trabajo para dar soluciones integrales y sostenibles en el tiempo. Los proyectos deben ser encarados por equipos multidisciplinarios en los que participen no sólo técnicos sino también especialistas en ciencias sociales y humanas.

Índice I: Autores

- Jorge Acarapi

Laboratorio de Investigaciones Medioambientales de Zonas Áridas, (LIMZA/CIHDE/UTA), Centro de Investigaciones del Hombre en el Desierto, Universidad de Tarapacá. Avenida General Velásquez 1775, oficina 403, Arica, región de Arica y Parinacota, Chile.

e-mail: jacarapi@cihde.com

- Luis O. Aguirre

Instituto de Ingeniería Química, Facultad de Ingeniería, Universidad Nacional de San Juan

Av. Libertador Gral. San Martín 1109 (oeste), 5400 San Juan, Argentina

e-mail: laguirre@unsj.edu.ar

- María Arenas

Laboratorio de Investigaciones Medioambientales de Zonas Áridas, (LIMZA/CIHDE/UTA), Centro de Investigaciones del Hombre en el Desierto, Universidad de Tarapacá. Avenida General Velásquez 1775, oficina 403, Arica, región de Arica y Parinacota, Chile.

e-mail: marenas@cihde.com

- Silvia Argueta

Ecosistemas Proyectos Ambientales S.A.

20 Calle B 13-08 zona 2 El Roble, C.P. 01002, Ciudad de Guatemala, Guatemala.

e-mail: sargueta@ecosistemas.com.gt

- Miguel A. Blesa

Gerencia Química, Comisión Nacional de Energía Atómica e Instituto de Investigación e Ingeniería Ambiental, Universidad Nacional de San Martín

Avenida General Paz 1499, 1650 San Martín, Provincia de Buenos Aires, Argentina.

e-mail: miblesa@cnea.gov.ar

- Saúl Cardoso

Río Azul, S.A.

Local 12 Plaza Futeca, Zona 4 de Mixco, Condado Naranjo, Guatemala C.A., C.P. 10057

e-mail: scardoso@condadonaranjo.com

- Roberto E. Cáceres

Instituto de Ingeniería Química, Facultad de Ingeniería, Universidad Nacional de San Juan

Av. Libertador Gral. San Martín 1109 (oeste), 5400 San Juan, Argentina
e-mail: rcaceres@unsj.edu.ar

- Clara Ximena Cáceres
Departamento de Ingeniería Química, Facultad de Ingeniería, Universidad Nacional de San Juan
Av. Libertador Gral. San Martín 1109 (oeste), 5400 San Juan, Argentina
e-mail: xcaceres@unsj.edu.ar

- María Luisa Castro de Esparza
Centro Panamericano de Ingeniería Sanitaria y Ciencias del Ambiente CEPIS/SDE/OPS
Calle Los Pinos 251, Urb. Camacho, La Molina, Lima 12, Lima, Perú
e-mail: mesparza@paho.org

- Claire Cayla
Institución: Centro de Estudios Transdisciplinarios del Agua, Facultad de Ciencias Veterinarias, Universidad de Buenos Aires.
Av. Chorroarín 280 (C1427CWO), Ciudad de Buenos Aires, Argentina.
e-mail: claire.cayla@agroparistech.fr

- Lorena Cornejo
Departamento de Química, Facultad de Ciencias, Universidad de Tarapacá.
Dirección: Avenida General Velásquez 1775, región de Arica y Parinacota, Chile.
Laboratorio de Investigaciones Medioambientales de Zonas Áridas, (LIMZA/CIHDE/UTA), Centro de Investigaciones del Hombre en el Desierto, Universidad de Tarapacá.
Avenida General Velásquez 1775, oficina 403, Arica, región de Arica y Parinacota, Chile.
e-mail: lorenacp@uta.cl

- José-Luis Cortina
Departamento de Ingeniería Química, Escola Tècnica Superior d'Enginyeria Industrial de Barcelona, Universitat Politècnica de Catalunya
Avda. Diagonal 647, 08028, Barcelona, España
jose.luis.cortina@upc.edu

- Luis H. Cumbal
Centro de Investigaciones Científicas, Escuela Politécnica del Ejército
Ave. Gral. Rumiñahui S/N, 1715-231B, Sangolquí, Prov. de Pichincha, Ecuador
e-mail: luis.cumbal@espe.edu.ec

- Margarita del Valle Hidalgo
Facultad de Ciencias Naturales e IML, Universidad Nacional de Tucumán
Miguel Lillo 205,4000, San Miguel de Tucumán, Tucumán, Argentina.
e-mail: hidalgo@csnat.unt.edu.ar

- d'Hiriart, Josefina María
Tecpetrol S.A.
Yacimiento El Tordillo, Casilla de Correo 1134, CP 9000, Comodoro Rivadavia, Chubut, Argentina.
e-mail: josefina.dhiriart@tecpetrol.com

- Julie Fabre

Centro de Estudios Transdisciplinarios del Agua, Facultad de Ciencias Veterinarias,
Universidad de Buenos Aires.

Av. Chorroarín 280 (C1427CWO), Ciudad de Buenos Aires, Argentina.

e-mail: julie.fabre@agroparistech.fr

- Rubén Fernández

Centro de Ingeniería Sanitaria, Riobamba 245 Bis, 2000 Rosario, Argentina

e-mail: rgfer@fceia.unr.edu.ar

- Alicia Fernández-Cirelli

Centro de Estudios Transdisciplinarios del Agua, Facultad de Ciencias Veterinarias,
Universidad de Buenos Aires.

Av. Chorroarín 280 (C1427CWO), Ciudad de Buenos Aires, Argentina.

e-mail: afcirelli@fvvet.uba.ar

- António Fiúza

Universidade do Porto, Faculdade de Engenharia, Centro de Investigação em Geo-
Ambiente e Recursos

Rua Dr. Roberto Frias, 4200-465 Porto, Portugal

e-mail: afiuz@fe.up.pt

- María Gabriela García

Centro de Investigaciones en Ciencias de la Tierra (CICTERRA/CIGeS) CONICET/
Universidad Nacional de Córdoba, Av. Vélez Sarsfield 1611, X5016CGA, Córdoba,
Argentina

e-mail: ggarcia@efn.uncor.edu

- Sofia Garrido

Instituto Mexicano de Tecnología del Agua

Paseo Cuauhnáhuac N° 8532, Col. Progreso, C.P. 62550, Jiutepec, Morelos, México

e-mail: sgarrido@tlaloc.imta.mx

- Juan Lorenzo Giullitti Oliva

Facultad de Ciencias Naturales e IML

Universidad Nacional de Tucumán

Miguel Lillo 205, 4000, San Miguel de Tucumán, Tucumán, Argentina

e-mail: saio29@hotmail.com

- Celia Grajeda

Río Azul S.A.

10 Avenida 16-05, Condominio Real Minerva, Casa 7-G, Zona 11 de Mixco, Guatemala
C.A., C.P. 10057

e-mail: celia_grajeda@yahoo.com

- Wolfgang Höll*

Centro de Investigación de Karlsruhe, Instituto de Química Técnica, Sección “Tecnología
del agua y geotecnología”

3640 D-76021, Karlsruhe, Alemania

* Recientemente fallecido

- Ana María Ingallinella

Centro de Ingeniería Sanitaria, Riobamba 245 Bis, 2000 Rosario, Argentina

e-mail: anaingallinella@yahoo.es

- Ivana K. Levy

Gerencia Química, Centro Atómico Constituyentes, Comisión Nacional de Energía Atómica

Av. Gral. Paz 1499, 1650 San Martín, Prov. de Buenos Aires, Argentina

ivanaklevy@yahoo.com.ar

- Roberto Leyva Ramos

Centro de Investigación y Estudios de Posgrado, Facultad de Ciencias Químicas
Universidad Autónoma de San Luis Potosí

Av. Dr. M. Nava No. 6, Zona Universitaria, 78210, San Luis Potosí, SLP, México

e-mail: rlr@uaslp.mx

- Hugo Lienqueo

Laboratorio de Investigaciones Medioambientales de Zonas Áridas, (LIMZA/CIHDE/UTA), Centro de Investigaciones del Hombre en el Desierto, Universidad de Tarapacá.

Avenida General Velásquez 1775, oficina 403, Arica, región de Arica y Parinacota, Chile.

e-mail: hlienqueo@cihde.com

- Marta I. Litter

Gerencia Química, Centro Atómico Constituyentes, Comisión Nacional de Energía Atómica e Instituto de Investigación e Ingeniería Ambiental, Universidad Nacional de San Martín

Av. Gral. Paz 1499, 1650 San Martín, Prov. de Buenos Aires, Argentina.

e-mail: litter@cnea.gov.ar

- Miguel Mateu

Secretaría de Ambiente y Desarrollo Sustentable

San Martín 451, 1004 Ciudad Autónoma de Buenos Aires, Argentina

e-mail: mmateu@ambiente.gob.ar

- María E. Morgada

Gerencia Química, Centro Atómico Constituyentes, Comisión Nacional de Energía Atómica

Av. Gral. Paz 1499, 1650 San Martín, Prov. de Buenos Aires, Argentina.

e-mail: mariaeugenia.morgada@gmail.com

- Alejo Pérez-Carrera

Centro de Estudios Transdisciplinarios del Agua, Facultad de Ciencias Veterinarias, Universidad de Buenos Aires.

Av. Chorroarín 280 (C1427CWO), Ciudad de Buenos Aires, Argentina.

e-mail: alpc@fvvet.uba.ar

- Bernabé L. Rivas

Universidad de Concepción

Edmundo Larenas 129, Concepción, Chile

e-mail: brivas@udec.cl

- Ana María Sancha

División de Recursos Hídricos y Medio Ambiente, Departamento de Ingeniería Civil,
Facultad de Ciencias Físicas y Matemáticas, Universidad de Chile

Blanco Encalada 2002, Santiago, Chile

e-mail: amsancha@ing.uchile.cl

- Julio Sánchez

Universidad de Concepción

Edmundo Larenas 129, Concepción, Chile

e-mail: juliosanchez@udec.cl

- Aurora Silva

REQUIMTE, Instituto Superior de Engenharia do Porto

Rua António. Bernardino de Almeida, 431, 4200^º- 072 Porto, Portugal†

e-mail: mass@isep.ipp.pt

- Marcelo M. Zúñiga

Departamento de Ciencias de la Tierra y de la Construcción, Escuela Politécnica del
Ejército

Ave. Gral. Rumiñahui S/N, 1715-231B, Sangolquí, Prov. de Pichincha, Ecuador

e-mail: raizde3@gmail.com

Índice II: Palabras clave

A

- ablandamiento: 22, 23, 60, 67, 149, 152
 ablandamiento por membranas: 60
 Adsorbsia: 23
 acuíferos 19, 121, 125, 126, 128, 133, 165, 192
 acidez: 114, 121, 122, 123
 ácido arsenioso: 19
 ácido carbónico: 22
 ácidos carboxílicos: 81, 92, 93
 ácido cítrico: 76, 80, 137, 194, 197
 ácido de Lewis: 269, 275, 287
 ácidos de minas: 75
 ácidos débiles: 269
 ácido dimetilarsenioso (DMA(III)): 17
 ácido dimetilarstínico (DMA(V)): 17
 ácidos húmicos: 38, 74, 82, 150, 203, 204
 ácidos sulfónicos: 93
 arcilla: 180, 246, 247
 actividad: 83, 101, 102, 103, 118, 121, 124, 148, 169, 203, 229
 acuífero: 111, 112, 121, 124, 126, 137, 138, 192
 acuíferos: 19, 121, 125, 126, 128, 133, 165, 192
 adsorbentes: 23, 24, 27, 28, 43, 44, 47, 51, 52, 54, 55, 92, 119, 120, 146, 147, 150, 293, 297
 adsorción competitiva: 25, 150
 adsorción física: 43
 adsorbentes basados en hierro: 119
 adsorbentes naturales: 27, 54
 adsorbentes sintéticos: 54
 advección: 135
 akaganeíta: 23, 119, 120
 Agencia de Protección Ambiental de Estados Unidos: 116
 agentes complejantes: 137
 agentes metabólicos: 219
 agentes quelantes: 137
 agregados: 117, 124, 127, 128, 131
 agua de mar: 67, 68, 69
 agua de rechazo: 258, 260, 264, 265
 agua oxigenada: 20, 75
 aguas residuales: 19, 44, 220, 229
 aguas superficiales: 19, 155, 163, 166, 172, 173, 230
 akaganeíta: 23, 100, 120
 algas: 27, 219, 225, 270
 Al_2O_3 : 24, 44, 52
 $Al_2(SO_4)_3$: 22, 37
 ALUFLOC: 243, 251, 252, 254, 255
 aireación: 22
 América Latina: 17, 28, 86, 291, 292, 294, 297
 amidas: 92, 93
 alambres: 231
 alambre de enfardar: 85, 193, 194, 196, 198, 199, 200, 201, 202, 203, 205
 alcalinidad: 25, 35, 37, 145, 146, 147, 157, 164, 189, 194, 247, 252
 algas: 27, 219, 225, 270
 alginato de calcio: 273, 274
 alifáticos clorados: 116
 AlO_4^{5-} : 54
 aluminosilicatos: 54
 aminas cuaternarias: 25
 aminoácidos: 92, 93
 anatasa: 77, 83
 anhidrita: 261
 ánodo: 111, 134, 135, 136, 137
 anolito: 134, 137
 antiescalantes: 156, 165
 Antofagasta: 170, 175, 176
 ARCIS-UNR: 22, 155, 156, 158, 159, 160, 163
 arcillas: 44, 245, 246, 247, 293
 arcillas activadas: 245, 246
 área específica: 46, 47, 52, 202, 231,

237
área superficial: 23, 39, 115, 118, 127, 128, 129, 130, 131, 132, 133, 181, 188, 202, 258, 269, 273
área superficial específica: 23, 127, 128, 129, 133, 203
arena: 24, 26, 60, 85, 119, 157, 160, 191, 229, 248, 273, 274
Arica: 230, 232, 235, 239, 240
ArseneX^{mp}: 24
arsénico elemental: 18, 73
arseniato de calcio: 20, 21
arseniato de cromo y cobre: 137
arseniato férrico: 20, 21, 138
arsenitos: 18, 270
arseniuros: 18
arsenoazúcares: 18
arsenobetaína (AB): 17
arsenocolina (AC): 17
arsenolípidos: 18
As(0): 83, 85, 102, 115, 297
As₂O₃: 138
As₂S₃: 20, 120
As elemental: 81, 82, 85
atenuación natural supervisada: 111
atracción: 43, 49, 51, 113, 257, 260, 262, 264, 265, 266
Aznalcóllar: 121, 122
azúcares: 60
azufre: 75, 115, 119, 226
α- FeOOH: 119, 120

B

bacterias: 20, 27, 60, 62, 114, 118, 122, 219, 247, 248, 253, 254, 294
bacterias coliformes termotolerantes: 247, 248, 253
bacterias de hierro: 27
bacterias reductoras de sulfato: 20, 118
balance de masa: 276, 283
barreras multifuncionales: 116
banda de conducción: 77, 78, 79, 80, 81
banda de valencia: 77, 78
bandgap: 77
Bangladesh: 24, 55, 75, 76, 77, 146
Bangladesh: 24, 55, 75, 76, 77, 146
barreras permeables reactivas: 26, 114,

121
barreras reactivas permeables: 111, 113, 115, 124, 133, 294
barreras subsuperficiales reactivas permeables: 84
barros: 75, 121, 159, 296
Basic Oxygen Furnace Slag: 118
Bengala Occidental: 22, 23
bentonita: 46, 51
bioacumulación: 121, 219, 220, 221, 225
bioadsorción: 27
biofilme: 27
biomasa: 27, 54, 219, 220, 221, 225, 292, 293
biomaterial: 219, 270
biomateriales: 271
biopolímero: 120, 270
biopolímeros: 27, 293
biosorbente: 54, 269
biosorbentes: 219
biosorción: 219, 220
biosorción activa: 219
bombeo: 26, 65, 68, 111, 121, 125, 128, 181, 247, 285, 294
borato: 23, 150, 152
boratos: 116
borohidruro de sodio: 128, 129, 132, 202
BOFS: 118, 119
breakthrough: 26
bromuro de hexadeciltrimetilamonio: 50, 130
bromuro de poli(4-vinil-1-metilpiridinio): 97
BRP: 111, 112, 115, 116, 118, 119, 120, 121, 133
Brunauer-Emmet-Teller: 46
β-(1-4)-2-acetamido-2-desoxi-D-glucosa: 270, 271
β-(1-4)-2-amino-2-desoxi-D-glucosa: 271
β-FeOOH: 55, 85, 119, 120

C

Ca(II): 38, 122

- CaCO₃: 21, 74, 122, 145, 157, 164, 165, 188, 189, 233, 261
CaSO₄: 261
cadmio: 151, 249, 252
Calama: 170, 176
calcio: 20, 21, 22, 38, 54, 60, 118, 119, 135, 147, 149, 150, 192, 245, 246, 273, 274, 293
calcita: 114, 115, 121, 122, 123
CaMg(CO₃)₂: 261
CaO: 21
caolín: 137
Calama: 170, 176
calidad de agua: 35, 68, 244, 245, 251, 254, 255, 284
caliza: 22, 24, 114, 118, 119
calizas: 261, 293
calizas dolomíticas: 261
calor de adsorción: 43, 45, 50
Camboya: 27
campo eléctrico: 78, 134
capacidad de adsorción: 25, 26, 44, 45, 46, 47, 48, 49, 50, 51, 52, 53, 54, 55, 82, 83, 119, 148, 150
capacidad máxima de retención del polímero: 95, 99
capacidad máxima de retención: 95, 99
capacidad máxima de sorción: 279
capacitancia: 258
capacitor: 257, 258
capacitor eléctrico: 257
captación de metales: 137
características fisicoquímicas: 19, 46, 151, 188, 229, 233, 291
carbonatos: 116, 118, 133, 135, 136, 147, 189
carbonato de calcio: 20, 22
carbón: 24, 26, 43, 44, 45, 47, 48, 54, 105, 107, 120, 124, 147, 257, 258, 282, 283, 285, 287
carbón activado: 24, 43, 44, 47, 54, 120, 282, 283, 285, 287
carbón de hueso: 45, 47, 48
carbón vegetal: 44
carga hidráulica: 119
carga superficial: 25, 38, 47, 48, 147, 150
carga superficial del adsorbente: 47, 48
cartuchos: 24, 68, 85
catálisis: 100
catalizadores: 52, 91, 100, 125
catión tetrametilazonio (TMA⁺): 17
cátodo: 134, 135, 136, 137
catolito: 134, 135
caudales: 68, 156, 235
celda osmótica: 61
celulosa: 94, 146, 194, 270, 279
cinética: 118, 125, 138, 221, 227
cinética de absorción: 221, 227
clavos: 193, 194, 196, 205, 231
clarificación: 60, 181
clarificación convencional: 181
clinoptilolita: 50, 51
cloración: 209
cloro: 20, 23, 37, 67, 115, 148, 157, 188, 216, 292, 294, 296
cloruro de cetilpiridinio: 137
cloruro de hierro: 22
cloruro de poli(Ar-vinilbencil) trimetilamonio: 97
cloruro de poli[2-(acrilóiloxi)etil] trimetilamonio: 97
cloruro de poli[(3-acrilamido)propil] trimetilamonio: 97
cloruro férrico: 22, 36, 37, 119, 138, 149, 157, 165, 180, 182, 183, 187, 245, 269, 273, 279, 285
cloruro de poli[(3-metacrilóilamina)propil]trimetilamonio (P(CIMPTA)): 95
cloruro de poli(dialil dimetilamonio): 97
coagulación-floculación: 20, 34, 35, 146, 170, 171, 180, 245
coagulación-floculación-sedimentación: 34, 180
cobre: 79, 137, 189, 233, 238, 249, 252, 254
Código Alimentario Argentino: 155, 192, 216
coeficiente de permeabilidad: 64
coeficiente de bioacumulación: 220
colas de minas de Aznalcóllar: 121
coloides: 33, 38, 62, 127, 247
color: 39, 44, 123, 130, 157, 164, 180, 185, 188, 189, 196, 205, 234, 247, 252, 261, 273

colorantes azoicos: 116
columnas: 27, 114, 119, 122, 123, 131, 274, 276, 278, 280, 281, 282, 288, 293
columnas de lecho fijo: 119, 131, 274, 276, 278, 280, 281, 282, 288, 293
columna hidrostática: 61
Comarca Lagunera: 258
competitividad: 52, 53
complejación: 101, 113, 116, 247
complejos de polielectrolito con metales: 92
complejación superficial: 113, 116, 247
complejos de esfera interna: 276
complejos superficiales: 43, 85
composición química: 19, 192, 232, 280, 297
composición fisicoquímica del agua: 68
compostaje: 114, 116, 120, 122, 124
compuestos alifáticos halogenados: 115
compuestos fenólicos: 44
compuestos orgánicos volátiles: 44
compuestos organoclorados: 122
concentración salina: 66, 67
condiciones aeróbicas: 75, 117
condiciones geológicas: 150, 165
conductividad hidráulica: 111, 133, 134
confinamiento de los estados electrónicos: 100
constante de los gases ideales: 50
constante de Langmuir: 279
constante de Michaelis: 227
contaminantes traza: 38
contrapresión osmótica: 60
corrosión del Fe(0): 84, 124
copolímeros: 92, 275
coprecipitación: 20, 28, 76, 82, 83, 84, 115, 117, 118, 120, 138, 147, 150
coprecipitante: 73
core-shell: 85
corrosión: 84, 85, 117, 118, 123, 124, 125, 126, 131, 132, 134, 147, 201, 209, 211, 216
corrosión anaeróbica: 125
corrosión electroquímica: 209, 211, 216
Cr(VI): 46, 84, 134
cromatografía líquida de alta resolución acoplada con espectrometría de

masa: 222
cromatos: 116
cromo: 79, 115, 116, 137, 189, 239, 252
cromo hexavalente: 115
cuarzo: 24
cuerpos de agua: 19, 220

D

Degussa: 77
deposición electroquímica controlada: 101
descontaminación in-situ: 125, 126, 128, 132
desempeño: 35, 65, 66, 67, 240, 294
desinfección: 60, 76, 84, 181, 182, 183, 245, 292, 295, 296, 297
desionización capacitiva: 257, 258, 260, 262, 265, 266, 267, 293, 293, 294
desorción: 118, 131, 135, 221, 226, 272, 276, 283
determinación en línea en experimentación: 171
doble capa eléctrica: 134
doble filtración: 22,
dosificación: 67, 157, 164, 174, 181, 182, 184, 187, 246, 285, 292
diagramas pe-pH: 259
diámetro promedio de los poros: 46
diámetros de poro: 60
diatomitos recubiertos con hidróxido de hierro: 119
diagrama de flujo: 212
dicromato: 46, 51
difracción de rayos X: 124, 193
digestión ácida: 273
dióxido de carbono: 21
dióxido de manganeso: 23, 24, 26, 147
dipolo-dipolo: 43
dipolo inducido-dipolo inducido: 43
dipolo permanente-dipolo permanente: 43
dipolo permanente-dipolo inducido: 43
dismutación: 74
dispersión por aire: 111
dispersiones coloidales: 128
disposición: 19, 20, 35, 40, 121, 159, 166, 172, 174, 175, 176, 189, 243,

244, 253, 255, 296, 297
 divinilbenceno: 25
 dosificación de antiincrustantes: 67
 drenaje de aguas ácidas de minas: 121
 DRX: 85, 124, 193, 201, 202, 203
 Dudbury, Canadá: 121
 Dupont Site: 119
 dureza: 19, 71, 145, 146, 147, 149, 152,
 157, 164, 165, 188, 229, 233, 247,
 252, 260, 261, 262, 297

E

ebullición: 19
 EC₂₅: 225
 EC₅₀: 225
 ecosistemas acuáticos: 121, 219
 ecuación de Michaelis-Menten: 227
 ecuación de van't Hoff: 50
 EDTA: 80, 137
 efectos electrostáticos: 94
 eficiencia coulombica cíclica: 258,
 eficiencia en la remoción: 35, 38, 85,
 97, 188
 efluente: 63, 274, 275, 281, 282, 283
 efluentes industriales: 23
 electrocinética: 111, 134, 135, 137, 138,
 294
 electrodos: 91, 100, 101, 102, 103, 104,
 105, 107, 111, 134, 135, 136, 257,
 258, 260
 electrodos de carbón: 105, 107, 257,
 258, 260
 electrólisis: 101, 104, 105, 106, 107,
 134, 258
 electrólisis del agua: 134
 electromigración: 134, 136, 137, 138
 electrones: 74, 77, 78, 79, 80, 81, 82,
 114, 118
 electroósmosis: 134, 137
 electropolimerización oxidativa: 101
 electrostáticas: 43, 49, 93, 152, 287,
 electrodiálisis inversa: 20
 elementos tóxicos: 70, 71, 72, 219
 eliminación subterránea: 22
 embarcaciones de ultramar: 69
 emulsionantes: 92

energía solar: 73, 191, 230
 enlaces de hidrógeno: 94
 enlaces químicos: 43
 enriquecimiento: 95, 99
 ensayos de jarras: 157, 160, 165
 ensayo de lixiviación: 35, 297
 EPA: 116
 equilibrio de adsorción: 45, 46, 48, 49
 escala de laboratorio: 38, 114, 122, 219
 escala piloto: 24, 27, 38
 escorodita: 21
 escorias de horno de oxígeno: 118
 escorias de hornos de siderurgias: 116,
 118
 escorias de la producción de acero: 118
 escoria de óxidos de hierro: 83
 EDS: 124
 esferas de quitosano impregnadas con
 partículas de óxido de Fe(II): 272,
 274, 283
 esferas de vidrio recubiertas con TiO₂:
 83
 especiación: 18, 19, 28, 36, 37, 39, 40,
 91, 145, 148, 169, 170, 174, 178,
 207, 221, 226, 227, 230, 241, 255,
 292, 297
 especiación del arsénico: 19, 37, 40, 91,
 148, 226, 297
 especie metaestable: 37
 espectrometría AA/generación de
 hidruros: 171
 espectrometría de absorción atómica:
 194, 220
 espectrometría de fluorescencia atómica:
 220
 espectroscopía fotoelectrónica de rayos
 X de alta resolución: 85
 estado de oxidación: 18, 37, 48, 52, 78,
 81, 85, 263
 estado excitado: 74
 estaño: 116
 ésteres de celulosa: 94
 estructura de núcleo-capa: 85
 Evonik: 77
 excavación: 111, 120, 125, 126, 127, 133, 137
 exclusión: 19, 25, 94, 95, 222, 291, 293
 exclusión activa: 222
 exclusión física: 19, 291

extracción multifásica: 111

F

factor de filtración: 94, 95, 96, 98

factor de frecuencia: 50

FeCO₃: 115

Fe₂O₃: 23, 209, 210, 211

Fe₃O₄: 84, 85

FeAsS: 18

FeCl₃: 22, 34, 37, 138, 173, 194, 196,
198, 199, 272

γ-FeOOH: 85, 193

Fe(0): 55, 84, 115, 116, 117, 118, 120,
124, 199, 202, 205, 238

Fe(III): 34, 35, 74, 75, 82, 84, 85, 129,
150, 193, 194, 199, 205, 269, 270,
272, 273, 276, 279

Fe(IV): 85

Fe(OH)₂: 84

Fe(OH)₃: 34, 37, 84, 117, 119, 172

Fe(OH)₄⁻: 34

FeOH²⁺: 34

Fe₂(OH)₂⁴⁺: 34

FeS₂: 115, 121

Fenton: 74

fenómenos de transferencia de masa: 95

fenómenos de transporte: 18

ferrioxalato: 75

FeSO₄: 22, 138

fibras: 44, 92, 233

fibras de carbón activado: 44

fijación química in-situ: 138

fitorremediación: 27, 225, 295

fitotecnologías: 219

filtración convencional: 60, 62

filtración rápida: 156

filtración tangencial: 64

fisisorción: 46

filtros: 23, 24, 26, 35, 92, 159, 164, 165,
166, 174, 180, 181, 182, 183, 184,
185, 187, 188, 189, 285, 292

filtro multimedia: 67

filtro prensa: 136

filtros solares: 26

floculación: 20, 33, 34, 35, 146, 149,
166, 170, 171, 180, 181, 182, 229,

245, 246, 247, 252

flóculo: 174, 188, 209, 247, 292

floculador hidráulico de pantallas: 164

fluoruro: 23, 34, 35, 44, 45, 47, 52, 71,
146, 150, 152, 155, 192, 257

formas metiladas de As(III): 17

formas metiladas de As(V): 17

fosfato: 23, 24, 25, 34, 35, 38, 39, 147,
150, 151, 220, 221, 226, 227, 281,
287

fosfatos: 19, 39, 116, 119, 135, 226,
227, 281, 287, 293, 297

foto-Fenton: 74, 75, 76, 199, 201, 204

fotoabsorbedor: 73, 75

fotocatálisis heterogénea: 27, 77, 78, 79,
81, 82, 85, 146, 191, 197, 205, 295,
297

fotoelectrones: 77

fotohuecos: 77

fotorreactores: 75

fractura hidráulica: 126

Freundlich: 44, 45

fuerzas de dispersión de London: 43

fuerza iónica: 93

fuerzas intermoleculares: 43,

G

gamma-alúmina: 52

geoquímica: 114, 115, 131

GFH®: 23

GFO: 23, 119

glutaraldehído: 272, 274, 283

goethita: 118, 119, 120, 124, 193, 194,
196, 197, 205

gradiente de concentración: 62

gradiente de floculación: 171

gradiente de tensión: 136, 137, 138

grado de entrecruzamiento: 91, 93

granallas: 26

Granular Ferric Oxide: 23, 119

Granular Ferric Hydroxide: 119

grava: 157, 165, 166

gravas: 114, 121

grupos cromóforos: 74

grupos funcionales ligados: 91

H

H_2AsO_4^- : 37, 49
 H_2O_2 : 73, 74, 75, 79, 84, 85
 $\text{H}_2\text{O}_2/\text{ZVI}$: 85
 HAsO_4^{2-} : 37, 49, 275
 HACRE: 28, 192
 halita: 261
 Helena: 120
 hidracina: 128
 hidrógeno: 20, 21, 73, 79, 94, 117, 118, 125, 128, 134, 138, 148, 247
 hidrógeno gaseoso: 125
 hidrofobicidad: 97
 hidrometalurgia: 91
 hidroxloruro de aluminio: 182
 hidróxido de sodio: 119
 hidróxido ferroso: 84,
 hidróxido férrico: 84
 hidróxido férrico granular: 22, 55
 hidróxidos de hierro granular (GFH): 23
 hidróxidos de hierro granular: 23, 119, 156, 269
 hidróxidos metálicos: 34, 35, 36, 37, 118, 136, 146, 148, 247
 Hidrotalcita: 274
 H_3AsO_3 : 19, 37, 54, 148
 hierro cero: 229, 230, 238
 hierro cerovalente: 22, 27, 83, 84, 85, 116, 146, 147, 191, 199, 200, 202, 230, 231, 233, 239, 240, 294, 295, 297
 hierro coloidal: 126
 hierro ferroso: 117, 125
 hierro metálico: 114, 115, 116, 117, 122, 125, 127, 132, 133, 201, 203, 209, 210, 217
 hiperacumulación: 227
 hipoclorito: 20, 136, 180, 181, 182, 183, 209, 210, 211, 214, 245, 246, 293
 hipoclorito de calcio: 245, 246, 293
 hipoclorito de sodio: 136, 180, 181, 182, 183, 209, 214, 246
 Hipócrates: 44
 hogares: 28, 76, 270, 296, 297
 hongos: 219, 270
 HO^\cdot : 74, 75, 77, 78, 79, 80, 81, 82, 84,

85

$\text{HO}_2^\cdot/\text{O}_2^{\cdot-}$: 82
 HO_2^\cdot : 74
 HPO_4^{2-} : 38
 HR-XPS: 85
 huecos: 77, 78, 79, 80, 81, 82
 humedad: 135, 159

I

IBS: 119, 120
 iluminación directa: 73
 iminos: 92
 India: 22, 23, 24, 76, 146
 índice de atascamiento: 68
 índice de corrosión: 126, 134
 inmovilización: 27, 83, 85, 113, 114, 125, 131, 132, 219, 279, 297
 interacción metal-soporte: 131
 interacciones de corto alcance: 93
 interacciones de van der Waals: 43, 94
 interacción polímero-ion: 93
 intercambiador aniónico macroporoso: 273
 intercambiador de cationes macroporoso: 273
 intercambiadores de iones: 91, 246
 intercambio iónico: 19, 20, 25, 26, 51, 91, 92, 96, 101, 132, 135, 136, 146, 147, 148, 149, 152, 291, 297
 interfacial: 94
 interfaz: 62, 131
 interfaz membrana-solución: 62
 interferencias: 19, 116, 149, 296
 inyección: 111, 126, 128, 137, 138, 181, 182
 inyección a presión: 126
 IOCS: 24
 ion: 34, 43, 51, 69, 70, 79, 82, 94, 95, 104, 118, 135, 146, 148, 211, 261
 ion-dipolo: 43
 ion-ion: 43
 ion ferroso: 118
 ion superóxido: 82
 iones monovalentes: 60, 97
 iones polivalentes: 60
 Iron Based Sorbents: 119

irradiancia solar: 232
irradiación ultravioleta: 20, 148
ISO 11969:1996: 236
isoterma de Langmuir: 46, 50, 279
isotermas de adsorción: 44, 45, 46,
50, 52

K

$K_2S_2O_8$: 83
 $KMnO_4$: 20, 138, 200

L

ladrillos: 26
lagos: 19, 227
lagunas de Amuyo: 230
laguna de evaporación: 159
laguna de Papallacta: 280, 281, 282,
283, 286, 288
lamelas: 183, 184
lámparas de baja presión de mercurio:
75
lámpara de media presión de mercurio:
74
lámparas germicidas: 84
lana de acero: 231, 232, 233, 238, 239,
240, 295
lana de hierro: 85, 200, 201, 203
Langmuir: 45, 46, 50, 279
lecho empacado: 24
lecho fijo: 83, 119, 131, 209, 216, 274,
275, 276, 278, 280, 281, 282, 283,
284, 288, 293
lepidocrocita: 85, 124, 201
LEWATIT FO 36: 24
ley de Coulomb: 103
ligando orgánico: 74
limaduras: 26
límite de exclusión de peso molecular:
93
limón de Pica (*Citrus aurantifolia*): 231
limón verde sin pepa (*Citrus latifolia*):
231
lixiviado: 159
localidades costeras: 69

lodo: 36, 136, 183, 188
lodos: 35, 40, 114, 122, 160, 163, 172,
173, 174, 180, 188, 189, 255
lodos de depuradora: 114, 122
luz solar: 27, 73, 75, 76, 83, 85, 193,
196, 197, 198, 199, 240, 295, 297,
298
luz UV: 73, 74, 75, 82, 83, 85, 86, 198,
200, 201, 202, 204, 205, 295, 296

M

macrófitas: 220, 221, 222, 226, 227
macrófitas acuáticas: 27
macrófitas flotantes: 220
macroelectrodo: 104, 105, 106
macrolita: 185
macromoléculas: 60, 92
madera: 44, 114, 120, 137, 234
maghemita: 85, 124, 201, 203
magnesio: 20, 21, 22, 54, 60, 136, 147,
149, 249
magnetita: 84, 85, 124, 201, 203
manganeso: 20, 22, 23, 24, 26, 27, 34,
79, 146, 147, 148, 165, 181, 189,
192, 226, 233, 238, 239, 249, 252,
254, 261
Manga de Hipócrates: 44
materia orgánica: 20, 38, 60, 74, 114,
120, 121, 122, 123, 124, 125, 130,
146, 199, 204, 281, 282, 287
materia orgánica disuelta (DOC): 38
material mesoporoso: 44, 52
materiales geológicos: 27
materiales nanoestructurados: 44, 54
materiales poliméricos: 26, 91, 92, 101,
102, 103
matriz de agua: 35, 36, 37, 38, 39, 40,
145, 146, 147, 148, 149, 150, 151,
152, 172, 174, 192
matriz del agua: 33, 38, 39, 77, 145,
146, 148, 149, 151, 297
matriz polimérica: 25, 101, 102, 103,
132
MEB: 123
membranas: 25, 59, 60, 61, 62, 64, 65,
67, 68, 69, 70, 71, 92, 94, 95, 135,

- 147, 150, 156, 165, 258, 293, 296, 298
- membrana delgada: 67
- membranas biológicas: 61
- membrana semipermeable: 60, 64, 67
- membranas sintéticas asimétricas: 64
- Merckoquant: 236
- mercurio: 74, 75, 79, 249, 252
- mercurio (II): 116
- metabolismo: 219
- metabolismo celular: 219
- metal: 44, 79, 80, 81, 99, 103, 118, 121, 125, 128, 131, 133, 211, 221, 228
- metales nobles: 100, 101, 105, 107
- metales pesados: 24, 54, 70, 115, 122, 136, 152, 202, 219, 220, 254, 294
- metaloides: 78, 79, 115, 116, 118
- metilación: 37, 148, 219
- metilsulfato: 96, 97
- método BET: 46
- método de filtro de membrana: 248
- método de lavado: 95, 96, 98
- método de enriquecimiento: 95, 99
- método del dietilditiocarbamato de plata: 171
- método Gutzeit: 171
- métodos analíticos: 171
- métodos biológicos: 27
- métodos solares: 20, 28, 229
- mezcla en profundidad: 126
- mezclador estático: 181
- molibdeno: 116
- molibdeno: 115, 252
- monometilarsonato (MMA(V)): 17
- micelas reversibles: 130
- microemulsión: 130
- microfiltración: 25, 60, 64, 67, 68, 293
- microfiltración tangencial: 60
- microorganismos: 18, 39, 60, 62, 76, 114, 118, 125
- microorganismos patógenos: 76
- microorganismos quimiotróficos: 118
- microscopía de barrido electrónico: 123
- microsonda de rayos X: 124
- migración: 131, 135
- minería: 121
- mitigación: 175, 177
- metaloide: 19, 78, 79, 81, 82, 227, 286, 287, 295
- MF: 60, 293
- minerales: 18, 24, 27, 54, 92, 117, 120, 193
- Mg₃(AsO₄)₂: 21
- MnO₂: 23,
- molécula: 43, 45, 47, 148
- molibdatos: 116
- molinos coloidales: 128
- momento dipolar: 94
- monómeros: 92, 101
- Montana: 75, 120
- movilidad: 18, 24, 131, 135, 150, 263
- movimiento browniano: 128
- MCM-41: 54
- multielectrónicas: 77
- ## N
- N⁺(CH₃)₃: 25
- NaCl: 25, 261
- NaOCl: 137
- NaOH: 25, 136, 137, 194, 271, 272, 276, 286, 287
- Na₂HAsO₄·7H₂O: 137
- nanofiltración: 20, 25, 60, 64, 147, 149, 150, 258, 269, 293
- nanopartículas de hierro: 126, 127, 128, 130, 131, 132, 133, 202, 295
- nanopartículas metálicas: 100, 101, 102, 103, 104, 106, 128, 130, 131
- nanotubos de carbono: 44
- NCh409: 176
- neutralización de cargas eléctricas: 36
- NF: 60, 293, 296
- Nickel Rim: 121
- nitrate: 25, 26, 71, 115, 116, 146, 147, 149, 157, 189, 192, 257
- nitroaromáticos: 116
- nivel de recuperación: 66
- nivel hidrostático: 138
- niveles traza: 44
- Norma Chilena NCh: 175, 176
- Norma Técnica Peruana: 248, 249, 250, 253
- NTP: 248, 249, 250, 254
- nutrientes: 221, 225

O

oclusión: 34
OD: 118, 121
OEC: 100, 104, 106, 107
OH: 34, 48, 49, 78, 79, 84, 117, 134, 136, 149, 247
(OI): 59, 60, 293
OMS: 245, 246
operación unitaria: 64
ósmosis: 61, 68, 165
ósmosis inversa a baja presión: 60
OSO₃CH₃: 97
organismos: 27, 244
organismos vegetales: 27
Organización Mundial de la Salud: 39, 174, 229, 258, 292
organobentonita: 46
oro: 18, 79, 227
oxianiones: 37, 150, 275, 276, 287
oxidación anódica: 91, 100
oxidación electrocatalítica: 100, 102, 103, 104, 107, 293
oxidación electroquímica: 91, 100
oxidación previa: 25, 28, 37, 73, 91
oxidación química: 111, 211
oxidantes: 37, 67, 73, 74, 76, 77, 117, 130, 146, 148, 263, 291, 294, 296
óxidos metálicos: 100, 101, 105, 107
óxido de aluminio: 44, 52
óxidos de aluminio: 23, 52
óxido de hierro granular: 19
óxidos de calcio: 118
óxidos de Fe(III) hidratados: 269
óxido de hierro granular: 23, 119
óxido férrico granular (Bayoxide®, GFO): 23
óxido de cerio: 23, 293, 296
óxidos de manganeso: 20, 148
óxido de titanio: 180
óxido de trimetilarsina (TMAO(V)): 17
óxido de silicio: 180
oxígeno: 18, 22, 37, 54, 55, 73, 75, 80, 82, 83, 84, 85, 93, 11, 114, 117, 118, 121, 126, 129, 130, 133, 134, 145, 194, 203, 233
oxígeno disuelto: 55, 83, 85, 118, 130, 133, 194

oxisol: 27
oxihidróxidos de Fe(III): 34, 35, 36, 85
oxihidróxido de hierro: 55, 85, 150
oxihidróxidos: 34, 35, 36, 38, 39, 40, 52, 55, 76, 84, 85, 115, 117, 119, 120, 123, 147, 149, 150
ozono: 20, 148

P

P-25: 77
PAC: 22, 157, 160, 161, 163, 165
Pampa Húmeda: 155
pasaje de sales: 65, 66
pasivado: 123, 139
pasos monoeléctricos: 77, 82
papiro de Ebers: 43
parámetros de diseño: 156, 170
Parinacota: 230, 232, 239
partícula: 51, 52, 53, 77, 78, 122, 127, 128, 133, 202, 203
partículas de hierro de valencia cero: 55
partículas de tamaño nanométrico: 100
partículas metálicas coloidales:
128P(BrVMP): 97, 104
P(CIAETA): 97, 98, 99, 100
P(CIAPTA): 97
P(CIDDA): 97, 105, 106
P(CIVBTA): 97, 98, 99, 104, 105, 106
P(SAETA): 97, 98, 99, 105, 106
PCBs: 44
Pd⁰: 103
pentavalente: 19, 20, 34, 38, 73, 148, 168, 266, 291
perfil de retención: 95
perforaciones: 68, 165
permanganato: 20, 111, 148
permanganato de potasio: 20, 111, 148
permeado: 62, 63, 67, 69, 70, 71
permeabilidad: 64, 112, 113, 125, 133, 134, 137
permeabilidad electroosmótica: 137
peróxido de hidrógeno: 20, 73, 138, 148
peroxidisulfato de potasio: 83
peso molecular: 59, 60, 62, 80, 92, 93, 94, 95, 293
pesticidas: 44, 116, 294

- pequeñas comunidades: 28, 176, 269, 293, 296
- PET: 76, 194, 197, 198, 200, 202, 205, 231, 232, 233, 237
- PET (polietiléntereftalato): 76, 232
- picado: 211
- pedra caliza: 22, 24, 118
- pileta de sedimentación: 159
- piridinas: 92
- pirita: 115, 121
- pirógenos: 62
- pirrol: 101
- pirrolalquilamonio: 102
- plantas enraizadas: 219
- planta de tratamiento: 38, 159, 169, 171, 180, 183, 185, 187, 213, 280
- planta piloto: 156, 157, 158, 159, 166, 285, 286, 287, 288, 293, 294
- plantas acuáticas: 219, 220, 221, 226, 227, 295,
- platinización del TiO₂: 82
- plomo: 79, 115, 120, 238, 249, 250, 252, 254
- poliamidas: 94
- polibifenilclorados: 44
- policloruro de aluminio: 22, 35, 157
- polidispersidad: 93
- poliestireno: 25
- polietilenimina funcionalizada: 93
- polietiléntereftalato: 76, 194, 232
- poliflocal: 182, 183
- polimerización radical: 92, 106
- polimeros: 38, 91, 92, 93, 94, 95, 96, 97, 98, 99, 100, 101, 102, 104, 106, 107, 132, 293
- polímeros catiónicos: 96, 102, 104, 106
- polisulfonas: 94
- poliquelatógenos: 92
- porosidad: 114, 121
- potabilización: 40, 67, 71
- potasio: 20, 54, 83, 111, 135, 147, 148
- potenciales eléctricos: 64
- potenciales químicos: 60, 61
- PRBs: 84
- precipitación-coagulación: 91
- precipitación intracelular: 219
- prefiltración gruesa ascendente: 156
- prefiltración lavable en contracorriente: 67
- preoxidación: 83, 151, 170, 181, 182, 183
- preservación de la madera: 137
- presión osmótica: 60, 61, 62, 64, 65, 66
- presión parcial de oxígeno: 118
- presiones: 60, 62, 68, 184
- proceso asistido por luz UV: 75
- proceso fotoquímico: 74, 75
- proceso de vaporización del metal: 128
- procesos de coagulación-floculación: 34, 35, 170, 171
- procesos de flujos cruzados: 64
- procesos microbianos: 125
- producto de solubilidad: 64, 65
- prototipo: 213, 214, 283, 284, 285, 286, 288
- pruebas de jarras: 37
- policarbonatos: 94
- policloruro de aluminio: 22, 35, 157
- polielectrolitos catiónicos: 92, 93
- pos-oxidación: 170
- potencial de banda plana: 78
- potencial de reducción: 19, 77, 80, 297
- Pt^o: 103, 104, 105, 106
- Puno: 243, 251, 252, 254, 255
- punto de carga cero: 23, 48, 52
- purificación: 76, 77, 91, 92, 197

Q

- quelación: 92
- quitano: 271
- quitina: 270, 271, 293
- quitosano: 269, 270, 271, 272, 273, 274, 273, 274, 275, 276, 277, 278, 279, 280, 281, 282, 283, 284, 285, 286, 287, 293

R

- radiación infrarroja: 76
- radiación luminosa: 77
- radiación solar: 193, 194, 229, 230, 231, 232, 233, 236, 237, 295
- radiación solar directa: 194, 232

radiación UV cercana: 76
radical anión oxalilo: 75
radical superóxido: 74, 75
radicales anión sulfato: 82
radicales hidroxilo: 75, 77, 78, 79, 80, 81
raíces: 27, 225, 295
reacondicionamiento: 277, 278, 287
reactividad: 112, 113, 114, 123, 125, 127, 128, 130, 131, 133, 202, 297
reactivo de Fenton: 20
rechazo: 60, 62, 63, 65, 66, 71, 165, 166, 258, 260, 264, 265, 266, 266, 294, 296, 298
rechazo de sales: 66
recuperación: 65, 66, 79, 91, 98, 283, 287
red de distribución: 19, 156, 163
reductores: 77, 81, 116, 117, 125
remediación: 26, 77, 84, 114, 118, 119, 120, 121, 126, 137, 138, 197, 202, 225, 294, 295
remediación in-situ: 26
reducción biológica: 114, 120
reducción directa: 79, 80, 81
reducción indirecta: 79, 81
Reducción química: 114
regeneración: 25, 64, 92, 175, 276, 277, 278, 280, 283, 285, 286, 287, 296, 297
regenerados: 24
Reino Unido: 27
relación costo-efectividad: 115, 126, 128
remoción biológica: 27
remoción oxidativa: 79, 82
removilización: 21, 125
República Argentina: 155, 159, 191, 213
repulsión: 25, 43, 62, 257, 260, 265, 266, 276
repulsión eléctrica: 25
residuos: 19, 20, 21, 29, 35, 39, 44, 54, 75, 83, 121, 122, 138, 159, 160, 167, 174, 195, 205, 216, 297, 298
resina aniónica: 279
resina catiónica: 279
resinas de intercambio catiónico: 132
resinas de intercambio iónico: 20, 25,

92, 149
resinas orgánicas: 91
resinas poliméricas: 51, 131, 132, 133
resinas poliméricas de intercambio catiónico: 132
retención: 26, 93, 94, 95, 96, 98, 99, 100, 104, 105, 106, 107, 166, 181, 188, 275, 285, 287, 293
retención en fase líquida asistida por materiales poliméricos: 26
retención en fase líquida asistida por polímeros: 93
retrolavado: 159, 185
retromezclador: 181
RFLP: 26, 93, 94, 95, 104, 105, 106, 107, 293
ríos: 19, 169, 170, 172
río Camarones: 230, 236, 238
río Toconce: 170, 175
río Tumingüina: 280, 281, 282, 284
rizomas: 219
rutilo: 77

S

S(IV): 75
sales de amonio cuaternarias: 93, 96
sales de magnesio: 21
sales ferrosas: 21
salinidad: 62, 66, 69, 70, 72, 146, 229, 233, 298
salinizaciones: 71
SBA-15: 54
sedimentación: 20, 33, 34, 159, 166, 174, 180, 181, 183, 187, 188, 189, 229, 233, 245, 252
sedimentación y filtración: 20, 33
selectividad: 23, 24, 25, 52, 53, 54, 60, 62, 91, 92, 101, 149, 247, 279, 281
seleniato: 116
selenio: 249, 252
selenito: 116
semiconductor: 77, 78, 79
semiconductor de banda ancha: 77
separación sólido/líquido: 19, 291
Se(VI): 44, 115
SDI: 68

siderita: 54, 115
 silicatos: 116
 sílice: 19, 38, 39, 54, 55, 92, 114, 115,
 119, 145, 147, 151, 156, 157, 164
 sílices mesoporosas: 54
 Silt Density Index: 68
 simulador solar: 73
 SiO_4^{4-} : 54
 sitios activos: 43, 44, 46, 47, 49, 51, 62,
 156, 282, 287
 sitios de adsorción: 36, 38, 39, 40, 53,
 119, 146, 147, 150, 152, 172, 278,
 282
 sistema de compuerta y pantalla: 112
 sistemas líquido-sólido: 43, 45
 SO_4^{2-} : 83
 soda cáustica: 182, 183, 278
 sodio: 54, 96, 119, 128, 129, 132, 135,
 136, 138, 147, 180, 181, 182, 183,
 192, 202, 209, 214, 232, 246
 SODIS: 76
 Solar Disinfection: 76
 Solar Oxidation and Removal of Arsenic:
 76
 Sólidos Totales Disueltos: 26, 62, 71,
 188, 233, 239, 258, 296
 solubilidad en agua: 92
 solución salina: 60, 61, 62
 soporte: 52, 101, 104, 106, 107, 131,
 132, 133, 134, 270, 273, 294
 SORAS: 27, 52, 76, 77, 191, 193, 194,
 195, 196, 197, 200, 205
 sorbentes híbridos: 24, 273
 STD: 62, 69, 258, 296, 297
 suelos: 17, 21, 27, 115, 128, 135, 137,
 138, 293, 294, 295
 sulfato: 20, 21, 22, 25, 26, 36, 37, 38,
 53, 83, 97, 114, 121, 122, 123, 124,
 129, 138, 145, 147
 sulfato ferroso: 20, 21, 22, 36, 138
 sulfuros: 18, 114, 116, 120, 122, 123
 sulfuro de As(III): 20,
 sulfuro de arsénico: 20, 21, 115
 sulfuro de hierro: 124
 sulfato de aluminio: 22, 36, 37, 149,
 157, 164, 245, 269, 292, 293
 superficie específica: 23, 92
 surfactante catiónico: 44, 46, 54

sustancias orgánicas de alto peso
 molecular: 60

T

tachuelas: 231
 Taltal: 172, 173, 176
 tamaño de partícula: 53, 122, 127, 128,
 202, 203
 tamaño de partículas: 59
 tamaño de poro: 62, 94, 147, 194, 247
 tamaños de poro: 59
 tasas de transferencia: 26
 tecnecio(VII): 116
 tecnologías convencionales: 20, 28, 111,
 128, 291
 tecnología de Desinfección Solar: 76
 tecnologías de membrana: 20, 59, 147
 TiO_2 : 20, 77, 78, 79, 80, 81, 82,
 83, 85, 88, 191, 197, 198, 199, 205,
 295, 296, 297
 tecnologías de tratamiento in-situ: 111
 tecnología en base a hierro cerovelente:
 116
 tecnología THC: 231, 232, 233, 234,
 235, 236, 237, 239, 240
 tecnologías fotoquímicas: 27, 73, 191
 tecnologías fotoquímicas y solares: 73,
 191
 temperatura: 22, 46, 49, 50, 52, 53, 55,
 64, 68, 70, 73, 85, 158, 180, 191,
 194, 198, 203, 212, 247, 260, 261,
 272
 temperatura ambiente: 64, 198, 203, 272
 tensión: 94, 136, 137, 138
 tensioactivo: 50, 130
 tetracloroetileno: 115
 tetracloruro de carbono: 115
 textura: 46, 52, 55
 tiempo de mezcla: 171
 tiempo de residencia: 83, 115, 119
 tiempo de retención: 181, 188, 275, 285,
 287
 tioureas: 92
 tolerancia: 225
 toxicidad: 77, 121, 225
 transferencia de carga: 74, 94

transferencias de electrones: 77, 114,
118

transferencia de masa: 64, 95, 132

transportadores de membrana: 227

transporte metabólico: 121, 219, 220,
221, 225

tratamiento químico in-situ: 111, 137

tratamiento in-situ semipasivo: 111, 137

tratamiento pasivo: 84

tricloroetileno: 115

trihalometanos: 20

trióxido de arsénico: 138

trisoalato ferrato: 75

ZVI: 84, 85, 89, 116, 122, 123, 147,
191, 201, 294, 295

U

ultrafiltración: 60, 64, 92, 93, 94, 95,
104, 105, 107, 293

ultrasonido: 125, 128, 130

UV/ZVI: 85

V

Valle de Azapa: 230

Valores de bioacumulación: 220

válvulas: 68, 260, 285

vanadio: 70, 146, 252

variables socioeconómicas: 19

virus: 60, 62, 294

VOCs: 44

volumen de los poros: 46, 52

voltograma: 103, 104

Y

yoduro: 84

Z

zanja continua: 112, 113

zeolitas: 44, 54

zinc: 116, 122, 228

zona de precipitación: 135

zonas reactivas: 26, 124, 126

Entre los contaminantes presentes en aguas subterráneas y superficiales utilizadas para consumo humano y producción de alimentos, el arsénico ocupa un lugar relevante con relación a los problemas de salud ocasionados con su ingesta.

La Red CYTED *“El arsénico en Iberoamérica. Distribución, metodologías analíticas y tecnologías económicas de remoción”* (IBEROARSEN), constituida en el año 2006, está integrada actualmente por 46 grupos de investigación de 17 países iberoamericanos, y su principal objetivo es aumentar el conocimiento, el intercambio de información y la formación de recursos humanos en Iberoamérica en tres aspectos principales: a) distribución geográfica y geológica del arsénico en Iberoamérica; b) metodologías analíticas para determinación de arsénico a nivel trazas; c) tecnologías de remoción económicas de arsénico.

Una de las principales actividades de IBEROARSEN es la publicación de trabajos científicos relacionados con los tres aspectos mencionados. Luego de la publicación en 2008 del primero de ellos, “Distribución del arsénico en las regiones Ibérica e Iberoamericana”, y en 2009 del segundo, “Metodologías analíticas para la determinación y especiación de arsénico en aguas y suelos”, tenemos el gusto de presentar el tercero de la serie, “Tecnologías económicas para el abatimiento de arsénico en aguas”, en el que se han reunido la mayoría de las tecnologías empleadas para la remoción de arsénico en sistemas centralizados y descentralizados, con énfasis en los que utilizan materiales locales y tienen costos operativos que pueden ser sostenidos por las poblaciones y los usuarios individuales de zonas rurales y periurbanas no conectadas a sistemas de provisión de agua potable. Además de incluirse los principales conceptos teóricos sobre las tecnologías, se han agregado ejemplos ya aplicados en América Latina o desarrollados por científicos locales, con el objetivo de que sean conocidos por autoridades, organizaciones gubernamentales y la comunidad toda, y que puedan ser aplicados para paliar el dramático problema del arsénico en la región.

Lo invitamos a conocer IBEROARSEN ingresando a:
<http://www.cnea.gov.ar/xxi/ambiental/iberoarsen/>

IBEROARSEN

TECNOLOGÍAS ECONÓMICAS PARA EL ABATIMIENTO DE ARSÉNICO EN AGUAS

ISBN: 978-84-96023-74-1

EDITORAS:

MARTA I. LITTER, ANA MARÍA SANCHA, ANA MARÍA INGALLINELLA

