

**Jornadas Taller**  
**Distribución, determinación y remoción**  
**de**  
**ARSÉNICO en AGUAS**

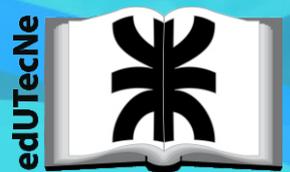
**2016**  
**Universidad Tecnológica Nacional**  
**Facultad Regional Buenos Aires**

**CiN REUN**

Red de Editoriales  
de Universidades Nacionales  
de la Argentina



Libro  
Universitario  
Argentino



Jornadas Taller:

**Distribución, Determinación y  
Remoción de Arsénico en Aguas**

Buenos Aires  
2016

# Jornadas Taller

## **Distribución, Determinación y Remoción de Arsénico en Aguas 2016**

### **Comité Organizador**

Ing. Esteban J. Domingo  
Dra. Cecilia Panigatti  
Mg. Ing. E. Graciela De Seta  
Farm. Fernando D. Reina  
Dr. Ing. Jorge M. Meichtry

### **Comité Ejecutivo**

Ing. Esteban J. Domingo  
Ing. Alberto Calamante  
Ing. María del Carmen Gutiérrez  
Ing. Silvio Bressan

### **Comité Científico**

Dra. M. Cecilia Panigatti	Mg. Bioq. Alejandro Farías
Dr. Ing. Horacio Campaña	Mg. Ing. E. Graciela De Seta
Dra. Marta I. Litter	Ing. Vicente Calbo
Dr. Ing. Jorge M. Meichtry	Farm. Fernando Reina
Dra. Ing. Natalia Quici	

Distribución, determinación y remoción de arsénico en aguas : Libro Jornada Taller 2016 / Graciela De Seta ... [et al.] ; compilado por Maria Cecilia Panigatti ; Jorge Martin Meichtry ; Graciela De Seta. - 1a ed. - Ciudad Autónoma de Buenos Aires : edUTecNe, 2018.

Libro digital, PDF

Archivo Digital: descarga y online

**ISBN 978-987-4998-32-3**

1. Arsénico. 2. Contaminación del Agua. I. De Seta, Graciela II. Panigatti, Maria Cecilia, comp. III. Meichtry, Jorge Martin, comp. IV. De Seta, Graciela, comp.  
CDD 551.23

Diseño de tapa e interior: Fernando Cejas



**Universidad Tecnológica Nacional – República Argentina**

**Rector:** Ing. Hector Eduardo **Aiassa**

**Vicerrector:** Ing. Haroldo **Avetta**

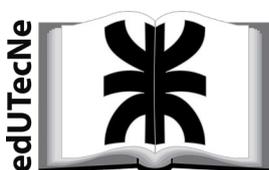
**Secretaria Académica:** Ing. Liliana Raquel **Cuenca Pletsch**



**Universidad Tecnológica Nacional – Facultad Regional Buenos Aires**

**Decano:** Ing. Guillermo **Oliveto**

**Vicedecano:** Ing. Andrés **Bursztyn**



**edUTecNe – Editorial de la Universidad Tecnológica**

**Nacional Coordinador General a cargo:** Fernando H. **Cejas**

**Área de edición y publicación en papel:** Carlos **Busqued**

**Colección Energías Renovables, Uso Racional de Energía, Ambiente:**

Dr. Jaime **Moragues**.

Queda hecho el depósito que marca la Ley N° 11.723

© **edUTecNe, 2018**

Sarmiento 440, Piso 6

(C1041AAJ) Buenos Aires,

República Argentina

Publicado Argentina – Published in Argentina



**ISBN 978-987-4998-32-3**



Reservados todos los derechos. No se permite la reproducción total o parcial de esta obra, ni su incorporación a un sistema informático, ni su transmisión en cualquier forma o por cualquier medio (electrónico, mecánico, fotocopia, grabación u otros) sin autorización previa y por escrito de los titulares del copyright. La infracción de dichos derechos puede constituir un delito contra la propiedad intelectual.

## Presentación

Con entusiasmo presentamos este libro fruto de la compilación de trabajos presentados en la Primera Jornada Taller denominada “Distribución, Determinación y Remoción de Arsénico en Aguas”, realizada en la Universidad Tecnológica Nacional, Facultad Regional Buenos los días 11 y 12 de Agosto de 2016.

La Jornada se encuadró dentro del Proyecto Integrador para la Determinación de la Calidad del Agua (PRODECA), el cual pertenece al Programa Medio Ambiente Contingencias y Desarrollo Sustentable (ProMADS) de la Universidad Tecnológica Nacional. EL mismo es ejecutado por investigadores, docentes, becarios y estudiantes provenientes de más de catorce Facultades Regionales en todo el país. Es importante destacar que los trabajos presentados no sólo pertenecen a grupos de UTN, sino también han participado investigadores de otras universidades e instituciones.

Diversos grupos de investigación de la Universidad Tecnológica Nacional están trabajando en la temática vinculada a arsénico desde hace varios años, por lo que la realización de la Jornada permitió fomentar vínculos, crear redes y ampliar la difusión de conocimientos en una temática tan actual como preocupante.

El comité organizador logró hacer de la Jornada un importante evento científico. Esta publicación plasma el esfuerzo de los colegas que contribuyeron al éxito del evento compartiendo sus trabajos, lo cual permitió enriquecer el conocimiento sobre la problemática del arsénico y estrechar los lazos entre los especialistas.

Agradecemos muy especialmente el apoyo y la colaboración recibida por la Secretaría de Ciencia, Técnica e Innovación Productiva de la Universidad Tecnológica Nacional y a los departamentos de Ingeniería Civil, Ciencias Básicas, UDB-Química e Ingeniería Química de la UTN, Regional Buenos Aires.

Los invitamos a leer el libro.

**Los editores.**

## Índice

<b>UNIVERSIDAD TECNOLÓGICA NACIONAL – FACULTAD REGIONAL BUENOS AIRES .....</b>	<b>2</b>
<b>DECANO: ING. GUILLERMO OLIVETO .....</b>	<b>2</b>
<b>EDUTECNE – EDITORIAL DE LA UNIVERSIDAD TECNOLÓGICA NACIONAL COORDINADOR GENERAL A CARGO: FERNANDO H. CEJAS .....</b>	<b>2</b>
<b>PRESENTACIÓN .....</b>	<b>3</b>
<b>ÍNDICE .....</b>	<b>4</b>
<b>PREDICCIÓN DE LA CONTAMINACIÓN DE AGUAS SUBTERRÁNEAS APLICANDO ARC-GIS.....</b>	<b>6</b>
1. INTRODUCCIÓN Y OBJETIVOS.....	7
2. METODOLOGÍA.....	8
3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN.....	9
4. CONCLUSIONES.....	14
5. REFERENCIAS.....	15
<b>REMOCIÓN DE AS POR FITORREMEDIACIÓN EN EL ARROYO SANTO DOMINGO - AVELLANEDA.....</b>	<b>17</b>
1. INTRODUCCIÓN Y OBJETIVOS.....	18
2. METODOLOGÍA.....	19
3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN.....	20
4. CONCLUSIONES.....	21
5. AGRADECIMIENTOS.....	21
6. REFERENCIAS.....	22
<b>RELEVAMIENTO DE LA CONCENTRACIÓN DE ARSÉNICO EN LA CIUDAD DE MAR DEL PLATA Y ALREDEDORES</b>	<b>23</b>
1. INTRODUCCIÓN Y OBJETIVOS.....	24
2. METODOLOGÍA (MATERIALES, EQUIPOS, TÉCNICAS, ETC.).....	25
3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN.....	26
4. CONCLUSIONES.....	27
5. REFERENCIAS.....	28
<b>ESTUDIOS PRELIMINARES DE ADSORCIÓN DE ARSÉNICO EN AGUAS SUBTERRÁNEAS.....</b>	<b>29</b>
1. INTRODUCCIÓN.....	30
2. METODOLOGÍA.....	31
3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN.....	33
4. CONCLUSIONES.....	36
5. REFERENCIAS.....	37
<b>ENSAYOS PRELIMINARES DEL USO DE ÓXIDO HIDROXI FÉRRICO PARA LA REMOCIÓN DE ARSÉNICO EN AGUAS DE BEBIDA.....</b>	<b>39</b>
1. INTRODUCCIÓN Y OBJETIVO.....	40
2. METODOLOGÍA EXPERIMENTAL.....	41
3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN.....	44
4. CONCLUSIONES.....	45
5. AGRADECIMIENTOS.....	45
6. REFERENCIAS.....	46
<b>DETERMINACIÓN DE ESPECIES DE ARSÉNICO INORGÁNICAS EN AGUAS SUBTERRÁNEAS DE LA PROVINCIA DE SANTA FE, ARGENTINA, POR SPE-FI-HGAAS .....</b>	<b>47</b>
1. INTRODUCCIÓN Y OBJETIVOS.....	48
2. METODOLOGÍA.....	49
3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN.....	50
4. CONCLUSIONES.....	52
5. AGRADECIMIENTOS.....	52

6. REFERENCIAS.....	53
<b>REMOCIÓN DE AS (III) MEDIANTE ÓXIDOS MIXTOS A PARTIR DE ARCILLAS ANIÓNICAS DEL TIPO HDL.....</b>	<b>54</b>
1. INTRODUCCIÓN Y OBJETIVOS.....	55
2. METODOLOGÍA.....	55
3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN.....	56
4. CONCLUSIONES.....	60
5. AGRADECIMIENTOS.....	60
6. REFERENCIAS.....	61
<b>COMPARACIÓN ENTRE DISTINTAS TECNOLOGÍAS (FE(0), COAGULACIÓN-FLOCULACIÓN Y ELECTROCOAGULACIÓN) PARA EL TRATAMIENTO DE AS(III) Y AS(V).....</b>	<b>62</b>
1. INTRODUCCIÓN Y OBJETIVOS.....	63
2. METODOLOGÍA.....	68
3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN.....	70
4. CONCLUSIONES.....	82
5. AGRADECIMIENTOS.....	83
6. REFERENCIAS.....	83
<b>COMPARACIÓN ENTRE MÉTODOS DE CAMPO PARA LA DETERMINACIÓN DE ARSÉNICO EN AGUAS DE RAFAELA, SANTA FE, ARGENTINA Y ALTENBERG, ALEMANIA.....</b>	<b>88</b>
1. INTRODUCCIÓN Y OBJETIVOS.....	89
2. METODOLOGÍA.....	91
3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN.....	94
4. CONCLUSIONES.....	104
5. AGRADECIMIENTOS.....	104
6. REFERENCIAS.....	105
<b>DISPOSICIÓN FINAL DE RESIDUOS GENERADOS EN EL TRATAMIENTO DE ARSÉNICO CON TECNOLOGÍAS BASADAS EN ARCILLAS Y HIERRO CEROVALENTE.....</b>	<b>108</b>
1. INTRODUCCIÓN Y OBJETIVOS.....	109
2. METODOLOGÍA.....	110
3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN.....	112
4. CONCLUSIONES.....	118
5. AGRADECIMIENTOS.....	118
6. REFERENCIAS.....	119
<b>AVANCES EN EL ESTUDIO PRELIMINAR PARA LA DETERMINACIÓN DE ARSÉNICO POR EL MÉTODO DEL MOLIBDATO DE AMONIO EN MUESTRAS AMBIENTALES.....</b>	<b>122</b>
1. INTRODUCCIÓN Y OBJETIVOS.....	123
2. METODOLOGÍA.....	126
3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN.....	126
4. CONCLUSIONES.....	128
5. REFERENCIAS.....	128
<b>EVALUACIÓN DEL ACCESO A AGUA POTABLE SEGURA EN POBLACIONES RURALES DISPERSAS DE ARGENTINA – UN DESAFÍO PARA LA REMOCIÓN DE ARSÉNICO EN LA PROVINCIA DE SANTIAGO DEL ESTERO.....</b>	<b>129</b>
1. INTRODUCCIÓN Y OBJETIVOS.....	130
2. OBJETIVOS Y ÁREA DE ESTUDIO.....	130
3. CAMPAÑAS REALIZADAS.....	132
4. RESULTADOS DEL DIAGNÓSTICO EN BANDA Y COPO.....	133
5. ESTRATEGIAS DE REMEDIACIÓN.....	134
6. EXPERIMENTOS DE REMOCIÓN DE ARSÉNICO.....	135
7. CONCLUSIONES.....	137
8. AGRADECIMIENTOS.....	138
9. REFERENCIAS.....	138

## Predicción de la Contaminación de Aguas Subterráneas aplicando ARC-GIS

**Rosana Boglione<sup>1</sup>, M. Cecilia Panigatti<sup>1</sup>, Carina Griffa<sup>1</sup>, M. Celeste Schierano<sup>1</sup>, Melina Asforno<sup>1</sup>, Verónica Sapino<sup>2</sup>**

1: Grupo Estudios en Medio Ambiente (GEM). Facultad Regional Rafaela,  
Universidad Tecnológica Nacional  
Acuña 49, (2300) Rafaela, Santa Fe  
Email: labquimicautn@gmail.com

2: INTA Estación Experimental Rafaela.  
Ruta 34. (2300) Rafaela, Santa Fe

### Resumen.

*En las últimas décadas se ha incrementado la preocupación por el medio ambiente, debido al impacto generado por el aumento de contaminantes vertidos a la biósfera, existiendo actualmente un creciente interés por dar respuesta a esta transformación del medio. En este sentido es relevante determinar la calidad del agua subterránea y sus posibles fuentes de contaminación. Uno de los principales contaminantes que se encuentra en una amplia región del norte y centro de Argentina, incluyendo la provincia de Santa Fe, es el arsénico, el cual puede llegar al agua por vía natural o antropogénica. En un gran sector ubicado al oeste de esta provincia, las arenas Puelches alojan aguas de alta salinidad, donde resultan sólo aprovechables las capas superiores, existiendo áreas con presencia de concentraciones elevadas de arsénico y flúor. El objetivo del trabajo es confeccionar mapas utilizando Sistemas de Información Geográficos (GIS) y evaluar la calidad de las aguas subterráneas pertenecientes a la cuenca oeste de la provincia de Santa Fe. En el presente trabajo se han muestreado pozos de agua subterránea, los cuales fueron georeferenciados, efectuándose en los mismos análisis fisicoquímicos. Para la confección de los mapas se consideraron los resultados de los siguientes parámetros: arsénico total (absorción atómica con generación de hidruros), fluoruro (electrodo selectivo), nitrato (electrodo selectivo), alcalinidad (titulación ácido base). Se utilizó ArcGis para confeccionar mapas de puntos, y se aplicó kriging para los mapas de predicción, a partir de toda la información recolectada. En general, las muestras no cumplen con algunos límites establecidos por el Código Alimentario Argentino para consumo humano. La mayoría de las aguas poseen elevadas concentraciones de flúor y arsénico, esto podría deberse a que ambos elementos son contaminantes naturales. También son altas las concentraciones encontradas de nitrato, en este caso se debería a la actividad antropogénica de la zona. Los mapas confeccionados permiten visualizar la distribución de estos elementos, accediendo a información de alto valor para una adecuada gestión y aprovechamiento del recurso disponible en la región para diferentes usos.*

**Palabras clave:** Arsénico, Fluoruro, Nitrato, Mapas

## **1. Introducción y Objetivos.**

En las últimas décadas se ha incrementado la preocupación por el medio ambiente, debido al impacto generado por el aumento de contaminantes vertidos a la biósfera, existiendo actualmente un creciente interés por dar respuesta a esta transformación del medio. En este sentido, es relevante determinar la calidad del agua subterránea y sus posibles fuentes de contaminación.

En América Latina, principalmente en Argentina, Chile, México, Perú, la presencia del arsénico en el ambiente y específicamente en las fuentes de agua captadas para consumo humano se debe a factores naturales de origen geológico<sup>1</sup>. En el norte y centro de nuestro país, aproximadamente 1,2 millones de personas, localizadas principalmente en asentamientos rurales, consumen aguas subterráneas con altas concentraciones de arsénico<sup>2-7</sup>. Este elemento habría llegado mayoritariamente en forma disuelta a la Llanura Chaco-Pampeana desde la Cordillera de los Andes, debido a fenómenos geológicos asociados con el vulcanismo terciario y cuaternario desarrollado en la zona cordillerana, afectándose la calidad del acuífero Pampeano y de ciertos sectores del Puelche<sup>8-10</sup>.

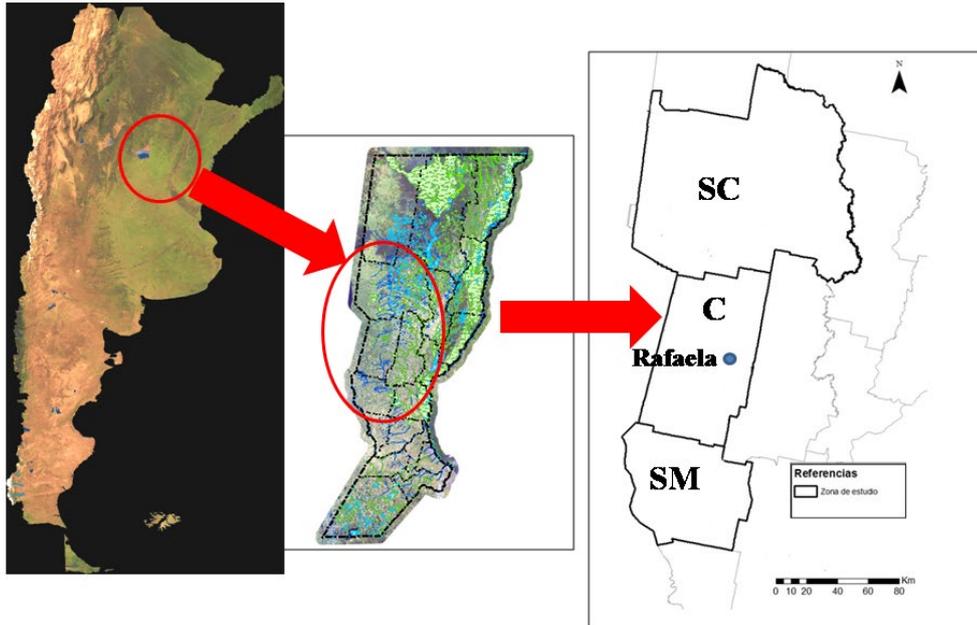
La región en estudio está comprendida dentro de esta área, con aguas de alta salinidad, resultando sólo aprovechables las capas superiores, de bajo caudal y calidad variable. La zona, que se caracteriza por un relieve con suaves pendientes es una región agrícola-ganadera y Rafaela, la localidad con mayor población, cuenta con una amplia y variada actividad industrial, conformada principalmente por industrias metalmecánicas, alimenticias y de envases. La expansión de la ciudad durante los últimos años genera un déficit de agua apta para consumo humano. En las poblaciones más pequeñas y en las zonas rurales el problema de acceso a este vital recurso también resulta complejo, ya que tanto las características del suelo como las actividades antropogénicas no permiten una adecuada calidad de la misma.

En los últimos años han surgido, en trabajos de análisis geoestadístico, diversas alternativas para hacer predicción espacial, estos métodos se conocen con el nombre de geoestadística funcional<sup>11</sup>. Los Sistemas de Información Geográfica (GIS) son un conjunto de programas informáticos que sirven para capturar, almacenar, recuperar, transformar, mostrar y analizar diversos tipos de datos espaciales<sup>12</sup>. La utilización de los mismos, constituye una valiosa herramienta que permite la generación de mapas predictivos, empleando técnicas de interpolación, como kriging, entre otras. El método geoestadístico kriging, describe la correlación tanto espacial como temporal que existe entre los valores de un atributo distribuido en el espacio. Es un método de cálculo de una variable regionalizada, usando un criterio de minimización de la estimación de la varianza.

El objetivo del trabajo es confeccionar mapas utilizando Sistemas de Información Geográficos que permitan evaluar la calidad de las aguas subterráneas pertenecientes a la cuenca oeste de la provincia de Santa Fe.

## 2. Metodología.

En el presente trabajo, se han analizado 200 muestras de agua subterránea en sitios localizados en la región centro oeste de la provincia de Santa Fe, conformada por los departamentos San Cristóbal (SC), Castellanos (C) y San Martín (SM), de norte a sur, respectivamente (Figura 1). Esta zona está comprendida entre las coordenadas 29° 58' 11" y 31° 42' 19" de latitud sur y desde el límite con las provincias de Córdoba y Santiago del Estero hasta la coordenada 61° 13' 53" de longitud Oeste.



**Figura 1.** Localización de la zona en estudio.

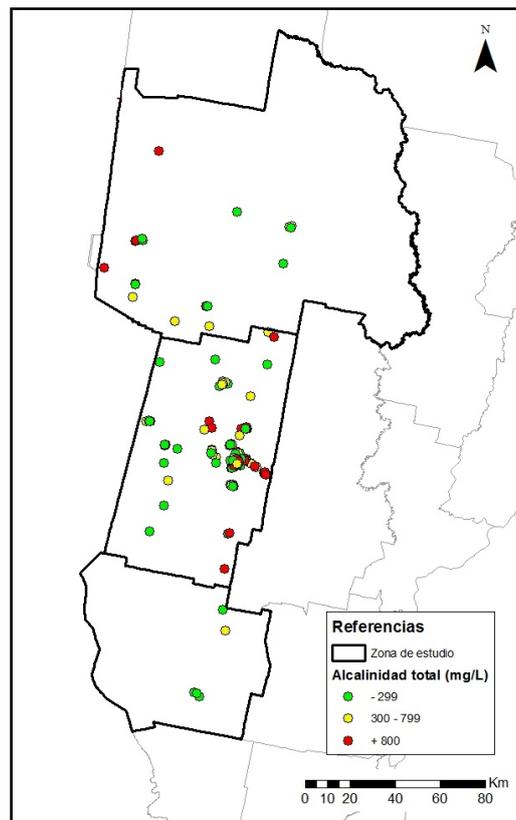
Los pozos muestreados con profundidades entre 12 y 30 m fueron georeferenciados (GPS Garmin Nüvi 30) y las aguas extraídas se caracterizaron a través de los siguientes parámetros fisicoquímicos: pH (método electrométrico), alcalinidad total (titulación ácido-base), nitrato (método potenciométrico), nitrito (método colorimétrico con alfa-naftil amina), amonio (método de Nessler) y flúor (electrodo selectivo). La mayoría de las determinaciones de arsénico fueron realizadas por el método de absorción atómica con generación de hidruros. También se han incluido muestras analizadas con los métodos voltamperométrico y HPLC-ICP MS (Cromatografía líquida de alta eficacia - Espectrometría de masas con Plasma Acoplado Inductivamente). La metodología utilizada para la toma de muestra y análisis corresponde a la propuesta por APHA<sup>13</sup>.

Para la confección de los mapas se consideraron los resultados de los siguientes parámetros: nitrato, alcalinidad, flúor y arsénico total. A partir de toda la información recolectada, se utilizó ArcGis para la realización de mapas de puntos y se aplicó kriging para los de predicción.

### 3. Resultados y Discusión

En general, las muestras estudiadas no cumplen con algunos límites establecidos por el Código Alimentario Argentino (C.A.A.)<sup>14</sup> para consumo humano.

De los análisis realizados, se deduce que el agua subterránea de la región centro-oeste de la provincia de Santa Fe, se caracteriza por tener pHs cercanos a la neutralidad, comprendidos entre 7 y 8. En la Figura 2, se observan las alcalinidades de las muestras en estudio, presentadas en un mapa de puntos. En general, se encontraron aguas bicarbonatadas, lo cual genera una moderada a fuerte naturaleza oxidante, que se ha demostrado con la presencia de concentraciones de arsénico pentavalente en las mencionadas aguas<sup>15-17</sup>.



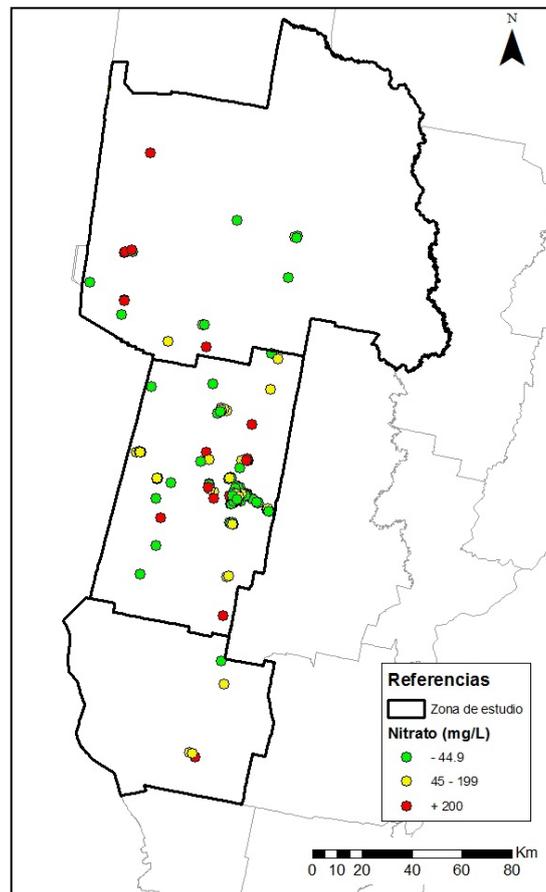
**Figura 2.** Mapa de puntos de alcalinidad en la zona en estudio.

En cuanto a la presencia de nitrato, se consideran aguas contaminadas, aquellas con concentraciones superiores a 45 mg NO<sub>3</sub><sup>-</sup>/L, límite máximo establecido por el C.A.A. En el presente estudio, las concentraciones encontradas fueron elevadas y variables, lo que se debería a la existencia de factores antropogénicos, tales como la utilización de fertilizantes en actividades agrícolas o cercanía de actividades ganaderas. Además, este anión, es altamente soluble en agua y fácilmente transportado por la lluvia a través del suelo hasta los acuíferos<sup>18</sup>. Algunos investigadores han estudiado que el tiempo influye para que los nitratos lleguen a las aguas subterráneas y por lo tanto, la profundidad del nivel freático es un factor importante que necesita ser evaluado en este tipo de

estudio<sup>19,20</sup>. Dada la gran variabilidad de valores de nitrato en los pozos de la zona en estudio, no se pudo realizar un mapa de predicción, como así tampoco correlacionar con el mapa de uso de suelos, sino que se efectuó un mapa de puntos como se muestra en la Figura 3. Considerando que no existe continuidad espacial del nitrato en el acuífero y que los puntos de contaminación corresponden a puntos de exposición, no es apropiado hablar de zonas o superficies afectadas, sino que corresponde identificar aquellos pozos que presentan concentraciones de nitrato de riesgo.

Los valores de nitritos hallados en las muestras de agua analizadas fueron inferiores al límite fijado por el C.A.A. (0,10 mg/L). Como se explicó anteriormente, estas aguas poseen una moderada a fuerte naturaleza oxidante, por lo tanto las especies nitrogenadas se encuentran principalmente como ion nitrato (forma más oxidada).

Con respecto a amonio se encuentra generalmente en bajas concentraciones en las aguas subterráneas, debido a que es adsorbido en las partículas y arcillas del suelo y no se extrae fácilmente por lixiviación, lo que implica que posee una baja movilidad. Las concentraciones encontradas en todas las muestras son inferiores a 0,20 mg/L, límite fijado por el C.A.A.

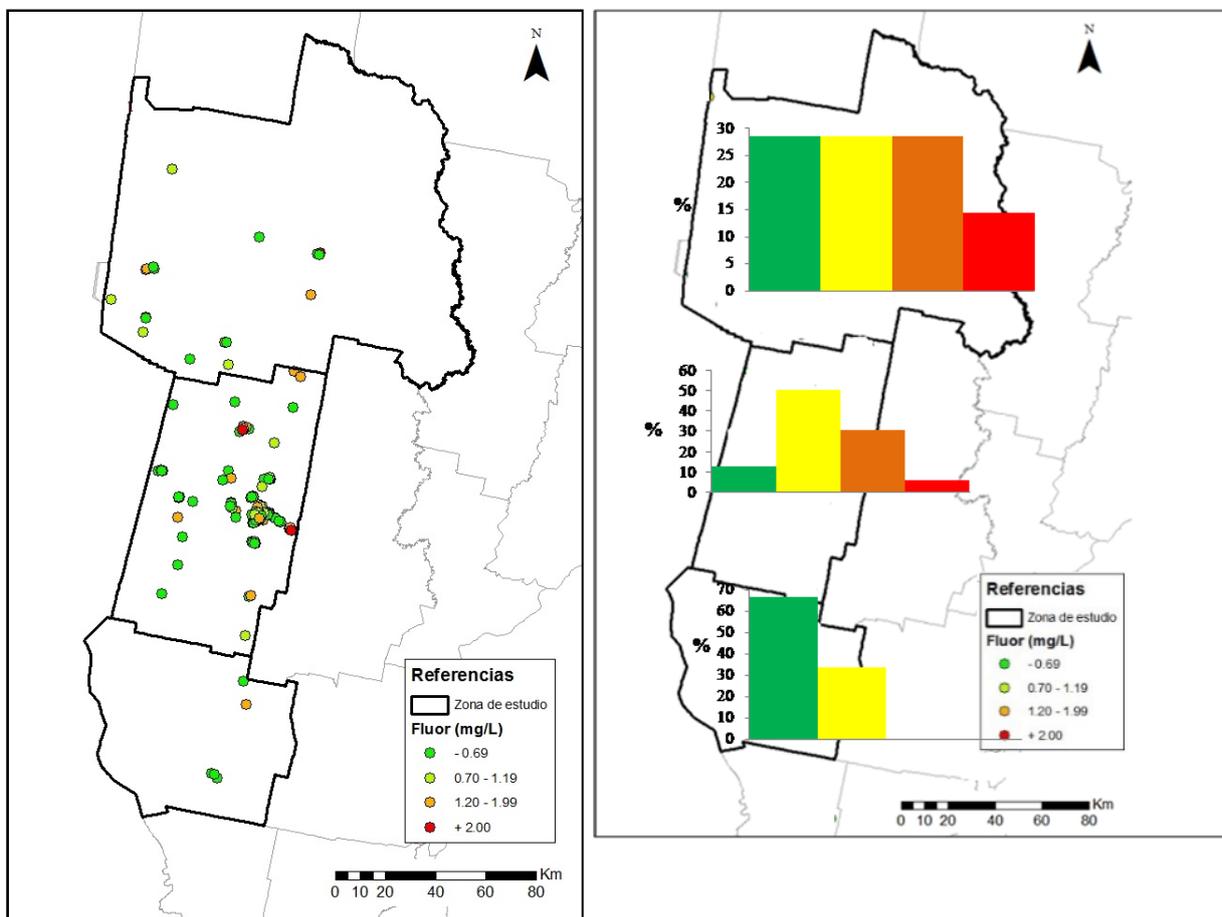


**Figura 3.** Mapa de puntos con las concentraciones de nitrato halladas en la zona en estudio.

En cuanto a la presencia de flúor, según el Código Alimentario Argentino, las concentraciones deben estar comprendidas entre 0,70 y 1,20 mg F/L, dependiendo de la temperatura ambiente promedio de la zona.

En general, la mayoría de las aguas que poseen elevadas concentraciones de arsénico, también tienen altas concentraciones de flúor, ya que ambos provienen de la meteorización de minerales de origen volcánico y debido a las condiciones fisicoquímicas del agua se ve favorecida la migración de ambos compuestos. En estudios previos, se ha encontrado una correlación entre ambos parámetros, aunque la misma no siempre es elevada, ya que la concentración de flúor también está condicionada por la presencia de calcio. La relación negativa entre las concentraciones de  $F^-$  y  $Ca^{2+}$  puede explicarse por el hecho de que aguas duras con alto contenido en  $Ca^{2+}$  alcanzan la saturación con respecto a fluorita precipitándola, lo que limita la cantidad de flúor en la solución<sup>21,22</sup>.

En la Figura 4, se presentan tanto el mapa de puntos de flúor, como así también un mapa con porcentajes de muestras, correspondientes a distintos rangos de concentración distribuidas por departamentos. Como se puede observar, la zona localizada hacia el sur, posee menores concentraciones que en la zona centro y norte.

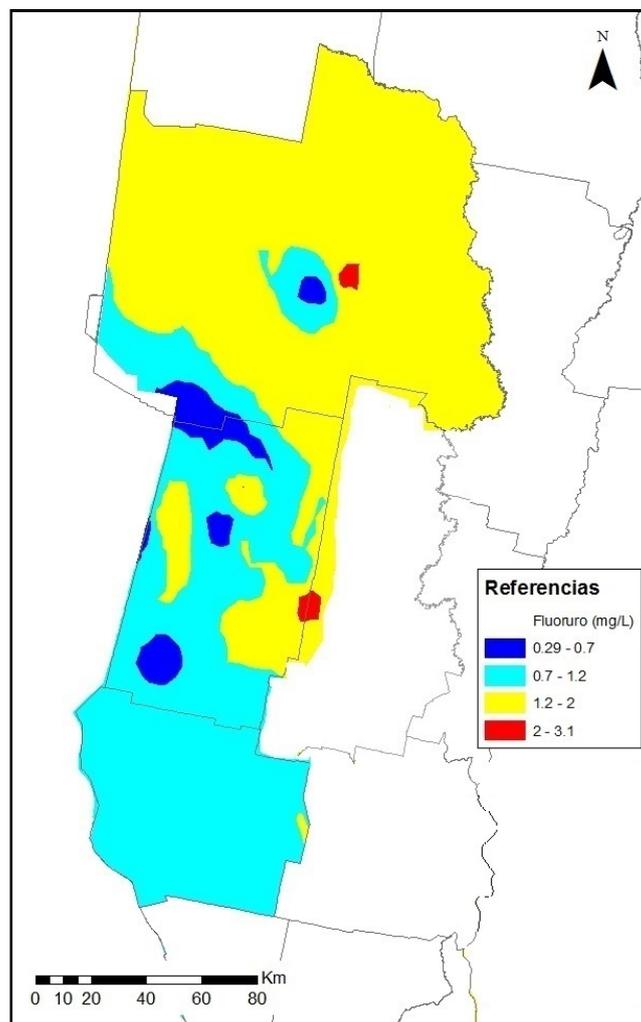


**Figura 4.** Mapa de puntos (derecha) y mapa con gráfico de barras (izquierda) correspondiente a las concentraciones de fluoruro halladas en la zona en estudio.

En el departamento San Martín, localizado al sur de la zona estudiada, no se han encontrado muestras con concentraciones superiores a 1,20 mg F/L; en cambio, en los departamentos Castellanos y San Cristóbal se han encontrado valores superiores a 2,00

mg F/L. Si bien el consumo de aguas con altas concentraciones de flúor no se ha asociado a desarrollo de cáncer, elevadas cantidades de este elemento producen desde fluorosis dental hasta daños a nivel del sistema óseo, tal como, fluorosis esquelética<sup>23</sup>.

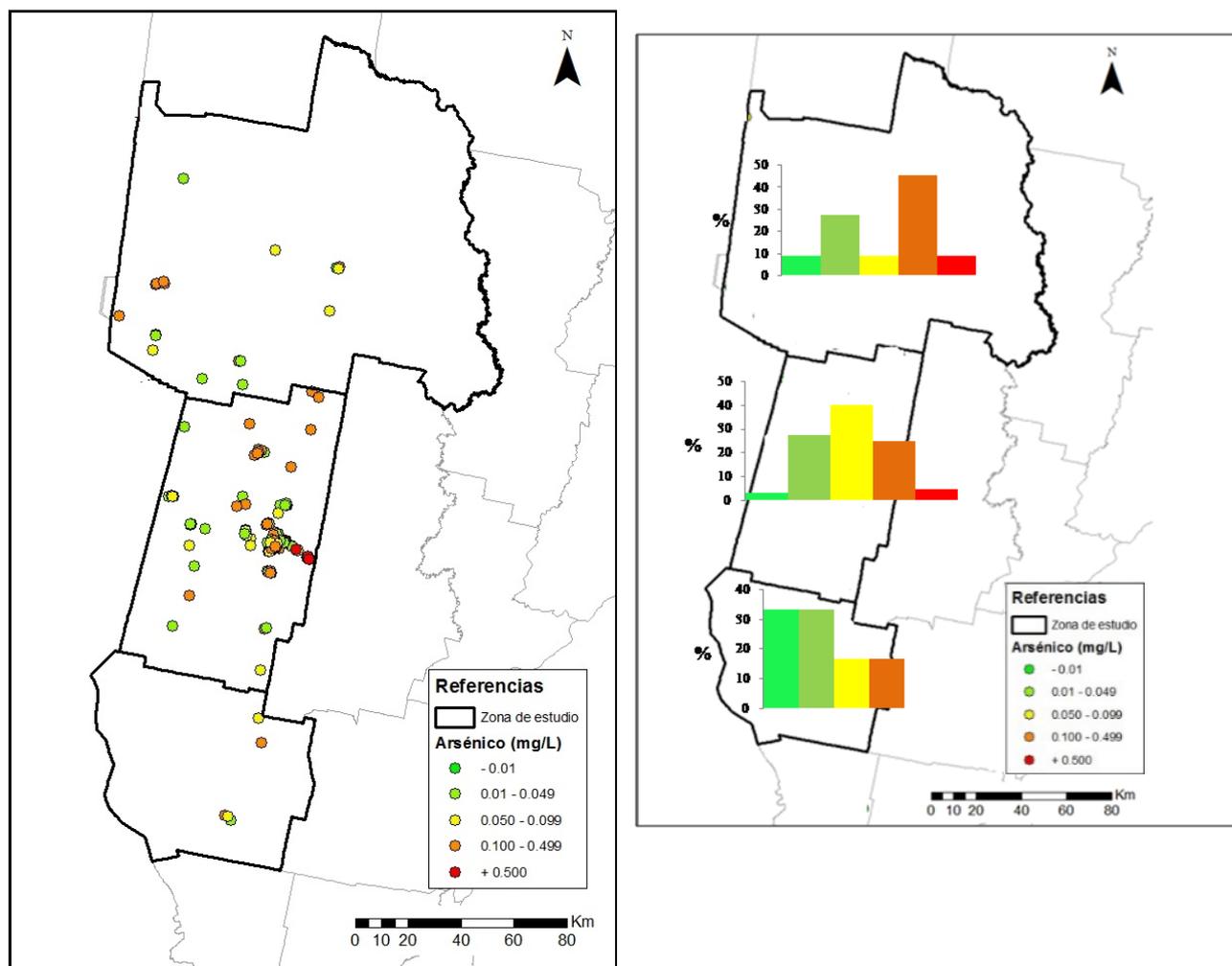
Se utilizó la aplicación Arc-Gis y el método kriging para ponderar los valores medidos circundantes, lo que permite realizar una predicción de concentraciones en sitios donde no se cuenta con mediciones. Para el caso del flúor, en la Figura 5, se observa el mapa de predicción, donde se puede comprobar que en el departamento localizado al sur de la zona en estudio, las muestras se encontrarían dentro de los rangos permitidos por el C.A.A.<sup>14</sup> para este elemento, en cambio en la región central existiría una gran variabilidad en las concentraciones halladas. Al norte de la región se halla una zona con altas concentraciones de flúor (2,0-3,1 mg F/L) y otra con concentraciones de 0,29-0,70 mg F/L.



**Figura 5.** Mapa de predicción correspondiente a las concentraciones de fluoruro halladas en la zona en estudio.

En cuanto a la presencia de arsénico, en la Figura 6, se pueden observar tanto el mapa de puntos como así también los porcentajes de muestras de arsénico de acuerdo a los rangos estudiados. Si bien se observa una gran variabilidad de concentraciones del

mismo, en general, son superiores al límite de 0,01 mg As/L, recomendado por el C.A.A.<sup>14</sup> para aguas de consumo humano.

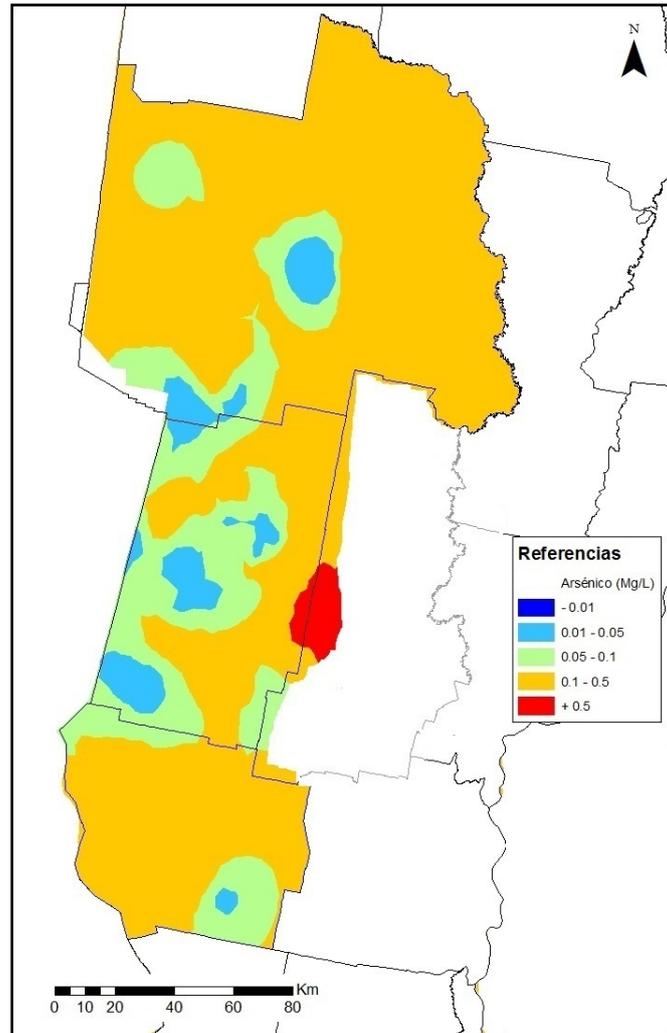


**Figura 6.** Mapa de puntos y mapa con gráfico de barras correspondiente a las concentraciones de arsénico halladas en la zona en estudio.

Como se puede observar en el departamento San Martín, ubicado al sur de la zona en estudio, no se encuentran concentraciones superiores a 0,50 mg As/L, como sí ocurre en los otros dos departamentos. Hacia el norte de la región, las concentraciones en general resultan más elevadas, obteniéndose en el departamento San Cristóbal el mayor porcentaje de muestras con concentraciones entre 0,1 y 0,5 mg As/L.

En la Figura 7, se presenta el mapa predictivo de arsénico, aplicando el método krigging. En la zona centro-este, se observa una franja de color rojo, donde se han encontrado valores superiores a 1,0 mg As/L, llegándose a obtener concentraciones de 2,0 mg As /L.

En toda el área en estudio, el 95 % de las muestras analizadas tendría concentraciones de arsénico total superiores a 0,01 mg As/L, y el 71 % superaría la concentración de 0,05 mg As/L, valor que en la Provincia de Santa Fe, aún es considerado como "apto"<sup>24</sup>.



**Figura 7.** Mapa de predicción correspondiente a las concentraciones de arsénico halladas en la zona en estudio

#### **4. Conclusiones.**

Se han encontrado altas concentraciones de nitrato, con una gran variabilidad de valores en los pozos de la zona en estudio, lo cual se puede inferir a la actividad antropogénica, por lo tanto no se efectuó el mapa de predicción correspondiente.

Con respecto a arsénico y flúor, los mapas confeccionados permiten visualizar la distribución de los mismos en la región analizada.

La concentración de arsénico en las aguas subterráneas en las zonas afectadas es variable, obteniéndose valores desde 0,10 mg As/L hasta valores superiores de 1,0 mg As/L.

En la mayoría de los casos, las concentraciones de arsénico superaron el límite propuesto por el CAA y los mayores valores se encontraron al norte de la zona.

Se continuará con los muestreos de agua subterránea para mejorar la aplicación de Arc-Gis en la predicción de la calidad de la misma, lo que permitirá acceder a información para una adecuada gestión y aprovechamiento del recurso para diferentes usos.

## 5. Referencias.

1. Sancha A. M. & O`Ryan R. & Marchetti. & Ferreccio C. Análisis de Riesgo en la Regulación Ambiental de Tóxicos: Caso del Arsénico en Chile. XXVI Inter-American Congress of Sanitary and Environmental Engineering. Lima, Perú (1998).
2. Castro E, Schulz C, Mariño E. El agua potable en la provincia de La Pampa Consecuencias por la presencia de flúor y arsénico. 2da Reunión Geología Ambiental Actas, San Salvador de Jujuy, Argentina. pp. 43-55 (1998).
3. Fiorentino C, Sequeira M, Paoloni D, Echeverría N. Detección y distribución de arsénico, flúor y boro en aguas subterráneas regionales. Mapas de Riesgo. Congreso Nacional del Agua, Actas: 71-79. Santa Fe, Argentina; (1998)
4. Smedley PL, Nicolli HB, Macdonald DMJ, Barros AJ, Tullio JO. Hydrochemistry of arsenic and other inorganic constituents in groundwater from La Pampa, Argentina. *Appl Geochem*;17: 259- 84 (2002).
5. Smedley PL, Kinniburgh DG, Macdonald DMJ, Nicolli HB, Barros AJ, Tullio JO, et al. Arsenic associations in sediments from the loess aquifer of La Pampa, Argentina. *Appl Geochem*; 20: 989- 1016 (2005).
6. Bundschuh J, Bonorino G, Viero AP, Albouy R, Fuertes A. Arsenic and other trace elements in sedimentary aquifers in the Chaco-Pampean Plain, Argentina: origin, distribution, speciation, social and economic consequences. In: Bhattacharya P, Welch AH, editors. Arsenic in groundwater of sedimentary aquifers, Pre-Congress Workshop, 31st Int Geol Cong, Ri ó de Janeiro, Brazil; 2000. p. 27- 32.
7. Bundschuh J, Farias B, Martin R, Storniolo A, Bhattacharya P, Cortes J, et al. Groundwater arsenic in the Chaco-Pampean Plain, Argentina: case study from Robles County, Santiago del Estero Province. *Appl Geochem* 2004;19(2):231- 43.
8. Nicolli, H.; T. O' Connor; J. Suriano; M. Koukharsky; M. Gomez Peral; I. Bertini; I. Cohen; I. Corradi; O. Baleani y E. Abril. (1985). "Geoquímica del arsénico y otros oligoelementos en aguas subterráneas de la llanura sudoriental de la Provincia de Córdoba". Academia Nacional de Ciencias, Córdoba, Argentina.
9. Nicolli, H.; J. Suriano; M. Gomez Peral; L. Ferpozzi y O. Baleani. (1989). "Groundwater Contamination with Arsenic and other Trace Elements in an Area of the Pampa, Province of Córdoba, Argentina". *Environmental Geology Water Science*, 14: 1, 3-16.
10. Bundschuh J.; A. Pérez Carrera y M.I. Litter (Eds). (2008). *Distribución de arsénico en la región sudamericana*. Capítulo 4. Pp 49-76. Ambientes afectados por el arsénico. Capítulo 5 Pp 77-94 Movilidad del arsénico y procesos de transporte. Capítulo 7. Pp 137-159. Distribución del arsénico en las regiones. Ibérica e iberoamericana. Argentina.
11. Giraldo, R., Delicado, P. & Mateu, J. 2010. Continuous time-varying Kriging for spatial prediction of funtional data: an environmental application. *Journal of Agricultural, Biological, and Environmental Statistics*. 15, 66-82.
12. Burrough, P.A. & McDonnell, R. A., 998. Principles of Geographical Information Systems. Oxford Univ. Press, New York.
13. APHA. *Standard Methods for Examination of Water and Wastewater*. 22<sup>nd</sup> Edition American Public Health Assoc (2012).
14. *Código Alimentario Argentino*. "Artículo 982 - (Res Conj. SPRyRS y SAGPyA N° 68/2007 y N° 196/2007)". (2007).
15. Meichtry J. M, Siegfried K, De Seta G, Reina F, Panigatti M.C., Boglione R., Griffa C., Litter M I. Determinación *in situ* de arsénico en agua subterránea en la región de Rafaela, Santa Fe. III Congreso PRODECA, Proyecto Integrador para la determinación de la Calidad del Agua", La Rioja, 2015. ISBN 978-950-42-0163-2.

16. Sigrist M., Albertengo A., Brusa L., Beldoménico H, Tudino, M. Distribution of inorganic arsenic species in groundwater from Central-West Part of Santa Fe Province, Argentina. *Applied Geochemistry* 39 (2013) 43–48.
17. Boglione R., Panigatti M. C., Griffa C., Macaño H., Pepino Minetti R. "Composición de Arsénico en muestras subterráneas en la Provincia de Santa Fe". Publicado en CD en el III Congreso PRODECA, Proyecto Integrador para la determinación de la Calidad del Agua", La Rioja, 2015. ISBN 978-950-42-0163-2.
18. Nolan, B.T. 1999. Nitrate behavior in ground waters of the southeastern USA, Reston. J. Environ. Qual. 28:1518-1527.
19. Hallberg GR, Woida K, Libra RD, Rex KD, Sesker KD, Kross BC, Seigley LS, Nations K, Quade DJ, Bruner DR, Nicholson HF, Johnson JK, Cherryholmes KL (1992) The Iowa state-wide rural well-water survey: site and well characteristics and water quality. Iowa Department of Natural Resources, Geological Survey Bureau, Technical Information Series 23, 43 pp.
20. Cepelch ZL, Waskom RM, Bauder TA, Sharkoff JL, Khosla R (2004) Vulnerability assessment of Colorado ground water to nitrate contamination. *Water Air Soil Pollut* 159:373–394. doi:10.1023/B:WATE.0000049188.73506.c9
21. Desbarats, A.J. (2009): On elevated fluoride and boron concentrations in groundwaters associated with the Lake Saint-Martin impact structure, *Manitoba Appl. Geochem.*, 24(5), 915-927.
22. Chae, G.T., Yun, S.T., Mayer, B., Kim, K.H., Kim, S.Y., Kwon, J.S., Kim, K., Koh, Y.K. (2007): Fluorine geochemistry in bedrock groundwater of South Korea. *Sc. Tot. Env.*, 385, 272–283.
23. De la Sota, M., Puche, R., Rigalli, A., Fernández, M. L., Benassati, S., & Boland, R. (1997). Modificaciones de la masa ósea y en la homeóstasis de la glucosa en residentes de la zona de Bahía Blanca con alta ingesta de flúor. *Medicina*, 57, 417–420. Buenos Aires, Argentina.
24. Ley 11.220. (1994). Prestación y regulación de los servicios sanitarios. Sancionada por la Legislatura de la Provincia de Santa Fe.

## Remoción de As por Fitorremediación en el arroyo Santo Domingo - Avellaneda

**Nora Capato**

Departamento de Ingeniería Química-Universidad Tecnológica Nacional –Facultad Regional  
Avellaneda  
ncapato@fra.utn.edu.ar

### **Resumen.**

*En los últimos años, se han desarrollado las llamadas fitotecnologías que involucran el uso de plantas para la remoción de metales y compuestos tóxicos del agua a través de la absorción de las raíces. El objetivo del presente trabajo es analizar la factibilidad de realizar la remoción de As del Arroyo Santo Domingo, sito la localidad de Avellaneda, Provincia de Buenos Aires, con plantas que se encuentran a la vera del mismo. Las plantas autóctonas que se seleccionaron para la remoción de As del agua como fitorremediadoras fueron el Iris pseudacorus L. (lirios) y Schoenoplectus californicus (juncos). Se recolectó agua del arroyo. En cada una de las muestras se analizó la concentración de As tanto en raíz, hojas, tierra y agua lixiviada del riego. Además se utilizaron las mismas especies de plantas vírgenes (no contaminadas) para ser empleadas con muestras de agua con distintas concentraciones de As y se estudiaron raíz, hojas, tierra y agua lixiviada de riego. Del estudio surge que los juncos presentan un mayor efecto fitorremediador que los lirios.*

**Palabras clave:** Aguas, Fitorremediación, Arsénico.

## 1. Introducción y Objetivos.

El término fitorremediación hace referencia a una serie de tecnologías que se basan en el uso de plantas para limpiar o restaurar ambientes contaminados, como aguas, suelos, e incluso aire <sup>1</sup>. Es un término relativamente nuevo, acuñado en 1991. Se compone de dos palabras, *fito*, *ta*, que en griego significa planta o vegetal, y *remediar* (del latín *remediare*), que significa poner remedio al daño, o corregirlo enmendando algo. Por lo que el término fitorremediación significa remediar un daño por medio de plantas o vegetales.

De manera más completa, la fitorremediación puede definirse como una tecnología sustentable que se basa en el uso de plantas para reducir *in situ* la concentración o peligrosidad de contaminantes orgánicos e inorgánicos de suelos, sedimentos, agua, y aire, a partir de procesos bioquímicos realizados por las plantas y microorganismos asociados a su sistema de raíz que conducen a la reducción, mineralización, degradación, volatilización y estabilización de los diversos tipos de contaminantes.

La fitorremediación representa una tecnología alternativa para la restauración de ambientes y efluentes contaminados. Es una tecnología de bajo costo, puesto que no requiere de infraestructura sofisticada. Puede implementarse *in situ* para remediar grandes extensiones de áreas contaminadas o para tratar grandes volúmenes de aguas diluidas, es decir, con bajas concentraciones de contaminantes. En general, es una tecnología barata, simple, sustentable, compatible con el ambiente y estéticamente más agradable que las tecnologías convencionales. Ofrece más ventajas que desventajas y, por lo mismo, en los países desarrollados ha dejado de ser una opción potencial de tratamiento para convertirse en una tecnología aplicable, eficiente para remover, transformar o degradar diversos tipos de contaminantes. Particularmente la fitoextracción y rizofiltración son las estrategias de fitorremediación más desarrolladas. La rizofiltración<sup>3</sup> es una técnica que usa plantas eliminando del medio hídrico contaminantes a través de la raíz. Se poda en forma mensual las raíces y luego se analiza el agua al 2º, 4º y 6º mes y se determina el nivel de remoción de metales pesados (As, Cd, Pb).

Los mecanismos de fitorremediación de metales pesados han sido más estudiados en plantas terrestres que en acuáticas, sobre todo en especies acumuladoras conocidas como metalofitas. Así, se conoce que los mecanismos de tolerancia son diferentes entre las diferentes especies de plantas y están determinados por el tipo de metal. El proceso de fitorremediación puede ser optimizado de diferentes maneras, lo cual dependerá del contaminante a tratar. En el caso de metales pesados, la fitorremediación puede ser más eficiente cuando se incrementa la biodisponibilidad del metal por la adición de agentes quelantes o extractantes, que forman complejos solubles fácilmente asimilados por las plantas. Asimismo, el uso de plantas genéticamente modificadas, con mayor tolerancia y mayor capacidad de acumulación, puede representar otra opción viable para aumentar la eficiencia de la fitorremediación.

La fitoextracción o fitoacumulación explota la capacidad de algunas plantas para acumular contaminantes en sus raíces, tallos o follaje, las cuales pueden ser fácilmente cosechadas. Los contaminantes extraídos son principalmente metales pesados, aunque también pueden extraerse cierto tipo de contaminantes orgánicos y elementos e

isótopos radiactivos. Generalmente los sistemas de fitoextracción se implementan para extraer metales de suelos contaminados, por medio de plantas conocidas como metalofitas, es decir acumuladoras de metales; sin embargo, también pueden implementarse para tratar aguas residuales.

El objetivo del presente trabajo es comparar la actuación de juncos y lirios como especies remediadoras para el tratamiento de aguas contaminadas con arsénico.

## 2. Metodología

Se realizó un reconocimiento de la zona del arroyo Santo Domingo, en el tramo en que se encuentra canalizado y se recolectaron las especies impactadas (juncos y lirios)<sup>2</sup> a estudiar junto con muestras de agua de los arroyos, en las que se analizó la concentración de As.

Las plantas fueron regadas periódicamente con agua proveniente del arroyo y se analizaron las concentraciones de As en hojas, raíces, suelo y agua de riego lixiviado. Esta operación se repitió con las dos especies: juncos y con lirios.

Se han realizado análisis para a determinación de la concentración de As en el agua de lixiviado proveniente del riego de los lirios del arroyo con agua del arroyo. El mismo procedimiento se realizó a los juncos y lirios vírgenes pero regándolos con agua mineral.

Se ha analizado el lixiviado del riego con agua mineral a juncos y lirios vírgenes. Por último se realizó el riego de lirios y juncos vírgenes con soluciones patrones y se realizaron las mismas determinaciones que en los casos anteriores, confeccionándose de esta manera una matriz de análisis para poder determinar si los juncos y los lirios pueden ser especies fitorremediadoras para el Arroyo Santo Domingo (Tabla 1).

	<b>Raíz</b>	<b>Tallo</b>	<b>Tierra</b>	<b>Agua de</b>
<b>Co (PA)</b>	As	As	As	As
<b>Cx (PA +AA)</b>	As	As	As	As
<b>Cov (PV + G)</b>	As	As;	As	As
<b>Cvx (PV+AA)</b>	As;	As	As	As
<b>Cvy(PV+P)</b>	As;	As	As	As

**Tabla 1:** Matriz de análisis.

Donde:

Co (PA): Concentración inicial de As en plantas del arroyo

Cx (PA +AA): Concentración de As en plantas del arroyo regadas con agua del arroyo

Cov (PV + G): Concentración de As en plantas vírgenes regadas con agua mineral

Cvx (PV+AA): Concentración de As en plantas vírgenes regadas con agua del arroyo

Cvy(PV+P): Concentración de As en plantas vírgenes regadas con soluciones patrones

Se prepararon dos (2) soluciones patrones para el riego de las especies en estudio (lirios y juncos).

<b>Solución patrón 1</b>	<b>Concentración As</b>	<b>30 µg/l</b>
<b>Solución patrón 2</b>	<b>Concentración As</b>	<b>60 µg/l</b>

### 3. Resultados y Discusión.

En la Tabla 2 se muestran los valores obtenidos de los análisis de la concentración de As en juncos y lirios del arroyo, realizados en raíz, tierra y hojas.

Planta	Raíz	Hoja	Tierra	Unidade	Método
Juncos	1,44	<0,005	5,86	mg	EPA
Lirios	0,25	<0,2	7,89	mg	EPA

**Tabla 2:** Análisis de Juncos y Lirios del arroyo.

En la Tabla 3 se muestran los valores obtenidos de los análisis de la concentración de As, en el agua de lixiviado proveniente del riego de los lirios y juncos con agua del arroyo.

Parámetro	Resultado	Unidades	Método
Lirios	0,026	mg/l	Standard Methods 3114 AsB
Juncos	0,022	mg/l	Standard Methods 3114 AsB

**Tabla 3:** Análisis de agua de riego de lixiviado de lirios y juncos.

La Tabla 4 muestra los valores de los analitos estudiados en el agua de riego de lixiviado de juncos y lirios vírgenes regados con agua mineral.

Determinación	Resultado	Unidades	Método
As	<0,005	mg/l	Standard Methods 3114

**Tabla 4:** Valores de agua de riego lixiviada de lirios y juncos.

A las especies vírgenes se las regó con agua del arroyo y se analizó la concentración de As total en raíz, hojas, tierra y en el agua de riego lixiviada.

En la Tabla 5 se muestran los valores del lixiviado del agua de riego del arroyo empleando lirios y juncos vírgenes.

Planta	Resultado	Unidades	Método
Lirio	0,042	mg As/l	Standard Methods 3114 AsB
Junco	0,037	mg As /l	Standard Methods 3114 AsB

**Tabla 5:** Análisis de agua de lixiviado del riego a lirios y juncos vírgenes con agua del arroyo.

De la comparación de los resultados obtenidos, se puede observar que los juncos son especies mejores fitorremediadores que los lirios para el analito As.

La Tabla 6 muestra los valores de lixiviados de lirios vírgenes con solución patrón 1 y 2.

Solución	Determinación	Resultados
Patrón 1 (0,030 mg As/l)	As	0,029 mg As/l
Patrón 2 (0,060 mg As/l)	As	0,015 mg As/l

**Tabla 6:** Valores de lixiviados de lirios vírgenes con solución patrón 1 y 2.

La Tabla 7 demuestra los valores de arsénico en lirios vírgenes y tierra empleando solución patrón 1 y 2.

Solución	Resultados		
	Hoja	Raíz	tierra
Patrón 1	1,250 mg/kg seco	0,250 mg/Kg	20,6 mg/kg
Patrón 2	0,020 mg/kg seco	0,329 mg/Kg	2,491 mg/kg

**Tabla 7:** Valores de arsénico en lirios vírgenes con solución patrón 1 y 2.

La Tabla 8 manifiesta los valores de lixiviados obtenidos con juncos vírgenes empleando soluciones patrones, mientras que en la Tabla 9 se presentan los resultados de arsénico planta y tierra.

Solución	Determinación	Resultados
Patrón 1 (0,030 mg As/l)	As	0,028 mg As/l
Patrón 2 (0,060 mg As/l)	As	0,021 mg As/l

**Tabla 8:** Valores de lixiviados de juncos vírgenes con solución patrón 1 y 2.

Solución	Resultados (mg As/kg seco)		
	Hoja	Raíz	Tierra
Patrón 1	0,040 mg/kg seco	0,735mg/Kg seco	3,998 mg/kg seco
Patrón 2	0,090 mg/kg seco	0,930 mg/Kg seco	1,999 mg/kg seco

**Tabla 9:** Análisis de arsénico en juncos regados con solución patrón.

#### 4. Conclusiones.

En función de los resultados obtenidos en los análisis realizados sobre las especies seleccionadas, se concluyó que los juncos actúan como mejores especies fitorremediadoras que los lirios.

#### 5. Agradecimientos.

Laboratorio del Departamento de Ingeniería Química UTN-FRA.  
Profesionales del Laboratorio de Ingeniería Química- UTN-FRA

## **6. Referencias.**

1. G. O. Núñez-Montoya, M. T. Alarcón-Herrera<sup>2</sup>, A. Melgoza-Castillo, F. A. Rodríguez-Almeida y M. H. Royo-Márquez. Evaluation of Three Native Species from the Chihuahuan Desert for use in Phytoremediation. Terra Latinoamericana, Universidad Autónoma de Chapingo, México. Vol 25, 2007, pp 35-41.
2. C. Carrión, C. Ponce-de León, S. Cram, I. Sommer, M. Hernández, C. Vanegas. Aprovechamiento potencial del lirio en Xochimilco para fitorremediación de metales. Facultad de Ciencias, Instituto de geografía, Universidad Nacional Autónoma de México.
3. A.E. Deldadillo, C.C.Gonzalez. Fitorremediación.: Una alternativa para eliminar la contaminación, tropical and subtropical agroecosystems.2009, 597.612.
4. Núñez, R., et al. Rizofiltración, lixiviación y electro depuración: Una propuesta integral para el tratamiento de aguas contaminadas a partir de lirios acuáticos. 2009.17-31
5. <http://www.slideshare.net/danicobo88/plantas-utilizadas-para-el-tratamiento-de-aguas-residuales>
6. <http://www.asturnatura.com/especie/iris-pseudacorus.htm>
7. <http://florabonaerense.blogspot.com.ar/2012/05/junco-schoenoplectus-californicus.html>
8. [http://www.cricyt.edu.ar/ladyot/herba\\_digital/fichas\\_especies/totora.htm](http://www.cricyt.edu.ar/ladyot/herba_digital/fichas_especies/totora.htm)

## Relevamiento de la concentración de arsénico en la ciudad de Mar del Plata y alrededores

**Macarena Campins<sup>1</sup> y Marina A. Maggiore<sup>1</sup>**

<sup>1</sup>: Laboratorio de Análisis Industriales UTN UA Mar del Plata.  
Buque Pesquero Dorrego 281.  
laboratorio@mdp.utn.edu.ar

### **Resumen.**

*La presencia de arsénico en el agua subterránea constituye un problema de salud pública debido a su toxicidad. Su ingesta durante largos períodos de tiempo se ha asociado con una enfermedad denominada hidroarsenicismo crónico regional endémico que se caracteriza por lesiones en la piel que pueden derivar en cáncer; la OMS y el CAA establecen el límite provisorio de 0.01 mg/l para arsénico en agua de bebida. El laboratorio de análisis industriales de la UTN UA Mar del Plata viene recibiendo innumerables muestras de agua de las zonas de influencia, para la determinación de los parámetros fisicoquímicos de calidad de agua para consumo humano, siendo en pocas ocasiones la determinación de arsénico un ítem requerido. El objetivo del presente trabajo es realizar un relevamiento de la concentración de arsénico de las muestras recibidas en el laboratorio desde el 2011 al 2016. Las muestras una vez recibidas son derivadas a un laboratorio certificado que sigue la metodología EPA 7061A. Se recibieron 15 muestras en total, 11 correspondieron a Mar del Plata, donde se obtuvieron los siguientes resultados: 7 con valores menores a 5 µg/l y las restantes 13.1; 7.1; 8.2 y 9.5 µg/l. Del resto de las muestras, dos fueron de la ciudad de Miramar con valores de 8 y 70.1 µg/l, una de Benito Juárez que presentó un nivel de 38 µg/l y en una muestra de Santa Teresita se detectó 24µg/l. Se puede concluir que el arsénico se encuentra con valores superiores a 5 µg/l en la zona de estudio.*

**Palabras claves:** arsénico, agua subterránea, calidad de agua para consumo

## **1. Introducción y Objetivos.**

El Arsénico (As) es uno de los elementos que por su elevada toxicidad, ejerce una significativa limitación sobre la potabilidad del agua<sup>1</sup>. Aparece en la mayoría de las aguas, aunque usualmente en pequeñas cantidades. Su presencia es de gran interés en países como Argentina, Chile, Brasil, Bolivia, México, Tailandia, Bangladesh, China, India y Estados Unidos en los cuales se han producido serios casos de contaminación<sup>2</sup>. El origen del As en las aguas subterráneas de la Argentina es atribuido a la actividad volcánica ocurrida en Los Andes durante el Cuaternario<sup>3</sup>. Esa actividad fue muy intensa en el Altiplano y se mantiene actualmente, aunque en forma mucho más atenuada<sup>1</sup>. El principal agente de transporte desde la cordillera hacia el Este, hasta alcanzar la llanura Chaco-Pampeana fue el viento, que produjo la acumulación de loess pampeano, en el que se intercalan cenizas volcánicas (tobas) con vidrio del mismo origen (obsidiana), el que aparece como uno de los principales generadores del As en el agua subterránea<sup>1</sup>.

La solubilidad del As depende de la alcalinidad del agua, especialmente aquellas ricas en bicarbonato de sodio. En cambio, es escaso o no se encuentra, en aguas ricas en sales de calcio o magnesio aunque sean bicarbonatadas o sulfatadas. Las aguas subterráneas que contienen mayores concentraciones de arsénico son las muy alcalinas<sup>3</sup>.

Aunque no existe una concentración de arsénico que se considere segura, se ha establecido el límite de tolerancia recomendado por la Organización Mundial de la Salud (OMS) y adoptado en 2007 por el Código Alimentario Argentino (CAA) en el agua de consumo diario (bebida y preparación de alimentos) de 10 µg/l<sup>4</sup>. En nuestro país, alrededor de 4 millones de personas consumen agua con concentraciones de arsénico superiores a las aceptadas<sup>5</sup>.

La ingesta de arsénico en el agua de bebida durante largos períodos de tiempo se ha asociado con una enfermedad denominada hidroarsenicismo crónico regional endémico (HACRE), que se caracteriza por lesiones en la piel y alteraciones sistémicas cancerosas y no cancerosas<sup>6</sup>. Entre las alteraciones en la salud se incluyen hiperhidrosis e hiperqueratosis palmoplantar, pérdida de la pigmentación cutánea, trastornos vasculares y metabólicos, y cáncer de piel, vejiga y pulmón, entre otros<sup>7-8</sup>. Los efectos adversos del arsénico para la salud dependen de la dosis y la duración de la exposición<sup>9</sup>.

Las acciones de salud están dirigidas a evitar o discontinuar la exposición. En las etapas preclínicas y clínicas del HACRE la recuperación puede ser completa si se reemplaza el agua arsenical por agua segura. La sensibilidad humana a los efectos tóxicos del arsénico varía, probablemente debido a factores genéticos, metabólicos, de la dieta, del estado de salud, del sexo y de la edad, entre otros. La situación de pobreza puede incrementar la susceptibilidad de la población a enfermar por exposiciones a uno o más tóxicos ambientales<sup>8-10-11</sup>. La mayoría de los casos reportados de HACRE en la Argentina provienen de poblaciones rurales dispersas expuestas a elevados contenidos de arsénico, que consumen agua sin tratamiento o control de calidad<sup>12</sup>. La información de mortalidad por cáncer y su vinculación con la exposición ambiental al arsénico es escasa, especialmente en lo que respecta a concentraciones de arsénico en el agua de bebida cercana o inferior a 100 µg/l<sup>4</sup>.



## 2.2 Determinaciones Analíticas

Las muestras una vez recibidas son derivadas a un laboratorio certificado que sigue la metodología EPA 7061 (Espectroscopia de absorción atómica por generación de hidruros).

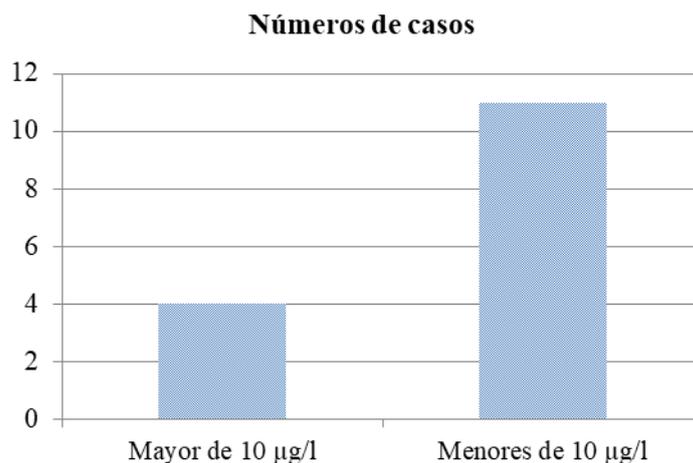
### 3. Resultados y Discusión.

A continuación se presenta una tabla con los resultados obtenidos:

Año	Localidad	Resultado (µg/l)
2011	Miramar	8
		70,1
	Benito Juárez	38
2012	Santa Teresita	24
	Mar del Plata	13,1
		< 5
		< 5
		< 5
		< 5
< 5		
2014	Mar del Plata	3,5
		4,2
2015	Mar del Plata	7,1
2016	Mar del Plata	8,2
		9,5

**Tabla 1:** Valores de As expresados en µg/l que se obtuvieron en las distintas localidades en los años de estudio.

Como se observa en la Tabla 1, los valores superiores a lo indicado por la OMS y el CAA se presentaron en Benito Juárez y en Miramar durante el 2011, siendo este último el más relevante debido a su elevado valor, y en el año 2012 se exhibió un caso en Santa Teresita y otro en Mar del Plata. El resto de los casos muestran valores menores a los que pueden generar toxicidad (Figura 1).



**Figura 1:** Casos menores y mayores al límite de referencia de la OMS y el CAA.

Es importante destacar que las muestras utilizadas para este trabajo provienen tanto de agua de red como de pozo.

#### **4. Conclusiones.**

El arsénico se encuentra con valores superiores a 10 µg/l en 4 muestras de la zona de estudio, mientras que en las restantes 11 muestras el valor no supera dicho límite.

Como tarea a futuro, se podría realizar un estudio intensivo del área analizada en este trabajo o bien del Partido de General Pueyrredón, con el fin de establecer la distribución del arsénico en la zona.

## 5. Referencias.

1. M. Auge. "Arsénico en el agua subterránea". Fed. Méd. de la Prov. de Buenos Aires. Inéd. 1:15 (2009). La Plata.
2. O. Bocanegra, E. Bocanegra, A. Álvarez. "Arsénico en aguas subterráneas: su impacto en la salud". (2002).
3. S.I. Curto, N.A. Mendiburo, R. Plastina, R. Boffi. "Arsénico en acuíferos: influencia sobre la salud de la población". Anales GEA, Sociedad Argentina de Estudios Geográficos, 21-22(2001): 139-149.
4. J.A.Navoni, D. De Pietri, S.Garcia, E.C. Villaamil Lepori. "Riesgo sanitario de la población vulnerable expuesta al arsénico en la provincia de Buenos Aires, Argentina". Rev Panam Salud Pública. 2012;31(1):1-8.
5. M. I. Litter. "La problemática del arsénico en la Argentina: el HACER", Actualización. (2010).
6. Ministerio de Salud de la Nación, Argentina. Programa nacional de prevención y control de las intoxicaciones. Hidroarsenicismo crónico regional endémico. Módulo de capacitación; (2001);3:1-68.
7. A. Mukherjee, M.K. Sengupta, M.A. Hossain, S. Ahamed, B. Das, B. Nayak, et al. "Arsenic contamination in groundwater: A global perspectives with emphasis on the Asian scenario". J Health Popul Nut.(2006);24:143-63.
8. J. Ng, J. Wang, A. Shraim. "A global health problem caused by arsenic from natural sources". Chemosphere.(2003);52:1353-9.
9. World Health Organization. Guidelines for drinking-water quality (3ª edición), Vol. 1. Recommendations. Geneva: WHO. (2004).
10. T.G.Kazi, M.B.Arain, M.K.Baig, H.I.Afridi, N.Jalbani, R.A.Sarfraz, et al. "The correlation of arsenic levels in drinking water with the biological samples of skin disorders". Sci Total Environ.(2009);407:1019-26.
11. K.P. Cantor, J.H.Lubin. "Arsenic, internal cancers and issues in inference from studies of low-level exposures in human populations". Toxicol Appl Pharmacol. (2007);222:252-7.
12. J. Bundschuh, B. Farias, R. Martin, A. Storniolo, P. Bhattacharya, J. Cortes, et al. "Groundwater arsenic in the Chaco-Pampean Plain, Argentina: case study from Robles county, Santiago del Estero Province". Appl Geochem. (2004); 19:231-43.

## Estudios preliminares de adsorción de arsénico en aguas subterráneas

**Rosana Boglione<sup>1</sup>, Carina Griffa<sup>1</sup>, María Cecilia Panigatti<sup>1</sup>, Susana Keller<sup>2</sup>, Jorgelina Allegrini<sup>1</sup>, Franco Pereira<sup>1</sup>, Fernando Girardini<sup>2</sup>**

1: Grupo Estudios Medioambientales. Facultad Regional Rafaela. Universidad Tecnológica Nacional.

2: Laboratorio de Ingeniería Civil. Facultad Regional Rafaela. Universidad Tecnológica Nacional.

\* Acuña 49. (2300) Rafaela. Pcia. de Santa Fe. Argentina.

Email: labquimicautn@gmail.com

### Resumen.

*La contaminación de las aguas subterráneas es uno de los problemas más serios que están afrontando actualmente los países industrializados y los de economías emergentes. En algunos casos se están realizando grandes esfuerzos para regularizar esta situación y mitigar esta problemática con el objetivo de garantizar un uso sustentable de los recursos subterráneos. Uno de los principales contaminantes que se encuentra en una amplia región del norte y centro de Argentina, es el arsénico, el cual puede llegar al agua por vía natural o por vía antropogénica. La organización mundial de la salud (OMS) ha establecido como concentración máxima de arsénico en agua para consumo humano 0,01 mg/L. En el sector oeste de la Provincia de Santa Fe, las concentraciones de arsénico en las aguas subterráneas resultan superiores a los límites establecidos por la OMS y sugeridos por el Código Alimentario Argentino (0,01 mg/L)<sup>1-4</sup>. La disminución de los niveles de este metaloide en aguas para consumo humano representa un gran desafío a nivel mundial. Por ello, es fundamental el desarrollo y puesta a punto de tecnologías económicas de remoción de arsénico que sean eficientes y económicas. El objetivo de esta investigación fue estudiar la utilización de un sistema de remoción de arsénico empleando adsorbentes específicos, aplicado a aguas subterráneas. Se realizaron ensayos en columnas de plástico, utilizando distintos adsorbentes, tales como, zeolita, bentonita y distintas clases de arcillas. En base a los resultados obtenidos, se seleccionó el adsorbente más eficiente y se armó una columna formada por arcilla de Misiones y medios filtrantes: arena gruesa (módulo de finura 2,92) y arena fina (módulo de finura 0,96). En la misma, se ensayaron aguas subterráneas con distintas concentraciones de arsénico obteniéndose remociones superiores al 80 %, lográndose en algunos casos concentraciones inferiores a 0,01 mg/L. Por lo tanto, se puede concluir que la columna formada por arcilla de Misiones, arena gruesa y arena fina permite disminuir la concentración de arsénico.*

**Palabras clave:** Agua subterránea, Arsénico, Adsorción.

## 1. Introducción

El arsénico es un metaloide potencialmente tóxico para los seres humanos, teniendo un efecto crónico por la ingesta de agua y alimentos con elevados contenidos del mismo, durante períodos prolongados. Los efectos crónicos incluyen tanto enfermedades cutáneas como cáncer, principalmente en vejiga y pulmón.

El arsénico se encuentra en diferentes estados de oxidación, siendo los principales As(V) y As(III), en forma de compuestos inorgánicos y orgánicos. En aguas superficiales la forma predominante es arseniato, debido a la preponderancia de condiciones aeróbicas, oxidantes, mientras que se presenta como arsenito en aguas anaeróbicas y en condiciones más reductoras.

En numerosos países como China, Taiwan, India, Bangladesh y países de América Latina incluida Argentina, se han reportado aguas contaminadas naturalmente con arsénico, donde las fuentes incluyen lixiviación de minerales que contienen dicho elemento<sup>1,2,5-8</sup>. El origen natural de este metaloide en el agua subterránea está ligado a la litología de los materiales geológicos que conforman el acuífero y a los procesos de oxidación-reducción que afectan a este elemento<sup>9</sup>.

La Organización Mundial de la Salud (OMS) a partir del año 1993 ha establecido como concentración guía de arsénico en agua para consumo humano, un máximo de 0,01 mg/L<sup>3</sup>. En Argentina, el Código Alimentario Argentino (CAA) ha tomado como referencia dicho límite y en el año 2007 ha establecido dicho valor como aconsejable<sup>4</sup>. Se estima que la población expuesta al consumo de agua con contenido de As superiores a dicho límite es superior al 3% en nuestro país<sup>10</sup>. En el sector oeste de la Provincia de Santa Fe las concentraciones de arsénico en las aguas subterráneas resultan en casi el 100 % de los casos, superiores a los límites establecidos por el CAA, encontrándose en general la especie As(V)<sup>1,2</sup>.

Actualmente, la reducción de los niveles de arsénico en aguas de consumo humano representa uno de los retos ambientales prioritarios a nivel mundial, existiendo una amplia variedad de métodos que se emplean para su remoción. Las técnicas más comunes son: resinas de intercambio, adsorción, coprecipitación con hierro o aluminio, ósmosis inversa, filtración por membrana, métodos de coagulación/filtración<sup>11,12</sup>. Es importante tener en cuenta que no existe una solución aplicable a todas las poblaciones por igual, por lo que para la selección del proceso de remoción a emplear, se deberá tener en cuenta la concentración de arsénico en el agua, su especiación, el pH, otras especies presentes en el agua, condiciones económicas, etc.

La adsorción es considerada como uno de los métodos más eficientes y económicos, especialmente aplicable para zonas rurales. Es un proceso de transferencia de masa donde una sustancia es transportada desde una fase líquida a la superficie de un sólido, quedando retenida por fuerzas físicas o químicas. Dicho proceso, se desarrolla sobre partículas sólidas en medios fijos, siendo un fenómeno de superficie, por lo tanto cuanto mayor es el área específica del medio, mayor es la capacidad de acumular material.

Diversos autores han conseguido buenos resultados trabajando con diferentes materiales; en el caso de la utilización de un material denominado leonardita se han conseguido buenas remociones tanto de As(III) como As(V)<sup>13</sup>. Algunos investigadores

han utilizado compuestos metálicos como adsorbentes, como es el caso de hierro, zirconio, hidróxido de magnesio, ferromanganeso y bauxita, entre otros, obteniéndose resultados favorables<sup>14-17</sup>. A su vez la remoción de arsénico podría estar influenciada por la presencia de elevadas concentraciones de aniones como sulfato, cloruro o nitrato que actúan compitiendo por los sitios de adsorción<sup>18-24</sup>.

Otros autores han utilizado hierro y arenas para filtración y remoción de arsénico, obteniendo buenos resultados<sup>15-16,25</sup>. También se ha encontrado que lignita es un adsorbente efectivo para la eliminación de As(V) seguido de bentonita, esquistos y arena con hierro, siendo la adsorción de As(III) menor que la de As(V). También se ha determinado que el pH influye en las cantidades de arsénico removido<sup>26</sup>.

El objetivo de este trabajo fue estudiar la utilización de un sistema de remoción de arsénico empleando diferentes adsorbentes económicos, aplicado a aguas subterráneas.

## 2. Metodología

Se estudió la remoción de arsénico en aguas subterráneas realizando ensayos en columnas y empleando distintos materiales adsorbentes: zeolita (aluminosilicatos microporosos), bentonita (arcilla compuesta principalmente por montmorillonita, con predominio de aluminio en su composición), arcillas con elevado contenido de hierro (material natural extraído de las provincias de Misiones (AM) y La Rioja (ALR)) y suelo arcillo limoso de la provincia de Santa Fe (Rafaela). Los materiales naturales fueron seleccionados por tener capacidad de adsorción y por su bajo costo.

En los sistemas estudiados se adicionó también arena; si bien la misma no tiene capacidad de adsorción, actúa como material filtrante de las impurezas presentes en el agua luego de pasar por el material adsorbente. Previo a su uso, se lavó arena con una solución de HCl (1+1), dejándola sumergida durante 24 hs. Al cabo de ese tiempo, se enjuagaron con agua destilada, hasta que se comprobó ausencia de cloruros en el enjuague (análisis cualitativo con nitrato de plata) y se secaron en estufa a 100 °C durante 24 hs. Las mismas fueron tamizadas y se realizó el análisis granulométrico según la norma IRAM 1505/2005<sup>27</sup>. Se utilizaron arenas con dos granulometrías diferentes, una considerada arena gruesa (AG) y otra arena fina (AF).

En la Tabla 1, se describen las columnas utilizadas en los ensayos realizados con distintos materiales adsorbentes.

Columna	Parte inferior	Parte intermedia	Parte superior
1	Arena Gruesa	Arcilla AM	Arena Inferior
2	Arena Gruesa	Arena Fina	Arcilla AM
3	Arena Fina	Zeolita	Arcilla AM
4	Arena Gruesa	Zeolita	Arcilla AM
5	Arena Gruesa	Arena Fina	Zeolita
6	Arena Gruesa	Bentonita	
7	Arena Gruesa	Arena Fina	Arcillo limoso
8	Arena Gruesa	Arena Fina	Arcilla ALR

**Tabla 1.** Descripción de las columnas utilizadas en las experiencias.

Las pruebas se llevaron a cabo empleando jeringas de plástico transparente de 3 cm de diámetro. En cada una de ellas se colocó fibra de vidrio en la base, con el objetivo de impedir el paso de partículas en el agua de salida. Luego se ubicaron los adsorbentes hasta una altura aproximada de 1,5 cm cada uno. En la Figura 2 se muestra como ejemplo la columna 5.

Una vez armadas las columnas, se saturaron con agua destilada para evaluar la eficiencia de drenaje, tanto en velocidad de flujo como en características visuales del líquido de salida. Teniendo en cuenta esto, se seleccionaron los sistemas con mejor capacidad de drenaje de agua para emplearlo luego en muestras de agua subterránea con concentraciones iniciales de arsénico de 0,10 mg/L.



**Figura 1.** Vista de la columna 5 conformada por zeolita, arena fina y arena gruesa.

En la columna seleccionada, se estandarizó la altura de cada componente con una relación de masas de cada uno. Se efectuó la caracterización del adsorbente, realizándose el análisis de pH (método electrométrico), arsénico (espectrometría de absorción atómica con inyección de flujo y generación de hidruros), hierro total (espectrometría de absorción atómica de llama), manganeso (espectrometría de absorción atómica de llama), humedad (evaporación y secado en estufa a 105°C) y sólidos volátiles (calcinación en mufla a 550°C).

Con el sistema arcilla (AM)/arenas propuesto, se evaluaron 3 muestras de aguas subterráneas de la Provincia de Santa Fe, las cuales presentaban diferentes características y contenían distintas concentraciones de arsénico. Para ello se realizó el tratamiento de 200 ml de cada muestra, haciéndolas pasar por el sistema seleccionado. Las aguas fueron previamente caracterizadas a través de los siguientes parámetros fisicoquímicos: pH (método electrométrico), sólidos totales (evaporación y secado en estufa a 105 °C), alcalinidad total (titulación ácido-base), dureza total (titulación con EDTA), cloruro (titulación argentométrica), sulfato (turbidimetría), nitrato (electrodo selectivo), nitrito (método colorimétrico con alfa-naftil amina), amonio (método de Nessler), flúor (electrodo selectivo) y arsénico (espectrometría de absorción atómica con inyección de flujo y generación de hidruros). La metodología utilizada para la toma de muestra y análisis corresponde a la propuesta por APHA<sup>28</sup>.

Luego de finalizado el pasaje de las muestras de aguas, se realizaron determinaciones de pH, sólidos totales, nitrato, nitrito, amonio y arsénico. Este último parámetro fue analizado mediante MQuant™ Arsenic Test (rango de medición de 0,01-0,50 mg As/L), comparándolo con la técnica de Espectrometría de Absorción Atómica con inyección de flujo y generación de hidruros, empleando un equipo Perkin Elmer modelo 3110.

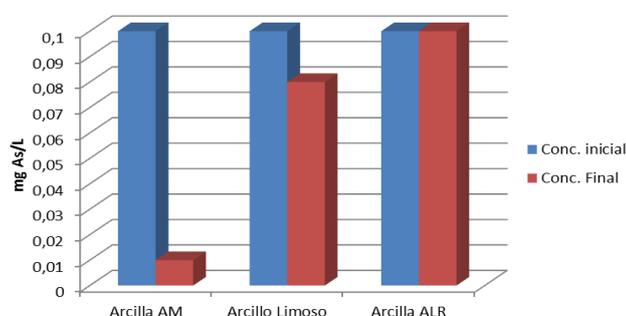
### 3. Resultados y discusión

#### 3.1. Granulometría de arena

En la preparación de las columnas, se utilizaron arenas con dos granulometrías distintas, una considerada arena gruesa (AG) y otra arena fina (AF). A través del análisis granulométrico, se determinó que la primera estaba conformada por 50 % de cada uno de los siguientes tamaños de partícula: 1,19 mm (malla 16) y 0,59 mm (malla 30), mientras que la arena fina con tamaño de partícula 0,15 mm (malla 100). En ambos casos, se realizó una curva granulométrica, obteniéndose un módulo de finura de 2,92 para arena gruesa y de 0,96 para la arena fina.

#### 3.2. Selección del adsorbente

En una primera etapa se evaluó la capacidad de drenaje de los diferentes materiales adsorbentes colocados en columnas, estudiando el paso de agua destilada por las mismas. Según los resultados obtenidos (comparación visual), se realizó la selección del sistema más eficiente. Las columnas 3 y 6, no resultaron satisfactorias, ya que no hubo drenaje, descartándose en este caso el uso de bentonita. Con respecto a las columnas 1, 4 y 5, las mismas fueron descartadas, dado que el agua de salida estaba coloreada en la primera y con elevada turbidez las dos restantes, por lo tanto no cumplían con los límites establecidos Código Alimentario Argentino<sup>4</sup> para los parámetros color y turbidez. Con estos resultados se descartó el uso de zeolita como adsorbente. En cuanto a los sistemas 2, 7 y 8 hubo buen drenaje y el agua de salida resultó transparente; seleccionándose estas tres columnas, para continuar con los ensayos utilizando agua subterránea con una concentración inicial de 0,10 mg/L de arsénico. Las tres columnas corresponden a combinación de arena gruesa, arena fina y un suelo arcilloso. En la Figura 2, se muestran las concentraciones de arsénico obtenidas luego de pasar la muestra por las columnas 2 (con arcilla AM), 7 (con suelo arcillo limoso) y 8 (con arcilla LR).



**Figura 2.** Concentraciones iniciales y finales de arsénico luego del pasaje por las columnas seleccionadas.

Como puede observarse, la columna conteniendo arena gruesa, arena fina y arcilla de Misiones (AM), resultó más eficiente para la remoción de arsénico, lográndose un porcentaje de eliminación del 90 %, obteniendo una concentración final de 0,01 mg As/L. En la columna con suelo arcillo limoso, sólo se logró una remoción del 20 %, mientras que con la arcilla de La Rioja no hubo disminución de la concentración de arsénico. De acuerdo a estos resultados, se decide continuar las experiencias empleando la combinación de sustratos empleados en la columna 2.

En la Tabla 2 se presentan los resultados de la caracterización del adsorbente arcilla AM. Posee un pH levemente ácido, una humedad cercana al 6 % y un contenido de materia orgánica, medida a partir de los sólidos volátiles, cercano al 10 %. Posee una muy baja concentración de arsénico, mientras el contenido de hierro se encuentra en un 11,8 %.

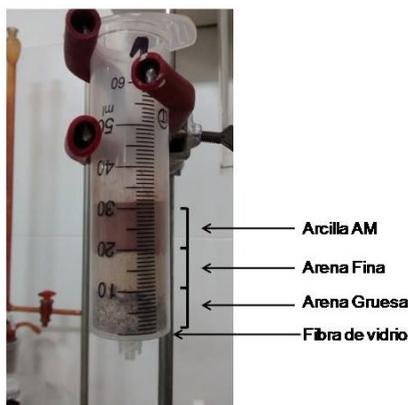
Parámetros	Resultados
pH	6,06
Humedad (g/100 g muestra seca)	5,95
Sólidos Volátiles (g/100 g muestra seca)	9,71
Arsénico (g As/100 g)	0,002
Hierro (g Fe/100 g)	11,8
Manganeso (g Mn/100 g)	0,09

**Tabla 2.** Caracterización de la arcilla AM empleada en las experiencias.

La retención de arsénico depende de la cantidad y tipo de material arcilloso<sup>29</sup>. En general suelos con mayores contenidos de arcilla, retienen más arsénico que aquellos con bajo contenido. El orden de adsorción de arsénico según el tipo de arcillas es el siguiente: kaolinita > vermiculita > montmorillonita<sup>30</sup>. El suelo de Misiones se caracteriza por la presencia de óxidos e hidróxidos de hierro y aluminio, por lo tanto el elevado contenido de hierro que posee el mismo, podría ser el responsable de la adsorción de arsénico presente en las muestras de agua. El hierro es uno de los elementos más frecuentes encontrados en estos suelos, lo que además de conferirle el color rojizo, permite la diferenciación visual de los horizontes del perfil, relacionado con la forma y composición de los depósitos de óxidos e hidróxidos de hierro<sup>30</sup>.

### 3.3. Aplicación de columnas con muestras de agua

En función de los resultados anteriormente obtenidos, se construyeron columnas con 10 gramos de arcilla AM, 20 gramos de arena fina (tamaño partícula: 0,15 mm) y 20 gramos de arena mediana (tamaño partícula entre 0,59 mm y 1,19 mm) utilizando, como filtro en la base de la misma, fibra de vidrio para evitar el paso de partículas de arena, según se observa en la Figura 3.



**Figura 3:** Vista del sistema compuesto por arena gruesa, arena fina, AM.

Se evaluó la eficiencia de la combinación de sustratos seleccionados, haciendo pasar 3 muestras de aguas subterráneas, por simplificado, de diferentes características. En la Tabla 3 se presenta la caracterización fisicoquímica de las muestras empleadas, previos al pasaje por la columna en estudio. Como puede observarse, las aguas subterráneas presentan concentraciones variables tanto de arsénico como de los demás parámetros. Los valores de pH son levemente alcalinos, mientras que las concentraciones de sólidos totales, dos se encuentran por debajo del límite recomendado y una por encima. Las concentraciones de nitrato se hallan por debajo de 45 mg NO<sub>3</sub><sup>-</sup>/L, límite aconsejable por el CAA, mientras que en ninguna de las muestras se ha detectado la presencia de nitritos y amonio. Las concentraciones de dureza total, cloruros, alcalinidad y sulfatos son variables, en ningún caso supera los límites recomendados para consumo humano.

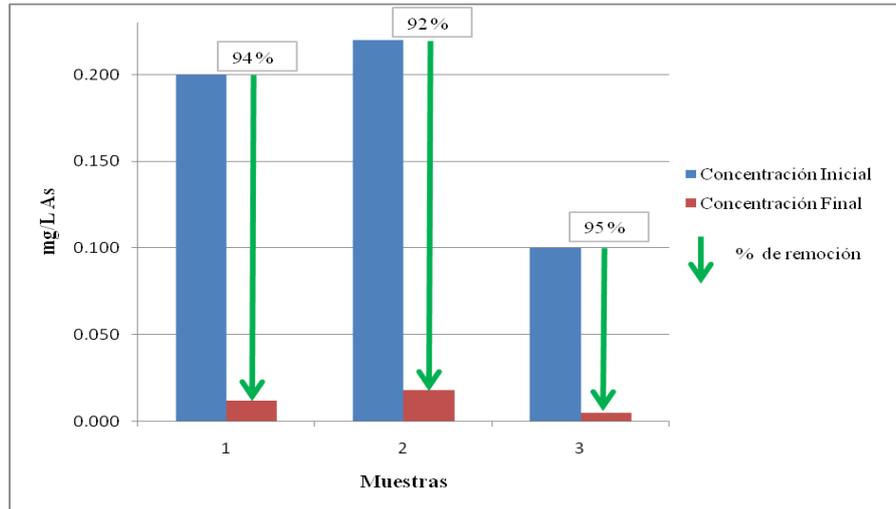
Parámetro	M1	M2	M3	CAA <sup>4</sup>
pH	7,61	8,30	7,40	6,5-8,5
Sólidos totales (mg/L)	1680	711	840	Max. 1500
Dureza Total (mg CaCO <sub>3</sub> /L)	131,3	34,9	65,7	Max 400
Cloruros (mg Cl <sup>-</sup> /L)	147,3	20,0	73,6	Max 350
Alcalinidad Total (mg CaCO <sub>3</sub> /L)	355,6	453,2	177,8	-
Sulfatos (mg SO <sub>4</sub> <sup>-</sup> /L)	134,5	32,6	67,3	Max 400
Nitratos (mg NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> /L)	10,4	19,1	5,2	Max. 45
Nitritos (mg NO <sub>2</sub> <sup>-</sup> /L)	0,06	ND (0,05)	ND (0,05)	Max 0,10
Amonio (mg NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> /L)	ND (0,1)	ND (0,1)	ND (0,1)	Max 0,20
Flúor (mg F <sup>-</sup> /L)	1,4	2,6	0,7	0,7-1,2
Arsénico (mg As/L)	0,200	0,220	0,100	Max 0,01

**Tabla 3.** Caracterización de las aguas estudiadas. (ND: no detectado y entre paréntesis se indica el límite de detección del método)

Una vez pasadas las aguas por las columnas, se puede destacar que el pH a la salida no ha sufrido diferencias importantes respecto a los valores de entrada, a pesar de poseer la arcilla un pH levemente ácido. Tanto la alcalinidad como los sólidos totales

y nitrato, tampoco mostraron grandes modificaciones a la salida del tratamiento. Las determinaciones de nitrito y amonio, también dieron concentraciones no detectadas en todos los casos estudiados, al igual que al inicio.

En el caso del arsénico se puede observar en la Figura 4 que hubo importantes porcentajes de remoción para las tres muestras ensayadas. Se consiguieron 94, 92 y 95 % de remoción para las muestras 1, 2 y 3 respectivamente, obteniéndose concentraciones finales de 0,012, 0,018 y 0,005 mg As/L.



**Figura 4.** Concentraciones iniciales y finales de arsénico luego del pasaje por las columnas.

Debido a la diferencia, tanto de toxicidad como de eficiencia de adsorción de As (V) y As (III), se sugiere la inmovilización del metaloide en su mayor estado de oxidación, ya que en general los tratamientos por adsorción no resultan tan eficientes para la remoción de As (III)<sup>31,32</sup>. Por lo tanto, cuando el arsénico se halla presente en su forma trivalente, es necesaria su oxidación previa para mejorar la adsorción. De acuerdo a estudios previos, en la zona centro oeste de la provincia de Santa Fe el arsénico se encuentra principalmente en su estado pentavalente, por lo que no se debería realizar un tratamiento previo de oxidación<sup>33,34</sup>.

#### 4. Conclusiones

Se evaluó la capacidad de diferentes materiales adsorbentes para remover arsénico del agua. El sistema de tratamiento formado por arcilla de Misiones, arena gruesa y arena fina resultó, dentro de las opciones ensayadas, el más eficiente para la remoción de arsénico en muestras con distintas concentraciones iniciales del metaloide.

Trabajando con concentraciones iniciales de arsénico entre 0,25 y 0,10 mg/L se lograron porcentajes de remoción superiores al 90%, llegando a concentraciones entre 0,018 y 0,005 mg As/L.

De acuerdo a los resultados obtenidos hasta el momento, se puede concluir que el tratamiento propuesto es eficaz para disminuir el contenido de arsénico en aguas

subterráneas, empleando un material natural y requiriendo muy poca intervención de mano de obra.

Se continuarán realizando ensayos, se analizará la cinética de adsorción de la arcilla de Misiones para optimizar los resultados obtenidos y se evaluará su capacidad máxima de sorción. En todos los casos, los ensayos serán efectuados por triplicado para poder lograr una conclusión estadísticamente válida.

## 5. Referencias

1. M.C. Panigatti, R.M. Boglione, C.A. Griffa, M.C. Schierano. Groundwater arsenic in the central-west of Santa Fe Province, Argentine. Acta 5° Congreso Internacional de Arsénico en el Ambiente. (2014)
2. R. Boglione, M.C. Panigatti, C.A. Griffa, M.C. Schierano, F. Laorden, C. Aimó. Mapa de Arsénico de la zona oeste de la Provincia de Santa Fe. Actas del XXIV Congreso Nacional de Agua (CONAGUA). San Juan, Argentina. Edición Digital. (2013)
3. OMS Guidelines for drinking-water quality, fourth edition World Health Organization (2011). [http://www.who.int/water\\_sanitation\\_health/publications/2011/dwq\\_guidelines/en/](http://www.who.int/water_sanitation_health/publications/2011/dwq_guidelines/en/)
4. Código Alimentario Argentino Capítulo XII Bebidas Hídricas, Agua y Agua Gasificada Agua Potable Artículo 982 - (Resolución Conjunta SPRyRS y SAGPyA N° 68/2007 y N° 196/2007).
5. M.M. Karim. Arsenic in groundwaer and helth problems in Bangladesh. Water Res 34 (1) (2000), 304-310.
6. S.L. Chen, S.R. Dzenq, M.H. Yang, K.H. Chiu, G. G. Shieh, C.M. Wai, Arsenic species in groundwaters of the blackfoot disease area, Taiwan. Environ. Sci Technol., 33 (1994), 877-881.
7. D.G. Mazumder, U.B. Dasgupta, Chronic arsenic toxicity: studies in West Bengal India. Kaohsiung Journal of Medical Sciences, 27 (2011), 360-370.
8. M.N. Bates, O.A. Rey, M.L. Biggs, C. Hopenhayn, L.E. Moore, D. Kalman, C. Steinmaus, A.H. Smith. Case Control study of bladder cancer and exposure to arsenic in Argentina. Am.J. Epidemiol, 159 (2004), 381-389.
9. P. I. Smedley, D.G. Kinninbeurg. A review of the source behavior and distribution of arsenic in natural waters. Applied Geochemistry 17, (2002), 517-568.
10. J. Bundschuh, H. Nicolli, M. C. Blanco, M. T. Blarasin, L. Cumbal, A. Pérez Carrera, A. Fernández Cirelli, L. Cornejo, R. Guerequiz, M.E. Garcia, J. Quintanilla, E. Deschamps, Z. Viola, M.L. Castro de Esparza. Distribución de arsénico en la región Sudamericana. Distribución de arsénico en las Regiones Ibérica e Iberoamericana. Edition: Primera, Chapter: 7, Publisher: Publicación CYTED, Editors: Jochen Bundschuh, Alejo Pérez Carrera y Marta Litter, (2008) pp.137-185.
11. C. D'Ambrosio (2005). Evaluación y selección de tecnologías disponibles para remoción de arsénico. Memorias. IV Congreso Hidrogeológico Argentino. pp 1-11. (2005).
12. T.S.Y. Choong, T.G. Chuah, Y. Robiah, F.L. Gregory Koay, I. Azni. Arsenic toxicity, health hazards and removal techniques from water: an overview. Desalination Volume 217, Issues 1-3, 5 (2007), 139-166
13. Y. Chammui, P. Sooksamiti, W. Naksata, S. Thiansem, O. Arqueropanyo. Removal of arsenic from aqueous solution by adsorption on Leonardite. Chemical Engineering Journal. Volume 240- 15 (2014) 202-210.
14. M. Berg, S. Luzi, P.T.K. Trang, P.H. Viet, W. Giger, D. Stuben. Arsenic Removal From Groundwater By Household Sand Filters: Comparative Field Study, Model Calculations, And Health Benefits. Environ. Sci. Technol. (40), (2006) 5567-5573

15. O.X. Leupin, S.J. Hug. Oxidation and removal of arsenic (III) from aerated groundwater by filtration through sand and zero-valent iron. *Water Res.* 39, (2005) 1729-1740.
16. M. Sigrist, L. Brusa, H. Beldomenico, L. Dosso, O.M. Tsendra, M.B. González, C.P. Pieck, C.R. Vera. Influence of the iron content on the arsenic adsorption capacity of Fe/GAC adsorbents. *Journal of Environmental Chemical Engineering.* 2 (2014) 927–934.
17. Yi-Feng Lin, Jia-Ling. Magnetic mesoporous Fe/carbon aerogel structures with enhanced arsenic removal efficiency. *Chen Journal of Colloid and Interface Science* 420 (2014) 74–79.
18. C. Negrea, C. Muntean, L. Lupa, R. Lazau, M. Ciopec, P. Negrea, Arsenite adsorption on some materials containing iron. Effect of anionic species, *Chem. Bull. "POLITEHNICA" Univ.* 55(69) (2010) 46–49.
19. C.L. Knudson, G. Forks ND, Leonardite char adsorbents, United States Patent No. 5254521(1993).
20. B.C. Young, E.S. Olson, C.L. Knudson, R.C. Timpe, Activated carbons from north Dakota lignite and Leonardite, University of North Dakota Energy and Environmental Research Center (EERC) Grand Forks, [www.anlgov/PCS/40\\_2\\_ANAHEIM\\_04\\_95\\_0280.pdf](http://www.anlgov/PCS/40_2_ANAHEIM_04_95_0280.pdf) (2012).
21. D.E. Schroeder. The Production of Activated Carbon from Leonardite. University of North Dakota, (1969). 162 pages.
22. C.L. Knudson, "Leonardite Char Adsorbents", U.S. Patent 5 (1993) 254 521.
23. Y. Chammui, P. Sooksamiti, W. Naksata, S. Thiansem, O. Arqueropanyo. Removal of arsenic from aqueous solution by adsorption on Leonardite. *Chemical Engineering Journal.* 240, (2014) 202–210.
24. Y. Jeong, F. Maohong, J.V. Leeuwen, J.F. Belczyk, Effect of competing solutes on arsenic(V) adsorption using iron and aluminum oxides, *J. Environ. Sci.* 19 (2007) 910–919.
25. M. Shafiquzzaman, M.S. Azam, I. Mishima, J. Jun Nakajima. Technical and social evaluation of arsenic mitigation in rural Bangladesh. *J. Health Popul. Nutr.* 27, (2009). 674-683.
26. K.K. Mar, D. Karnawatia, Sarto, D.P.E. Putra, T. Igarashi, C.B. Tabelin. Comparison of Arsenic Adsorption on Lignite, Bentonite, Shale, and Iron Sand from Indonesia. *International Symposium on Earth Science and Technology, CINEST 2012. Procedia Earth and Planetary Science* 6 (2013) 242 – 250.
27. Norma IRAM 1505/2005. Agregados. Análisis Granulométrico.
28. APHA. Standard Methods for Examination of Water and Wastewater. 22nd Edition American Public Health Assoc (2012).
29. E.A. Elkhatab, O.L. Bennett, R.J. Wright. Arsenite sorption and desorption in soils, *Soil Sci. Soc. Am. J.* 48 (1984) 1025–1030.
30. J. Prause, C. Fernández López, H.C. Dalurzo. Concentraciones totales de Fe, Mn, Al y P en Alfisoles, Oxisoles y Ultisoles en Misiones, Argentina. *Agrotecnia* 21. (2013) 5-10 ISSN: 0328 – 4077.
31. L.W. Jacobs, J.K. Syersand, D.R. Keeney. Arsenic sorption by soils, *Soil Sci. Soc. Am. J.* (1970) 750–754.
32. S.M. Maliyekkal, L. Philip, T. Pradeep. As(III) removal from drinking water using manganese oxide-coated-alumina: performance evaluation and mechanistic details of surface binding. *Chem. Eng. J.* 153 (2009) 101–107.
33. R. Boglione, M.C. Panigatti, C. Griffa, H. Macaño, R. Pepino Minetti. "Composición de Arsénico en muestras subterráneas en la Provincia de Santa Fe". Publicado en CD en el III Congreso PRODECA, Proyecto Integrador para la determinación de la Calidad del Agua", La Rioja, 2015.
34. J.M. Meichtry, K. Siegfried, G. De Seta, F. Reina, M.C. Panigatti, R. Boglione, C. Griffa, M.I. Litter. Determinación in situ de arsénico en agua subterránea en la región de Rafaela, Santa Fe. CD III Congreso PRODECA, Proyecto Integrador para la determinación de la Calidad del Agua", La Rioja, 2015.

## Ensayos preliminares del uso de óxido hidroxiférrico para la remoción de arsénico en aguas de bebida

**O. J. Graieb<sup>1</sup>, J. C. Lujan<sup>1</sup>, C. V. Graieb<sup>1</sup>, R. Llanos<sup>2</sup>, J. C. Bautista<sup>2</sup>, G. Mangini<sup>3</sup>, C. A. Viscido<sup>4</sup>, G. Ojeda<sup>4</sup>, R. R. Ferrari<sup>3</sup>**

1: Investigador CEDIA, Universidad Tecnológica Nacional – Facultad Regional Tucumán.

2: Becario Profesional CEDIA, Universidad Tecnológica Nacional – Facultad Regional Tucumán.

3: Profesor Adjunto (Departamento Química), Universidad Tecnológica Nacional – Facultad Regional Tucumán.

4: Jefe de Trabajos Prácticos (Departamento Química), Universidad Tecnológica Nacional – Facultad Regional Tucumán.

Unidad Ejecutora CEDIA (Centro de Investigación en Ingeniería Ambiental) Universidad Tecnológica Nacional – Facultad Regional Tucumán - Rivadavia 1050 - San Miguel de Tucumán – CP 4000

E-mail: vvdgraieb@yahoo.com.ar

### Resumen.

*El riesgo de Hidroarsenicismo Regional Endémico (HACRE) también arsenicosis, es consecuencia principalmente del consumo de agua destinada a bebida proveniente de pozos perforados hasta napas someras en el Este de la provincia de Tucumán<sup>1,2</sup>. La profundidad de estos pozos es variable entre 2 metros hasta 20 metros. El agua de bebida proveniente de pozos de napas someras posee altos contenido de As(V) y As(III), prevaleciendo el As(V). El presente trabajo tiene por objetivo probar la eficiencia de eliminación de arsénico en agua de bebida, utilizando óxido hidróxido férrico granulado, en prueba piloto, con una planta móvil en tres fuentes distintas de las localidades de Romera Pozo y Agua Azul, provincia de Tucumán, con variados contenidos de arsénico inicial. La planta móvil está constituida por un depósito de PVC de 200 litros de capacidad, conectados con mangueras a 2 cartuchos en serie de 500 gr, de Hidróxido de Hierro Granulado (HHG) y carbón activado respectivamente. Se observó una gran capacidad de tratamiento para determinados tipos de agua, donde el pH y el contenido de sílice son determinantes clave en las matrices de aguas tratadas. Los resultados de los estudios llevados a cabo en las tres fuentes de aguas arsenicales con pH entre 8 – 8,6, y sílice entre 59 – 60,5 mg/L, muestran al alcanzar el agua tratada el límite de 10 µg/L de arsénico lo siguiente: para aguas con 65 µg/L de arsénico el volumen tratado fue de 20.000 volúmenes del lecho, 16.000 para 110 µg/L y 2.000 para 920 µg/L. El producto residual del proceso de tratamiento es una cantidad pequeña de granulado compacto que puede manejarse con asegurada disposición final en compañías autorizadas de residuos peligrosos. El óxido hidróxido férrico granulado, es de origen alemán, desarrollado en la Universidad Técnica de Berlín, en el Departamento de Control de Calidad del Agua<sup>11</sup>*

**Palabras clave:** Hidroarsenicismo, HACRE, Arsenicosis, Calidad de agua.

## 1. Introducción y Objetivo.

El riesgo por Hidroarsenicismo Regional Endémico (HACRE) o (CERHA) también arsenicosis, es consecuencia principalmente del consumo de agua contaminada con arsénico destinada para la bebida proveniente de pozos perforados hasta napas someras en el este de la provincia de Tucumán<sup>1,2</sup>. Un ejemplo de los efectos tóxicos del arsénico en pobladores rurales que consumen agua contaminada y presentan evidencias clínicas es la población de la localidad Las Animas. En la Figura 1 se muestra un vecino de esa localidad con HACRE.



**Figura 1:** Poblador de Las Animas, Provincia de Tucumán, sufre las consecuencias del agua contaminada con arsénico<sup>14</sup>

La profundidad de estos pozos es variable entre 2 metros hasta 20 metros. El agua de bebida proveniente de pozos de primera napa somera posee alto contenido de As(V) y As(III), prevaleciendo el As(V). En el área de Ranchillos y zonas de influencia, los valores varían entre 20 y 700  $\mu\text{g/L}$ , con un promedio de 279  $\mu\text{g/L}$ <sup>1</sup>. El pH varía entre 6,8 y 8,6 con un promedio de 7,8. Según Viapiano<sup>3</sup>, la mayoría de los pozos de abastecimiento de agua en los Departamentos de Cruz Alta, Leales y Graneros superan los 10  $\mu\text{g/L}$ <sup>5</sup>, con valores pico de 1000 a 1200  $\mu\text{g/L}$  de arsénico. Los valores altos tienen un promedio de 500  $\mu\text{g/L}$  para la misma región<sup>4</sup>.

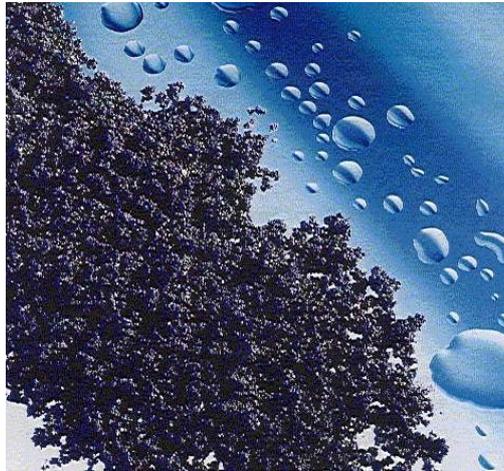
La presencia de arsénico en concentraciones que superan los límites establecidos<sup>5</sup> en agua de consumo afectaría a la población que utiliza para bebida agua de pozos de la primera napa somera en toda la zona rural del este y algunas aguas profundas al Sur Oeste de la Provincia de Tucumán<sup>6</sup>.

Las muestras de aguas analizadas en este trabajo superan los valores permitidos. Se analizaron muestras arsenicales de < 100  $\mu\text{g/L}$ , entre 100  $\mu\text{g/L}$  - 150  $\mu\text{g/L}$ , y luego entre 900  $\mu\text{g/L}$  - 1000  $\mu\text{g/L}$ . El método de análisis utilizado fue por colorimetría con dietilditiocarbamato de plata<sup>7</sup>.

En la Figura 2 se señala la distribución de arsénico en aguas subterráneas en nivel somero en la Provincia de Tucumán<sup>8</sup>.

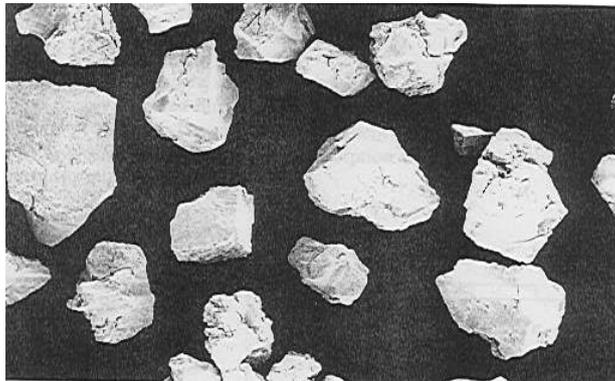


contenido de hierro, manganeso y sílice. El producto residual del proceso de tratamiento es una cantidad pequeña de granulado compacto que puede manejarse con asegurada disposición final en compañías autorizadas de residuos peligrosos.



**Figura 3:** Hidróxido férrico granular desarrollado en el Universidad Técnica de Berlín, Alemania, del departamento de Control de Calidad del Agua

El hidróxido férrico granular es obtenido a partir de una solución de cloruro férrico por neutralización y precipitación con hidróxido de sodio<sup>11</sup>. Como hay un procedimiento de secado en su preparación, todos los poros se llenan completamente de agua, dando lugar a una alta densidad de disposición sitios de adsorción. El fabricante de hidróxido de hierro comercial muestra en la Figura 4 muestra la porosidad alcanzada<sup>11</sup>. Los estudios sobre la adsorción de ambas formas de arsénico en hidróxido férrico amorfo habían determinado que tal material debe tener 5 a 10 veces mayor eficiencia que el de la Alúmina Activada<sup>10</sup>. También en el proceso de coagulación-filtración con sales férricas estas muestran mejor eficacia que cuando se utiliza alumbre a igual dosis. Por lo tanto, se espera que un granulado de óxido férrico activado o hidróxido férrico deba tener una mayor capacidad para la adsorción de arsénico del agua que la alúmina activada en un sistema de lecho fijo.



**Figura 4:** Hidróxido de hierro sintético fabricado con una porosidad de aproximadamente 75% y la superficie específica de 250- 300 m<sup>2</sup>/g.

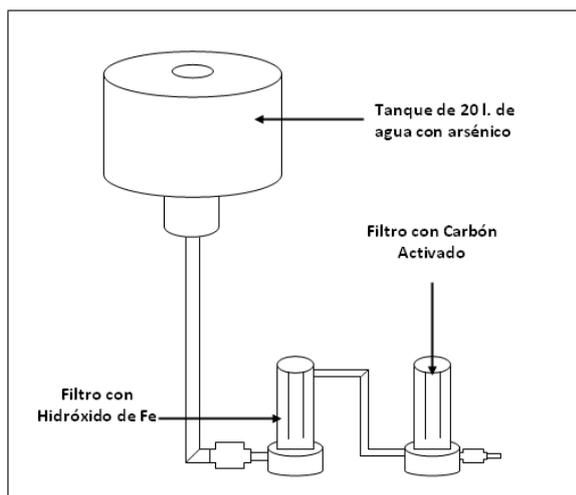
### 2.3 Diseño del Equipo de Laboratorio y Campo

Se diseñó y monto un equipo de laboratorio con un tanque de 20 litros y 2 filtros en serie, uno de hidróxido de hierro granulado y el otro de carbón activado (para regular el sabor de algunas aguas). Cada lecho fue preparado con 465 cm<sup>3</sup> de HHG (hidróxido de hierro granulado) y otro similar de carbón activado. Las muestras se obtuvieron de algunos domicilios de los distintos Departamentos de la Provincia de Tucumán citados anteriormente.

Los lechos fijos (indicados como HHG) fueron construidos empleando inicialmente 500 gr de hidróxido de hierro granulado. Para la optimización del proceso se tuvieron en cuenta los siguientes aspectos:

- que la cantidad de arsénico removido cumpla con la normativa 10 µg/L
- que el contenido de hierro final no afecte el sabor del agua.
- que la velocidad de pasaje permita la preparación de 10 a 15 litros de agua por día.
- que el costo del equipo y su reposición esté al alcance de los ingresos de la población rural.

Las variables químicas medidas antes y después del pasaje del agua por el filtro fueron las siguientes: pH, conductividad, contenido de arsénico, contenido de hierro, dureza y turbiedad. Se toma como base un grupo familiar de 5 personas que consumen aproximadamente de 10 a 15 L de agua tratada por día para bebida y preparación de alimentos. A continuación se muestran las Figuras 5, 6, 7 y 8 que muestran un esquema del sistema, instalaciones de pruebas de laboratorio y de campo utilizados para el procedimiento arriba mencionado.



**Figura 5:** Esquema del sistema de remoción de arsénico de laboratorio y de campo

**Figura 6:** Equipo de laboratorio de remoción de arsénico



**Figura 7:** Calibración de laboratorio de equipo de campo



**Figura 8:** Equipo de campo trabajando en una vivienda rural

#### 2.4 Matriz del agua a tratar

Con el conocimiento previo de la matriz del agua de bebida de origen subterráneo, especialmente de napas someras, inicialmente se realizó muestreos de exploración. Las muestras seleccionadas provenían de viviendas dispersas en zonas endémicas con arsenicosis crónica.

Se observó que la concentración del arsénico en aguas subterráneas antes del tratamiento está acompañada de contenidos de especies químicas que obstaculizan la eficacia de su eliminación, además de su nivel de pH. Se destacan los fosfatos, contenido de sílice y hierro. Un estudio con óxidos de hierro y matrices de agua similares demuestran la capacidad de tratamiento de dichos óxidos<sup>12</sup>. El contenido de arsénico fue analizado por colorimetría con dietilditiocarbamato de plata<sup>7, 13</sup>. Nuestra experiencia se enfocó en la eliminación de arsénico de agua con diversos contenidos iniciales de arsénico 65 µg/L, 110 µg/L, 920 µg/L y pH comprendido entre 8 y 8,6 de las localidades Romera Pozo y Agua Azul provincia de Tucumán.

### 3. Resultados y Discusión.

En todas las pruebas de eliminación de arsénico se hizo pasar un flujo de agua por el lecho hasta detectar en la salida la presencia de un contenido de arsénico de 10 µg/L. Los contenidos de sílice varían entre 59 y 60,5 mg/L, en el agua a tratar. Los resultados preliminares señalaron que de contenidos iniciales de arsénico entre 130 - 160 µg/L se reducen a menos de 10 µg/L. Los resultados finales se pueden observar en la tabla 1.

Contenido inicial de arsénico en µg/L	Contenido final de Arsénico en µg/L	Porcentaje de reducción de Arsénico %	Cantidad de agua Tratada en L
65	10	84,61	10.000
110	10	90,90	8.000
920	10	98,91	1.000

**Tabla 1.** Resultados del tratamiento.

La conductividad disminuye levemente en un 10 %. La dureza expresada en carbonato registró un leve aumento en un 5 a 7 %. Los fosfatos iniciales, aunque no relevantes (0,25 mg/L), no se detectaron en el agua de salida. Los lechos fijos (HHG) utilizados deberán ser dispuestos en planta de residuos tóxicos.

#### **4. Conclusiones.**

Los resultados de los estudios llevados a cabo con aguas subterráneas naturales utilizando una planta móvil de tratamiento en dos puntos de la localidad de Romera Pozo y en un punto en la localidad Agua Azul provincia de Tucumán, muestran que los volúmenes de paso dependen de la concentración inicial de arsénico. Para las tres fuentes de agua de distintas concentraciones iniciales de arsénico con pH entre 8 y 8,6 se realizó el tratamiento hasta que el agua supero el punto límite permitido de 10 µg/L de arsénico. Alcanzaron este valor después del paso de 20.000 volúmenes del cartucho para aguas con contenido de 65 µg/L de arsénico; 16.000 volúmenes para aguas con contenidos de 110 µg/L de arsénico y 2.000 volúmenes para aguas con contenido de 920 µg/L de arsénico. El contenido de sílice entre 59 y 60,5 mg/L es determinantemente clave para la efectividad de la remoción de arsénico.

#### **5. Agradecimientos.**

Se agradece a la Comunidad de Romera Pozo y Agua Azul. A los laboratorios de la Sociedad Aguas de Tucumán (S.A.T) y del S.I.P.R.O.S.A. y al Centro de Investigación y Desarrollo de Ingeniería Ambiental (C.E.D.I.A.) UTN – FRT.

## 6. Referencias.

1. M. García, et al. Factors affecting arsenic concentration in groundwaters 4 from Northwestern Chaco-Pampean Plain, Argentina (2006).
2. O. J. Graieb, V. C. Graieb, S. C. Tintilay, Tecnología Para El Abordaje Del Hacre En Pobladores Rurales Dis-persos, (2006).
3. J. S. Viapiano, Informe breve sobre Hidroarsenicismo (HACRE). Departamento Básico. Documento SIPRO-SA. Tucumán (1996).
4. R. I. Fernández, O. J. Graieb, La presencia de arsénico como factor de riesgo geoambiental en la provincia de Tucumán. Argentina – cediautn-frt (2006).
5. CAA. Código Alimentario Argentino. (2013)
6. H. Nicoli, W. García, C. Falcon, A. Tineo, Contaminación con arsénico de fuentes de aguas subterráneas en la Cuenca del Rio Salí – Argentina. Water Rock Interaction – Kunming Yunnan, China (2007).
7. Standard Methods, American Public Health Association (APHA), The American Water Works Association (AWWA) and the Water Environment Federation (WEF) (2002)
8. O. J. Graieb, J. W. García, C. M. Falcón, J. M. Sayago, Contribución de materiales loesicos en el contenido de arsénico en aguas subterráneas de la llanura oriental tucumana - CONAGUA (2008).
9. J. C. Lujan, Un hidrogel de hidróxido de aluminio para eliminar el arsénico del agua. Revista OPS ISSN 1020-4989 (2001)
10. m. L. Pierce, C. B. Moore, Adsorption of Arsenite and arsenate on amorphous iron hydroxide. Water Res. 16 , 1247 – 1253 (1982).
11. B. N. Pal, "Granular Ferric Hydroxide for Elimination of Arsenic from Drinking Water." In Technology for Arsenic Removal From Drinking Water, edited by M. F. Ahmed, M. A. Ali and Z. Adeel, 59-68. Dhaka: M. F. Ahmed, M. A. Ali, Z. Adeel, (2001)
12. A. Storniolo, R. Vidoni, V. Pacini, A. Ingallinella, G. Sanguinetti, "Remoción de arsénico y otros elementos en aguas subterráneas". Reunión Presencia de flúor y arsénico en aguas subterráneas. La Pampa Argentina (2009)
13. O. J. Graieb, J. C. Lujan, Química y Determinación Analítica del arsénico – cediautn-frt (2006).
14. Diario La Gaceta – Tucumán. Con la piel lacerada por el arsénico del agua (2011)

## Determinación de especies de arsénico inorgánicas en aguas subterráneas de la provincia de Santa Fe, Argentina, por SPE-FI-HGAAS

**Mirna Sigrist<sup>1</sup>, Antonela Albertengo<sup>1</sup>, Lucila Brusa<sup>1</sup>, Horacio Beldoménico<sup>1</sup> y Mabel Tudino<sup>2</sup>**

1: Programa de Investigación y Análisis de Residuos y Contaminantes Químicos, PRINARC, Facultad de Ingeniería Química, Universidad Nacional del Litoral  
Santiago del Estero 2654 Piso 6 (3000) Santa Fe, Argentina

e-mail: msigrist@fiq.unl.edu.ar, web: <http://www.fiq.unl.edu.ar/prinarc/>

2: Laboratorio de Análisis de Trazas, Departamento de Química Inorgánica, Analítica y Química Física / INQUIMAE, Facultad de Ciencias Exactas y Naturales, Universidad de Buenos Aires  
Ciudad Universitaria (1428) Buenos Aires, Argentina

e-mail: tudino@qi.fcen.uba.ar, web: <http://www.inquimae.fcen.uba.ar/>

### Resumen.

*El objetivo del presente trabajo fue evaluar la distribución de las especies inorgánicas de arsénico en aguas subterráneas de la región centro-oeste de la provincia de Santa Fe, Argentina<sup>1</sup>. Una metodología analítica basada en un sistema en línea de espectrometría de absorción atómica con generación de hidruros e inyección en flujo (FI-HGAAS) fue aplicada para determinar arsénico inorgánico total y As(III). El acoplamiento de una etapa previa de separación de As(V) en línea mediante un proceso de extracción en fase sólida (SPE) permitió la determinación selectiva de la especie trivalente. La concentración de As inorgánico total se llevó a cabo sobre alícuotas de muestras filtradas, acidificadas y pre-reducidas. Para la determinación de As(III), las muestras de agua filtradas se pasaron a través de una resina de intercambio aniónico fuerte forma cloruro. El As(V) presente en la forma de oxianiones para las condiciones de pH y Eh predominantes en aguas naturales fue retenido por el intercambiador, mientras que la especie más tóxica, As(III), fue eluida en su forma neutra As(OH)<sub>3</sub> y determinada rápidamente mediante la generación de AsH<sub>3</sub>. La reacción de generación de hidruros (HG) consiste en la reducción del As(III) mediante la acción de un agente reductor en medio ácido. Se utilizaron ácido clorhídrico 3,5 mol L<sup>-1</sup> como solución de transporte y borohidruro de sodio 0,35% (m/v) en solución de NaOH 0,025% (m/v) como agente reductor. Debido al comportamiento no selectivo del proceso de intercambio aniónico involucrado en la separación de As(III) y As(V), se evaluó el efecto de las interferencias ocasionadas por aniones de presencia natural en aguas subterráneas sobre la eficiencia de retención. La concentración de As(V) fue calculada por diferencia entre las concentraciones de As inorgánico total y As(III); los límites de detección fueron 0,6 µg L<sup>-1</sup> para As inorgánico total y 0,5 µg L<sup>-1</sup> para As(III). La trazabilidad del método para As inorgánico total se evaluó mediante el uso de material de referencia certificado NIST 1643e. La metodología fue aplicada a un total de 59 muestras procedentes de 28 localidades, las cuales mostraron el predominio casi excluyente de las formas pentavalentes. La consistencia de los resultados del análisis de especiación y la ausencia de especies organoarsenicales fueron verificadas para un grupo de la población de muestras por HPLC-ICPMS.*

**Palabras clave:** Especies de Arsénico, Aguas Subterráneas, SPE-FI-HGAAS, Argentina.

## 1. Introducción y Objetivos.

El arsénico es un componente natural de la corteza terrestre distribuido en suelos, sedimentos, aguas, aire y organismos vivos; se puede encontrar en cuatro estados de oxidación: -III, 0, III y V. Las aguas naturales contienen generalmente bajas concentraciones de arsénico con valores comprendidos en el rango de 1-10  $\mu\text{g L}^{-1}$  para agua de mar y superficial<sup>1,2</sup>. Sin embargo, la problemática de la presencia de altas concentraciones de arsénico en ambientes acuáticos adquiere su mayor magnitud en aguas subterráneas, especialmente cuando se utilizan como suministro de bebida humana. Muchos países en el mundo padecen la contaminación arsenical natural de sus acuíferos. La IARC (*International Agency for Research on Cancer*) clasifica al contaminante como carcinógeno en humanos basado en la asociación entre altos niveles de arsénico en el agua de consumo y el desarrollo de cáncer en vejiga, pulmón y piel. La extrapolación del riesgo a dosis bajas del contaminante es cuestionada debido a la posible sobreestimación del riesgo real. No obstante, en los últimos años, las normativas de potabilidad han evolucionado hacia umbrales cada vez más estrictos, verificándose una tendencia general a adoptar como nivel máximo del contaminante el valor guía propuesto por la OMS de 10  $\mu\text{g L}^{-1}$  de arsénico. Argentina, a través de su Código Alimentario (CAA), redujo en 2007 el nivel permisible de arsénico en agua para consumo humano de 50 a 10  $\mu\text{g L}^{-1}$ .

La toxicidad del arsénico varía con la forma química del contaminante, la cual depende del potencial redox, el pH y la composición del agua. En los ambientes subterráneos predominan las especies inorgánicas, las cuales se presentan bajo la forma de oxianiones derivados del ácido arsenioso ( $\text{H}_3\text{AsO}_3$ ) y el ácido arsénico ( $\text{H}_3\text{AsO}_4$ ). A potenciales redox altos o moderados, predominan los oxianiones pentavalentes del  $\text{H}_3\text{AsO}_4$  como  $\text{H}_2\text{AsO}_4^-$  y  $\text{HAsO}_4^{2-}$ . Por el contrario, en condiciones más reductoras (ácidas y medianamente alcalinas) predominan las especies de arsénico trivalente. Las especies de arsénico trivalente presentan mayor toxicidad que las pentavalentes, lo que genera el interés por su determinación individual.

El objetivo del presente trabajo fue evaluar la distribución de las especies inorgánicas de arsénico en aguas subterráneas de la región centro-oeste de la provincia de Santa Fe, Argentina, mediante la aplicación de una metodología por SPE-FI-HGAAS, con particular interés en localidades ubicadas en la franja oeste de la provincia, afectada por la contaminación arsenical de los acuíferos, sin servicio de agua centralizado o donde sus habitantes se abastecen generalmente de pozos domiciliarios como fuente de bebida. Las diferencias en las constantes de disociación del ácido arsenioso ( $\text{pK}_a$  9,29) y el ácido arsénico ( $\text{pK}_a$  2,25; 6,76; 11,29) permiten separar ambas especies mediante técnicas de intercambio iónico. A valores de pH típicos de aguas subterráneas, el arsénico trivalente está presente como una estructura neutra ( $\text{HASO}_2$ ) mientras que el ácido arsénico se encuentra disociado en formas iónicas cargadas negativamente ( $\text{H}_2\text{AsO}_4^-$  y  $\text{HAsO}_4^{2-}$ ), quedando retenidas por un intercambiador aniónico. Los fenómenos que gobiernan la retención de las especies de As(V) no son selectivos, por lo que la presencia de otros aniones puede causar serias interferencias sobre la capacidad de retención del As(V), debido a la competencia por los sitios activos de la resina. Por lo tanto, resulta crucial conocer el comportamiento del intercambiador utilizado en

relación con los potenciales interferentes, con la finalidad de establecer estrategias analíticas adecuadas.

## **2. Metodología**

### *2.1 Equipos*

- Espectrómetro de absorción atómica marca *Perkin Elmer* modelo 3110 con lámpara de cátodo hueco y atomizador de tubo de cuarzo acoplado a un sistema de hidruros y mercurio con inyección en flujo marca *Perkin Elmer* MHS FIAS 100.

### *2.2 Materiales*

- Cartuchos con resinas de intercambio aniónico fuerte (SAX) forma  $\text{Cl}^-$  en base silícea con grupos funcionales trietilaminopropil. Cantidad de resina: 500 mg; tamaño de partícula 40  $\mu\text{m}$ ; tamaño de poro: 60  $\text{\AA}$  (Sampli-Q, Agilent Technologies).
- Solución estándar de As(III) 1000  $\text{mg L}^{-1}$  preparada a partir de  $\text{As}_2\text{O}_3$  (Riedel-de Haën).
- Solución patrón de As(V) 1000  $\text{mg L}^{-1}$  en ácido nítrico 0,5  $\text{mol L}^{-1}$  (Merck).
- Borohidruro de sodio ( $\text{NaBH}_4$ ) (Merck).
- Ácido clorhídrico para análisis de trazas metálicas (J. T. Baker).
- Filtros de membrana de acetato de celulosa (Microclar). Tamaño de poro: 0,45  $\mu\text{m}$ .
- Material de referencia certificado NIST 1643e para elementos trazas en agua.

### *2.3 Determinaciones Analíticas.*

#### *Determinación de As(III) por SPE-FI-HGAAS*

La columna SPE es incorporada al sistema FI-HGAAS antes de la válvula de inyección. El volumen contenido en el loop de muestra es insertado en una corriente de solución ácida de transporte ( $\text{HCl}$  3,5  $\text{mol L}^{-1}$ ) mediante el giro de la válvula y arrastrado a la zona de reacción, donde entra en contacto con la solución reductora de borohidruro de sodio ( $\text{NaBH}_4$  0,35% m/v en solución de  $\text{NaOH}$  0,025% m/v) formándose la arsina ( $\text{AsH}_3$ ). El hidruro generado es arrastrado mediante el gas hidrógeno producido en la reacción y nitrógeno adicional hacia la celda de atomización del AAS, ubicada en el seno de una llama de aire-acetileno e interpuesta en el camino óptico de la lámpara de arsénico<sup>3</sup>.

#### *Determinación de As inorgánico total por FI-HGAAS*

Un volumen de 5 mL de muestra de agua subterránea filtrada (tamaño de poro de filtro 0,45  $\mu\text{m}$ ) es adicionado de 5 mL de  $\text{HCl}$  concentrado y 5 mL de solución prereductora de yoduro de potasio 5% (m/v) - ácido ascórbico 5% (m/v) para la pre-reducción de As(V) a As(III), especie más reactiva para la generación de  $\text{AsH}_3$ . Luego de 45 minutos a temperatura ambiente, se diluye a 25 mL con agua destilada-desionizada<sup>3</sup>.

<b>Parámetros</b>	
Longitud de onda	193,7 nm
Corriente en la lámpara	11 mA
Ancho de banda espectral	0,7 nm
Tiempo de integración	15 s
Tiempo de lectura	20 s
Flujo de aire	5 mL min <sup>-1</sup>
Flujo de acetileno	2 mL min <sup>-1</sup>
Flujo de solución de transporte	11 mL min <sup>-1</sup>
Concentración de HCl (solución de transporte)	1,2 mol L <sup>-1</sup>
Flujo de solución reductora	5,6 mL min <sup>-1</sup>
Concentración de NaBH <sub>4</sub> (solución reductora)	0,2 % m/v
Flujo de N <sub>2</sub> (gas de transporte)	75 mL min <sup>-1</sup>
Velocidad de la bomba peristáltica	100 rpm
Volumen del loop de muestra	500 µL
Tiempo de prellenado	15 s
Tiempo de llenado	10 s
Tiempo de inyección	15 s

**Tabla 1.** Parámetros operativos e instrumentales para la determinación de As inorgánico total por FI-HGAAS.

### 3. Resultados y Discusión.

#### 3.1 Estudio de interferencias

La eficiencia de retención del As(V) sobre la resina SAX se evaluó para diferentes concentraciones de aniones potencialmente interferentes (sulfatos, cloruros, nitratos, fosfatos y bicarbonatos). El sulfato fue la interferencia más importante, disminuyendo la eficiencia de retención del As(V) a 95%, 32% y 19% para 1000 mg L<sup>-1</sup>, 1200 mg L<sup>-1</sup> y 2000 mg L<sup>-1</sup> de sulfato, respectivamente. La concentración de sulfatos en las muestras estuvo comprendida entre 61 y 1867 mg L<sup>-1</sup>. La dilución en agua destilada deionizada en una relación 3:5 fue suficiente para lograr la minimización del efecto de la matriz.

#### 3.2 Rendimiento de la metodología. Cifras de mérito.

Los límites de detección y cuantificación fueron 0,8 µg L<sup>-1</sup> y 2,5 µg L<sup>-1</sup> para As(III), y 0,6 µg L<sup>-1</sup> y 2,0 µg L<sup>-1</sup> para As inorgánico total, respectivamente. El uso de mayores concentraciones de HCl y de reductor NaBH<sub>4</sub> en la determinación de As(III), permitió mantener sensibilidades comparables (0,02 L µg<sup>-1</sup>) para ambas metodologías, SPE-FI-HGAAS y FI-HGAAS, considerando que las muestras para la determinación de As(III) no se acidifican previamente. La trazabilidad del método para As inorgánico total se evaluó mediante material de referencia certificado NIST 1643e (error < 2% para n=3).

### 3.3 Resultados del análisis de especiación en muestras de agua

Los resultados del análisis de especiación de As(III) y As(V) inorgánico se muestran en la tabla a continuación.

Localidad	As(III) ( $\mu\text{g L}^{-1}$ )	As inorg. total ( $\mu\text{g L}^{-1}$ )
Bauer y Sigel 1	ND (0,8)	186,5 $\pm$ 0,3
Bauer y Sigel 2	< LC (2,5)	400,4 $\pm$ 3,1
Bella Italia 1	< LC (2,5)	76,9 $\pm$ 0,1
Bella Italia 2	< LC (2,5)	73,8 $\pm$ 0,3
Cañada Rosquín 1	< LC (2,5)	45,4 $\pm$ 0,7
Cañada Rosquín 2	< LC (2,5)	181,3 $\pm$ 2,3
Casas	< LC (2,5)	101,9 $\pm$ 1,0
Castellanos 1	ND (0,8)	40 $\pm$ 0,1
Castellanos 2	ND (0,8)	126,4 $\pm$ 1,6
Colonia Bigand 1	< LC (2,5)	128,5 $\pm$ 0,6
Colonia Bigand 2	ND (0,8)	32,2 $\pm$ 0,1
Colonia Bigand 3	ND (0,8)	128,1 $\pm$ 0,4
Coronel Fraga	< LC (2,5)	191,4 $\pm$ 0,6
Egusquiza 1	ND (0,8)	66,3 $\pm$ 0,2
Egusquiza 2	ND (0,8)	91,6 $\pm$ 0,4
Egusquiza 3	ND (0,8)	82,9 $\pm$ 0,1
Egusquiza 4	ND (0,8)	77,0 $\pm$ 0,3
Eusebia 1	< LC (2,5)	104,1 $\pm$ 1,1
Eusebia 2	< LC (2,5)	28,4 $\pm$ 0,2
Felicia 1	< LC (2,5)	162,2 $\pm$ 1,8
Felicia 2	< LC (2,5)	115,2 $\pm$ 0,1
Grutly 1	< LC (2,5)	92,8 $\pm$ 0,3
Grutly 2	< LC (2,5)	59,7 $\pm$ 1,5
Grutly 3	ND (0,8)	65,2 $\pm$ 0,2

Localidad	As(III) ( $\mu\text{g L}^{-1}$ )	As inorg. total ( $\mu\text{g L}^{-1}$ )
Lehmann 1	< LC (2,5)	111,7 $\pm$ 0,4
Lehmann 2	ND (0,8)	79,4 $\pm$ 0,3
Lehmann 3	< LC (2,5)	128,1 $\pm$ 0,8
Nuevo Torino 1	< LC (2,5)	183,3 $\pm$ 2,0
Nuevo Torino 2	< LC (2,5)	139,6 $\pm$ 1,2
Pilar	ND (0,8)	59,8 $\pm$ 0,2
Pte. Roca 1	< LC (2,5)	78,8 $\pm$ 0,4
Pte. Roca 2	< LC (2,5)	91,4 $\pm$ 0,6
Pte. Roca 3	< LC (2,5)	68,4 $\pm$ 0,5
Progreso	ND (0,8)	29,1 $\pm$ 0,2
Pueblo Marini 1	ND (0,8)	118,2 $\pm$ 0,7
Pueblo Marini 2	ND (0,8)	50,8 $\pm$ 0,3
Rafaela	ND (0,8)	248,0 $\pm$ 1,2
Ramona	< LC (2,5)	135,2 $\pm$ 0,4
San Antonio 1	< LC (2,5)	45,5 $\pm$ 0,4
San Antonio 2	ND (0,8)	71,1 $\pm$ 0,5
San Jorge	< LC (2,5)	77,1 $\pm$ 0,4
Santo Domingo	ND (0,8)	87,1 $\pm$ 0,7
Sarmiento 1	< LC (2,5)	56,8 $\pm$ 0,7
Sarmiento 2	< LC (2,5)	91,4 $\pm$ 1,0
Sunchales	< LC (2,5)	72,3 $\pm$ 0,5
Susana 1	ND (0,8)	90,6 $\pm$ 0,6
Susana 2	ND (0,8)	111,4 $\pm$ 0,4
Susana 3	ND (0,8)	80,3 $\pm$ 0,1
Humberto 1°	< LC (2,5)	65,3 $\pm$ 0,5
Vila 1	ND (0,8)	25,8 $\pm$ 0,4
Vila 2	< LC (2,5)	122,3 $\pm$ 1,6

**Tabla 2.** Resultados del análisis de especiación de arsénico inorgánico en aguas subterráneas

### 3.4 Comparación de resultados usando HPLC-ICPMS

Los resultados obtenidos por SPE-FI-HGAAS para cinco muestras (procedencia Sunchales, provincia de Santa Fe) fueron comparados con los obtenidos utilizando cromatografía líquida de alto rendimiento (HPLC) para la separación de las especies y espectrometría de masas acoplado con plasma inductivo (ICP-MS). Los niveles de As(III) inferiores al LOD ( $0,8 \mu\text{g L}^{-1}$ ) del método SPE-FI-HGAAS en las muestras analizadas fueron verificados mediante el uso de HPLC-ICPMS, pudiéndose realizar la

cuantificación de los mismos y observar la ausencia de compuestos organoarsenicales<sup>4</sup>.

N° muestra	As(III) ( $\mu\text{g L}^{-1}$ )	As(III) ( $\mu\text{g L}^{-1}$ )	As(V)* ( $\mu\text{g L}^{-1}$ )	As(V) ( $\mu\text{g L}^{-1}$ )
	SPE-FI-HGAAS	HPLC-ICPMS	SPE-FI-HGAAS	HPLC-ICPMS
1	< 0,8	0,38 $\pm$ 0,02	177,8 $\pm$ 1,2	175,1 $\pm$ 2,9
2	< 0,8	0,44 $\pm$ 0,02	216,0 $\pm$ 1,5	207,1 $\pm$ 5,8
3	< 0,8	0,30 $\pm$ 0,03	119,9 $\pm$ 0,8	123,2 $\pm$ 1,2
4	< 0,8	0,40 $\pm$ 0,02	86,1 $\pm$ 0,2	82,1 $\pm$ 2,3
5	< 0,8	0,44 $\pm$ 0,02	58,5 $\pm$ 0,02	62,0 $\pm$ 2,7

\* Calculado como la diferencia entre As inorgánico total y As(III)

**Tabla 3.** Comparación de resultados del análisis de especiación

#### 4. Conclusiones.

La incorporación de una etapa de SPE por intercambio iónico al sistema FI-HGAAS permitió desarrollar una metodología simple, sensible, rápida y de bajo costo para el análisis de especiación de arsénico inorgánico en aguas subterráneas al nivel de trazas, sin pretratamiento de las muestras y con instrumentación accesible para los laboratorios analíticos de rutina. El uso de concentraciones de HCl y NaBH<sub>4</sub> mayores a las generalmente recomendadas para la generación de arsina, compensó la pérdida de sensibilidad en la cuantificación de As(III) generada por la falta de acidificación de las muestras en el procedimiento de recolección. El método propuesto presenta buenos resultados en muestras con baja concentración salina, mientras que para muestras salinas (principalmente con concentraciones de sulfatos superiores a 800 mg L<sup>-1</sup>) deben emplearse estrategias como la dilución de muestras. Los límites de detección, menores a 1  $\mu\text{g L}^{-1}$ , colocan a la metodología en un lugar competitivo para responder a las regulaciones nacionales e internacionales actuales. Los resultados del análisis de especiación arsenical de las aguas subterráneas de la zona centro-oeste de la provincia de Santa Fe mostraron un predominio casi excluyente de la forma pentavalente. El uso de las más modernas técnicas analíticas como HPLC-ICPMS permitió probar la consistencia de los resultados obtenidos con la metodología propuesta.

#### 5. Agradecimientos.

Los autores agradecen a la Universidad Nacional del Litoral por el financiamiento mediante Proyecto CAI+D UNL 2011.

## **6. Referencias.**

1. P. Smedley, D. Kinniburgh, "A review of the source, behavior and distribution of arsenic in natural waters", *Appl. Geochem.*, 17 (2000) 517-568.
2. B. Mandal, K. Suzuki, K., "Arsenic round the world: a review", *Talanta*, 58 (2002) 201-235.
3. M. Sigrist, A. Albertengo, H. Beldoménico, M. Tudino, "Determination of As(III) and total inorganic As in water samples using an on-line solid phase extraction and flow injection hydride generation atomic absorption spectrometry", *J. Hazard. Materials*, 188 (2011) 311-318.
4. M. Sigrist, A. Albertengo, L. Brusa, H. Beldoménico, M. Tudino, "Distribution of inorganic arsenic species in groundwater from Central-West Part of Santa Fe Province, Argentina", *Applied Geochemistry*, 39 (2013) 43-48.

## Remoción de As (III) mediante óxidos mixtos a partir de arcillas aniónicas del tipo HDL

**Angélica Heredia<sup>1</sup>, Jenny Gómez Avila<sup>1</sup>, Fernando Garay<sup>2</sup> y Mónica Crivello<sup>1</sup>.**

1: CITEQ-CONICET-UTN, Facultad Regional Córdoba, UTN, Córdoba, CP.5016.  
e-mail: angelicacheredia@gmail.com, web: <http://www.investigacion.frc.utn.edu.ar/citeq/>

2: INFIQC-CONICET, Dpto de Físico Química, Facultad de Ciencias Químicas, UNC, CP.5016.  
web: <http://infiqc.fcq.unc.edu.ar/index.php?controller=render&action=home>

### Resumen.

*El Arsénico presente en aguas subterráneas y superficiales es un tema prioritario de preocupación ambiental. Es por ello que se están realizando considerables esfuerzos en nuevas tecnologías capaces de abatir el arsénico en cantidad y calidad adecuada para obtener agua apta para su ingesta. Los compuestos tipo hidrotalcitas (HT) o hidróxidos dobles laminares (HDL) pertenecen a una familia de compuestos inorgánicos de estructura laminar, denominados arcillas aniónicas, que por descomposición térmica generan óxidos mixtos que pueden captar arsénico. Los HDL fueron sintetizados empleando el método de coprecipitación, variando la concentración de Fe(III). Las muestras se caracterizaron por difracción de rayos X, espectroscopía UV visible y área superficial. Para medir la capacidad de adsorción de los óxidos se emplearon soluciones con concentración conocida de As. Se analizaron diferentes tiempos de contacto, en un reactor tipo batch con agitación magnética. La adsorción se realizó en atmósfera de aire y en atmósfera de N<sub>2</sub> y agua desionizada. El análisis de arsénico para las muestras pre y post-tratadas fue realizado por voltametría de onda cuadrada con adición de estándar. El sólido filtrado se analizó por DRX observando fase laminar en la CHT<sub>50</sub> y fase óxido en la CHT<sub>100</sub>. La muestra CHT<sub>100</sub> se analizó mediante potencial Z, donde las partículas de óxido presentan carga positiva al pH de remoción, favoreciendo la adsorción del arsenito en la superficie. Todas las muestras calcinadas mostraron alta capacidad de remoción tanto por efecto memoria como por adsorción superficial.*

**Palabras clave:** Arsénico, Remoción, Hidróxidos Dobles Laminares, Voltametría de onda cuadrada, Adsorción

## 1. **Introducción y Objetivos.**

La presencia de altos niveles de arsénico en el agua, de origen natural o antropogénico, es un tema de preocupación ambiental que limita el uso del recurso para consumo humano. La necesidad del análisis y especiación de arsénico es crucial para conocer de manera certera los niveles de arsénico que pueden afectar aguas, suelos y sedimentos, así como las cantidades presentes en alimentos a ser ingeridos o en organismos vegetales y animales, especialmente en todo lo relacionado con seres humanos. También es imprescindible para poder desarrollar tecnologías de remoción de alta calidad para mitigar los problemas ocasionados por el arsénico<sup>1</sup>.

Los compuestos tipo hidróxidos dobles laminares, pertenecen a una familia de compuestos inorgánicos de estructura laminar, denominados arcillas aniónicas. La fórmula general de dichos compuestos es:  $[M^{2+}_{(1-x)} M^{3+}_x (OH)_2]^{x+} [A_n^{-x/n} mH_2O]^{x-}$ , donde  $M^{2+}$  y  $M^{3+}$  son cationes de metales di y trivalentes, tales como: Mg, Cu, Fe, Co, Al, Zn, etc., mientras que A representa al anión interlamilar, m es el número de moléculas de agua del espacio interlamilar y x puede variar entre 0,17 y 0,33.

Por descomposición térmica se obtienen óxidos mixtos, los que presentan alta área superficial, estabilidad térmica, dispersión homogénea de la fase activa y efecto memoria es decir tienen la capacidad de recuperar la estructura de capas al ponerlos en contacto con aniones en solución. Estas propiedades, son las responsables de la capacidad, que presentan los mismos para captar  $As^{2-}$ .

Dado que la potencial toxicidad del arsénico depende en gran parte de sus formas fisicoquímicas, resulta muy importante la determinación individual de dichas especies para que se conozca y entienda el papel que desempeñan en aguas naturales, pero fundamentalmente en la salud humana. Su análisis cuantitativo se torna difícil en aguas naturales dado que se encuentran en concentraciones muy próximas a los límites de detección de varias técnicas, como la absorción atómica, la emisión óptica con plasma y la fluorescencia de rayos X. En el análisis también influyen, aparte del límite de detección, otros factores como el costo del equipamiento, el tiempo de análisis, la selectividad y la preparación de las muestras. Teniendo en cuenta estos factores las técnicas de análisis voltamétrico representan una excelente alternativa para la cuantificación sistemática de cationes metálicos en aguas naturales y/o de consumo. Además, dichas técnicas tienen la ventaja de poder discriminar directamente el estado de oxidación en que se encuentran las especies<sup>1</sup>.

En este trabajo se realiza la síntesis y caracterización de óxidos mixtos de MgAlFe a partir de compuestos tipo HDL, para ser utilizados en la remoción de arsénico en aguas contaminadas, empleando técnicas voltamétricas para el análisis y especiación del arsénico.

## 2. **Metodología**

### 2.1 *Materiales*

Los materiales fueron sintetizados empleando el método de coprecipitación, a partir de dos soluciones (A y B), la solución A tiene una concentración de 0,7M conteniendo los nitratos de  $Fe^{+3}$ ,  $Al^{+3}$  y  $Mg^{+2}$ , mientras que la solución B consiste en una solución de  $Na_2CO_3$  0,085M. Estas soluciones se adicionaron a una velocidad constante de 60 mL/h, bajo agitación y a temperatura de 70 °C. El pH se mantuvo en  $10 \pm 0,2$ , mediante la adición controlada de una solución 2M de NaOH.

Al finalizar el goteo se mantuvo la agitación y la temperatura por 4 horas, para posteriormente dejar envejecer el gel resultante durante 18 horas a temperatura ambiente. El lavado del material se realizó hasta alcanzar un pH de 7. Luego el mismo se secó durante toda la noche a 90 °C y por último se calcinó en atmósfera de aire a 450°C.

Los materiales fueron sintetizados reemplazando el catión trivalente ( $Al^{+3}$ ) por 25, 50, 75 y 100% de  $Fe^{+3}$ .

## 2.2 Determinaciones Analíticas

Para medir la capacidad de adsorción de los óxidos se emplearon soluciones estándar de As(III) de 170 ppb. Estas soluciones se prepararon a partir de una solución stock de Arsénico (III) empleando  $As_2O_3$  con una concentración de 1g/L.

Para cada material se realizaron 5 reacciones de adsorción, las mismas se llevaron a cabo en un reactor tipo batch con agitación magnética, empleándose diferentes tiempos de contacto entre la solución de As(III) y el material (3, 5, 7, 10 y 15 min). El pH de las soluciones de reacción se midió con pH-metro marca Denver, modelo UP-5.

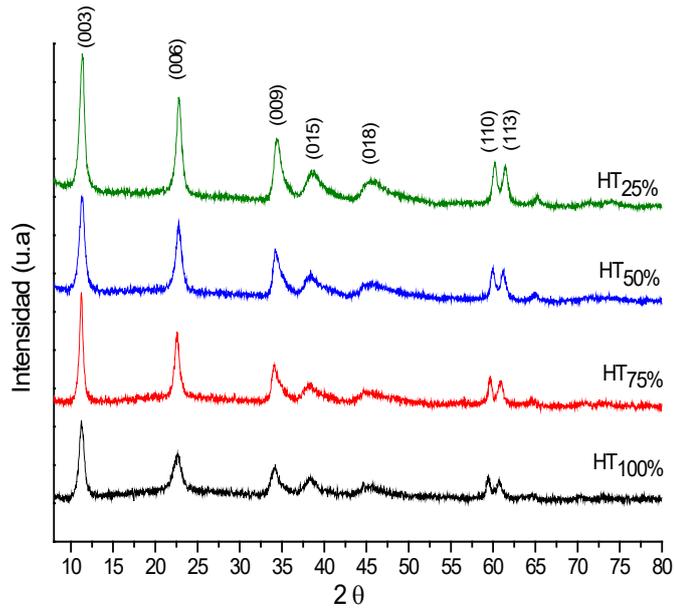
Las soluciones pre y pos-tratadas fueron analizadas en un electrodo gotero de mercurio, empleando el método de adición estándar, para minimizar los efectos de la matriz en las muestras<sup>3</sup>. El método consiste en el análisis voltamétrico de As(III) por redisolución catódica con aplicación de un potencial de onda cuadrada (Cathodic Stripping Square-Wave Voltammetry, CSWV), sobre el electrodo de gota suspendida de mercurio (HMDE)<sup>4</sup>. Las determinaciones voltamétricas se efectuaron con un sistema AUTOLAB, modelo PGSTAT10, ECOCHEMIE, con interfase para el electrodo de mercurio IME 663, conectada al Stand VA 663. El programa utilizado para el control del sistema y adquisición de datos es el GPES, de ECOCHEMIE<sup>5,6</sup>.

Los óxidos se analizaron por difracción de rayos X (DRX), en un equipo Xpert' PANanalytical, a una velocidad de corrido de 2/3 min en  $2\theta$ . Los espectros de UV-vis con reflectancia difusa (UV-vis) de las muestras calcinadas fueron obtenidos usando un espectrofotómetro Jasco V-650 como referencia Spectrolon. El área superficial de las muestras fue analizada aplicando el método BET de la isoterma de adsorción de nitrógeno a -195.7 °C. Se midió el potencial Z de la muestra CHT<sub>100</sub> en un Delsa<sup>TM</sup>Nano S (BECKMAN CULTER), la muestra fue suspendida en una solución de KCl 0.07 mM. El pH se ajustó por adición de HCl (0.1M) e Na(OH) 0.1M .

## 3. Resultados y Discusión.

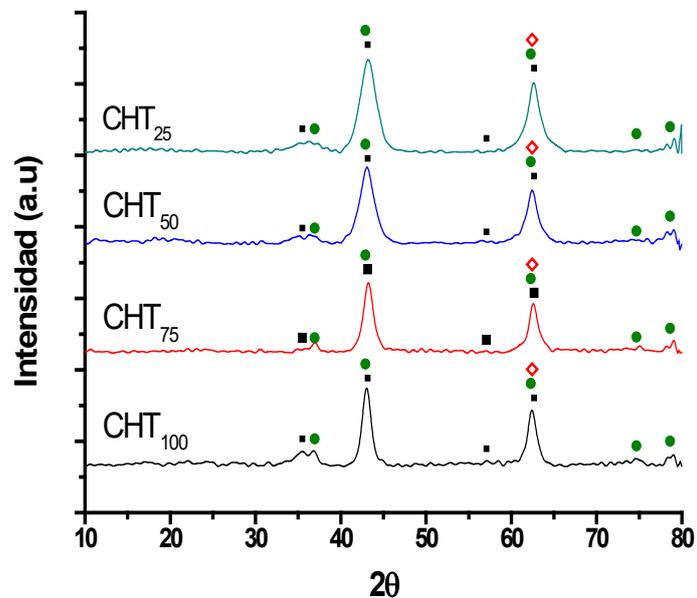
### 3.1. Caracterización físico-química

En la Figura 1 se muestran los patrones de difracción de rayos X de los precursores, en todos los casos se observa la señal aproximadamente a 11 grados de difracción, indicando la presencia de fase laminar HDL. En la Figura 2 se observa los patrones de DRX de óxidos mixtos derivados de estructuras tipo HDL, en todos los casos se observó la destrucción de la estructura de capas, detectándose la presencia de fase periclase MgO, al igual que la fase hematita  $Fe_2O_3$  y espinela  $MgFe_2O_4$ .

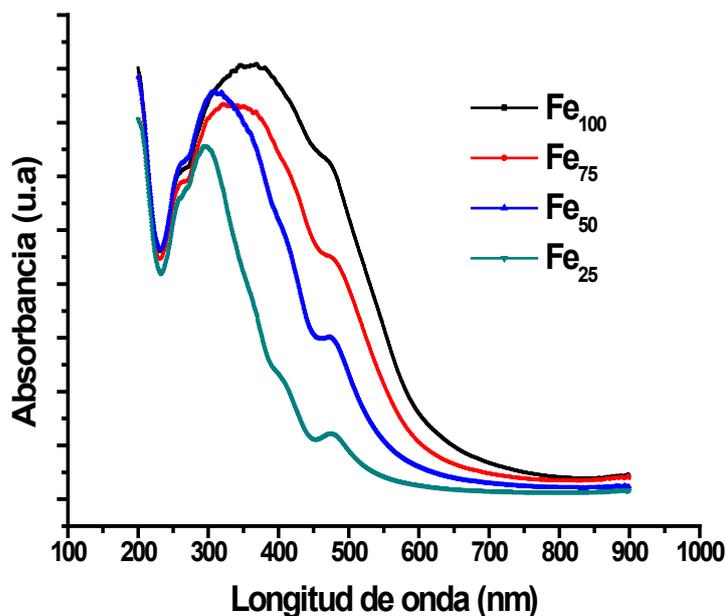


**Figura 1.** DRX de Precusores

En la Figura 3 se presentan los espectros de UV-Vis con reflectancia difusa de los óxidos. Las bandas observadas entre 300 y 400 nm se asocian con pequeños clusters de hierro y las bandas entre 400 y 550 nm pueden ser asignadas a clusters de Fe<sup>3+</sup> de mayor tamaño, correlacionándose con la disminución del área superficial al aumentar el contenido de hierro (Tabla 1)<sup>8,9</sup>. El área de los precusores es menor que el de las muestras calcinadas debido a la formación de canales al descomponerse el carbonato de la intercapa.



**Figura 2.** DRX de óxidos: Periclase (●) MgO, Hematita (◊) Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> y Espinela (▪) MgFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>.



**Figura 3.** Espectros de UV-Vis RD de los óxidos

Material	Área Superficial (m <sup>2</sup> g <sup>-1</sup> )	
	Precursor	calcinado
<b>Fe<sub>25</sub></b>	90	190
<b>Fe<sub>50</sub></b>	77	176
<b>Fe<sub>75</sub></b>	64	135
<b>Fe<sub>100</sub></b>	57	95

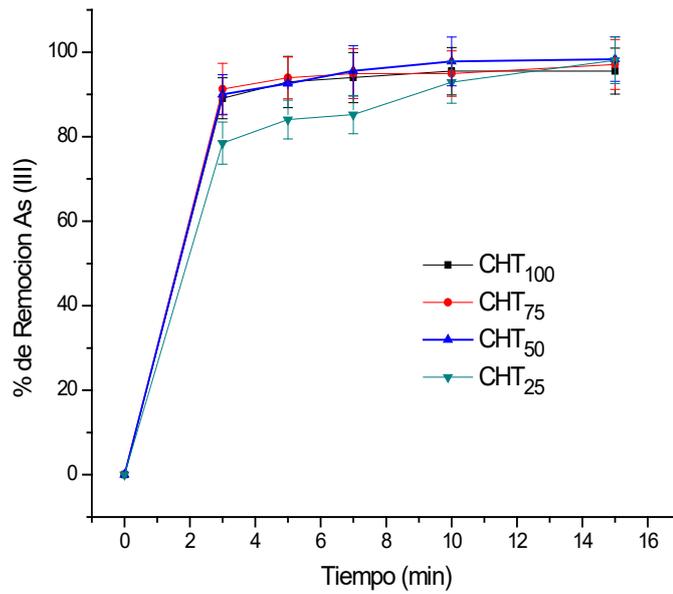
**Tabla 1.** Área Superficial para Precursores y óxidos.

### 3.2. Remoción de As(III)

Al poner en contacto los materiales con la solución de As(III) se observó un pH aproximado de 10. De acuerdo con lo indicado por Litter<sup>1</sup>, la especie presente en mayor porcentaje es el anión H<sub>2</sub>AsO<sub>3</sub><sup>-</sup>, siendo las de menor porcentaje el anión HAsO<sub>3</sub><sup>-2</sup> y el ácido H<sub>3</sub>AsO<sub>3</sub>.

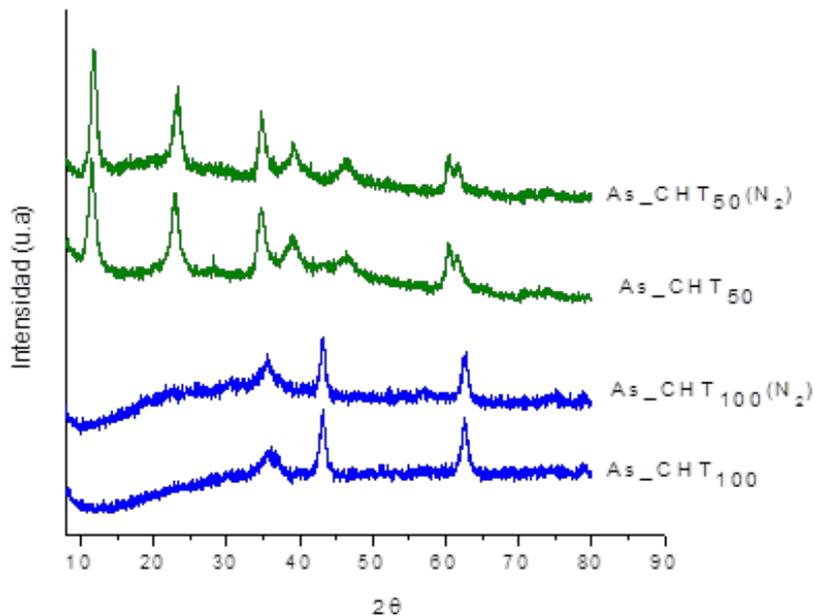
En la Figura 4 se observa el porcentaje de remoción de As(III) para cada uno de los materiales en función del tiempo de contacto entre la solución de As y el material sintetizado.

Todos los materiales remueven eficientemente el As de la solución a tiempos cortos de contacto. Los óxidos preparados con concentraciones de 50, 75 y 100% de Fe extraen más de un 90 % de As a los 3 min de contacto, mientras que el material con 25% de Fe logra este porcentaje de remoción después de los 15 minutos. Dado que la especie predominante es H<sub>2</sub>AsO<sub>3</sub><sup>-</sup>, la interacción podría producirse debido al efecto memoria que presentan estos óxidos, introduciendo el anión en el espacio interlaminar.



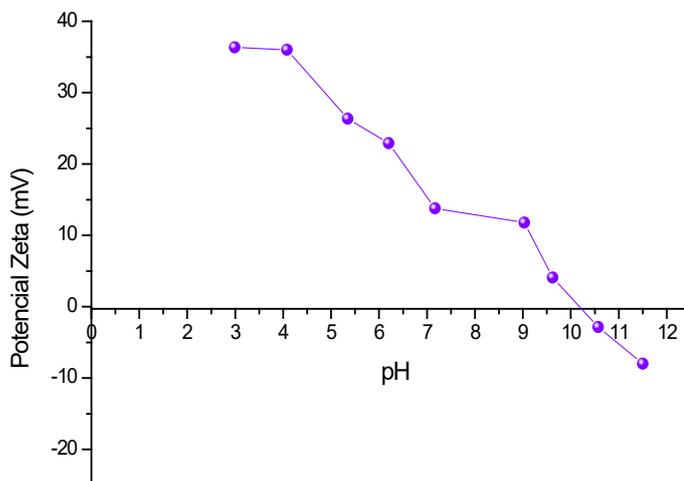
**Figura 4.** Porcentaje de adsorción de cada uno de los materiales en función del tiempo de contacto entre la solución de As(III) y el material sintetizado.

Para comprobar la remoción de los aniones arsenitos por efecto memoria se llevó a cabo la remoción en atmósfera inerte de N<sub>2</sub> y en solución de As(III) con agua desionizada para asegurar la ausencia de aniones interferentes. El sólido filtrado y secado en atmósfera de aire y en atmósfera inerte se analizó por DRX, como se muestra en la Figura 5. La muestra CHT<sub>50</sub> recuperó la estructura en ambos casos mientras que la CHT<sub>100</sub> no recuperó la estructura. Esto indica que la remoción en este último caso solo fue por adsorción superficial, mientras que en la CHT<sub>50</sub> el mecanismo de remoción se llevó a cabo por efecto memoria y por adsorción superficial.



**Figura 5.** DRX de los óxidos luego de la Remoción en atmósfera de Aire y en Nitrógeno.

La muestra CHT<sub>100</sub> se analizó mediante Potencial Z, en la Figura 6 se presentan los valores del potencial Z en función al pH en un rango de 3 a 12. Se puede observar que el punto isoeléctrico es alrededor de pH = 10.3. Esto indica que las partículas poseen carga positiva en la remoción de Arsénico, favoreciendo la rápida adsorción de los aniones  $\text{H}_2\text{AsO}_3^-$  y  $\text{HAsO}_3^{2-}$  en la superficie del óxido.



**Figura 6.** Potencial Zeta en función del pH.

#### 4. Conclusiones.

En este trabajo se empleó exitosamente el método de coprecipitación para la obtención de óxidos mixtos a partir de HDL. Las medidas de DRX permitieron observar en todos los compuestos sintetizados la presencia de las fases periclase, espinela y hematita. Por espectroscopia UV-Vis con reflectancia difusa se pudo apreciar la formación de clusters y partículas de mayor tamaño, asociándose al hecho de que el área superficial de los óxidos disminuyó con el incremento del contenido de Fe. Mediante análisis voltamétrico se observó que a tiempos de contactos cortos, se obtiene una alta capacidad de adsorción del material para todos los contenidos de Fe, excepto para la muestra con 25% de Fe donde la remoción se incrementa con el tiempo. A pesar de la disminución del área superficial con el aumento del contenido de Fe, la capacidad de adsorción no fue afectada. Por DRX de los sólidos analizados en dos condiciones (atmosfera de aire y atmosfera inerte con agua desionizada) se observó que los sólidos remueven el oxianión por dos mecanismos, efecto memoria y adsorción superficial. La carga positiva en la superficie de la muestra CHT<sub>100</sub> indica que la adsorción se lleva a cabo mediante atracción electrostática de la superficie y el anión arsenito.

Los resultados preliminares demostraron que todos los materiales sintetizados podrían ser empleados satisfactoriamente, en la remediación de agua contaminada con As.

#### 5. Agradecimientos.

Se agradece el apoyo económico de CONICET, SCTyP-UTN y SECyT-UNC.

## **6. Referencias.**

1. M. Litter. IBEROARSEN, Metodologías analíticas para la determinación y especiación de arsénico en aguas y suelos. CYTED, Buenos Aires, 2010, p.15-18.
2. Y.Y. Changa, S.M. Leeb, J.K. Yang. *Colloids Surf. A* 346 (2009) 202–207.
3. R. Piech, W.W. Kubiak. *J. Electroanal. Chem.* 599 (2007) 59-64.
4. A. Ferreira, A.A. Barros. *Anal. Chim. Acta* 491 (2002) 151.
5. Stand VA663 Instructions for use 8.663.1003. Metrohm, Suiza, 1995.
6. AUTOLAB Electrochemical Instruments; Eco Chemie BV, Holanda, 1997.
7. M. Sánchez-Cantú, J.A. Galicia-Aguilar, D. Santamaría-Juárez, L.E. Hernández-Moreno. *Applied Clay Science* 121-122 (2016) 146-153.
8. T. Kawabata, N. Fujisaki, T. Shishido, K. Nomura, T. Sano, K. Takehira. *J. Mol. Catal. A.* 253 (2006) 279-289.
9. M. Schwidder, M.S. Kumar, K. Klementiev, M. Pohl, A. Brückner, W. Grünert. *J. Catal.* 231 (2005) 314-330.

## Comparación entre distintas tecnologías (Fe(0), coagulación-floculación y electrocoagulación) para el tratamiento de As(III) Y As(V).

**César J. Espinoza<sup>1</sup>, Luis Lan<sup>1,2</sup>, Fernando Mugarabí<sup>1</sup>, Facundo Stanicio<sup>1</sup>, Walter J. Camilot<sup>1</sup>, Gabriela F. Leiva<sup>1</sup>, Graciela De Seta<sup>1,2</sup>, Fernando Reina<sup>1</sup>, Jorge M. Meichtry<sup>1</sup>**

1: Dpto. Ing. Química - 2: UDB-Química  
Facultad Regional Buenos Aires, Universidad Tecnológica Nacional  
Medrano N° 951 – CABA  
e-mail: egdeseta@frba.utn.edu.ar - [meichtry@cnea.gov.ar](mailto:meichtry@cnea.gov.ar)  
web: <http://www.frba.utn.edu.ar>

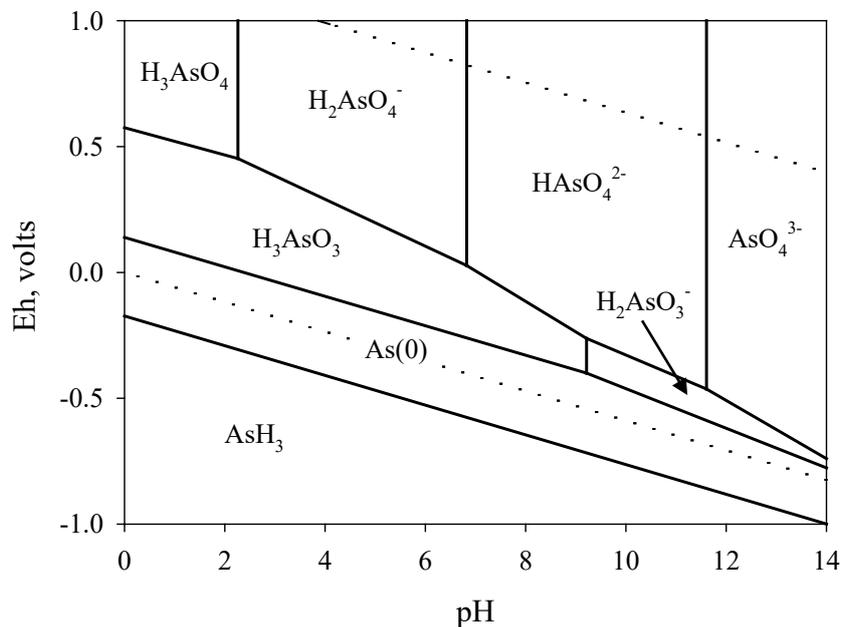
### Resumen.

*En Argentina se ha reportado desde hace más de un siglo la presencia de arsénico en agua subterránea, estimándose en más de 4 millones los habitantes que estarían potencialmente afectados. Si bien hay disponible diversos procesos comerciales de tratamiento, los estudios comparativos son escasos, especialmente cuando se trata de procesos económicos que puedan aplicarse a escala doméstica. En este trabajo se evaluaron tres tecnologías de remoción de arsénico como la adsorción-coprecipitación con hierro cerovalente (Fe(0)), la coagulación-floculación con  $Al_2(SO_4)_3$  o  $FeCl_3$  (con posterior ajuste de pH con NaOH), y la electrocoagulación empleando ánodos y cátodos de hierro. Se determinaron las dosis y los tiempos de reacción mínimos para tratar soluciones conteniendo  $5 \text{ mg L}^{-1}$  de As(V) o As(III) en agua destilada a distintos pHs (5, 7 y 9), con una conductividad entre  $0,22$  y  $0,5 \text{ mS cm}^{-1}$ . La concentración de As(V) y As(III) se determinó mediante espectrofotometría UV-vis. El estudio mostró que, a pH 7, se precisan  $0,50 \text{ g L}^{-1}$  de Fe(0) (relación molar As:Fe 1:130),  $0,25 \text{ g L}^{-1}$  de  $Al_2(SO_4)_3$  (As:Al 1:22) o  $0,50 \text{ g L}^{-1}$  de  $FeCl_3$  (As:Fe 1:50) para remover As(V), pero mientras que Fe(0) y  $FeCl_3$  fue igualmente eficiente para remover As(V) y As(III), no se observó remoción de As(III) con  $Al_2(SO_4)_3$ . En la electrocoagulación se obtuvo una remoción completa de As(V) y de As(III) en un tiempo menor a 20 min con una corriente de 0.04 A (As:Fe 1:3) y una tensión entre 5,7 y 10 V, con un consumo eléctrico menor a  $0,53 \text{ kWh m}^{-3}$ . Para As(V) la remoción fue más eficiente a pH ácido, posiblemente debido a la mayor atracción electrostática entre el As(V) y los grupos hidróxidos de Fe(III) y Al(III); el tratamiento con Fe(0) fue significativamente más lento, con tiempos de reacción mayores a 24 hs, mientras que en los demás tratamientos el proceso se completó en menos de 1 hora. Los resultados obtenidos indican que la electrocoagulación es un proceso económicamente viable y ambientalmente sustentable para lograr el abatimiento de arsénico.*

**Palabras clave:** Abatimiento Arsénico, Coagulación-Floculación, Fe(0), Electrocoagulación.

### 1. Introducción y Objetivos.

El arsénico es un metaloide que constituye el vigésimo elemento en abundancia en la corteza terrestre, el décimo cuarto en los océanos y el décimo segundo en el cuerpo humano<sup>1,2</sup>, y es un elemento tóxico para animales y plantas, conocido a lo largo de la historia como un poderoso veneno cuyos efectos agudos pueden conducir a la muerte, pero también con numerosos efectos crónicos que incluyen lesiones en la piel, enfermedades cardiovasculares, efectos neurológicos y diversos tipos de cáncer como piel, garganta, vejiga y riñones, entre otros<sup>3-6</sup>, siendo el estrés oxidativo y la genotoxicidad los principales mecanismos involucrados en su toxicidad<sup>7</sup>. Por estos motivos es considerado uno de los cuatro metales pesados que constituyen la mayor amenaza a la salud humana<sup>8</sup>, encabeza la lista de sustancias prioritarias de la Agency for Toxic Substances and Disease Registry (ATSDR, USA)<sup>9</sup> y es considerado el mayor caso de envenenamiento masivo de una población en la historia<sup>6</sup>. Tanto para personas como para animales, el consumo de agua contaminada con arsénico es la principal fuente de exposición<sup>8,10,11</sup>, habiendo establecido la OMS un límite máximo de  $10 \mu\text{g L}^{-1}$  de As total en agua para consumo humano<sup>12</sup>; este límite no considera la especiación del arsénico, siendo las especies orgánicas menos tóxicas, y el As(III) de mayor toxicidad (y mayor movilidad en agua) que el As(V)<sup>2,4,13</sup>. En general, las especies inorgánicas son predominantes en aguas subterráneas<sup>4</sup>, siendo el As(V) la especie termodinámicamente estable en condiciones moderadamente oxidantes y a pH neutros a alcalinos, tal como se indica en el diagrama de Pourbaix de la Figura 1.



**Figura 1:** Diagrama de Pourbaix del As en agua<sup>11,14</sup>.

En aguas superficiales, la contaminación por arsénico está relacionada con actividades humanas como la minería, residuos de la industria electrónica, en drenajes de agricultura (el As se usaba para el control de plagas, aunque actualmente en desuso) y en la disposición final de residuos municipales e industriales<sup>11,13,15</sup>. Sin embargo, el mayor impacto de la contaminación por arsénico se observa en el agua subterránea, especialmente en aguas termales o en regiones que combinan un lento

flujo de agua subterránea con la presencia de sedimentos jóvenes, que incluyan la presencia de rocas y cenizas de origen volcánico, de minerales que contienen S como pirita, calcopirita y/o arsenopirita ( $\text{FeAsS}$ , el mineral más abundante de  $\text{As}^{10,11}$ ) o de óxidos de hierro<sup>11,13,15,16</sup>. Condiciones reductoras y valores de pH neutros favorecen la disolución reductiva de óxidos de Fe y Mn que liberan de esta forma el As contenido, mientras que valores de pH alcalinos favorecen la desorción de As adsorbido, mientras que la presencia de aniones como fosfato, silicato o bicarbonato suele favorecer la desorción de As, o impedir su readsorción<sup>11,15</sup>. Si bien estos procesos ocurren de forma natural, la mala gestión de los recursos de agua subterránea también pueden ser responsables de la contaminación por arsénico<sup>17</sup>. Debe destacarse también que esta contaminación no es estática, sino que suele fluctuar con el tiempo, observándose en muchas regiones aumentos en los niveles de As en agua subterránea<sup>5</sup>. También es notorio el incremento a nivel mundial de la población potencialmente expuesta a niveles peligrosos de As en agua, que ha pasado de 46 millones en 2002<sup>11</sup>, a 140 millones en 2009<sup>18</sup> y 226 millones en 2012<sup>19</sup>, estimándose a fines de 2017 que, solo en India, 239 millones de personas están expuestas<sup>20</sup> (cuando solo se habían reportados 12 millones en 2012 según Murcott<sup>19</sup>), por lo que a nivel mundial la población potencialmente expuesta es de más de 400 millones de personas; por otro lado, a fines de 2017 la WHO reporta que al menos 140 millones de personas consumen agua con un contenido de As mayor a  $10 \mu\text{g L}^{-1}$ <sup>21</sup>.

Si bien se sabe que en Latinoamérica hace al menos 7000 años que diferentes poblaciones sufren de arsenicosis<sup>22</sup>, los primeros reportes de esta enfermedad en nuestro subcontinente son de hace un más de un siglo y corresponden a la localidad de Bell-Ville, Córdoba<sup>23</sup>; desde entonces, se ha determinado la presencia de As en aguas subterráneas de nuestro país en toda la llanura Chaco-Pampeana, así como también en la Puna, Cuyo y la Patagonia, y relacionándose su consumo con el Hidroarsenismo Crónico Regional Endémico (HACRE), enfermedad que se manifiesta por lesiones de la piel y pueden derivar en cáncer<sup>13,19,22</sup>. En Argentina, el As se encuentra casi exclusivamente como  $\text{As(V)}$  inorgánico, originado por la desorción de As de cenizas y vidrios de origen volcánico, y encontrándose junto con otros aniones tóxicos o potencialmente tóxicos F, V, U, etc., así como también con altas concentraciones de bicarbonato y silicatos<sup>11,16,22</sup>.

El gran impacto causado por la contaminación con arsénico y los estrictos límites máximos impuestos por la legislación Argentina han hecho necesario la mejora de métodos convencionales y el desarrollo de nuevas tecnologías para el tratamiento de agua contaminada. Los procesos fisicoquímicos de remoción de As pueden clasificarse dentro de cuatro grandes grupos<sup>1,10,13,24-31</sup>:

- a) Coagulación-precipitación: se emplean sales de aluminio ( $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$  o policloruro de aluminio) o hierro ( $\text{FeCl}_3$  o  $\text{FeSO}_4$ ) para remover por precipitación, co-precipitación o adsorción en la superficie de los oxo-hidróxidos formados el As disuelto o retenido en partículas suspendidas. En estos procesos se generan barros que contienen el As, y deben ser dispuestos de forma adecuada.
- b) Adsorción: se aprovecha la gran afinidad de las especies inorgánicas de  $\text{As(V)}$  y  $\text{As(III)}$  por la superficie de óxidos de hierro, aluminio, titanio y manganeso, entre otros; también suele emplearse carbón activado o arena modificada con óxidos de Fe, Al, etc., o materiales como el hierro cerovalente, que genera óxidos de hierro

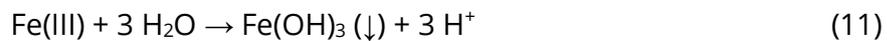
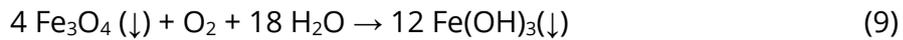
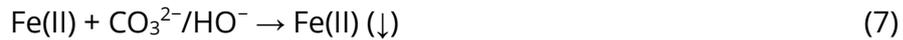
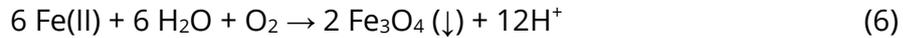
como producto de su corrosión en agua. Generalmente los adsorbentes, una vez saturados, se disponen como residuos, y no se regeneran.

- c) Resinas de intercambio iónico: se emplean materiales naturales o sintéticos, generalmente de base polimérica y de mayor eficiencia, de costo medio a elevado. Usualmente, su capacidad de remoción es menor a la de los adsorbentes, pero pueden regenerarse, aunque solo son eficientes para remover As(V), y pueden sufrir interferencia por sulfato, nitrato, fluoruro, etc, y también de obstrucciones por precipitación de sólidos.
- d) Filtración por membranas y ósmosis inversa: los procesos de microfiltración o ultrafiltración, solos o combinados con coagulación, son eficientes para remover As, especialmente cuando este contaminante se encuentra en forma particulada. La nanofiltración y la ósmosis inversa también pueden ser eficiente, aunque el descarte de agua en la ósmosis inversa puede resultar un impedimento en regiones donde el recurso hídrico es escaso, y además pueden sufrir interferencias y de pérdida de permeabilidad de la membrana debido a la presencia de aniones como silicatos. La electrodiálisis puede incluirse dentro de estas tecnologías, requiriendo de una corriente eléctrica para promover la migración de los iones hacia una solución concentrada que luego debe ser descartada.

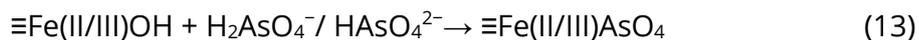
La coagulación-precipitación es un método simple y uno de los más utilizados para el tratamiento de arsénico en agua, con numerosos ejemplos de aplicaciones a nivel piloto y comercial, especialmente en plantas de tratamiento de gran escala<sup>31</sup>, como por ej. el proceso ARCIS-UNR desarrollado por la Universidad Nacional de Rosario<sup>32</sup>. Reportes de literatura indican que este proceso es más eficiente que la adsorción en base a una menor relación Fe:As necesaria para obtener un mismo nivel de remoción<sup>33</sup>; y generalmente se acepta que los coagulantes basados en Fe son más eficientes que los basados en Al, especialmente a pHs mayores a 7<sup>30</sup>. Sin embargo, presenta el inconveniente de requerir una continua adición de reactivos, y de generar un gran volumen de residuos peligrosos que deben ser dispuestos de forma adecuada<sup>30,31</sup>. Por otro lado, los procesos basados en el uso de Fe(0) suelen ser muy eficientes, debido principalmente a la gran afinidad entre As(III) y As(V) (siendo notoriamente mayor la del As(V)), y los iones Fe(II) y Fe(III) generados en la corrosión del Fe(0); la remoción de As ocurre por co-precipitación con iones Fe(III) (por ej. FeAsO<sub>4</sub>), o por adsorción de As en los oxo-hidróxidos de Fe(III) (FeOx) productos de la corrosión del Fe(0)<sup>29,30,34-37</sup>, lo cual incluyen óxidos tales como hematita ( $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>), maghemita ( $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>), magnetita (Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>) y wustita (FeO), y oxohidróxidos como goetita ( $\alpha$ -FeOOH), akaganeita ( $\beta$ -FeOOH), lepidocrocita ( $\delta$ -FeOOH) y "green rust", entre otros. El proceso de corrosión de Fe(0) genera además especies activas de oxígeno (superóxido, H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, etc.) capaces de oxidar al As(III) a As(V), contribuyendo de esta forma a la remoción de As de la solución<sup>30</sup>. Si bien hay reportes de literatura que indican que el Fe(0) puede promover la remoción reductiva de As(V) y As(III) a As(0) insoluble<sup>35,38-40</sup>, este proceso solo se ha comprobado fehacientemente para nanopartículas de Fe(0) [38-40], o para As(III) en condiciones anóxicas<sup>41</sup>; experimentos con alambres de Fe(0) muestran que la reducción de As(V) por Fe(0) que no es nanoparticulado es despreciable<sup>34,42</sup>, y que en general la remoción de As(III) y A(V) mayor y más rápida en condiciones óxicas<sup>41</sup>. El Fe(0) es de fácil implementación a escala doméstica y en regiones aisladas, ya que no requiere necesariamente una adición continua de reactivos ni tampoco una fuente de energía eléctrica.

Una de las principales desventajas del uso de Fe(0) es que la velocidad de corrosión suele ser lenta, lo cual limita a su vez la velocidad de remoción de As<sup>34,43</sup>. Esta limitación puede subsanarse cuando se emplea Fe(0) nanoparticulado (nZVI), el cual es notoriamente reactivo; sin embargo, al emplearse nZVI es difícil lograr que el material sea activo por períodos de tiempo prolongados, siendo necesaria una inmovilización del material antes de su uso en dispositivos filtrantes. La velocidad de corrosión del Fe(0) depende, además de las características del Fe(0) utilizado (por ej., área específica), de variables como pH, concentración de O<sub>2</sub> disuelto, conductividad del agua tratada y presencia de iones como fosfato, silicato o calcio<sup>44,45</sup>; inclusive la misma presencia de As(V) y As(III) afecta la formación de estos FeOx, disminuyendo significativamente la velocidad de corrosión de Fe(0)<sup>34,42,44</sup>. Esta desventaja se elimina al emplear un ánodo de sacrificio y aplicando una diferencia de potencial entre dos electrodos, pudiéndose ajustar la velocidad de corrosión del ánodo a valores adecuados manipulando la diferencia de potencial entre los electrodos. Este proceso es conocido como electrocoagulación, y es considerada una tecnología económica y simple<sup>46</sup> que permite generar coagulantes *in situ* por la disolución oxidativa de ánodos de aluminio o hierro metálicos, mientras que en el cátodo ocurren reacciones de reducción, normalmente generación de H<sub>2</sub> y/o reducción de O<sub>2</sub> a H<sub>2</sub>O en condiciones óxicas; por otro lado, la carga positiva del ánodo tiende a atraer a las especies con cargas negativas como el As(V), favoreciendo su reacción con el Fe(II)/Fe(III) generado<sup>47</sup>. Los reportes de literatura, tanto en estudios de laboratorio como a nivel planta piloto y en experiencias reales indican que los electrodos de hierro son más eficientes que los de aluminio para el tratamiento de arsénico<sup>47-49</sup>, y presentan la ventaja adicional de ser eficientes para remover tanto As(V) como As(III)<sup>50</sup>. A diferencia de la coagulación-floculación, la electrocoagulación no requiere un ajuste inicial del pH de la solución a tratar, y tiende a neutralizar el pH del efluente<sup>51</sup>.

En general, los mecanismos de remoción de As mediante coagulación-precipitación, con Fe(0) o por electrocoagulación implican la generación de iones poco solubles como Fe(II), Fe(III) y Al(III), lo cual es seguido por la oxidación parcial de Fe(II) (cuando está presente), por la co-precipitación de especies de As(III)/As(V) con estos iones, o por la precipitación de óxidos y oxohidróxidos de estos iones a los cuales se adsorben el As(III) y/o el As(V); también involucra la oxidación de As(III) a As(V), la cual puede deberse a reacciones tipo Fenton, en las cuales el radical hidroxilo o especies de Fe(IV) actúan como oxidantes<sup>52</sup>, y que ocurren debido a la formación de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> durante la oxidación de Fe(II) por O<sub>2</sub><sup>52,53</sup>; una gran mayoría de reportes de literatura indican que los oxo-hidróxidos de hierro no son capaces de oxidar As(III)<sup>54</sup>, si bien hay estudios que indican que Fe(III) en solución<sup>55</sup> (aunque otros reportes indican lo contrario<sup>54</sup>; **Error! Marcador no definido.**), hematita, maghemita<sup>37</sup>, goetita y green rust<sup>68</sup> son capaces de oxidar As(III). El mecanismo general involucrado está indicado en las ecuaciones (1)-(12)<sup>44,51,52,54,56</sup>.



La remoción de As(V) ocurre entonces mediante los siguientes mecanismos



El mecanismo descrito implica todas las reacciones involucradas en la remoción de As(III)/As(V) empleando Fe(0); cuando se emplea coagulación-floculación con Fe(II) no están involucradas las reacciones (1)-(3), mientras que cuando se emplea FeCl<sub>3</sub> o Al<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub> tampoco están involucradas las reacciones (4)-(9), reemplazando el Fe(III) por Al(III) cuando se emplea sulfato de aluminio como coagulante. Cuando se emplea electrocoagulación con ánodos de hierro, cada una de las reacciones (1)-(3) ocurren como hemirreacciones en lugares distintos, ya que la oxidación del Fe(0) tiene lugar en el ánodo y la reducción de H<sub>2</sub>O, O<sub>2</sub> y/o Fe(III) ocurren en el cátodo; también debe incluirse la oxidación de H<sub>2</sub>O como reacción anódica, la que puede tener lugar cuando el potencial aplicado es alto y a altas densidades de corriente<sup>36,57</sup>.



En este trabajo se comparan estas tres tecnologías convencionales, Fe(0), coagulación con Al<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub> y con FeCl<sub>3</sub>, y electrocoagulación con ánodo de Fe para el tratamiento de soluciones acuosas de As(V) y As(III). Se analiza el efecto de diversas variables experimentales, como fuente de Fe(0), pH del agua a tratar o potencial eléctrico aplicado, en la velocidad y en la eficiencia de remoción, y se analiza la cantidad de residuo generado para lograr un mismo grado de remoción. Por último, se comparan estas tecnologías en el tratamiento de un agua real contaminada con As(V).

## 2. Metodología.

### 2.1. Materiales y reactivos, y técnicas analíticas

En los experimentos con Fe(0) se evaluaron dos materiales distintos: a) Hierro cerovalente en polvo ( $\mu\text{Fe}(0)$ ) de alta pureza (>99,8%) con un diámetro de partícula entre 0,84 mm y 0,074 mm (> 95%), y b) lana de acero comercial Virulana (wFe(0)), pureza >97%, con un diámetro aproximado de 0,2 mm. En los experimentos de coagulación-floculación se empleó  $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$  y  $\text{FeCl}_3$  de calidad analítica. En los experimentos de electrocoagulación se emplearon electrodos de acero SAE 1010 (0,13% C, 0,6% Mn, 0,04% P, 0,05% S). Se empleó  $\text{Na}_2\text{HAsO}_4$  (98 %, Baker) y  $\text{As}_2\text{O}_3$  (99,95%, Sigma Aldrich) como sales de origen para preparar las soluciones de As(V) y As(III) respectivamente; se emplearon ácido ascórbico ( $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_6$  99,7%, Merck), molibdato de amonio ( $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24}\cdot 4\text{H}_2\text{O}$  81-83% como  $\text{MoO}_3$ , Merck), tartrato de antimonio ( $\text{C}_8\text{H}_4\text{K}_2\text{O}_{12}\text{Sb}_2\cdot 3\text{H}_2\text{O}$ , 99%, Baker), ácido sulfúrico ( $\text{H}_2\text{SO}_4$  98%, Merck), hidróxido de sodio (NaOH 97%, Cicarelli) y el resto de los reactivos empleados fueron de calidad analítica. Se utilizó agua destilada de baja conductividad para los experimentos ( $1 \mu\text{S cm}^{-1}$ ).

En todos los casos se emplearon soluciones sintéticas de As(V) y As(III) de concentración igual a  $5 \text{ mg L}^{-1}$ , preparadas a partir de soluciones concentradas. Para los ajustes de pH se emplearon soluciones diluidas de NaOH o  $\text{H}_2\text{SO}_4$  preparadas en el día. La determinación de As(V) y As(III) fue realizada por la técnica espectrofotométrica del azul de molibdeno<sup>55</sup> usando celdas espectrofotométricas de cuarzo de 1 cm (límite de cuantificación para ambas especies de As:  $50 \mu\text{g L}^{-1}$ ), o de 10 cm de paso óptico (límite de cuantificación para ambas especies de As:  $10 \mu\text{g L}^{-1}$ ) en un espectrofotómetro de doble haz Shimadzu, modelo UV-1700. Se tomaron muestras periódicas de 1 o 5 mL, las cuales fueron filtradas a través de un filtro de nitrato de celulosa de  $0,22 \mu\text{m}$  de poro y 25 mm de diámetro, y llevadas a volumen en matraces de 10 o 25 mL, respectivamente. La determinación de pH y conductividad fue realizada por potenciometría directamente sobre la solución tratada.

También se hicieron experimentos con una muestra de agua real obtenida en las cercanías de la ciudad de Rafaela, Santa Fé. La composición química de esta muestra de agua se indica en la Tabla 1, y corresponde con una muestra cuya composición fue publicada con anterioridad<sup>58</sup>.

Parámetro	Valor
pH	8,2
Conductividad	$3,4 \text{ mS cm}^{-1}$
As(V)	$2,00 \text{ mg L}^{-1}$
As(III)	$< 0,01 \text{ mg L}^{-1}$
$\text{HCO}_3^-$	$1131 \text{ mg L}^{-1}$
$\text{Cl}^-$	$255 \text{ mg L}^{-1}$
$\text{SO}_4^{2-}$	$439,4 \text{ mg L}^{-1}$
$\text{SiO}_3^{2-}$	$33 \text{ mg L}^{-1}$
$\text{NO}_3^-$	$28,1 \text{ mg L}^{-1}$
$\text{F}^-$	$2,3 \text{ mg L}^{-1}$
$\text{Ca}^{2+}$	$4,3 \text{ mg L}^{-1}$
B	$8,6 \text{ mg L}^{-1}$

**Tabla 1:** Composición química de la muestra de agua real estudiada.

### 2.2. Experimentos con Fe(0)

Los experimentos se realizaron en erlenmeyers de 250 mL, en los cuales se colocaron 200 mL de la solución de As (ajustada previamente al pH deseado). A continuación, se agregó la cantidad deseada de material sólido bajo agitación orbital (100 rpm) durante 1 minuto; en los experimentos sin agitación, la misma se interrumpió luego de este tiempo y se reinició durante un minuto de forma previa a la toma de muestra, con el objeto de homogeneizar la concentración de As en la solución, mientras que cuando se trabajó con agitación esta se mantuvo constante durante todo el ensayo. Los experimentos se realizaron a temperatura constante (16 – 20 °C).

### 2.3 Experimentos de Coagulación-Floculación

Los experimentos se realizaron en vasos de precipitados de 1000 mL, en los cuales se colocaron 400 mL de la solución de As (ajustada previamente al pH deseado). A continuación, se agregó la cantidad deseada de coagulante sólido bajo agitación mecánica empleando un equipo tipo Jar Test (Figura 2), se ajustó el pH a 7 empleando  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  y se dejó reaccionar el sistema con agitación durante 15 minutos, luego de los cuales se interrumpió la agitación para permitir el crecimiento de los flóculos; a continuación se tomaron muestras a distintos tiempos de reacción. Los experimentos se realizaron a temperatura constante (16 – 20 °C).

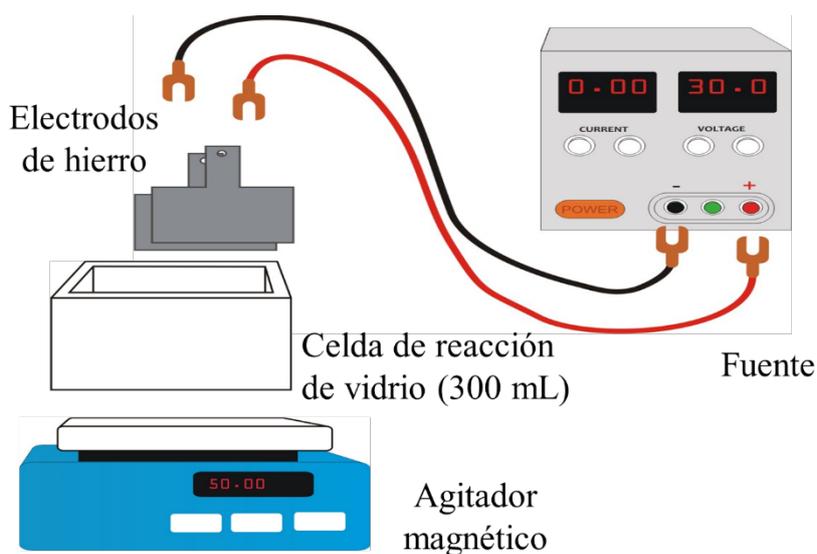


**Figura 2:** Sistema de reacción tipo Jar Test empleado en los experimentos de Coagulación-Floculación.

### 2.4. Experimentos de Electrocoagulación

Los experimentos de electrocoagulación se realizaron en una cuba de vidrio de 300 mL, en la cual se colocaron 250 mL de la solución de As (ajustada previamente a la conductividad deseada empleando soluciones concentradas de NaCl, y luego al pH deseado) y que se encuentra bajo agitación magnética. El uso de NaCl para el ajuste de la conductividad se debe a que la presencia de  $\text{Cl}^-$  disminuye la contribución de la oxidación anódica de  $\text{H}_2\text{O}$  (ec. (13)), además de favorecer la corrosión del Fe(0)

por la formación de puntos y grietas de corrosión localizada, e inhibir la formación de películas pasivantes de oxo-hidróxidos férricos que generan sobrepotenciales que favorecen la reacción (13)<sup>36</sup>. A continuación se introducen los electrodos previamente lavados con una solución diluida de HCl (0,2 M), se dejan en contacto con la solución durante 30 minutos para lograr que se alcance el equilibrio de adsorción de ambas especies de As con la superficie de los electrodos, se toma la muestra inicial y se inicia el experimento al fijar una diferencia de potencial entre los electrodos; la diferencia de potencial se fija de forma tal de obtener la intensidad de corriente (I) deseada. El área activa de cada electrodo fue de 28,6 cm<sup>2</sup>, y se usaron densidades de corriente (DI) entre 0,70 y 3,50 mA cm<sup>-2</sup>, similares a valores reportados en literatura (DI ≥ 1,53 mA cm<sup>-2</sup><sup>48</sup>, DI ≤ 2,50 mA cm<sup>-2</sup><sup>59</sup>) pero inferiores a valores usados (DI ≥ 5 mA cm<sup>-2</sup><sup>36</sup>, DI ≥ 3 mA cm<sup>-2</sup><sup>47</sup>, DI ≥ 5 mA cm<sup>-2</sup><sup>60</sup>), aunque mayores a otros reportados recientemente (DI = 0,4 mA cm<sup>-2</sup><sup>61</sup>); esta DI relativamente baja permite considerar que la contribución de la reacción (14) a la intensidad de corriente es despreciable ya que asegura un bajo sobrepotencial, que a su vez fija el potencial anódico de la interfase, y además evita la pasivación del ánodo<sup>60</sup>. La relación área de electrodo/volumen de reacción utilizada fue de 11,4 m<sup>2</sup> m<sup>-3</sup>, lo que está en el orden usado por otros autores<sup>51,60</sup>. Tanto para el ánodo como para el cátodo se emplearon electrodos de hierro de alta pureza. Los experimentos se realizaron con agitación magnética y a temperatura constante (16 – 20 °C).

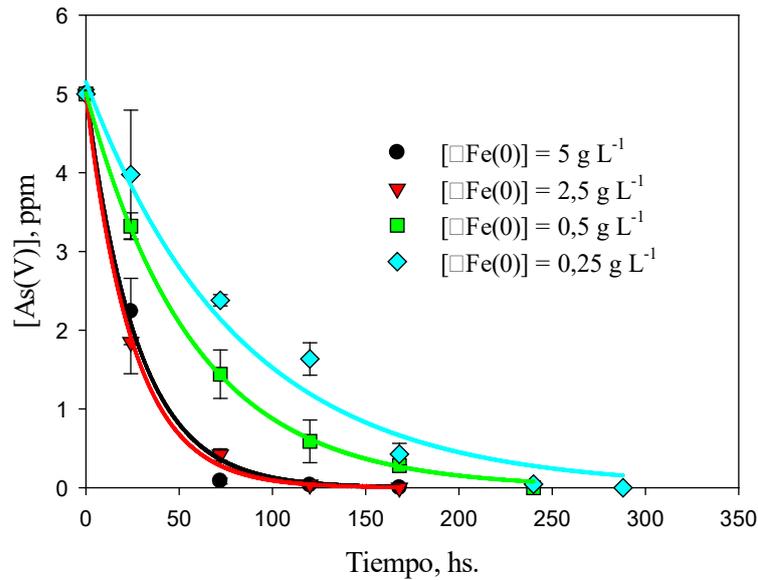


**Figura 3:** Sistema de reacción empleado en los experimentos de Electrocoagulación.

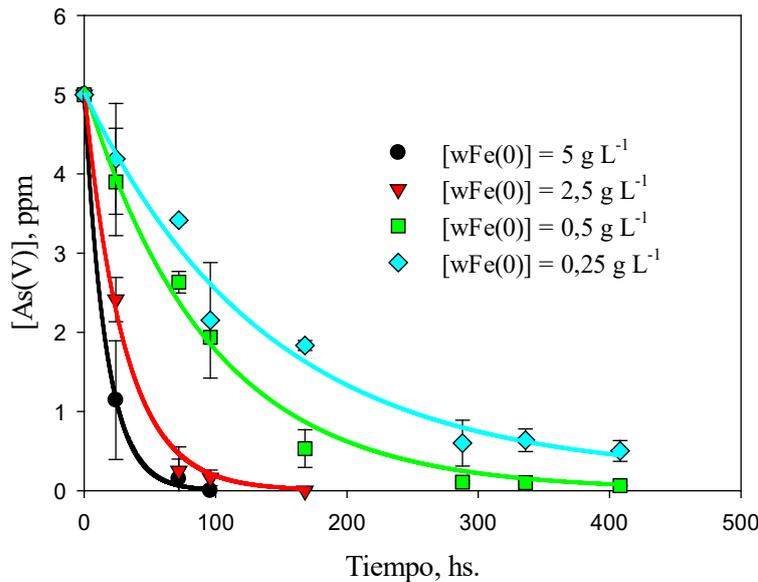
### 3. Resultados y Discusión.

#### 3.1. Remoción de As(V) y As(III) con Fe(0)

Se comparó la capacidad de dos materiales de hierro cerovalente económicos y simples de usar para remover As(V): hierro cerovalente en polvo ( $\mu\text{Fe}(0)$ ) y lana de hierro ( $w\text{Fe}(0)$ ); se empleó As(V) por ser la especie de As mayoritaria en las aguas subterráneas de Argentina<sup>11,16,22</sup>, mientras que se trabajó a pH 7 y en condiciones óxicas (sistema abierto al aire,  $[\text{O}_2] \geq 1 \text{ mg L}^{-1}$ ).



**Figura 4:** Remoción de As(V) empleando distintas dosis de  $\mu\text{Fe}(0)$ . Condiciones:  $[\text{As(V)}]_0 = 5 \text{ mg L}^{-1}$ ,  $\text{pH } 7$ ,  $T = 20 \text{ }^\circ\text{C}$ , conductividad =  $0,03 \text{ mS cm}^{-1}$ , sin agitación. Las barras de error representan el desvío estándar entre duplicados, mientras que las líneas llenas representan el ajuste a una cinética de pseudo-primer orden.



**Figura 5:** Remoción de As(V) empleando distintas dosis de  $w\text{Fe}(0)$ . Condiciones:  $[\text{As(V)}]_0 = 5 \text{ mg L}^{-1}$ ,  $\text{pH } 7$ ,  $T = 20 \text{ }^\circ\text{C}$ , conductividad =  $0,03 \text{ mS cm}^{-1}$ , sin agitación. Las barras de error representan el desvío estándar entre duplicados, mientras que las líneas llenas representan el ajuste a una cinética de pseudo-primer orden.

Los experimentos se hicieron sin agitación, para simular las condiciones de operación del Fe(0) dentro de un filtro, y se emplearon dosis de Fe(0) entre 0,25 y 5 g L<sup>-1</sup>, es decir, entre los valores reportados por la literatura para la remoción de As empleando Fe(0)<sup>44</sup>, e incluso inferiores a los reportados por otros autores, donde solo se obtuvo una remoción de 60% de 0,50 mg L<sup>-1</sup> de As(III) empleando 2,5 g L<sup>-1</sup> de Fe(0), si bien el tiempo de reacción fue de solo 4 hs<sup>62</sup>; por otro lado, algunos autores indican que solo 0,15 g L<sup>-1</sup> son necesarios para remover completamente As(III) en menos de dos horas (empleando 0,50 mg L<sup>-1</sup> de As(III)<sup>63</sup>), e incluso 0,1 g L<sup>-1</sup> parecen

ser suficientes para abatir  $1 \text{ mg L}^{-1}$  de As(III) o As(V)<sup>64</sup>. Se tomaron muestras periódicas hasta que no se observaron cambios significativos en la concentración de As(V); los resultados se muestran en las Figuras 4 y 5.

Los resultados indicados en las Figuras 4 y 5 muestran que la remoción de As(V) empleando estos materiales de Fe(0) es relativamente lenta, siendo necesarios más de 17 días antes de alcanzar el equilibrio (experimentos con  $0,25$  y  $0,5 \text{ g L}^{-1}$  de wFe(0)). Los resultados también muestran que  $\mu\text{Fe}(0)$  es más eficiente que wFe(0), siendo necesaria una dosis de  $0,25 \text{ g L}^{-1}$  para lograr una completa remoción de As(V) ( $[\text{As(V)}]_{\text{final}} \leq 10 \text{ } \mu\text{g L}^{-1}$ ), mientras que se requiere una dosis diez veces mayor de wFe(0) para lograr el mismo nivel final de remoción.

La cinética de remoción de As(V) con ambos materiales de Fe(0) se ajustó a una cinética de pseudo-primer orden, representada por la ecuación (15) e indicada en las Figs. 4 y 5 por las líneas sólidas.

$$[\text{As(V)}] = A \times \exp^{-k \times t} + [\text{As(V)}]_{\infty} \quad (15)$$

A representa la concentración de As(V) removido por reacción con Fe(0), k es la constante cinética de pseudo-primer orden, y  $[\text{As(V)}]_{\infty}$  representa el As que permanece en solución; esta cinética de pseudo-primer orden para la remoción de As(V) con Fe(0) ha sido reportada previamente por otros autores<sup>34,42,65,68</sup>, si bien para concentraciones de As(V) iguales a  $5 \text{ mg L}^{-1}$ , igual a la empleada en los experimentos de las Figs. 3 y 4, Farrel y col.<sup>42</sup> indican que la cinética ajusta a un orden cero. Los valores de estos parámetros para los experimentos mostrados en las Figuras 4 y 5 se muestran en la Tabla 2.

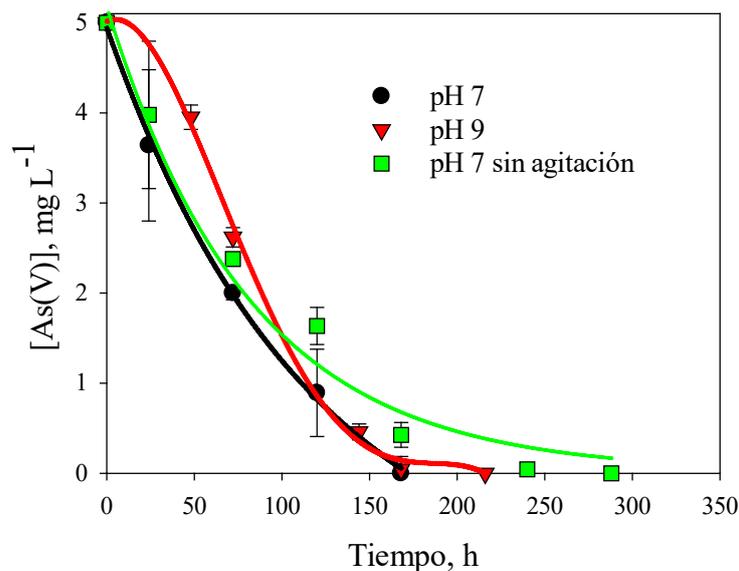
Experimento		A, mg L <sup>-1</sup>	k × 10 <sup>3</sup> , h <sup>-1</sup>	[As(V)] <sub>∞</sub> , mg L <sup>-1</sup>	R <sup>2</sup>
μFe(0)	0,25 g L <sup>-1</sup>	5,0 ± 0,2	12 ± 1	0	0,98
	0,50 g L <sup>-1</sup>	5,00 ± 0,05	17 ± 0,3	0	1
	2,5 g L <sup>-1</sup>	5,0 ± 0,2	37 ± 3	0	0,99
	5,0 g L <sup>-1</sup>	5,0 ± 0,1	40 ± 2	0	1
wFe(0)	0,25 g L <sup>-1</sup>	4,8 ± 0,3	7,2 ± 1,5	0,2 ± 0,3	0,97
	0,50 g L <sup>-1</sup>	5,00 ± 0,05	10,6 ± 0,7	0	0,99
	2,5 g L <sup>-1</sup>	5,0 ± 0,1	33 ± 2	0	1
	5,0 g L <sup>-1</sup>	5,0 ± 0,1	60 ± 2	0	1

**Tabla 2:** Valores de los parámetros de ajuste de los resultados experimentales mostrados en las Figuras 3 y 4 a la Ec. (15).

Los resultados de la Tabla 2 muestran que, en general, la constante de pseudo-primer orden aumenta al incrementarse la dosis de Fe(0) utilizada, si bien para  $\mu\text{Fe}(0)$  parece llegarse a una saturación a la mayor dosis estudiada ( $5 \text{ g L}^{-1}$ ). También puede apreciarse que, excepto para la mayor dosis,  $\mu\text{Fe}(0)$  ofrece mayores velocidades de remoción que wFe(0); esta mayor velocidad no puede asignarse a una mayor área superficial expuesta de  $\mu\text{Fe}(0)$ , ya que estimando esta área para ambos materiales, suponiendo que  $\mu\text{Fe}(0)$  son esferas de un diámetro promedio igual a  $0,4 \text{ mm}$ , y wFe(0) es un cilindro de  $0,2 \text{ mm}$  de diámetro, y empleando una densidad de hierro igual a  $7,86 \text{ g cm}^{-3}$  para ambas fuentes de Fe(0)<sup>66</sup>, puede estimarse que para

$\mu\text{Fe}(0)$  la superficie expuesta es de  $19 \text{ cm}^2 \text{ g}^{-1}$ , mientras que para  $w\text{Fe}(0)$  es de  $26 \text{ cm}^2 \text{ g}^{-1}$ . Por lo tanto, la diferencia debe asignarse a una mayor reactividad del  $\mu\text{Fe}(0)$ , o bien a que el material queda mejor disperso en el sistema de reacción. Las velocidades de remoción obtenidas son similares a las observadas en otros estudios de remoción de As con materiales equivalente a  $\mu\text{Fe}(0)$  y en condiciones experimentales similares<sup>67,68</sup>, pero son aproximadamente 50 veces menores a las observadas para la remoción de As(V) y As(III) por Triszcz y col.<sup>44</sup>, quienes emplearon  $3 \text{ g L}^{-1}$  de un material de hierro idéntico a  $w\text{Fe}(0)$  y por Biterna y col.<sup>69</sup>, quienes emplearon un material similar a  $\mu\text{Fe}(0)$ ; la diferencia podría deberse a que en nuestros experimentos se empleó una concentración de As(V) mucho mayor ( $5 \text{ mg L}^{-1}$  vs  $0,1 - 0,2 \text{ mg L}^{-1}$ ), el cual disminuye la velocidad de remoción de As(V)<sup>67</sup> (si bien otros estudios reportan que la velocidad de corrosión no se ve influida por conc. de As(V) mayores a  $0,1 \text{ mg L}^{-1}$ <sup>34</sup>), posiblemente debido a que inhibe la corrosión del Fe(0) (tal como se indicó en la Introducción), y a una menor conductividad de la solución de As(V) tratada ( $1,5 \text{ mS cm}^{-1}$  en<sup>44</sup> vs  $0,03 \text{ mS cm}^{-1}$  empleados en este trabajo).

A continuación se analizó el efecto de la agitación en la eficiencia de remoción de As(V) con  $\mu\text{Fe}(0)$  empleando  $0,25 \text{ g L}^{-1}$  de este material, la dosis mínima requerida para lograr una remoción completa de As(V). También se analizó el efecto del pH, realizando un experimento a pH 9 bajo agitación. Los resultados se muestran en la Figura 6.



**Figura 6:** Abatimiento de As(V) mediante adsorción y coprecipitación con Fe(0). Condiciones:  $[\text{As(V)}]_0 = 5 \text{ mg L}^{-1}$ ,  $[\mu\text{Fe}(0)] = 0,25 \text{ g L}^{-1}$ ,  $T = 20 \text{ }^\circ\text{C}$ , conductividad =  $0,03 \text{ mS cm}^{-1}$  (muestras a pH 7) o  $0,25 \text{ mS cm}^{-1}$ , con agitación salvo indicación.

Tal como se observa en la Figura 6, la agitación aumenta la velocidad de remoción de As(V), permitiendo lograr una remoción completa de este contaminante en 168 hs (7 días), mientras que sin agitación fueron necesarias 288 hs (12 días); debe destacarse que la velocidad de remoción sigue siendo muy pequeña comparado con referencias de la literatura<sup>Error! Marcador no definido.</sup>. También puede apreciarse que, a pH 9 con agitación, la remoción de As(V) es más lenta que a pH 7, siendo necesarias 216 hs (9 días) para lograr una  $[\text{As(V)}] < 10 \text{ } \mu\text{g L}^{-1}$ , y a pesar de que la solución tiene una mayor conductividad, lo que debería aumentar la velocidad

de corrosión. Debe destacarse que, en todos los casos, se logra una remoción completa de As(V) de una solución con  $[As(V)] = 5 \text{ mg L}^{-1}$  con una dosis de  $0,25 \text{ g L}^{-1}$  de  $\mu\text{Fe}(0)$ , lo que implica una relación molar Fe:As de 67:1, lo cual es mayor a la RM Fe:As 30:1 encontrada por Bang y col. para el tratamiento de As con Fe(0) [35], si bien los autores emplearon un sistema de flujo que puede considerarse más eficiente; por otro lado, es menor a la reportada por Lien y Wilkin (RM Fe:As 179:1) para la remoción de  $50 \text{ mg L}^{-1}$  de As(III)<sup>68</sup>, por Su y Puls (RM 758:1<sup>43</sup>) y por Nikolaidis y col. (RM Fe:As 305:1 [65]), e inclusive es menor a la reportada por Yuan y Lien para Fe(0) nanoparticulado (RM 134:1)<sup>70</sup>, material que es reconocido por su gran reactividad. Debe destacarse que, si bien no se hicieron estudios de remoción de As(III) empleando Fe(0), estudios previos indican que su remoción es aún más lenta que para As(V)<sup>41</sup>, en parte porque la remoción de As(III) implica su oxidación a As(V), y si bien esta oxidación no es completa, en experimentos estrictamente anaeróbicos la oxidación representa 28 % del As(III) inicial removido<sup>68</sup>. Por todo esto se consideró que esta tecnología era poco eficiente para As(III) dado los largos tiempos de reacción involucrados.

### 3.2. Remoción de As(V) y As(III) con Coagulantes-Floculantes

En los experimentos de remoción de As(V) y As(III) empleando coagulación-floculación se buscó determinar la dosis mínima necesaria para remover ambas especies hasta concentraciones iguales o inferiores a  $0,01 \text{ mg L}^{-1}$ , empleando  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  para ajustar el pH de la solución a 7 luego de la adición de los coagulantes-floculantes. En la Tabla 3 se muestran los resultados del tratamiento de una solución conteniendo As(V) empleando  $\text{FeCl}_3$  y  $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ .

Experimento		[As(V)], $\text{mg L}^{-1}$
$\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$	$0,10 \text{ g L}^{-1}$	0,13
	$0,25 \text{ g L}^{-1}$	< LD
	$0,50 \text{ g L}^{-1}$	< LD
	$2,5 \text{ g L}^{-1}$	< LD
	$5,0 \text{ g L}^{-1}$	< LD
$\text{FeCl}_3$	$0,25 \text{ g L}^{-1}$	< LD
	$0,50 \text{ g L}^{-1}$	< LD
	$2,5 \text{ g L}^{-1}$	< LD
	$5,0 \text{ g L}^{-1}$	< LD

**Tabla 3:** Abatimiento de As(V) con distintos coagulantes-floculantes. Condiciones:  $[As(V)]_0 = 5 \text{ mg L}^{-1}$ , pH 7 (cte., ajustado con  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ ),  $T = 20 \text{ }^\circ\text{C}$ , agitación mecánica, tiempo de reacción: 15 minutos.

El estudio que se muestra en la Tabla 3 muestra que, a pH 7,  $\text{FeCl}_3$  y  $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$  son igualmente eficientes para remover As(V), siendo necesario  $0,25 \text{ g L}^{-1}$  de ambos coagulantes para obtener una concentración final de As(V) inferior a  $0,01 \text{ mg L}^{-1}$ , lo que implica que fueron necesarias una relación molar (RM) Al:As 22:1 y una RM Fe:As

23:1 para lograr una adecuada remoción de este contaminante, similar a la reportada por otros autores para la remoción de As(V) con  $\text{FeCl}_3$  (RM Fe:As 15:1<sup>71</sup>; RM Fe:As entre 5:1 y 191:1<sup>60</sup>). Se tomaron muestras luego de 15, 30 y 60 minutos de reacción, y luego de 24 hs, sin que se observen diferencias significativas entre ellas, lo que permite concluir que la reacción es rápida y que prácticamente se completa luego de 15 minutos.

Si bien pueden emplearse otros coagulantes que tengan hierro, como  $\text{FeSO}_4$  o  $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ , reportes de literatura indican que, para el tratamiento de As(V), las sales de Fe(II) son menos eficientes, y que el sulfato férrico es igual de eficiente que el  $\text{FeCl}_3$ <sup>71</sup>, si bien otros autores sostienen que los compuestos de Fe(II) son más eficientes<sup>72</sup>. Por otro lado, el estudio del efecto del pH indica que la remoción de As(V) con cloruro férrico es más eficiente a valores de pH entre 7 y 8<sup>71</sup>.

A continuación, se repitieron estos experimentos pero empleando As(III) en vez de As(V). Los resultados se muestran en la Tabla 4.

Experimento		[As <sub>total</sub> ], mg L <sup>-1</sup>
Al <sub>2</sub> (SO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub>	0,25 g L <sup>-1</sup>	5,00
	2,5 g L <sup>-1</sup>	3,91
	5,0 g L <sup>-1</sup>	3,60
FeCl <sub>3</sub>	0,25 g L <sup>-1</sup>	0,06
	0,50 g L <sup>-1</sup>	< LD
	2,5 g L <sup>-1</sup>	< LD

**Tabla 4:** Abatimiento de As(III) con distintos coagulantes-floculantes. Condiciones: [As(III)]<sub>0</sub> = 5 mg L<sup>-1</sup>, pH 7 (cte., ajustado con Ca(OH)<sub>2</sub>), T= 20 °C, agitación mecánica, tiempo de reacción: 15 minutos.

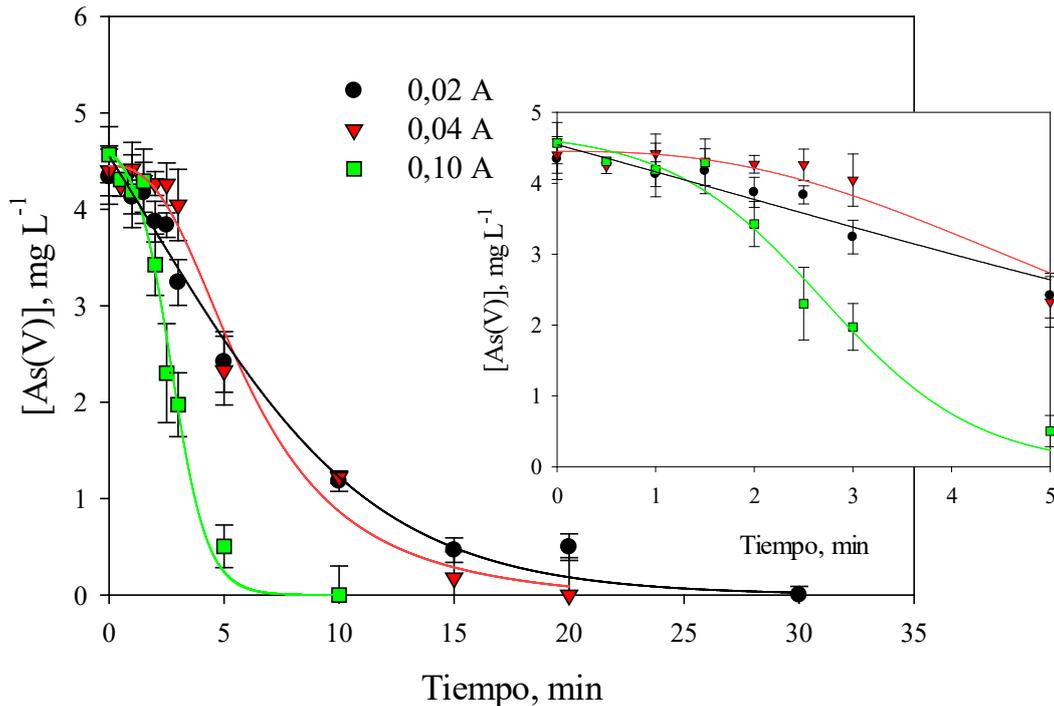
Los resultados de la Tabla 4 muestran claramente que Al<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub> no es eficiente para remover As(III), lo que ha sido previamente reportado por otros autores; por otro lado, el FeCl<sub>3</sub> sí fue eficiente para remover As(III), si bien se requiere el doble de la dosis requerida para remover una misma concentración de As(V), tal como ha sido observado por otros autores<sup>48</sup>. Puede concluirse que FeCl<sub>3</sub> es el coagulante más eficiente para remover As, tal como se indica en un review reciente sobre tratamientos de arsénico<sup>73</sup>.

### 3.3. Remoción de As(V) y As(III) mediante Electrocoagulación.

Los experimentos de electrocoagulación se llevaron a cabo en el reactor descrito en la Sección 2.4. Antes de cada experimento, los electrodos fueron sumergidos durante 1 minuto en una solución de HCl 0,20 M y luego enjuagados con agua pura para remover impurezas y óxidos preexistentes, y lograr así una superficie limpia que genere menores sobrepotenciales para las reacciones anódicas y catódicas. Sin embargo, en todos los casos se observó que, al sumergir los electrodos en la solución de As, tenía lugar una adsorción parcial de As equivalente a 1 mg L<sup>-1</sup> aproximadamente, que fue constante para As(V) y As(III) y para todos los pHs estudiados. Esta remoción de As se asoció a la adsorción en oxohidróxidos de Fe formados en la superficie de los electrodos; esta reacción llegó a su equilibrio luego de 30 minutos de poner en contacto los electrodos con la solución, y no se observaron cambios durante 2 hs después de transcurridos los 30 minutos iniciales,

lo que indica que la oxidación de los electrodos por el  $O_2$  disuelto puede considerarse despreciable en las condiciones experimentales probadas, y que los cambios observados en la concentración de As(V) o As(III) durante el tratamiento se debieron exclusivamente al proceso de electrocoagulación.

Inicialmente se estudió el efecto de la intensidad de corriente  $I$  (o lo que es lo mismo, la densidad de corriente, dado que la superficie de los electrodos fue constante durante todos los experimentos) en la remoción de As(V) a pH 7 y con una conductividad entre 0,42 y 0,61  $mS\ cm^{-1}$ . Los resultados se muestran en la Figura 7.



**Figura 7:** Abatimiento de As mediante EC. Condiciones:  $[As]_0 = 5\ mg\ L^{-1}$ , pH 7,  $T = 23\ ^\circ C$ , tensión = 2,4 - 10,5 V, conductividad = 0,42 - 0,61  $mS\ cm^{-1}$ .

La Figura 7 muestra que, al incrementarse la intensidad de corriente, disminuye el tiempo requerido para lograr la completa remoción de As(V), siendo de 30, 20 y 10 minutos para  $I = 0,02$ , 0,04 y 0,10 A, respectivamente; debe destacarse que, si bien la velocidad de remoción aumenta al aumentar  $I$ , la relación no es directamente proporcional, sino que es más eficiente cuanto menor es la intensidad de corriente empleada. La disolución de Fe ( $[Fe]_{disuelto}$ ) puede estimarse a partir de la corriente circulada empleando la ec. (14) si se desprecia la contribución de la ec. (16) al valor de  $I$  (tal como se discutió en la Sección 2.4):

$$[Fe]_{disuelto} = \frac{I \times t}{2 \times 96485\ C\ mol^{-1} \times V} \quad (16)$$

donde  $t$  es el tiempo de reacción y  $V$  el volumen de reacción. A partir de la ec. (16) puede calcularse entonces la relación Fe:As necesaria para una completa remoción de As(V) a las tres intensidades estudiadas: RM Fe:As 11:1, 15:1 y 19:1 para  $I = 0,02$ , 0,04 y 0,10 A, respectivamente, valores similares a los reportados en literatura para el

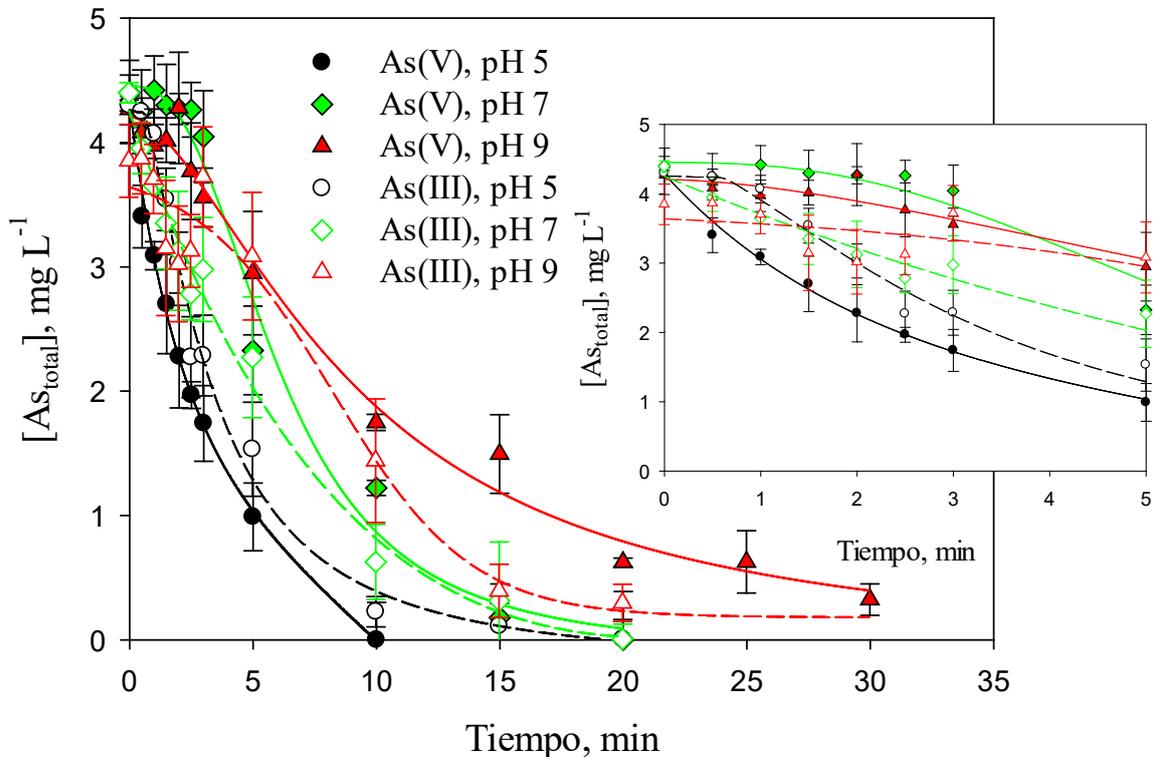
tratamiento por ECFE electrocoagulación (RM Fe:As  $\geq 12,1$ )<sup>60</sup>. Esta mayor eficiencia de la ECFE a bajas intensidades ha sido observada por otros investigadores<sup>47,60</sup>.

También se evaluó la potencia eléctrica consumida (CE) para remover completamente As(V) para las tres intensidades estudiadas, empleando la tensión usada (U) en cada experimento (U = 2,40, 5,20 y 10,5 V para I = 0,02, 0,04 y 0,10 A, respectivamente). El valor de CE se calculó a partir de la ec. (17):

$$CE = \frac{U \times I \times t}{V} \quad (17)$$

Los valores de CE obtenidos fueron 0,096, 0,28 y 0,70 kWh m<sup>-3</sup> para I = 0,02, 0,04 y 0,10 A, respectivamente, lo que, junto con los menores valores de RM Fe:As, indica claramente que la condición de operación más eficiente es la de menor I; sin embargo, todos los valores de CE obtenidos son aceptables desde un punto de vista del consumo eléctrico del tratamiento, y que para una aplicación real debe considerarse que un mayor tiempo de reacción implica un mayor tiempo de residencia y, por lo tanto, un mayor reactor, lo que a su vez incrementa los costos fijos. Dado que la eficiencia con I =0,04 A no era mucho mayor a la obtenida a la intensidad menor, los restantes experimentos se realizaron a esta intensidad.

A continuación, se evaluó la eficiencia de la ECFE para remover As(V) y As(III) a tres valores de pH diferentes (5,7 y 9). Los resultados obtenidos se muestran en la Figura 8.



**Figura 8:** Abatimiento de As mediante EC. Condiciones:  $[As]_0 = 5 \text{ mg L}^{-1}$ , pH 7,  $T = 23 \text{ }^\circ\text{C}$ , tensión = 4,1 - 10 V,  $I = 0,04 \text{ A}$ , conductividad = 0,42 - 0,61  $\text{mS cm}^{-1}$ . Inset: primeros 5 minutos de reacción.

Los experimentos realizados a distintos pH muestran que, tanto para As(III) como para As(V), la remoción es más eficiente a pH 5, coincidente con estudios de adsorción de As(V) en arena recubierta con óxidos de hierro [74], y que podría deberse a una mayor atracción electrostática entre el As(V) (como anión a  $\text{pH} > 2,1^{11,14}$ ) y la superficie de los oxohidróxidos de Fe(II)/Fe(III) formados durante el proceso (la carga positiva neta de estos óxidos aumenta al disminuir el  $\text{pH}^{29,74}$ ), como por ejemplo lepidocrocita<sup>50</sup>, cuyo punto isoeléctrico está alrededor de  $\text{pH} 7^{51}$ ; de acuerdo a Gomes y col., a pH 6 la remoción es más eficiente que a pH 4 y 10 debido a una menor velocidad de remoción de As(V) por co-precipitación a estos pHs<sup>47</sup>, mientras que Kumar y col.<sup>48</sup> indican que la ECFe es igualmente eficiente entre pH 6 y 8, y otros autores indican que entre pH 5 y 8 es posible lograr una completa remoción de As por ECFe<sup>50</sup>. La menor eficiencia a medida que aumenta el pH es más marcado para As(V), lo que concuerda con estudios de coagulación de ambas especies de As con  $\text{FeCl}_3$ <sup>78</sup>.

Excepto para el experimento con As(V) a pH 5, en todos los experimentos se observa un cierto período de inducción que puede apreciarse en el inset de la Figura 8, y que dura entre 1 minutos para As(III) a pH 5 y 5 minutos para los experimentos a pH 9. Claramente este período de inducción es mayor para los experimentos a pH más altos, y puede deberse a la formación de depósitos insolubles de hidróxidos de Fe y/o de precipitados de Fe con As en la superficie de los electrodos que limitan la difusión al seno de la solución de las especies de Fe(II) y Fe(III) producidas en la corrosión anódica. Otra posibilidad es que fuera necesario un cierto tiempo para que se oxide el Fe(II) de la solución, formando así el Fe(III) que luego precipita permitiendo la remoción de As de la solución; sin embargo, la oxidación de Fe(II) es mayor a valores más elevados de pH, por lo que este período de inducción debería ser mayor para los experimentos a pH más ácido, lo que es lo opuesto a lo observado en la Figura 8. Una vez concluido este período de inducción, la cinética de remoción se ajusta a un pseudo-primer orden respecto de la concentración de As en todos los casos, lo que ha sido observado por otros autores<sup>51,75</sup>. Debe destacarse que, salvo en el experimento a pH 5 donde la remoción de As(V) es más rápida, la remoción completa de As(V) y de As(III) ocurre a un mismo tiempo de tratamiento a los distintos pHs, lo que muestra que la ECFe es igualmente eficiente para ambas especies de As. Aunque no se muestra, se detectó la formación y posterior remoción de As(V) en solución durante la ECFe de As(III) a los tres valores de pH estudiados (siendo mayor la concentración a mayor valor de pH), lo cual coincide con estudios previos de EC que indican que hay una oxidación parcial de As(III) a As(V) durante el tratamiento<sup>46,47</sup>; incluso, algunos trabajos consideran la oxidación a As(III) el paso limitante en la remoción de arsénico de agua<sup>53</sup>.

Como la concentración de As(V) o As(III) es igual en todos los experimentos mostrados en la Figura 8, la RM Fe:As necesaria para remover As aumenta a medida que aumenta el pH, reflejando la menor eficiencia de la ECFe a pH alcalino, obteniéndose a pH 5 un RM Fe:As 7,5: 1 y 15:1 para As(V) y As(III), respectivamente, mientras que a pH 7 RM Fe:As fue RM 15:1 para ambas especies de As, y finalmente, para pH 9 se obtuvo una RM Fe:As de 23,5:1 y 25:1 para As(V) y As(III), respectivamente; debe destacarse que, a pH 9, no se alcanzó una remoción completa para ninguna de las especies de As estudiadas.

Los valores de tensión aplicada  $U$  al inicio y al final de cada experimento se muestran en la Tabla 5, junto con el valor de CE requerido para lograr una completa remoción de As. Dada la pequeña variación observada en los valores de  $U$ , no se indican los valores obtenidos a tiempos intermedios; para el cálculo de CE se usó un valor promedio entre  $U_{inicial}$  y  $U_{final}$ .

<i>Experimento</i>		$U_{inicial}, V$	$U_{final}, V$	CE, kWh m <sup>-3</sup>
As(III)	pH 5	5,9 V	5,7 V	0,31
	pH 7	5,1 V	5,2 V	0,27
	pH 9	11,6 V	11,6 V	0,93
As(V)	pH 5	5,9 V	5,7 V	0,15
	pH 7	5,2 V	5,2 V	0,28
	pH 9	10,3 V	9,7 V	0,80

**Tabla 5:** Tensión inicial y final aplicada en los experimentos indicados en la Figura 8.

Tal como puede apreciarse, la mayor tensión corresponde a los experimentos a pH 9, lo que coincide con el mayor período de inducción observado a este pH, por lo que puede considerarse que a este pH 9 se produce una inactivación parcial del electrodo que conduce a un aumento de la tensión. La mayor tensión requerida a pH 9, junto con el mayor consumo eléctrico, se traduce en un consumo eléctrico notoriamente superior a pH 9, mientras que para pH 5 y 7 el CE es bajo, y se encuentra debajo del límite inferior del rango por otros autores para el tratamiento por ECFe de As (0,33 - 0,62 kWh m<sup>-3</sup> [76]), si bien otros autores reportan consumos eléctricos muy inferiores (0,0076 - 0,0635 kWh m<sup>-3</sup> [77]), si bien en este último caso emplearon una concentración de As de 0,5 mg L<sup>-1</sup>, un orden inferior al valor usado en este trabajo.

### 3.4. Comparación entre tecnologías y aplicación a un agua real.

En la tabla 6 se comparan las distintas tecnologías estudiadas en este trabajo en función de la dosis mínima de reactivo o de la intensidad de corriente, del tiempo de reacción y de la relación molar Fe:As o Al:As requeridos para remover completamente As(III) o As(V) de una solución conteniendo 5 mg L<sup>-1</sup> de As, a pH 7 y con una conductividad entre 0,42 y 0,61 mS cm<sup>-1</sup>.

<i>Experimento</i>	Tratamiento de As(V), dosis mínima / tiempo de reacción / RM	Tratamiento de As(III), dosis mínima/ tiempo de reacción / RM
$\mu\text{Fe}(0)$	$< 0,25 \text{ g L}^{-1} / 168 \text{ hs} / \text{Fe:As}$ $< 67:1$	---
wFe(0)	$0,50 \text{ g L}^{-1} / 168 \text{ hs} / \text{Fe:As}$ $134:1$	---
Coagulación con $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$	$0,25 \text{ g L}^{-1} / 15 \text{ min} / \text{Al:As}$ $22:1$	$> 5,00 \text{ g L}^{-1} / 15 \text{ min} /$ $\text{Al:As} > 438:1$
Coagulación con $\text{FeCl}_3$	$< 0,25 \text{ g L}^{-1} / 15 \text{ min} / \text{Fe:As}$ $< 23:1$	$0,50 \text{ g L}^{-1} / 15 \text{ min} / \text{Fe:As}$ $46:1$
Electrocoagulación	$0,04 \text{ A} / 20 \text{ min} /$ $\text{Fe:As } 15:1$	$0,04 \text{ A} / 20 \text{ min} /$ $\text{Fe:As } 15:1$

**Tabla 6:** Comparación entre las distintas tecnologías estudiadas para la remoción de As(V) y As(III) de soluciones sintéticas. Condiciones: [As(V)] o [As(III)] =  $5 \text{ mg L}^{-1}$ , pH 7 (cte.),  $T = 20 \text{ }^\circ\text{C}$ , conductividad =  $0,42 - 0,61 \text{ mS cm}^{-1}$ .

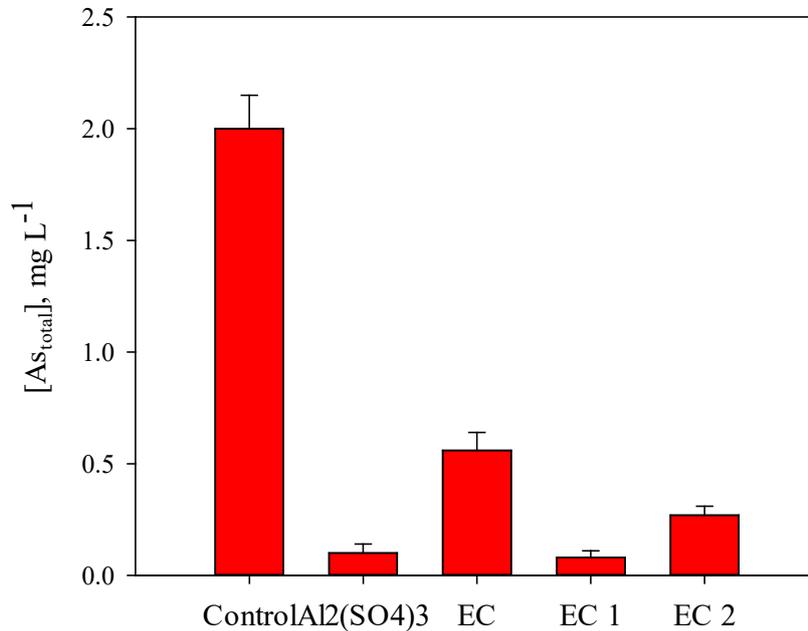
Puede apreciarse que, tanto para  $\mu\text{Fe}(0)$  como para los coagulantes, la dosis mínima necesaria para remover completamente  $5 \text{ mg L}^{-1}$  de As(V) es  $0,25 \text{ g L}^{-1}$ , pero la ventaja de los coagulantes es el menor tiempo de reacción necesario, y que además generan una menor cantidad de residuos al corresponder una menor relación molar Fe:As para la misma dosis, si bien los coagulantes presentan la desventaja de que los contraiones (cloruro y sulfato para  $\text{FeCl}_3$  y  $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ , respectivamente) permanecen en el agua tratada, aumentando la conductividad de la misma. Por otro lado, la electrocoagulación presenta la ventaja de generar la menor cantidad de residuos de todos los métodos estudiados, no aumenta la conductividad de la solución ya que no libera contraiones, y el tiempo de reacción es prácticamente el mismo que el de los coagulantes; además, es igualmente eficiente para remover ambas especies de As. La principal desventaja de la ECFe es el consumo eléctrico, pero los valores obtenidos de  $0,28 \text{ kWh m}^{-3}$  puede considerarse aceptable para el tratamiento de agua. Por lo tanto, puede concluirse que la ECFe es el método para el tratamiento de agua con arsénico.

A continuación se aplicó la ECFe durante 15 minutos y la coagulación con  $0,50 \text{ g L}^{-1}$   $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$  al tratamiento de una muestra de agua real, cuya composición química fue descrita en la sección 2. Los resultados de ECFe se compararon con los obtenidos de tratar una solución de As(V) de concentración, pH y conductividad a la muestra real, y otra que además de tener igual concentración de As(V), pH y conductividad tenía además igual concentración de bicarbonato, un anión que suele inhibir el tratamiento de As por ECFe<sup>51</sup>. En resumen, se realizaron 4 ensayos:

- 1) Muestra de agua real tratada con  $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$
- 2) EC: muestra de agua real tratada con electrocoagulación.
- 3) EC1: muestra sintética de igual [As(V)], pH y conductividad que el agua real tratada con electrocoagulación.

- 4) EC2: muestra sintética de igual  $[\text{As(V)}]$ , pH, conductividad y  $[\text{HCO}_3^-]$  que el agua real, tratada con electrocoagulación.

Los resultados se muestran en la Figura 9:



**Figura 9:** Remoción de As total de una muestra de agua real. Condiciones:  $[\text{As}]_0 = 2 \text{ mg L}^{-1}$ , pH 8,2,  $T = 27 \text{ }^\circ\text{C}$ ,  $U = 1,5 \text{ V}$ ,  $I = 0,04 \text{ A}$ , conductividad =  $3,40 \text{ mS cm}^{-1}$ ,  $t = 15 \text{ min}$ . Dosis  $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 = 0,5 \text{ g L}^{-1}$ .

La comparación entre la concentración final luego del tratamiento para el agua real y las muestras sintéticas EC1 y EC2 indican que la presencia de  $\text{HCO}_3^-$  y algún otro interferente son los responsables de esta menor eficiencia. Tal como se indicó antes, esta inhibición por  $\text{HCO}_3^-$  para la adsorción de As(V) en óxidos de hierro ha sido reportada<sup>51,74</sup>, si bien otros reportes indican que  $\text{HCO}_3^-$  no inhibe la remoción de As(III) ni As(V) por coagulación con  $\text{FeCl}_3$ <sup>78</sup>; por otro lado, la inhibición observada en la muestra sintética preparada con  $\text{HCO}_3^-$  es menor a la observada en la muestra real, y podría deberse a la presencia de  $\text{SiO}_3^{2-}$  en el agua real, que inhibe más fuertemente que el  $\text{HCO}_3^-$  la adsorción de As(V) en óxidos de hierro<sup>74,78</sup>, al menos en concentraciones mayores a  $1 \text{ mg L}^{-1}$ , debido a que carga negativamente las partículas de los oxohidróxidos de hierro, y por ocupar los sitios activos de adsorción de As<sup>78</sup>. Si bien el agua real, a diferencia de la sintética, tiene  $\text{Ca}^{2+}$  en solución que favorece la remoción de As(V), el efecto inhibitorio de  $\text{SiO}_3^{2-}$  es más fuerte<sup>74</sup>, aunque otros estudios indican que el  $\text{Ca}^{2+}$  limita la inhibición por silicato, al menos para As(V)<sup>78,79</sup>, pero es posible que en este caso, al ser mucho menor la concentración de  $\text{Ca}^{2+}$  respecto de la de  $\text{SiO}_3^{2-}$ , el efecto positivo del  $\text{Ca}^{2+}$  no llega a apreciarse. Por otro lado, debe indicarse que el silicato modifica la especiación de los oxohidróxidos de hierro formados, favoreciendo la formación de Si-ferrihidrita y reduciendo la redisolución de As(V) al envejecer el sólido formado<sup>79</sup>. Por último, debe mencionarse que la presencia de fluoruro también podría estar inhibiendo la remoción de As(V) por ECFe en la muestra real.

Las relaciones molares RM Fe:As para la muestra real tratada fueron de 37:1, aproximadamente el doble de los valores obtenidos en los experimentos para As(V)

en la Figura 8; por otro lado, para el tratamiento de la muestra real el potencial aplicado fue mucho menor al aplicado para las muestras sintética (1,5 V vs 5,8 V para las muestras a pH 7), lo que se tradujo en un CE de solo 0,06 kWh m<sup>-3</sup>.

El potencial aplicado U está dado por la ecuación (18)<sup>51</sup>:

$$U = E_a + \eta_a - E_c + \eta_c + \eta_{IR} \quad (18)$$

E<sub>a</sub> y E<sub>c</sub> son los potenciales de las reacciones anódicas y catódicas respetivamente, η<sub>a</sub> y η<sub>c</sub> son los sobrepotenciales asociados con las reacciones anódicas y catódicas, y η<sub>IR</sub> es la reistencia eléctrica de la solución, que a su vez está definido por la ecuación (19):

$$\eta_{IR} = \frac{I \times d}{A \times k} \quad (19)$$

donde d es la distancia entre los electrodos, A es el área de los electrodos y k es la conductividad de la solución. Con una intensidad de corriente de 0,04 A y con las muestras sintéticas (k = 0,42 mS cm<sup>-1</sup>), el valor de η<sub>IR</sub> que se obtiene es de 3,3 V, por lo que este parámetro es el principal responsable de la tensión aplicada (U = 5,8 V); por otro lado, en la muestra real (k = 3,4 mS cm<sup>-1</sup>), el valor de η<sub>IR</sub> es de 0,34 V, lo que indica que la conductividad de la solución ya no es al parámetro que más influye en la tensión aplicada (U = 1,5 V), sino que es alguno de los otros sobrepotenciales el determinante.

#### 4. Conclusiones.

Los resultados obtenidos muestran que la ECFe es el proceso más eficiente para la remoción de As(III) y As(V) de soluciones acuosas, pudiendo completar el proceso con un consumo eléctrico menor a 0,7 kWh m<sup>-3</sup>, por lo que puede considerarse a este proceso como económico, además de resultar el tratamiento que genera la menor cantidad de residuos sólidos. Entre los procesos de coagulación-floculación, se comprobó que el FeCl<sub>3</sub> es el coagulante más eficiente, ya que requiere menor dosis que el sulfato de aluminio y es eficiente para remover ambas especies de arsénico, mientras que el sulfato de aluminio no es eficiente para remover As(III). Por último, el uso de Fe(0) presenta el gran inconveniente de requerir largos tiempos de reacción, si bien las dosis requeridas son iguales a las de los coagulantes/floculantes y no generan cambios en la conductividad del agua tratada.

Por último de la aplicación de ECFe a la muestra de agua real puede apreciarse que en estos casos puede ser necesarios mayores tiempos de tratamiento (y mayor cantidad de residuo generado) que para las muestras sintéticas debido a la presencia de sustancias que compiten o disminuyen la eficiencia de remoción de As, especialmente bicarbonato y silicato; sin embargo, es posible que los costos no se vean incrementados de forma significativa que la mayor conductividad dela muestra real permiten aplicar un menor potencial que en las muestras sintéticas al disminuir en un orden de magnitud la reistencia óhmica.

## 5. Agradecimientos.

Los autores, estudiantes y profesionales pertenecientes a los Departamentos de Ingeniería Química y Ciencias Básicas: UDB-Química, de la Facultad Regional Buenos Aires, Universidad Tecnológica Nacional, agradecen a las autoridades respectivas, quienes facilitaron la realización de los ensayos que dieron lugar al presente trabajo.

## 6. Referencias.

1. B. K. Mandal, K. T. Suzuki, Arsenic round the world: a review, *Talanta* 58 (2002) 201–235
2. V. K. Sharma, M. Sohn, Aquatic arsenic: Toxicity, speciation, transformations, and remediation, *Environ. Intern.* 35 (2009) 743–759.
3. J. C. Ng, Environmental contamination of arsenic and its toxicological impact on humans, *Environ. Chem.* 2 (2005) 146–160.
4. M. F. Hughes, B. D. Beck, Y. Chen, A. S. Lewis, D. J. Thomas, Arsenic Exposure and Toxicology: A Historical Perspective, *Toxicol. Sci.* 123(2) (2011) 305–332.
5. M. Zubair, C. J. Martyniuk, A review on hemato-biochemical, accumulation and pathomorphological responses of arsenic toxicity in ruminants, *Toxin reviews* (2018), DOI: 10.1080/15569543.2018.1442347.
6. P. Sen, T. Biswas, Arsenic: the largest mass poisoning of a population in history, *BMJ* 346 (2013), doi: 10.1136/bmj.f3625.
7. S. Kim, D.-Y. Ryu, A short review of arsenic-induced toxicity, *J. Prev. Vet. Med.* 40 (2016) 46–52.
8. P. Mandal, An insight of environmental contamination of arsenic on animal health, *Em. Cont.* 3 (2017) 17–22.
9. ATSDR, Priority List of Hazardous Substances for 2017, disponible en: <https://www.atsdr.cdc.gov/SPL/index.html>.
10. M. B. Shakoor, R. Nawaz, F. Hussain, M. Raza, S. Ali, M. Rizwan, S.-E. Oh, S. Ahmad, Human health implications, risk assessment and remediation of As-contaminated water: A critical review, *Sci. Total Environ.* 601–602 (2017) 756–769.
11. P.L. Smedley, D.G. Kinniburgh, A review of the source, behaviour and distribution of arsenic in natural waters, *App. Geochem.* 17 (2002) 517–568.
12. WHO (World Health Organization) Guidelines for Drinking-water Quality, 4ta ed., WHO (ed.) (2011) Ginebra, Suiza.  
[http://whqlibdoc.who.int/publications/2011/9789241548151\\_eng.pdf](http://whqlibdoc.who.int/publications/2011/9789241548151_eng.pdf).
13. M. I. Litter, M. E. Morgada, J. Bundschuh, Possible treatments for arsenic removal in Latin American waters for human consumption, *Environ. Pollut.* 158 (2010) 1105–1118.
14. J. V. Wiertz, M. Mateo, B. Escobar, Mechanism of pyrite catalysis of As(III) oxidation in bioleaching solutions at 30 °C and 70 °C, *Hydrometallurgy* 83 (2006) 35–39.
15. D. G. Ahoulé, F. Lalanne, J. Mendret, S. Brosillon, A. H. Maïga, Arsenic in African Waters: A Review, *Water Air Soil Pollut.* 226 (2015) 302, DOI: 10.1007/s11270-015-2558-4.
16. H. B. Nicolli, J. Bundschuh, M. C. Blanco, O. C. Tujchneider, H. O. Panarello, C. Dapeña, J. E. Rusansky, Arsenic and associated trace-elements in groundwater from the Chaco-Pampean plain, Argentina: Results from 100 years of research, *Sci. Tot. Environ.* 429 (2012) 36–56.
17. R. Smith, R. Knight, S. Fendorf, Overpumping leads to California groundwater arsenic threat, *Nature Communications* 9(1) (2018), DOI: 10.1038/s41467-018-04475-3.
18. P. Ravenscroft, H. Brammer, K. Richards, *Arsenic Pollution: a Global Synthesis*, Wiley-Blackwell, Oxford, UK (2009).
19. S. Murcott, *Arsenic Contamination in the World - An International Sourcebook*, IWA Publishing, London, UK (2012).

20. R. Jadhav, 19% of Indians drink water with lethal levels of arsenic. 24/12/2017, disponible en: <https://timesofindia.indiatimes.com/india/19-of-indians-drink-water-with-lethal-levels-of-arsenic/articleshow/62226542.cms>.
21. WHO (World Health Organization), disponible en: <http://www.who.int/news-room/fact-sheets/detail/arsenic>.
22. J. Bundschuh, M. I. Litter, F. Parvez, G. Roman-Ross, H. B. Nicolli, J. S. Jean, C. W. Liu, D. Lopez, M. A. Armienta, L. R. G. Guilherme, A. Gómez Cuevas, L. Cornejo, L. Cumbal, R. Toujaguez, One century of arsenic exposure in Latin America: A review of history and occurrence from 14 countries, *Sci. Tot. Environ.* 429 (2012) 2–35.
23. M. Goyenechea, Sobre la nueva enfermedad descubierta en Bell-Ville, *Rev. Med. de Rosario* 7 (1917) 485.
24. R. L. Newcombe, G. Möller, *Arsenic Removal from Drinking Water: A Review*, Blue Water Technologies (2006), Inc. Hayden, ID.
25. D. Mohan, C. U. Pittman, Arsenic removal from water/wastewater using adsorbents-A critical review. *J. Hazard. Mat.* 142 (2007) 1–53.
26. C. Noubactep, S. Caré, F. Togue-Kamga, A. Schöner, P. Woafu, Extending Service Life of Household Water Filters by Mixing Metallic Iron with Sand, *CLEAN – Soil, Air, Water* 38 (2010) 951–959.
27. T. Geucke, S. A. Deowan, J. Hoinkis, Ch. Pätzol, Performance of a small-scale RO desalinator for arsenic removal, *Desalination* 239 (2009) 198–206.
28. M. Habuda-Stanić, M. Nujić, Arsenic removal by nanoparticles: a review, *Environ. Sci. Pollut. Res.* (2015), DOI: 10.1007/s11356-015-4307-z
29. M. I. Litter, A. M. Sancha, A. M. Ingallinella, *Tecnologías Económicas para el Abatimiento de Arsénico en Aguas*, IBEROARSEN, CYTED (ed.), (2010) Argentina.
30. P. Mondal, S. Bhowmick, D. Chatterjee, A. Figoli, B. Van der Bruggen, Remediation of inorganic arsenic in groundwater for safe water supply: A critical assessment of technological solutions, *Chemosphere* 92 (2013) 157–170.
31. J. G. Hering, I. A. Katsoyiannis, G. Ahumada Theoduloz, M. Berg, S. J. Hug, *Arsenic Removal from Drinking Water: Experiences with Technologies and Constraints in Practice*, *J. Environ. Eng.* (2016), doi: 10.1061/(ASCE)EE.1943-7870.0001225.
32. A. M. Ingallinella, V. A. Pacini, R. G. Fernández, R. M. Vidoni, G. Sanguinetti, Simultaneous removal of arsenic and fluoride from groundwater by coagulation-adsorption with polyaluminum chloride, *J. Environ. Sci. Health A* 46 (2011) 1288–1296.
33. S. Tresintsi, K. Simeonidis, A. Zouboulis, M. Mitrakas, Comparative study of As(V) removal by ferric coagulation and oxy-hydroxides adsorption: Laboratory and full-scale case studies, *Desalin. Water Treat.* 51 (2013) 2872–2880
34. N. Melitas, J.P. Wang, M. Conklin, P. O'Day, J. Farrell, Understanding soluble arsenate removal kinetics by zero valent iron, *Environ. Sci. Technol.* 36 (2002) 2074–208
35. S. Bang, G. P. Korfiatis, X. J. Meng. Removal of arsenic from water by zero-valent iron, *J. Hazard Mater.* 121 (2005), 61-67.
36. K. L. Dubrawski, C. M. van Genuchten, C. Delaire, S. E. Amrose, A. J. Gadgil, M. Mohseni, Production and Transformation of Mixed-Valent Nanoparticles Generated by Fe(0) Electrocoagulation, *Environ. Sci. Technol.* 49 (2015) 2171–2179.
37. B. Manning, M.L. Hunt, C. Amrhein, J.A. Yarmoff, Arsenic(III) and arsenic(V) reactions with zero valent iron corrosion products, *Environ. Sci. Technol.* 36 (2002) 5455–5461.
38. M. A. V. Ramos, W. Yan, Y.-q. Li, B. E., Koel, W.-x.Zhang, 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) 14591–14594.
39. W. Yan, R. Vasic, A. I. Frenkel, B. E. Koel, Intraparticle Reduction of Arsenite (As(III)) by Nanoscale Zerovalent Iron (nZVI) Investigated with In Situ X-ray Absorption Spectroscopy, *Environ. Sci. Technol.* 46 (2012) 7018–7026

40. W. Yan, M. A. V. Ramos, B. E., Koel, W.-x. Zhang, As(III) Sequestration by Iron Nanoparticles: Study of Solid-Phase Redox Transformations with X-ray Photoelectron Spectroscopy, *J. Phys. Chem. C* 116 (2012) 5303–5311.
41. S. Bang, M. D. Johnson, G. P. Korfiatis, X. Meng Chemical reactions between arsenic and zero-valent iron in water, *Water Res.* 39 (2005) 763–770.
42. J. Farrell, J. Wang, P. O'Day, M. Coklin, Electrochemical and spectroscopic study of arsenate removal from water using zerovalent iron media, *Environ. Sci. Technol.* 35 (2001) 2026–2032.
43. C. Su, R. Puls, Arsenate and arsenite removal by zero valent iron: kinetics, redox transformation and implications for in situ groundwater remediation, *Environ. Sci. Technol.* 35 (2001) 1487–1492.
44. J. M. Triszcz, A. Porta, F. S. García Einschlag, Effect of operating conditions on iron corrosion rates in zero-valent iron systems for arsenic removal, *Chem. Eng. J.* 150 (2009) 431–439.
45. A. Voegelin, R. Kaegi, J. Frommer, D. Vantelon, S. J. Hug, Effect of phosphate, silicate, and Ca on Fe(III)-precipitates formed in aerated Fe(II)- and As(III)-containing water studied by X-ray absorption spectroscopy, *Geochim. Cosmochim. Acta* 74 (2010) 164–186.
46. Y. Si, G. Li, Y. Wu, H. Zhang, Y. Yuan, H. Zhang, B. Liu, F. Zhang, Tradeoff between groundwater arsenite removal efficiency and current production in the self-powered air cathode electrocoagulation with different oxygen reduction pathways, *J. Haz. Mat.* 357 (2018) 138–145.
47. J. A.G. Gomes, P. Daida, M. Kesmez, M. Weir, H. Moreno, J. R. Parga, G. Irwin, H. McWhinney, T. Grady, E. Peterson, D. L. Cocke, Arsenic removal by electrocoagulation using combined Al-Fe electrode system and characterization of products, *J. Hazard. Mat.* B139 (2007) 220–231.
48. P. R. Kumar, S. Chaudhari, K. C. Khilar, S.P. Mahajan, Removal of arsenic from water by electrocoagulation, *Chemosphere* 55 (2004) 1245–1252.
49. H. Liu, X. Zhao, J. Qu. *Electrochemistry for Environment - Chapter 10: Electrocoagulation in Water Treatment.* Christos Comninellis, Guohua Chen (Eds.), Springer (2010), 245–262.
50. W. Wan, T.J. Pepping, T. Banerji, S. Chaudhari, D. E. Giammar, Effects of water chemistry on arsenic removal from drinking water by electrocoagulation, *Water Res.* 45 (2011) 384–392.
51. P. Song, Z. Yang, G. Zeng, X. Yang, H. Xu, L. Wang, R. Xu, W. Xiong, K. Ahmad, Electrocoagulation treatment of arsenic in wastewaters: A comprehensive review, *Chem. Eng. J.* 317 (2017) 707–725.
52. I. A. Katsoyiannis, T. Ruettimann, S. J. Hug, pH Dependence of Fenton Reagent Generation and As(III) Oxidation and Removal by Corrosion of Zero Valent Iron in Aerated Water, *Environ. Sci. Technol.* 42 (2008) 7424–7430.
53. L. Li, C. M. van Genuchten, S. E. A. Addy, J. Yao, N. Gao, A. J. Gadgil, Modeling As(III) oxidation and removal with iron electrocoagulation in groundwater, *Environ. Sci. Technol.* 46 (2012) 12038–12045.
54. O. X. Leupin, S. J. Hug, Oxidation and removal of arsenic (III) from aerated groundwater by filtration through sand and zero-valent iron, *Water Res.* 39 (2005) 1729–1740.
55. V. Lenoble, V. Deluchat, B. Serpaud, J. Bollinger, Arsenite oxidation and arsenate determination by the molybdene blue method, *Talanta* 61 (2003) 267–276.
56. S. R. Kanel, B. Manning, L. Charlet, H. Choi, Removal of Arsenic(III) from Groundwater by Nanoscale Zero-Valent Iron, *Environ. Sci. Technol.* 39 (2005) 1291–1298.
57. D. Lakshmanan, D. A. Clifford, G. Samanta, G. Ferrous and Ferric Ion Generation During Iron Electrocoagulation, *Environ. Sci. Technol.* 43 (2009) 3853–3859.
58. K. Siegfried, S. Hahn-Tomer, A. Koelsch, E. Osterwalder, J. Mattusch, H.-J. Staerk, J. M. Meichtry, G. E. De Seta, F. D. Reina, C. Panigatti, M. I. Litter, H. Harms, Introducing Simple

- Detection of Bioavailable Arsenic by using the ARSOLux Biosensor in Rafaela, Santa Fe Province in Argentina, *Int. J. Environ. Res. Public Health* 12 (2015) 5465–5482.
59. P. Nemade, Arsenite and Arsenate Removal from Water by Household Bucket Filter, *Int. J. Water Res.* 5 (2015) 58–63.
  60. H. K. Hansen, P. Nunez, D. Raboy, I. Schippacasse, R. Grandon Electrocoagulation in wastewater containing arsenic: Comparing different process designs, *Electrochim. Acta* 52 (2007) 3464–3470.
  61. Y. Si, G. Li, F. Zhang, Energy-Efficient Oxidation and Removal of Arsenite from Groundwater Using Air-Cathode Iron Electrocoagulation, *Environ. Sci. Technol. Lett.* 4 (2017) 71–75.
  62. H. Sun, L. Wang, R. Zhang, J. Sui, G. Xu, Treatment of groundwater polluted by arsenic compounds by zero valent iron, *J. Hazard Mater.* 129 (2006) 297–303.
  63. I. A. Katsoyiannis, A. Voegelin, A. I. Zouboulis, S. J. Hug, Enhanced As(III) oxidation and removal by combined use of zero valent iron and hydrogen peroxide in aerated waters at neutral pH values, *J. Hazard Mat.* 297 (2015) 1–7.
  64. Y. Sun, X. Guan, J. Wang, X. Meng, C. Xu, G. Zhou, Effect of weak magnetic field on arsenate and arsenite removal from water by zerovalent iron: An XAFS investigation, *Environ. Sci. Technol.* 48 (2014) 6850–6858.
  65. N. P. Nikolaidis, G. M. Dobbs, J. A. Lackovic, Arsenic removal by zero-valent iron: field, laboratory and modeling studies, *Water Res.* 37 (2003) 1417–1425.
  66. P. E. Liley, G. H. Thomson, D. G. Friend, T. E. Daubert, E. Buck, Physical and Chemical Data, Perry's Chemical Engineering Handbook, 7th ed., R. H. Perry, D. W. Green, J. O. Maloney (eds.), McGraw-Hill, New York, USA (1997). ISBN 0-07-115448-5.
  67. O. Eljamal, K. Sasaki, S. Tsuruyama, T. Hirajima, Kinetic Model of Arsenic Sorption onto Zero-Valent Iron (ZVI), *Water Qual. Expo. Health* 2 (2011) 125–132.
  68. H.-L. Lien, R. T. Wilkin, High-level arsenite removal from groundwater by zero-valent iron, *Chemosphere* 59 (2005) 377–386.
  69. M. Biterna, A. Arditoglou, E. Tsikouras, D. Voutsas, Arsenate removal by zero valent iron: batch and column tests, *J. Hazard Mater.* 149 (2007) 548–552.
  70. C. Yuan, H.-L. Lien, Removal of Arsenate from Aqueous Solution Using Nanoscale Iron Particles, *Water Qual. Res. J. Canada* 41 (2006) 210–215.
  71. M. B. Baskan, A. Pala, Determination of arsenic removal efficiency by ferric ions using response surface methodology, *J. Hazard. Mat.* 166 (2009) 796–801.
  72. L. C. Roberts, S.J. Hug, T. Ruettimann, A.W. Khan, M.T. Rahman, Arsenic removal with iron(II) and iron(III) in waters with high silicate and phosphate concentrations, *Environ. Sci. Technol.* 38 (2004) 307–315.
  73. R. Abejón, A. Garea, A bibliometric analysis of research on arsenic in drinking water during the 1992–2012 period: An outlook to treatment alternatives for arsenic removal, *J. Water Process Eng.* 6 (2015) 105–119.
  74. J.-C. Hsu, C.-J. Lin, C.-H. Liao, S.-T. Chen, Evaluation of the multiple-ion competition in the adsorption of As(V) onto reclaimed iron-oxide coated sands by fractional factorial design, *Chemosphere* 72 (2008) 1049–1055.
  75. N. Balasubramanian, T. Kojima, C. Srinivasakannan, Arsenic removal through electrocoagulation: Kinetic and statistical modelling, *Chem. Eng. J.* 155 (2009) 76–82.
  76. S. Xie, S. Yuan, P. Liao, M. Tong, Y. Gan, Y. Wang, Iron-anode enhanced sand filter for arsenic removal from tube well water, *Environ. Sci. Technol.* 51 (2017) 889–896.
  77. M. Kobya, U. Gebologlu, F. Ulu, S. Oncel, E. Demirbas, Removal of arsenic from drinking water by the electrocoagulation using Fe and Al electrodes, *Electrochim. Acta* 56 (2011) 5060–5070.
  78. X. Meng, S. Bang, G. P. Korfiatis, Effects of silicate, sulphate, and carbonate on arsenic removal by ferric chloride, *Water Res.* 34 (2000) 1255–1261.

79. A.-C. Senn, S. J. Hug, R. Kaegi, J. G. Hering, A. Voegelin, Arsenate co-precipitation with Fe(II) oxidation products and retention or release during precipitate aging, *Water Res.* (2018), DOI: 10.1016/j.watres.2017.12.038.

## Comparación entre métodos de campo para la determinación de arsénico en aguas de Rafaela, Santa Fe, Argentina y Altenberg, Alemania

**Jorge M. Meichtry<sup>1,2\*</sup>, Konrad Siegfried<sup>3</sup>, Graciela De Seta<sup>1,4\*</sup>, Fernando D. Reina<sup>1</sup>, M. Cecilia Panigatti<sup>5</sup>, Rosana Boglione<sup>5</sup>, Carina Griffa<sup>5</sup> y Marta I. Litter<sup>2,6</sup>**

1: Dpto. Ing. Química, Facultad Regional Buenos Aires, UTN, Medrano N° 951 – CABA.

2: Gerencia Química, CNEA, CONICET. Av. Gal Paz 1499 San Martín, Buenos Aires.

3: Helmholtz Center for Environmental Research GmbH - UFZ, Leipzig, Alemania.

4: UDB-Química, Facultad Regional Buenos Aires, UTN, Medrano N° 951 – CABA.

5: Facultad Regional Rafaela, UTN, M. Acuña 49, 2300 Rafaela, Santa Fe.

6: 3iA, UNSAM, 25 de Mayo y Francia, San Martín, Buenos Aires

e-mail: egdeseta@frba.utn.edu.ar - [meichtry@cnea.gov.ar](mailto:meichtry@cnea.gov.ar)

web: <http://www.frba.utn.edu.ar>

### Resumen.

*La contaminación del agua por arsénico (As) presenta la particularidad de que puede tener origen geogénico (natural), o ser la consecuencia de actividades humanas. La presencia de As en aguas subterráneas de la llanura Chaco-Pampeana es un ejemplo de contaminación natural, mientras que la presencia de este elemento en aguas superficiales en la mina de estaño de Altenberg, Sajonia, Alemania, es un ejemplo de contaminación antrópica. En ambos casos, suelen observarse grandes variaciones en la concentración de As entre fuentes cercanas, así como también en una misma fuente a lo largo del tiempo o en función del volumen de líquido extraído de dicha fuente. Para un adecuado uso de esos recursos hídricos contaminados con este metaloide es fundamental disponer de técnicas analíticas económicas de campo. Actualmente, las más comunes son las que se basan en ensayos químicos por generación de arsina, y las basadas en ensayos biológicos. En este trabajo se compararon los valores de As total obtenidos por dos técnicas de campo: un test químico basado en la generación de arsina, y un test biológico desarrollado por el Centro Helmholtz (ARSOLux), basado en la generación de una proteína luminiscente por una cepa genéticamente modificada de Escherichia coli cuando es puesta en contacto con agua conteniendo As. Se analizaron 15 muestras de aguas subterráneas cercanas a Rafaela, Santa Fe, Argentina, así como diversas muestras de aguas superficiales de Altenberg, Alemania y los resultados se compararon con determinaciones posteriores realizadas con la técnica de referencia ICP-MS. También se analizó el efecto de otros elementos como hierro y manganeso en la respuesta de los ensayos de campo. Los resultados indican que ambos ensayos presentaron desviaciones significativas respecto de los valores obtenidos por ICP-MS, sin que pueda asignarse estas desviaciones a interferencias de alguno de los otros elementos analizados. Las diferencias son menores para el biosensor tanto para aguas subterráneas como superficiales, por lo que puede considerársele un mejor test de campo.*

**Palabras clave:** Arsénico, Determinación *in situ*, llanura Chaco-Pampeana, Aguas Subterráneas, Altenberg, Aguas Superficiales.

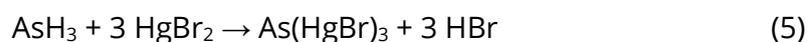
## 1. Introducción y Objetivos.

A nivel mundial, la contaminación por arsénico es principalmente un problema de origen geogénico que impacta en aguas subterráneas, aunque la minería y otras actividades humanas pueden contribuir, generando casos puntuales de contaminación por arsénico de aguas subterráneas y superficiales<sup>1,2</sup>. La importancia de la contaminación por arsénico se debe a que el consumo de agua con este elemento ha sido asociado con diversas manifestaciones clínicas, como queratosis y leucodermia, así como también diversos cánceres de piel y de órganos internos<sup>2</sup>. En fase acuosa, el arsénico puede encontrarse principalmente en forma de especies inorgánicas, arsenito (As(III)) y arsenato (As(V)), siendo el arsenito la especie más tóxica<sup>3,4</sup>. Por su parte, los compuestos organoarsenicales, generados por vía metabólica, también pueden estar presentes en las aguas naturales, pero su incidencia y toxicidad son inferiores que la de los compuestos inorgánicos<sup>3,4</sup>. Debe destacarse que, pese a ser mayor la toxicidad del As(III) a la del As(V), los valores límites se refieren siempre a arsénico total, de forma independiente a su especiación. Existe abundante información, especialmente para diversas regiones de Asia y América del Sur, que reporta y confirma los riesgos relacionados al consumo de agua con elevados niveles de arsénico<sup>1-7</sup>; en particular, Argentina es el sexto país a nivel mundial en población expuesta a concentraciones de arsénico superiores al límite máximo de  $10 \mu\text{g L}^{-1}$ <sup>8</sup> recomendado por la Organización Mundial de la Salud<sup>9</sup>, y en vías de ser adoptado por el Código Alimentario Argentino (CAA)<sup>10</sup> en reemplazo del límite establecido de  $50 \mu\text{g L}^{-1}$ . Por otro lado, la mina de estaño en Altenberg, Sajonia, Alemania, es un ejemplo de contaminación de aguas superficiales con arsénico derivada de la minería de estaño que se realizara durante siglos en ese lugar; se detectan, actualmente, concentraciones variables de dicho elemento en aguas superficiales cercanas a los diques de colas<sup>5</sup>, que impactan también en suelos y sedimentos circundantes<sup>3</sup>.

Por lo tanto, la determinación analítica de este elemento es de gran interés para los países como Argentina, en donde una parte importante de la población obtiene agua para consumo humano a partir de fuentes subterráneas que pueden estar contaminadas. La determinación de arsénico puede realizarse por diferentes métodos<sup>4</sup>: absorción atómica por llama (AAS) (límite de detección, LD =  $10 \mu\text{g L}^{-1}$ ), con horno de grafito (LD =  $1,0 \mu\text{g L}^{-1}$ ) o con generación de hidruros (LD =  $0,10 \mu\text{g L}^{-1}$ ), espectrometría de emisión óptica con plasma de acoplamiento inductivo (ICP-OES) (LD =  $3,0 \mu\text{g L}^{-1}$ ), espectrometría de masas con plasma de acoplamiento inductivo (ICP-MS) (LD =  $0,001 \mu\text{g L}^{-1}$ ), fluorescencia de rayos X (FRX) (LD =  $20,0 \mu\text{g L}^{-1}$ ), métodos electroquímicos como voltametría de redisolución catódica con onda cuadrada (SW-CSV) con electrodo de mercurio de gota suspendida (LD =  $0,30 \mu\text{g L}^{-1}$ ), y métodos espectrofotométricos como la técnica del dietilditiocarbamato de plata<sup>4</sup> y la del azul de molibdeno<sup>11,12</sup> (ambas con LD =  $5,0 \mu\text{g L}^{-1}$ ).

Los métodos ICP-MS, ICP-OES y AAS y electroquímicos anteriormente descritos poseen una gran precisión, exactitud e inferiores límites de cuantificación, pero requieren elevadas inversiones en equipamiento, infraestructura para su instalación (gases, suministros químicos, etc.) y elevado costo operativo; además, es necesario contar con personal altamente calificado para realizar los ensayos e interpretar los resultados. Por otro lado, los métodos espectrofotométricos, si bien requieren menor

inversión en equipamiento, tienen límites de detección más altos, requieren una adecuada preparación previa de la muestra a determinar, y tiempos prolongados para la determinación de cada muestra. Por lo tanto, cuando hay restricciones económicas que impiden adquirir y operar estos equipos, cuando no se dispone de instalaciones adecuadas o de personal altamente calificado, o cuando se requieren hacer determinaciones *in situ*, estos métodos de análisis no son viables, y es necesario disponer de técnicas simples, accesibles y que, además, permitan realizar mediciones en campo. Esto es particularmente importante en regiones como la llanura Chaco-Pampeana, donde la distribución espacial del arsénico en los distintos acuíferos es muy variable<sup>7,13-15</sup>, volviendo crítica la necesidad de métodos rápidos y confiables que permitan analizar pozos con niveles de arsénico muy disímiles. Los ensayos químicos de análisis de campo son simples, de bajo costo y fácil de manejar, y la mayoría emplean el método del dietilditiocarbamato de plata o Gutzeit, donde se genera gas arsina por reducción de arsénico en condiciones ácidas tras la adición de polvo de zinc; la reacción de la arsina con bromuro de mercurio genera  $\text{As}(\text{HgBr})_3$ , sustancia de color amarillo-marrón, dependiendo la intensidad del color de la concentración de  $\text{As}^4$  (Ecs. (1)-(5)).



Sin embargo, este método presenta varios inconvenientes, ya que involucra el uso de productos químicos peligrosos como bromuro de mercurio ( $\text{HgBr}_2$ ), y genera arsina ( $\text{AsH}_3$ ), que es la especie de arsénico directamente medida, pero que es un compuesto volátil altamente tóxico<sup>4,16,17</sup>; por último, se generan residuos peligrosos que deben ser eliminados adecuadamente. El método Gutzeit posee restricciones en la cuantificación de pequeñas concentraciones de arsénico y sólo da un rango aproximado de valores para la concentración de arsénico en una muestra; por estos motivos, y por su baja reproducibilidad, no hay una gran confiabilidad en los resultados obtenidos.

Actualmente existen técnicas para análisis de campo sencillas y que generan sustancias menos perjudiciales para el medio ambiente, como por ejemplo el *kit* ARSOLux, desarrollado en el centro de Investigación Ambiental de Helmholtz UFZ (Alemania) y en la Universidad de Lausanne (Suiza). Este método se basa en la modificación genética de la bacteria *E. coli DH5a*, (no patógena), la cual detecta concentraciones de arsénico total biodisponible en muestras de agua. La bacteria biosensora responde a la presencia de arsénico mediante la síntesis de luciferasa bacteriana, una proteína que emite luz azul, la cual puede ser medida mediante un simple luminómetro<sup>18,19</sup>. La cantidad de proteína sintetizada es proporcional a la concentración de As en solución; por lo tanto, es posible cuantificar de esta manera la concentración de arsénico.

El objetivo del presente trabajo fue estudiar la determinación de arsénico tanto en aguas subterráneas (Provincia de Santa Fe, Argentina), como en aguas superficiales (Altenberg, Sajonia, Alemania) empleando diferentes metodologías de campo, tales como ensayos químicos y ensayos con biosensores, comparándolas entre sí y con la técnica de ICP-MS utilizada como referencia. También se analizaron las posibles correlaciones entre las concentraciones de arsénico y otros elementos, y con otros parámetros fisicoquímicos.

## 2. Metodología.

### 2.1. Descripción del lugar de estudio y toma de muestras de agua

El estudio fue realizado tomando muestras de aguas de dos lugares diferentes. Por un lado, se trabajó con aguas subterráneas de la llanura Chaco-Pampeana, en la Provincia de Santa Fe, Argentina. Las muestras fueron tomadas en mayo de 2014 en 15 lugares distintos de la ciudad de Rafaela y localidades cercanas (Susana, Villa San José, Presidente Roca, Sunchales, Tacural, Bella Italia) (Figura 1)<sup>20</sup>.



**Figura 1:** Ubicación de la zona en estudio en la provincia de Santa Fe, Argentina.

Por otra parte, en agosto de 2014, se tomaron 7 muestras de aguas superficiales cercanas a la ciudad de Altenberg, Alemania, cuyo entorno se encuentra afectado por la actividad de una mina de estaño (Figura 2).



**Figura 2:** Ubicación de la zona en estudio cercano a la ciudad de Altenberg (Alemania).

## 2.2. Análisis de muestras de agua

Las aguas a analizar fueron tomadas en bidones de 10 litros. Se realizó *in situ* la medición de temperatura, pH, sólidos disueltos totales (SDT), conductividad eléctrica (CE), salinidad y oxígeno disuelto (OD) empleando un equipo multiparamétrico (WTW, Multi 3430 SET G, Weilheim, Germany). En todos los casos, se filtraron 50 mL de muestra mediante un filtro de acetato de celulosa de 0,80  $\mu\text{m}$  de diámetro de poro, y se tomó luego 1 mL que se colocó en un tubo Eppendorf de 2 mL que contenía ácido nítrico ( $\text{HNO}_3$ ), obteniéndose una concentración final de  $\text{HNO}_3$  de 10 mM que asegura la preservación de la muestra para el posterior análisis de la concentración de arsénico total y otros elementos (Al, B, Ca, Cr, Fe, Mn, Si y V) por espectrometría de masas con plasma acoplado inductivamente (ICP-MS), determinaciones que fueron realizadas en el Departamento de Química Analítica del UFZ, Alemania. También se realizaron análisis de iones comunes: bicarbonato ( $\text{HCO}_3^-$ ) por el método SM 2320 B, flúor ( $\text{F}^-$ ) con el método SM 4500-F C de electrodo ión-selectivo, cloruro ( $\text{Cl}^-$ ) por el método SM 4500- $\text{Cl}^-$  B de titulación con nitrato de plata, nitrato ( $\text{NO}_3^-$ ) por el método SM 4500- $\text{NO}_3^-$  D de electrodo ión-selectivo, nitrito ( $\text{NO}_2^-$ ) con el método colorimétrico SM 4500- $\text{NO}_2^-$  B, sulfato por el método de turbidimetría, y amonio ( $\text{NH}_4^+$ ) por el método de Nessler; estas determinaciones estuvieron a cargo de la Facultad Regional Rafaela. La concentración de Carbono Total (TC), Carbono Inorgánico (IC) y Carbono Orgánico Total (TOC) se realizó en la Gerencia Química de CNEA empleando un equipo TOC Shimadzu 5000.

### 2.2.1. Análisis de arsénico en agua empleando el test químico

El análisis de arsénico total empleando un test químico (TQ) basado en la generación de arsina se realizó *in situ* por duplicado. Se empleó el *kit* Econo Quick™ (ITS, Rock Hill, SC, USA) para las muestras de Argentina, y Arsenator® en las muestras de Alemania, ambos basados en la generación de arsina siguiendo un procedimiento similar al del método Gutzeit, Figura 3. El resultado de este test brinda valores semicuantitativos de la concentración de arsénico total en un rango de concentraciones de arsénico de 5 a 500  $\mu\text{g As L}^{-1}$ .



**Figura 3:** Botellas empleadas para el análisis de arsénico empleando el TQ, y escala de colores para determinación comparativa de la concentración de arsénico.

### 2.2.2. Análisis de arsénico en agua empleando el Biosensor ARSOLux

Las muestras de agua tomadas en Rafaela y en Altenberg fueron filtradas, utilizando un filtro de acetato de celulosa de 0,45–0,80  $\mu\text{m}$  y transportadas al laboratorio, de donde se tomaron alícuotas para los análisis elementales por ICP-MS, de aniones, de TOC y para la determinación de As total empleando la técnica de biosensor ARSOLux; la determinación de As empleando el test ARSOLux se realizó por triplicado el mismo día de muestreo.

El biosensor ARSOLux se basa en la determinación de la luz emitida por una proteína que es sintetizada por una bacteria (*Escherichia coli DH5a*, genéticamente modificada) en presencia de arsénico. El liofilizado de la bacteria, contenido en un vial sellado con un tapón de goma, es resuspendido en la muestra, con lo que la bacteria es revitalizada. Los biosensores se incuban en estufa a 30 °C durante 2 horas para iniciar el metabolismo de la bacteria. Luego del período de incubación, el vial es introducido en un luminómetro para medir la emisión de luz producida por la bacteria (Figura 4).

Debe destacarse que este ensayo biológico mide el arsénico total disuelto biodisponible independientemente de su especiación (es decir, la respuesta es prácticamente la misma ya sea que la muestra contenga As(III), As(V) o ambas especies); el método no detecta el arsénico adsorbido en oxihidróxidos férricos o presente como compuestos de arsénico no disueltos (no biodisponibles)<sup>18</sup>.

Para el análisis de la concentración de arsénico total se empleó 1 ml de la muestra filtrada, la cual fue inyectada mediante una jeringa en el vial; luego, se siguió el procedimiento descrito anteriormente para realizar la cuantificación de As total, calibrándose previamente el luminómetro con soluciones estándares de arsénico de 5, 10, 20, 50, 100 y 200  $\mu\text{g AsL}^{-1}$ . La curva de calibración se obtuvo por sextuplicado.



**Figura 4:** Determinación de arsénico total mediante ARSOLux

### 2.3. Experimentos de remoción de As con hierro cerovalente

Se realizaron experimentos de remoción de As con hierro cerovalente microparticulado de alta pureza ( $\mu\text{Fe}(0)$ , Iron powder extra pure, Merck, 150  $\mu\text{m}$  de diámetro), empleando dos muestras de Altenberg (conteniendo 2190 y 400  $\mu\text{g L}^{-1}$  de As), junto con dos muestras estándares a pH 7 (conteniendo 100 y 500  $\mu\text{g L}^{-1}$  de As). Los experimentos se realizaron en erlenmeyers de 250 mL, en los cuales se colocaron 200 mL de la solución de As. A continuación, se agregaron 50  $\text{mg L}^{-1}$  de  $\mu\text{Fe}(0)$ , y se dejó el sistema con agitación orbital (100 rpm) a temperatura constante (16 – 20 °C), tomándose muestras a los 15, 30 y 90 minutos de reacción. La remoción de As fue inferior al 10% a los 90 min, excepto para la muestra de Altenberg conteniendo 2190  $\mu\text{g L}^{-1}$  de As, donde la remoción fue del 50%.

### 2.4. Análisis estadístico

Para todos los análisis de arsénico realizados, tanto con *kit* químico como ARSOLux, se aplicó la ecuación (6) para el cálculo del error relativo, tomando la técnica de ICP-MS como referencia. El error calculado ( $e_{rel}$ ) con la ecuación (6) para las técnicas de campo también fue correlacionado con los valores de los otros parámetros analizados

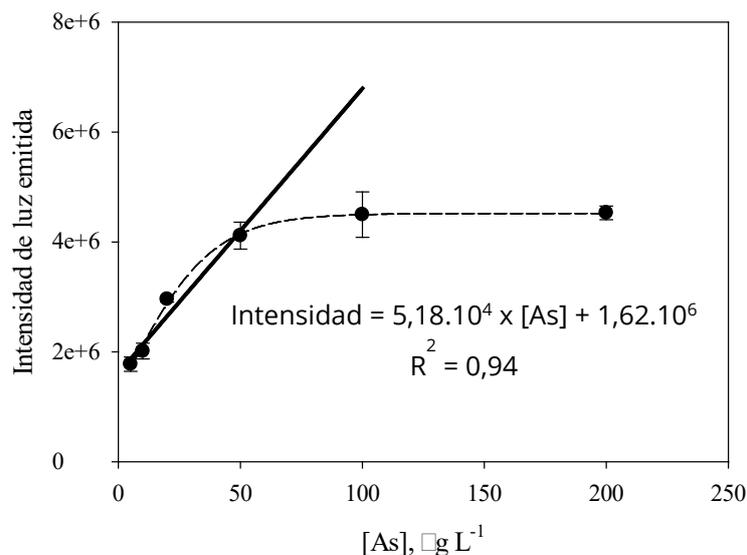
$$e_{rel} = \frac{|[As]_{test} - [As]_{ICP-MS}|}{[As]_{ICP-MS}} \quad (6)$$

La posible correlación entre la concentración de As y los otros parámetros de agua determinados (pH, conductividad, concentración de V, F, B, etc.), así como también entre  $e_{rel}$  con estos mismos parámetros, se utilizaron las correlaciones de Pearson, que mide que grado de correlación lineal entre dos variables, y la de Spearman, que mide el grado de correlación monotónica; en ambos casos, un valor de 1 indica una perfecta correlación positiva y de -1 una perfecta correlación negativa, mientras que un valor cercano a 0 indica una ausencia de correlación<sup>21</sup>. Para la obtención de las curvas de calibración y la determinación de los parámetros de correlación y su grado de significación se empleó el software Origin 8.

## 3. Resultados y Discusión

### 3.1. Calibración del biosensor y determinación de As en muestras reales

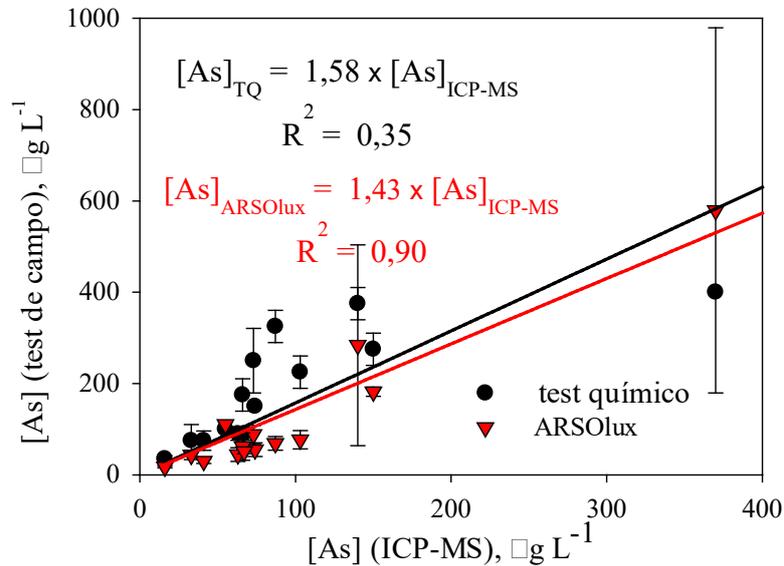
En la Figura 5 se puede observar la curva de calibración obtenida para el biosensor; las barras de error corresponden a la desviación estándar de la determinación realizada por sextuplicado, la línea llena es la curva de calibración obtenida para el rango 5-50  $\mu\text{g L}^{-1}$ , mientras que la línea a rayas sólo representa una guía.



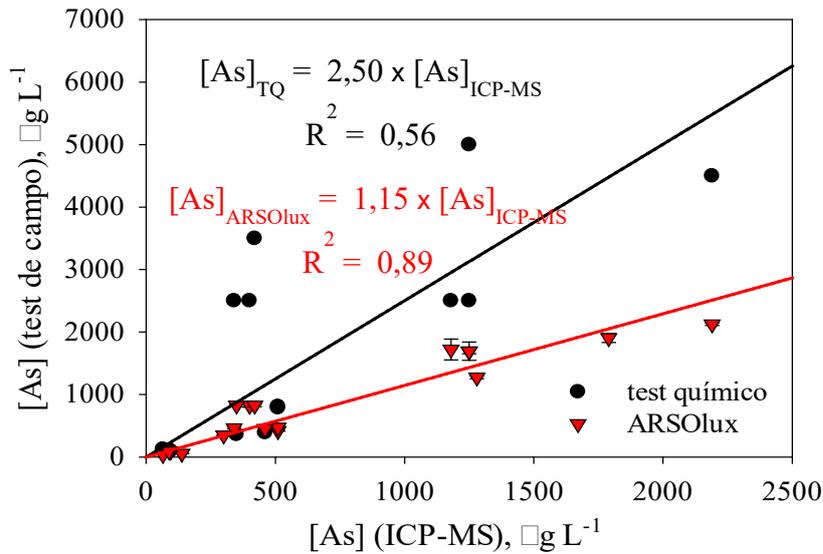
**Figura 5:** Curva de calibración para el biosensor ARSOLux®: luminiscencia en función de la concentración de arsénico.

Se puede observar que la calibración es lineal y con buen ajuste hasta concentraciones de  $50 \mu\text{g As L}^{-1}$ , mientras que para concentraciones mayores se observa una disminución en la respuesta, llegándose a una saturación a valores mayores a  $100 \mu\text{g L}^{-1}$ , tal como se ha reportado anteriormente<sup>20</sup>. A valores mayores de  $200 \mu\text{g L}^{-1}$ , se ha observado disminución de la señal debido a efectos tóxicos del As sobre el microorganismo sensor<sup>20</sup>, por lo que, para la determinación, se debe realizar una dilución adecuada de la muestra.

En las Figuras 6 y 7, se pueden observar las relaciones entre los valores de arsénico total determinados por el TQ y la técnica ARSOLux con las determinaciones realizadas por ICP-MS tomadas como referencia, para los estudios realizados en Argentina y Alemania, respectivamente. En el caso de las muestras analizadas en Argentina, no se incluyó una muestra que tenía una concentración de As de  $2000 \mu\text{g L}^{-1}$ , tal como se determinó por ICP-MS, debido a que las diluciones empleadas para la determinación con los tests de campos fueron insuficientes, obteniéndose concentraciones de  $500$  y  $1160 \mu\text{g L}^{-1}$  para el TQ y para ARSOLux, respectivamente.



**Figura 6:** Comparación entre las determinaciones de As realizadas con ICP-MS (método de referencia) y las obtenidas con los tests de campo en muestras de Rafaela, Argentina.



**Figura 7:** Comparación del contenido de As por el test Arsenator® y por el biosensor ARSOLux® con los valores obtenidos por ICP-MS para muestras de Altenberg, Alemania.

Tanto para las muestras de agua subterránea de Rafaela como para las muestras de agua superficial de Altenberg se observó una mejor correlación entre los valores obtenidos con la técnica de referencia ICP-MS y la técnica ARSOLux ( $R^2 = 0,90$  para muestras de Argentina y  $R^2 = 0,89$  para Alemania) que con el TQ ( $R^2 = 0,35$  para Argentina y  $R^2 = 0,56$  para Alemania). Los valores obtenidos para las pendientes indican que el test ARSOLux mide concentraciones de arsénico 43 % y 15 % mayores a las determinadas por ICP-MS en las muestras de Argentina y Alemania, respectivamente, mientras que los TQ miden valores 58 % y 150 % mayores a los obtenidos por la técnica de referencia en las muestras de Argentina y Alemania, respectivamente. De acuerdo a estos resultados, el test de campo ARSOLux puede considerarse una técnica de campo más confiable que los TQ utilizados.

### 3.2. Análisis fisicoquímicos de las muestras reales, y correlación de [As] y de $e_{rel}$ con los parámetros analizados

En la Tabla 1 se presentan los principales parámetros fisicoquímicos determinados en las muestras recolectadas y medidas *in situ* con el equipo multiparamétrico. Los valores de pH de las muestras de Argentina se encontraron entre 6,98 y 8,44, mientras que las conductividades medidas oscilaron en un amplio rango entre 906 y 6950  $\mu S\ cm^{-1}$ . En el 73 % de las muestras, los valores de SDT (o conductividad, su equivalente) se encontraron por encima del valor límite permitido por el CAA (1500  $mg\ L^{-1}$ , equivalente a una conductividad de 2100  $\mu S\ cm^{-1}$ )<sup>10</sup>. Las concentraciones de OD medidas fueron relativamente elevadas, hallándose todas por encima de 3,0  $mg\ L^{-1}$  y presentando una media de 6,3, resultados similares a otros reportados previamente para esta misma región<sup>26</sup>; sin embargo, los valores de potencial rédox son levemente inferiores a los reportados para aguas de la llanura Chaco-Pampeana, indicando que estas aguas son moderadamente reductoras<sup>27</sup>.

pH		CE ( $\mu\text{S cm}^{-1}$ )		OD ( $\text{mg L}^{-1}$ )		pot. rédox (mV)	
Rango	Media	Rango	Media	Rango	Media	Rango	Media
6,98-8,44	7,77	906-6950	3144	3,3 - 8,4	6,3	-97,8 - -4,8	-43

**Tabla 1:** Datos fisicoquímicos de calidad de agua correspondiente a las muestras de agua subterránea de Rafaela, Argentina.

En la Tabla 2 se puede observar la localización y los parámetros analizados de las 15 muestras de agua correspondientes a las localidades cercanas a Rafaela. Se observa que, en ningún caso, las muestras cumplen con el límite máximo de  $10 \mu\text{g L}^{-1}$  para arsénico fijado por la OMS, mientras que sólo 3 muestras presentan valores inferiores al límite del CAA de  $50 \mu\text{g L}^{-1}$ . Debe mencionarse que también se estudió la especiación de arsénico empleando HPLC-ICP-MS, determinándose, en todas las muestras, que el As(V) inorgánico es la especie mayoritaria (> 99 % del As total), lo que es acorde a reportes previos que indican que, en las aguas subterráneas de Argentina, el As se encuentra como la especie pentavalente<sup>26-29</sup>. También se observa que ninguna de las muestras cumple con el límite establecido por el CAA para boro ( $500 \mu\text{g L}^{-1}$ ), siendo todos los valores por lo menos dos veces mayores. Las concentraciones de flúor dependen de la temperatura promedio de la zona, siendo el límite superior de  $1,7 \text{ mg L}^{-1}$ , para temperaturas de  $10 \text{ }^\circ\text{C}$  y de  $0,8 \text{ mg L}^{-1}$  para temperaturas medias de  $32,6 \text{ }^\circ\text{C}$ . Estos valores han sido superados por dos muestras que son las que tienen mayores concentraciones de arsénico, mientras que el nivel máximo de nitrato ( $45 \text{ mg L}^{-1}$ ) es superado en seis muestras, y dos muestras superan el valor máximo permitido para aluminio ( $500 \mu\text{g L}^{-1}$ ). Los otros parámetros (pH, Fe, Mn,  $\text{NO}_2^-$ ,  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{NH}_4^+$ ) son similares a otros reportados previamente para esta región<sup>26</sup>.

Muestra	Latitud Sur	Longitud Oeste	Altura m SNM	Temp. °C	pH	Cond. $\mu\text{S cm}^{-1}$	OD $\text{mg L}^{-1}$	Pot. Rédox mV	As ICP-MS $\mu\text{g L}^{-1}$	As TQ $\mu\text{g L}^{-1}$	As ARSOLux $\mu\text{g L}^{-1}$	TC $\text{mg L}^{-1}$	IC $\text{mg L}^{-1}$	TOC $\text{mg L}^{-1}$
1	31,273594	61,489766	92	20,4	7,84	<b>2730</b>	6,89	-55,6	<b>55</b>	<b>100</b>	<b>111</b>	201	158	42
2	31,357068	61,513025	90	18,8	7,99	<b>3040</b>	6,79	-38,2	<b>73</b>	<b>250</b>	<b>88</b>	220	195	25
3	31,338499	61,622651	100	18,7	7,50	<b>4040</b>	7,35	-35,1	<b>33</b>	<b>75</b>	<b>43</b>	185	127	58
4	31,338839	61,622951	104	20,3	6,98	<b>6900</b>	7,03	-4,8	<b>16</b>	<b>35</b>	<b>17</b>	171	111	59
5	30,943634	61,556958	97	20,7	8,30	1015	4,73	-83,2	<b>370</b>	<b>400</b>	<b>579</b>	150	97	53
6	30,845649	61,590777	98	19,5	7,87	2030	6,25	-97,3	<b>150</b>	<b>275</b>	<b>182</b>	201	174	27
7	31,029629	61,454898	94	20,8	7,69	906	4,00	-46,1	<b>74</b>	<b>150</b>	<b>55</b>	137	96	41
8	31,029501	61,45498	97	19,0	7,53	<b>3910</b>	6,90	-36,6	41	<b>75</b>	<b>30</b>	222	198	24
9	31,27195	61,5005	94	19,1	7,98	<b>2190</b>	8,73	-63,9	<b>103</b>	<b>225</b>	<b>77</b>	198	160	38
10	31,314193	61,363348	67	20,7	8,44	<b>3000</b>	3,72	-90,4	<b>2000</b>	<b>500</b>	<b>1161</b>	220	199	21
11	31,296873	61,390786	73	20,0	8,00	<b>6950</b>	3,28	-38,8	<b>87</b>	<b>325</b>	<b>69</b>	181	134	47
12	31,269692	61,431587	73	20,0	7,87	1750	8,30	-57,3	<b>140</b>	<b>375</b>	<b>284</b>	219	185	34
13	31,215263	61,616112	103	18,0	7,46	<b>2880</b>	5,84	-33	<b>66</b>	<b>175</b>	<b>62</b>	179	125	54
14	31,215168	61,616238	101	20,0	7,49	<b>2500</b>	5,66	-34,8	<b>63</b>	<b>90</b>	44	190	142	48
15	31,232784	61,609028	106	13,2	7,67	<b>3320</b>	8,40	-43,8	<b>67</b>	<b>90</b>	<b>51</b>	198	150	48
CAA	---	---	---	---	6,5-8,5	---	---	---	50	50	50	---	---	---
OMS	---	---	---	---				---	10	10	10	---	---	---

**Tabla 2:** Localización por GPS, parámetros fisicoquímicos, concentración de As realizada por ICP-MS, TQ y ARSOLux, y composición química de las 15 muestras de agua analizadas, obtenidas de pozos cercanos a la localidad de Rafaela, Santa Fé. En negrita se indican los parámetros que superan los valores máximos fijados por el CAA<sup>10</sup> o la OMS<sup>9</sup> para agua potable. ND: no detectado.

Muestra	Al L <sup>-1</sup>	µgB L <sup>-1</sup>	Ca mg L <sup>-1</sup>	Cr µg L <sup>-1</sup>	Fe µg L <sup>-1</sup>	Mn µg L <sup>-1</sup>	Si mg L <sup>-1</sup>	V <sup>1</sup> µg L <sup>-1</sup>	F <sup>-</sup> mg L <sup>-1</sup>	NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> mg L <sup>-1</sup>	NO <sub>2</sub> <sup>-</sup> mg L <sup>-1</sup>	Cl <sup>-</sup> mg L <sup>-1</sup>	HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup> mg L <sup>-1</sup>	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> mg L <sup>-1</sup>	NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> mg L <sup>-1</sup>
1	<b>210</b>	<b>4300</b>	17	10,4	109	5,7	34	160	0,9	12	ND	172	880	<b>432</b>	ND
2	123	<b>5400</b>	45	4,3	50	1,5	39	150	0,7	<b>271</b>	ND	186	1138	365	ND
3	135	<b>3500</b>	123	3	34	2,6	40	102	0,5	<b>149</b>	ND	<b>557</b>	729	<b>711</b>	ND
4	114	<b>4300</b>	<b>289</b>	4,9	66	1,6	42	76	0,3	<b>281</b>	ND	<b>1265</b>	653	<b>1599</b>	<b>0.57</b>
5	103	<b>2700</b>	4,2	1,27	4,7	0,25	33	550	<b>2,6</b>	19	ND	20	553	33	ND
6	140	<b>5900</b>	22	1,08	9,2	0,99	35	290	1,3	<b>131</b>	ND	94	968	115	ND
7	124	<b>1160</b>	39	0,96	21	0,35	35	150	0,4	9,2	ND	42	553	10	ND
8	115	<b>4500</b>	98	3	29	6,5	39	113	0,6	<b>638</b>	<b>0,27</b>	304	1106	341	ND
9	98	<b>4700</b>	16	8	12,3	0,21	35	180	1,1	15	ND	127	993	221	ND
10	114	<b>8600</b>	4,3	5,4	3,6	0,14	31	1090	<b>2,3</b>	28	ND	255	1131	<b>439</b>	ND
11	160	<b>7100</b>	48	4,3	44	3,9	33	190	0,8	32	ND	<b>1208</b>	754	<b>1091</b>	ND
12	133	<b>4000</b>	14	5,1	18	0,61	38	230	---	---	ND	---	1056	109	ND
13	128	<b>4100</b>	53	5,1	15	0,13	39	133	0,7	32	ND	297	716	<b>454</b>	ND
14	<b>490</b>	<b>4900</b>	47	5,3	160	23	41	160	0,5	40	ND	196	792	396	ND
15	140	<b>5800</b>	62	2,7	132	5,6	37	160	0,7	<b>126</b>	ND	207	880	<b>596</b>	ND
CAA	200	500	160	50	300	100	---	---	0,8-1,7	45	0,10	350	---	400	0,20
OMS	---	2400	---	50	---	---	---	---	1,5	50	3	---	---	---	---

**Tabla 2 (Continuación).**

<sup>1</sup> Aunque no hay un límite máximo establecido por CAA ni OMS para V, el departamento de Salud y Servicios Humanos de EEUU lo considera un potencial carcinogénico <sup>22</sup>, y varios países han establecido límites máximos para su concentración en agua: Italia (140 µg L<sup>-1</sup> <sup>23</sup>), Wisconsin, EEUU (30 µg L<sup>-1</sup> <sup>24</sup>), California, EEUU (50 µg L<sup>-1</sup> <sup>25</sup>).

Puede concluirse entonces que ninguna de las muestras de agua subterránea analizadas de la región de Rafaela cumple con los criterios fijados por el CAA para agua como potable.

En la Tabla 3 se incluyen los parámetros determinados para las 7 muestras tomadas en el curso de agua que atraviesa la antigua mina de estaño de Altenberg, Alemania. Además de arsénico por ICP-MS y los dos tests de campo, sólo se determinó hierro, manganeso y zinc por ICP-MS.

Muestra	As ICP-MS $\mu\text{g L}^{-1}$	As TQ $\mu\text{g L}^{-1}$	As ARSOLux $\mu\text{g L}^{-1}$	Fe $\mu\text{g L}^{-1}$	Mn $\mu\text{g L}^{-1}$	Zn $\mu\text{g L}^{-1}$
1	2190	4500	2125	8000	8300	89
2	65	125	37	23,7	261	110
3	1790	---	1905	6600	6900	153
4	1280	---	1276	5500	7100	120
5	400	2500	823	1420	2340	67
6	300	---	348	1040	1920	27
15	138	---	57	410	990	50

**Tabla 3:** Concentración de As realizada por ICP-MS, TQ y ARSOLux, y concentración de Fe y Mn de las 7 muestras de agua analizadas, obtenidas en diferentes sitios del curso de agua de la antigua mina de estaño de Altenberg, Alemania.

Al igual que en las muestras de Rafaela, en las muestras de Altenberg se observa también una gran variabilidad en la concentración de As, así como también para Fe y Mn. Los altos valores de estos elementos están asociados con la oxidación de sulfuros de los mismos (como por ej., arsenopirita,  $\text{FeAsS}$ , para el caso de As) al quedar expuestas a meteorización por la actividad minera las rocas que contienen estos minerales precursores<sup>1,28,29</sup>.

En la Tabla 4, se presentan los coeficientes de correlación para las muestras de Rafaela, Argentina, calculados empleando dos métodos utilizados para correlacionar parámetros en agua: Pearson<sup>30</sup> y Spearman<sup>31</sup>. Sólo se consideraron las concentraciones de arsénico determinadas por ICP-MS y los parámetros más importantes y/o aquéllos que mostraron una mayor correlación (ya sea positiva o negativa) con la concentración de As.

Los resultados de la Tabla 4 muestran que, usando la correlación de Pearson, hay una correlación con al menos 95 % de confianza (significación < 0,05) entre la concentración de As y pH, B, Si, V y F, siendo Si el único elemento que muestra una correlación negativa con As; esta fuerte correlación positiva entre As, B, V y F ha sido observada por otros autores en aguas de la llanura Chaco-pampeana, y ha sido asociada con la similitud en el comportamiento químico entre estos aniones, y con su mismo origen en cenizas y vidrios volcánicos<sup>27-32</sup>. Si se utiliza la correlación de Spearman, se pueden observar las mismas correlaciones pero también otras (también con un 95 % de confianza), todas negativas: Mn, Cl,  $\text{SO}_4^{2-}$  y conductividad, y especialmente con Fe y Ca (99 % de confianza, significación < 0,01). También para

Ca<sup>27</sup>, se ha reportado anteriormente este tipo de correlaciones en muestras de agua subterránea correspondientes a esta región. Debe destacarse que si bien muchos autores han reportado una fuerte correlación entre As y U en aguas de la llanura Chaco-Pampeana<sup>27-29,32</sup>, no es posible determinarla en el presente trabajo ya que no se ha determinado U en las muestras analizadas.

Parámetro	Coefficiente de correlación de Pearson	Grado de significación	Coefficiente de correlación de Spearman	Grado de significación
pH	0,601	0,018	0,835	0,00011
Conductividad	-0,107	0,705	-0,557	0,031
DO	-0,443	0,098	-0,361	0,187
IC	0,344	0,209	0,246	0,376
TOC	-0,439	0,102	-0,486	0,0664
Al	-0,147	0,602	-0,258	0,354
B	0,570	0,026	0,259	0,351
Ca	-0,288	0,298	-0,836	0,0001
Cr	0,058	0,838	-0,091	0,746
Fe	-0,307	0,265	-0,721	0,0024
Mn	-0,201	0,472	-0,611	0,0156
Si	-0,559	0,0302	-0,753	0,0012
V	0,960	<0,0001	0,909	<0,0001
F <sup>-</sup>	0,687	0,0066	0,663	0,0011
NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	-0,214	0,462	-0,499	0,0694
Cl <sup>-</sup>	-0,132	0,652	-0,574	0,032
HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	0,331	0,228	0,229	0,412
SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	-0,104	0,712	-0,55	0,0337

**Tabla 4:** Coeficientes de correlación de Pearson y de Spearman, con sus niveles de significación, para la correlación entre la concentración de As (determinado por ICP-MS) y los distintos parámetros analizados en las muestras de agua de Rafaela, Santa Fe, indicados en la Tabla 2.

Parámetro	Coefficiente de correlación de Pearson	Grado de significación	Coefficiente de correlación de Spearman	Grado de significación
Fe	0,995	< 0,00001	1	< 0,00001
Mn	0,972	0,00026	0,964	0,00045
Zn	0,572	0,18	0,429	0,34

**Tabla 5:** Coeficientes de correlación de Pearson y de Spearman, con sus niveles de significación, para la correlación entre la concentración de As (determinado por ICP-MS) y Fe, Mn y Zn en las muestras de agua de Altenberg, Alemania, indicados en la Tabla 3.

En la Tabla 5 se muestran los resultados de los mismos estudios de correlaciones para la concentración de arsénico con la de Fe, Mn y Zn (determinados todos por ICP-MS) para las muestras de agua superficial de Altenberg, Alemania.

Los resultados de la Tabla 5 muestran que hay una muy fuerte correlación positiva entre la concentración de As y la de Fe y Mn en las aguas superficiales de Altenberg, tal como se ha reportado previamente en otros casos de contaminación de As derivados de actividades mineras<sup>29,33-35</sup>. Si bien una correlación positiva entre estos elementos también se ha reportado para casos de contaminación geogénica de aguas subterráneas con As<sup>36,37</sup>, no se observa una correlación significativa (grado de significación > 0,05) entre la concentración de As y Zn.

De la comparación entre las Tablas 4 y 5, puede observarse que hay una diferencia notable en la correlación entre As y Fe y Mn, siendo negativa para las aguas subterráneas de Rafaela, y fuertemente positiva para las muestras superficiales de Altenberg, lo que se explica por las diferencias en el origen de la contaminación por As del agua, tal como se indicó anteriormente.

En la Tabla 6 se compara la correlación entre el error en la determinación de la concentración de As por los métodos de campo estudiados respecto del valor determinado por ICP-MS ( $e_{rel}$ ) (6), y los parámetros analizados para las muestras de Rafaela y de Altenberg, con el objeto de determinar posibles interferencias de alguno de estos parámetros en la respuesta de los sensores de campo.

Los resultados de la Tabla 6 muestran que sólo hay una correlación significativa (grado de significación < 0,05) con la correlación de Spearman entre el error relativo en la determinación con el test ARSOLux y la concentración de calcio, observándose una correlación negativa, lo que indica que el error relativo disminuye al aumentar la concentración de Ca; una posible explicación es que hay una insuficiente concentración de este elemento en el medio de cultivo. También puede mencionarse que hay una correlación de Pearson positiva entre el error del TQ y la concentración de Cl<sup>-</sup> (grado de significación de 0,058, cercano al límite elegido de 0,050), lo que podría deberse a que altos niveles de cloruro podrían interferir con la respuesta del sensor químico; sin embargo, en este estudio no se analiza cómo podría tener lugar esta interferencia. Puede concluirse que, para las muestras analizadas, no hay una influencia significativa que pueda considerarse concluyente (grado de significación < 0,05 para las dos correlaciones analizadas) para ninguno de los parámetros analizados.

Parámetro	TQ		ARSOLux	
	Coefficiente de Pearson / significación	Coefficiente de Spearman / significación	Coefficiente de Pearson / significación	Coefficiente de Spearman / significación
Rafaela				
pH	-0,0087 / 0,98	-0,032 / 0,91	0,37 / 0,18	0,30 / 0,28
Conductividad	0,46 / 0,083	0,32 / 0,25	-0,38 / 0,16	-0,44 / 0,10
DO	-0,098 / 0,73	0,064 / 0,82	0,18 / 0,53	0,071 / 0,80
IC	0,16 / 0,57	0,014 / 0,96	0,23 / 0,40	0,23 / 0,41
TOC	-0,087 / 0,76	0 / 1	-0,17 / 0,55	-0,24 / 0,39
Al	-0,22 / 0,43	0,023 / 0,93	0,071 / 0,80	0,041 / 0,88
B	0,20 / 0,47	-0,034 / 0,90	-0,13 / 0,63	-0,31 / 0,27
Ca	0,075 / 0,79	0,26 / 0,34	-0,42 / 0,11	-0,56 / 0,028
Cr	0,1 / 0,59	0,09 / 0,75	0,41 / 0,13	0,19 / 0,49
Fe	-0,24 / 0,38	0,021 / 0,94	0,051 / 0,86	-0,15 / 0,58
Mn	-0,28 / 0,31	-0,17 / 0,55	-0,012 / 0,97	0,093 / 0,74
Si	0,097 / 0,73	0,24 / 0,38	-0,30 / 0,28	-0,29 / 0,29
V	-0,29 / 0,30	-0,30 / 0,27	0,18 / 0,51	0,40 / 0,14
F <sup>-</sup>	-0,37 / 0,20	-0,30 / 0,29	0,38 / 0,18	0,30 / 0,30
NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	0,057 / 0,85	0,24 / 0,41	-0,27 / 0,36	-0,38 / 0,18
Cl <sup>-</sup>	0,52 / 0,058	0,45 / 0,11	-0,34 / 0,23	-0,38 / 0,17
HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	0,18 / 0,52	0,093 / 0,74	0,19 / 0,49	0,17 / 0,55
SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	0,32 / 0,25	0,25 / 0,36	-0,38 / 0,17	-0,45 / 0,096
Altenberg				
Fe	-0,33 / 0,79	0,50 / 0,67	-0,66 / 0,11	-0,64 / 0,12
Mn	-0,24 / 0,84	0,50 / 0,67	-0,66 / 0,11	-0,71 / 0,071
Zn	-0,89 / 0,31	---	-0,40 / 0,37	-0,54 / 0,22

**Tabla 6:** Coeficientes de correlación y grado de significación entre los errores relativos en la determinación de As por los tests de campo respecto del valor determinado por ICP-MS, y los parámetros analizados para las muestras de Rafaela y Altenberg.

#### **4. Conclusiones**

Los resultados indican que el biosensor ARSOLux es un mejor test de campo que los *kits* químicos, obteniéndose mediciones más exactas y precisas. Debe mencionarse, sin embargo, que requiere un tiempo de análisis mayor debido a la necesidad de incubar la bacteria antes del análisis. También debe indicarse que, a concentraciones mayores a  $100 \mu\text{g L}^{-1}$ , el arsénico tiene un efecto inhibitorio, requiriéndose preparar y analizar soluciones diluidas. Por otro lado, el TQ brinda resultados semicuantitativos que, de acuerdo al presente estudio, están ampliamente sobrestimados. Además, los ensayos químicos generan gas arsina y residuos tóxicos que requieren disposición final especial, mientras que el biosensor ARSOLux no emplea reactivos tóxicos, y requiere el uso de menor cantidad de muestra.

Los estudios de correlación entre la concentración de arsénico y de otros parámetros analizados confirman reportes de literatura previos que indican, para las muestras de Rafaela, una fuerte correlación positiva entre la concentración de As y pH, B, V y F, así como también una fuerte correlación negativa con Si y, en menor medida, con Fe, Mn, Ca, Cl<sup>-</sup>, SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> y conductividad. Por otro lado, en las muestras de Alemania, se determinó una fuerte correlación positiva entre As y Mn y Fe, coincidente con otros casos donde la contaminación del agua por As se debe al impacto de actividades mineras. Por último, aunque se determinó cierta correlación negativa entre el error relativo en la determinación de As empleando el test ARSOLux y la concentración de Ca, puede concluirse que los errores en los tests de campo son independientes de los parámetros analizados en las muestras estudiadas.

#### **5. Agradecimientos.**

Esta investigación fue financiada por el "Ministerio de Educación, Secretaría de Políticas Universitarias" de Argentina en el marco del proyecto "Desarrollo y evaluación de procesos simples y económicos para la determinación y remoción de los ecosistemas para regiones aisladas", Söll GmbH, Hof y el Centro Helmholtz de Investigación Ambiental, Leipzig, Alemania. Se agradece a la Comisión Nacional Energía Atómica de Argentina y a la Universidad Tecnológica Nacional, Facultad Regional Rafaela, por el uso de sus laboratorios, a Juergen Mattusch y Hans Joachim Staerk, de la División Analítica de UFZ, por los análisis de ICP-MS y HPLC-ICP-MS y a Andreas Koelsch por los cultivos de la bacteria indicadora de arsénico, la producción del biosensor y la preparación de los equipos de análisis de campo.

## 6. Referencias.

1. P. Ravenscroft, H. Brammer, K. Richards, *Arsenic Pollution: a Global Synthesis*, Wiley-Blackwell, Oxford, UK (2009).
2. M. I. Litter, J. Bundschuh, *Situación del arsénico en la Región Ibérica e Iberoamericana. Posibles acciones articuladas e integradas para el abatimiento del arsénico en zonas aisladas*, IBEROARSEN, CYTED (ed.), (2010) Argentina.
3. Weiske, J. Schaller, T. Hegewald, S. Machill, I. Werner, E. G. Dudela, High mobilization of arsenic, metals and rare earth elements in seepage waters driven by respiration of old allochthonous organic carbon, *Environ. Sci.: Proc. Impacts* 15 (2013) 2297–2303.
4. M. I. Litter, M. A. Armienta, S. S. Farías, *Metodologías analíticas para la determinación y especiación de arsénico en aguas y suelos*, IBEROARSEN, CYTED (ed.), (2009) Argentina.
5. Daus, J. Mattusch, R. Wennrich, H. Weiss, Arsenic speciation for investigation of its environmental fate - a case study, *Chemistry for the Protection of the Environment* 4, R. Mournighan, M. R. Dudzińska, J. Barich, M. A. Gonzalez, R. K. Black (Eds.), *Environ. Sci. Res.* 59 (2005) 65-69.
6. M. I. Litter, A. M. Sancha, A. M. Ingallinella, *Tecnologías Económicas para el Abatimiento de Arsénico en Aguas*, IBEROARSEN, CYTED (ed.), (2010) Argentina.
7. V. K. Sharma, M. Sohn, Aquatic arsenic: Toxicity, speciation, transformations, and remediation, *Environ. Intern.* 35(2009), 743–759.
8. K. S Singh, E. A. Stern, *Global Arsenic Contamination: Living With the Poison Nectar*, *Environ. Sci. Pol. Sust. Devel.* 59:2 (2017) 24–28.
9. WHO (World Health Organization) *Guidelines for Drinking-water Quality*, 4ta ed., WHO (ed.) (2011) Ginebra, Suiza.  
[http://whqlibdoc.who.int/publications/2011/9789241548151\\_eng.pdf](http://whqlibdoc.who.int/publications/2011/9789241548151_eng.pdf)
10. Código Alimentario Argentino. "Artículo 982 - (Res Conj. Sprrys Y Sagpya N° 68/2007 Y N° 196/2007)". (2007).
11. V. Lenoble, V. Deluchat, B. Serpaud, J. Bollinger, Arsenite oxidation and arsenate determination by the molybdene blue method, *Talanta* 61 (2003) 267–276.
12. F. Reina, J. M. Meichtry, E. G. De Seta, F. Stanicio, J. F. Borghi, *Determinación de arsénico en presencia de iones fosfato en aguas de consumo, mediante espectrofotometría UV-Visible empleando el método modificado de azul de molibdeno*, Libro de trabajos compeltos de la 6ta reunión PROIMCA y 4ta reunión PRODECA, 2017, Bahía Blanca, Buenos Aires, Argentina.
13. J. M. McArthur, D.M. Banerjee, K.A. Hudson-Edwards, R. Mishra, R. Purohit, P. Ravenscroft, A. Cronin, R.J. Howarth, A. Chatterjee, T. Talukder, D. Lowry, S. Houghton, D. K. Chadha, Natural organic matter in sedimentary basins and its relation to arsenic in anoxic ground water: the example of West Bengal and its worldwide implications, *Appl. Geochem.* 19 (2004) 1255–1293.
14. A. van Geen, Y. Zheng, R. Versteeg, M. Stute, A. Horneman, R. Dhar, M. Steckler, A. Gelman, C. Small, H. Ahsan, J. Graziano, I. Hussein, K.M. Ahmed, Spatial variability of arsenic in 6000 tube wells in a 25 km<sup>2</sup> area of Bangladesh, *Water Resour. Res.* 6 (2002) 1140.
15. Y. Zheng, M. Stute, A. van Geen, I. Gavrieli, R. Dhar, H. J. Simpson, P. Schlosser, K. M. Ahmed, Redox control of arsenic mobilization in Bangladesh groundwater, *Appl. Geochem.* 19 (2004) 201– 214.
16. M. B. Jacobs, J. Nagler, *Colorimetric Microdetermination of Arsenic*, *Ind. Eng. Chem., Anal. Ed.*, Vol.14:442 (1942).
17. M. Burguera, J. K. Burguera, M. R. Brunetto, Flow - injection Atomic Spectrometric Determination of Inorganic Arsenic (III) and Arsenic (V) Species by use of an

- Aluminium-Column Arsine Generator and Cold-Trapping Arsine Collection, *Anal. Chim. Acta* (1991):105-128
18. H. Harms, M. C. Wells, J. R. van der Meer, Whole-cell living biosensors Are they ready for environmental application?, *Appl. Microbiol. Biot.* 70 (2006) 273–280.
  19. K. Siegfried, C. Endes, A. Bhuiyan, A. Kuppardt, J. Mattusch, J. R. van der Meer, A. Chatzinotas, H. Harms, Field testing of arsenic in groundwater samples of Bangladesh using a test kit based on lyophilized bioreporter bacteria, *Environ. Sci. Technol.* 46 (2012) 3281–3287.
  20. K. Siegfried, S. Hahn-Tomer, A. Koelsch, E. Osterwalder, J. Mattusch, H.-J. Staerk, J. M. Meichtry, G. E. De Seta, F. D. Reina, C. Panigatti, M. I. Litter, H. Harms, Introducing Simple Detection of Bioavailable Arsenic by using the ARSOLux Biosensor in Rafaela, Santa Fe Province in Argentina, *Int. J. Environ. Res. Public Health* 12 (2015) 5465–5482.
  21. N O'Rourke, L Hatcher, EJ Stepanski, A step-by-step approach to using SAS for univariate & multivariate statistics, 2da ed., SAS Institute & Wiley (ed.), (2005) Estados Unidos.
  22. U.S. Department of Health and Human Services, Public Health Service, Agency for Toxic Substances and Disease Registry, Toxicological Profile of Vanadium (2012). Disponible en: <https://www.atsdr.cdc.gov/toxprofiles/tp.asp?id=276&tid=50>
  23. G. Arena, C. Copat, A. Dimartino, A. Grasso, R. Fallico, S. Sciacca, M. Fiore, M. Ferrante, Determination of total vanadium and vanadium(V) in groundwater from Mt. Etna and estimate of daily intake of vanadium(V) through drinking water, *J. Water Health* 12(2) (2014), doi: 10.2166/wh.2014.209.
  24. Wisconsin Department of Natural Resources, Drinking Water & Groundwater Quality Standards/Advisory Levels (2017). Disponible en: <https://dnr.wi.gov/topic/DrinkingWater/documents/HALtable.pdf>
  25. Notification Levels—California Department Public of Health. Available online: <https://www.gswater.com/download/California-Drinking-Water-Standards-rev-21218.pdf>
  26. M. Sigrist, A. Albertengo, L. Brusa, H. Beldoménico, M. Tudino, Distribution of inorganic arsenic species in groundwater from Central-West Part of Santa Fe Province, Argentina, *App. Geochem.* 39 (2013) 43–48.
  27. J. Bundschuh, M. I. Litter, F. Parvez, G. Roman-Ross, H. B. Nicolli, J. S. Jean, C. W. Liu, D. Lopez, M. A. Armienta, L. R. G. Guilherme, A. Gómez Cuevas, L. Cornejo, L. Cumbal, R. Toujaguez, One century of arsenic exposure in Latin America: A review of history and occurrence from 14 countries, *Sci. Tot. Environ.* 429 (2012) 2–35.
  28. P.L. Smedley, D.G. Kinniburgh, A review of the source, behaviour and distribution of arsenic in natural waters, *App. Geochem.* 17 (2002) 517–568.
  29. J. Bundschuh, A. Pérez-Carrera, M. I. Litter, Distribución del arsénico en las regiones Ibérica e Iberoamericana, *IBEROARSEN*, CYTED (ed.), (2010) Argentina.
  30. M. T. Alarcón-Herrera, J. Bundschuh, B. Nath, H. B. Nicolli, M. Gutierrez, V. M. Reyes-Gomez, D. Nuñez, I. R. Martín-Dominguez, O. Sracek, Co-occurrence of arsenic and fluoride in groundwater of semi-arid regions in Latin America: Genesis, mobility and remediation, *J. Hazard. Mat.* 262 (2013) 960–969.
  31. N. Raychowdhury, A. Mukherjee, P. Bhattacharya, K. Johannesson, J. Bundschuh, E. Nordberg, G. Bejarano Sifuentes, R. A. Martin, A. R. Storniolo, Provenance and fate of arsenic and other solutes in the Chaco-Pampean Plain of the Andean foreland, Argentina: From perspectives of hydrogeochemical modeling and regional tectonic setting, *J. Hydrol.* 518 (2014) 300–316.
  32. H. B. Nicolli, J. Bundschuh, M. C. Blanco, O. C. Tujchneider, H. O. Panarello, C. Dapeña, J. E. Rusansky, Arsenic and associated trace-elements in groundwater from the Chaco-

- Pampean plain, Argentina: Results from 100 years of research, *Sci. Tot. Environ.* 429 (2012) 36–56.
33. M. J. La Force, C. M. Hansel, S. Fendorf, Arsenic Speciation, Seasonal Transformations, and Co-distribution with Iron in a Mine Waste-Influenced Palustrine Emergent Wetland, *Environ. Sci. Technol.* 34 (2000) 3937–3943.
  34. A. J. Bednar, J. R. Garbarino, J. F. Ranville, T. R. Wildeman, Effects of iron on arsenic speciation and redox chemistry in acid mine water, *J. Geochem. Explor.* 85 (2005) 55–62.
  35. M. C. Navarro, C. Pérez-Sirvent, M. J. Martínez-Sánchez, J. Vidal, P. J. Tovar, J. Bech, Abandoned mine sites as a source of contamination by heavy metals: A case study in a semi-arid zone, *J. Geochem. Explor.* 96 (2008) 183–193.
  36. K. Ohno, A. Furukawa, K. Hayashi, T. Kamei, Y. Magara, Arsenic contamination of groundwater in Nawabganj, Bangladesh, focusing on the relationship with other metals and ions, *Water Sci. Technol.* 52 (2005) 87–94.
  37. A. Kouras, I. Katsoyiannis, D. Voutsas, Distribution of arsenic in groundwater in the area of Chalkidiki, Northern Greece, *J. Hazard. Mat.* 147 (2007) 890–899.

## Disposición final de residuos generados en el tratamiento de arsénico con tecnologías basadas en arcillas y hierro cerovalente.

**Elizabeth G. De Seta<sup>1,2</sup>, Jorge M. Meichtry<sup>2</sup>, Esteban J. Domingo<sup>3</sup>, Fernando I. Mugrabi<sup>2</sup>, Juan P. Guerra<sup>3</sup>, Aitor Porcel Laburu<sup>3</sup> y Fernando D. Reina<sup>2</sup>**

1: UDB-Química - 2: Dpto. Ing. Química - 3: Dpto. Ing. Civil  
Facultad Regional Buenos Aires, Universidad Tecnológica Nacional

Medrano N° 951 – CABA

e-mail: egdeseta@frba.utn.edu.ar - [meichtry@cnea.gov.ar](mailto:meichtry@cnea.gov.ar)

web: <http://www.frba.utn.edu.ar>

### Resumen.

*La arcilla y el Fe(0) combinados con arena son materiales de bajo costo que permiten eliminar el As del agua de forma eficiente mediante procesos de adsorción-coprecipitación en dispositivos domésticos simples. Por otro lado, el uso de estos materiales genera residuos que deben disponerse de forma segura para evitar la liberación del arsénico retenido al suelo y causar así su contaminación y la del agua subterránea, siendo la solidificación/estabilización con cemento Portland un buen método para minimizar este riesgo. En este trabajo se evaluó la estabilidad de los residuos con As dispuestos en forma de probetas prismáticas de 4 x 4 x 16 cm, fabricadas a partir de los morteros obtenidos al combinar distintos residuos con cemento Portland (75 % residuos y 25 % cemento). Se emplearon 3 tipos de residuos con arsénico: A) arcilla y arena (10% m/m arcilla), con [As]=1 g kg<sup>-1</sup>; B) arena y Fe(0) (1% m/m de Fe(0)), con [As]=1 g kg<sup>-1</sup>; y C) arena y Fe(0) (1% m/m de Fe(0)), con [As]=2 g kg<sup>-1</sup>. Sobre estas probetas se realizaron ensayos de resistencia mecánica de flexión (F) y compresión (C), comparándose los resultados con probetas testigos (75 % arena y 25 % cemento); también se hicieron ensayos de lixiviación en agua pura y en soluciones de ácido acético (USEPA-TCLP1311), de ácido cítrico (CAL-WET) y de ácido clorhídrico (USEPA-TCLP1313). Los ensayos mecánicos mostraron que la inclusión de residuos disminuye parcialmente la resistencia a la flexión y a la compresión de las muestras, siendo esta disminución más significativa para la muestra A) (arcilla) (20% flexión, 12% compresión); las muestras B) y C) no presentaron cambios en flexión por efecto del residuo, mientras que en compresión hubo una ligera disminución del 12% en la muestra 3). Los experimentos de lixiviación de arsénico (determinado con la técnica del arsenomolibdato) mostraron que únicamente con ácido clorhídrico en condiciones extremas ([HCl] ≥ 0,20 M), el arsénico lixiviado supera el límite máximo de 1 mg L<sup>-1</sup> que define a un residuo como peligroso para la legislación Argentina. Los resultados obtenidos permiten concluir que la solidificación/estabilización con cemento portland de los residuos arsenicales generados en los procesos adsorción-coprecipitación con arcilla y Fe(0) combinados con arena permite su disposición final segura en la construcción de cimientos o su disposición final en rellenos sanitarios.*

**Palabras clave:** Abatimiento Arsénico, Disposición Final, Estabilización/Solidificación, Lixiviados, Propiedades Mecánicas.

## **1. Introducción y Objetivos.**

El consumo de agua con arsénico se asocia al desarrollo de una enfermedad en los seres humanos conocida como Hidroarsenismo Crónico Regional Endémico (HACRE)<sup>1,2</sup>, reconociéndose un límite de  $10 \mu\text{g L}^{-1}$  de arsénico total como el máximo tolerable para agua potable por la Organización Mundial de la Salud<sup>3</sup>, valor también adoptado por el Código Alimentario Argentino<sup>4</sup>. La llanura Chaco-Pampeana Argentina, con aproximadamente 1 millón de  $\text{km}^2$ , es la mayor región del mundo afectada por altas concentraciones de As en agua subterránea<sup>1,2</sup>, además de ser la región más densamente poblada del país; la presencia de arsénico en agua subterránea ha sido reportada en otras provincias como Salta y Jujuy<sup>1,2</sup>. Resulta indispensable entonces el uso de distintas tecnologías para proceder a su potabilización, como por ej. coagulación-floculación, nanofiltración, ósmosis inversa o adsorción en oxo-hidróxidos de hierro u otros materiales adecuados<sup>5</sup>. Sin embargo, estos procesos generan efluentes y residuos sólidos que pueden ser contaminantes y que, por lo tanto deben ser adecuadamente dispuestos, minimizando los potenciales riesgos y garantizando la preservación ambiental.

La disposición de los residuos generados durante el tratamiento de potabilización del agua contaminada con arsénico constituye uno de los factores importantes para la selección de la tecnología a utilizar. La masa y el volumen de dichos rechazos, así como también sus propiedades fisicoquímicas, van a depender de la tecnología de potabilización utilizada. Por ejemplo, en los procesos de coagulación-floculación se generan lodos que deben ser deshidratados en lagunas de evaporación o en lechos de secado<sup>5,6-7</sup>, antes de proceder a su disposición final en lagunas de almacenaje de barros en tierra y/o ser dispuestos en rellenos sanitarios o relleno de seguridad según su clasificación, que a su vez depende de su potencial de lixiviación de arsénico (u otros contaminantes). Debe destacarse que estudios previos muestran que estos residuos secos pueden lixiviar arsénico al suelo y hacia aguas subterráneas<sup>7,8</sup>, por lo que la única opción de manejo sustentable para los lodos de tratamiento de agua que contienen As sería estabilizarlo a su forma menos móvil, lo cual implica oxidar todo el As(III) a As(V), y luego aislar el material del ambiente<sup>6</sup>. Sin embargo, el pretratamiento de oxidación tendría que ser sopesado frente a los beneficios percibidos y la sostenibilidad, es decir, que debe generar un significativo aumento en la estabilidad del As en los residuos, de forma tal en que puedan ser dispuestos de forma segura sin requerir un tratamiento de residuo peligroso.

Los procesos de estabilización / solidificación (S/S), ampliamente utilizados para inmovilizar metales pesados, permiten minimizar la tasa de migración de arsénico al suelo y eventualmente el agua subterránea<sup>7,9-12</sup>; la Agencia de Protección Ambiental de los Estados Unidos (EPA) la reconoce como la Mejor Tecnología Disponible Demostrada (BDAT), y diversas pruebas a escala piloto indican mostrado que este proceso no ha presentado fallas significativas<sup>13,14</sup>; se han reportado resultados exitosos de S/S tanto para la resistencia mecánica como para lixiviados, con proporciones másicas de 1:1 aglutinante vs. lodos de As<sup>15</sup>, y diversos estudios muestran que la incorporación de lodos en materiales de construcción es común en las zonas urbanas de Bangladesh y la India. El proceso S/S consiste básicamente en la fijación química y/o la encapsulación física de contaminantes en una matriz aglutinante de cemento, lo que da como resultado el aumento de la resistencia a la

compresión y la disminución de la lixiviación del residuo tratado<sup>6,7</sup>. Sin embargo, la disminución de lixiviación es el factor más importante debido a que, desde un punto de vista ambiental, la S/S no tiene sentido cuando no hay disminución de la lixiviación<sup>12</sup>.

Este trabajo compara y evalúa el proceso de S/S aplicado a distintos residuos generados por procesos de remoción de arsénico con dos materiales reactivos: arcillas naturales (remoción mediante adsorción) y hierro en polvo combinado con arena como soporte inerte (remoción mediante procesos combinados de adsorción, coagulación-floculación y coprecipitación). Estos residuos se combinaron con cemento portland (y arena en el caso de la arcilla) para obtener morteros con los cuales se fabricaron, a las cuales se les determinó sus propiedades mecánicas y de lixiviación.

## **2. Metodología.**

Los residuos fueron obtenidos a partir de ensayos de remoción de As realizados con: 1) Arcilla (ar), material natural extraído de la Provincia de Misiones, molido y tamizado por malla 20 (tamaño de partícula inferior a 0,84 mm), composición química 9,26 % m/m Al, 3,98 % m/m Fe, 0,064 % m/m Mn, de manganeso y 7% de sólidos volátiles<sup>16</sup>; 2) Hierro cerivalente (Fe(0)) de alta pureza (>99,8%) con un diámetro de partícula entre 0,84 mm y 0,074 mm (> 95%), como material activo combinado con arena sílicea, tipo oriental, con un módulo de finura de 1,6 (1 % masa de Fe(0)/masa total).

El *residuo con arcilla* se obtuvo a partir de ensayos de remoción por agitación con arcilla de soluciones conteniendo 50 mg L<sup>-1</sup> As(III) y 2,5% m/v de arcilla a pH 7, de forma similar a experimentos reportados previamente<sup>17</sup>. La remoción final de As de las soluciones tratadas fue  $\geq 95\%$ , y la concentración de As en la arcilla (calculada a partir del As removido de la solución) fue de 10 g kg<sup>-1</sup> (masa As/masa ar). Para la fabricación de los morteros este residuo se combinó con arena sílicea, tipo oriental con un módulo de finura de 3,5 (10% masa ar/masa total).

El *residuo con Fe(0) y arena* se obtuvo a partir de ensayos de remoción en filtros de arena (con 1% de Fe(0) como material activo) de soluciones sintéticas con 50 mg L<sup>-1</sup> As(III) a pH 7. La remoción se realizó en columnas de 3 cm de diámetro y 20 cm de altura rellenas con la mezcla de Fe(0) y arena. La solución de As(III) se recirculó por las columnas hasta obtenerse una remoción de As  $\geq 99\%$ , estimándose la concentración de As en los residuos a partir del As removido de la solución. Se usaron dos residuos distintos, uno a 50% de saturación de la capacidad de remoción de As(III), que contenía 1 g kg<sup>-1</sup> de As, y otro con el material saturado en su capacidad de remoción, que contenía 2 g kg<sup>-1</sup> de As (masa As/masa de residuo seco).

Los morteros se prepararon utilizando los distintos tipos de residuos y cemento portland (CP) como aglutinante. Las composiciones de las distintas muestras preparadas se indican en la Tabla 1.

<b>Muestra</b>	<b>Composición</b>
T1	25 % cemento Portland y 75 % de arena, sin contaminar
A	25 % de cemento Portland, 67,5 % de arena y 7,5 % arcilla contaminada (0,75 g kg <sup>-1</sup> de As)
T2	25 % cemento Portland y 75 % de arena, sin contaminar
T3	25 % CP y 75 % de arena con 1,0 % de Fe(0), sin contaminar
B	25 % CP y 75 % de mezcla arena con material a 50% de saturación (0,75 g kg <sup>-1</sup> de As)
C	25 % CP y 75 % de mezcla arena con material saturado (1,50 g kg <sup>-1</sup> de As)

**Tabla 1.** Composición de los morteros testigos (T1 y T2) y morteros con residuos (A, B y C).

Se moldearon probetas prismáticas 4 x 4 x 16 según Norma IRAM 1622, y se compactaron en mesa de escurrimiento según Norma IRAM 1570. Las mismas fueron desmoldadas a las 72 horas y ensayadas a la edad de 28 días. Se utilizó un marco de carga marca "Soiltest" para los ensayos de resistencia a la flexión; las determinaciones se realizaron por triplicado. Los ensayos de resistencia a la compresión se realizaron por sextuplicado en un marco de carga marca "Omnia". Ambas determinaciones se realizaron con acuerdo a la norma NRMCA - CIP-16 (2000)<sup>18</sup>.

Los estudios de lixiviación realizados fueron los siguientes:

- Agua: 10 g de material fueron agitados durante 18 h, con 200 ml de agua.
- Método 1311 - USEPA-TCLP: Se agitaron durante 18 h, 10 g con 200 ml de una solución acuosa de ácido acético, pH 2,9.
- Método CAL-WET: Se agitaron durante 48 h, 20 g con 200 ml de una solución acuosa de ácido cítrico, pH 5,0.
- Método 1313 - USEPA-LSP: Se agitaron durante 24 h, 20 g de material cementado con 200 ml de distintas soluciones acuosas de ácido clorhídrico.

Para los experimentos de lixiviación se procedió a moler el material cementado en un mortero de ágata, empleándose en el estudio solamente las partículas con un diámetro inferior a 2 mm. Luego, se colocó la cantidad correspondiente residuo cementado en un erlenmeyer de 250 mL, y se le agregó la solución lixivante, colocándose el recipiente en un agitador orbital FERCA a 200 rpm durante el tiempo indicado por la norma correspondiente. Los experimentos se realizaron por duplicado; cuando la desviación estándar para As total fue superior al 10% del valor promedio o tres veces superior a 50 µg L<sup>-1</sup> (límite de cuantificación), se realizaron experimentos por triplicado o cuadruplicado, y se usaron los dos resultados más cercanos.

La determinación de As(V) y As(III) fue realizada por la técnica espectrofotométrica descrita en Lenoble y col. (2003)<sup>19</sup> usando una celda espectrofotométrica de cuarzo de 1 cm de paso óptico (límite de cuantificación para ambas especies de As: 50 µg L<sup>-1</sup>). Se utilizaron los siguientes reactivos: ácido ascórbico (99%), molibdato de amonio (98%), tartrato de antimonio (99%) y ácido sulfúrico (98%), todos de calidad analítica. El cemento portland utilizado fue el CP40 de Loma Negra, 90-100% clinker-sulfato de calcio, 0-10% cenizas. El resto de los reactivos empleados también fueron de calidad

analítica, y se utilizó agua destilada de baja conductividad para los experimentos ( $1 \mu\text{S cm}^{-1}$ ). La determinación de pH y conductividad fue realizada por potenciometría.

### 3. Resultados y Discusión.

#### 3.1. Análisis de las propiedades mecánicas

Una vez fabricadas, las probetas se dejaron envejecer durante 28 días antes de someterlas a los ensayos mecánicos de flexión y compresión que permitieron evaluar el efecto de los distintos residuos y materiales empleados en estas propiedades; los resultados obtenidos se muestran en la Tabla 2.

<b>Material</b>	<b>Resistencia Mecánica (MPa)</b>	
	<b>Flexión</b>	<b>Compresión</b>
Probetas Testigos (T1)	2,06	38,34
Probetas (A)	1,62	33,83
Probetas Testigos (T2)	6,45	29,15
Probetas Testigos (T3)	6,21	29,30
Probetas (B)	6,56	27,97
Probetas (C)	6,52	24,79

**Tabla 2:** Ensayos de flexión y compresión sobre probetas prismáticas de cemento Portland. Probetas testigo (T1), (T2) y (T3), y probetas (A) con residuo arcilloso, y (B) y (C) con residuo síliceo.

La comparación entre las probetas testigo (T1) y (T2), fabricadas en idénticas condiciones pero que difieren en la granulometría de la arena empleada, indican que el tamaño de la arena tiene una gran influencia en las propiedades mecánicas de las probetas, especialmente en la resistencia a la flexión, siendo tres veces más resistentes la probeta (T2), fabricada con la arena de menor tamaño de grano. Por otro lado, los ensayos de compresión mostraron que la resistencia a la compresión es un 27% mayor para la muestra fabricada con la arena de mayor tamaño de grano. Sin embargo, los valores determinados para ambas probetas testigos indican que las dos muestras de arena son igualmente aptas para su posterior uso en materiales de construcción, lo que permite seleccionar el tamaño de partícula de acuerdo a las necesidades de diseño del filtro. Por otro lado, de la comparación entre las probetas (T2) y (T3) puede concluirse que la presencia de un 1% de Fe(0) no modifica las propiedades mecánicas.

Los ensayos de resistencia mecánica realizados sobre las probetas A con residuos arcillosos muestran una pequeña disminución en las propiedades mecánicas, siendo de 21% en la resistencia a la flexión y del 12% a la compresión respecto de la probeta testigo (T1), lo que indica que una relación masa de residuo/masa total de 7,5% no afecta de forma significativa el comportamiento mecánico de la probeta obtenida.

Para el caso de las probetas con residuos de arena con Fe(0), la comparación de las muestras (B) y (C) con la probeta (T3) muestra que la presencia de As no influye en la resistencia a la flexión de las probetas, mientras que en la resistencia a la compresión

sí se observa una pequeña disminución, especialmente en la probeta (C) que tiene una mayor concentración de As (15 % de disminución).

Se ha encontrado que los residuos que contienen arcilla así como también los que contienen hierro dificultan la hidratación del cemento<sup>7,10</sup> y disminuyen la resistencia mecánica del concreto<sup>10,20</sup>. La integridad estructural de residuos de remoción As con alto contenido de Fe ha sido investigada por distintos autores<sup>6,20-22</sup>, quienes han reportado que si bien la presencia de óxidos de hierro no afecta la resistencia a la compresión en las muestras jóvenes, si la afectan a edades mayores<sup>20</sup>. Por otro lado, también se ha observado que concentraciones de lodos contaminados de hasta 25 % m/m no afectan en forma significativa las propiedades mecánicas de las muestras fabricadas<sup>11,23,24</sup>. Se estima que las propiedades del cemento no deberían disminuir para concentraciones de As(V) inferiores a 500 mg kg<sup>-1</sup> de residuo sometido a S/S<sup>24</sup>; Minocha y col.<sup>24</sup> y Halim y col.<sup>25</sup> lo atribuyen a que los iones As están dispersos dentro de una matriz de silicato cálcico hidratado, retenido por procesos de adsorción o coprecipitación de los iones As con compuestos de Ca y Si presentes en el cemento, y que no es retenido en forma de gránulos dispersos de forma heterogénea en el material.

Las concentraciones finales de As en las muestras (A), (B) y (C) son superiores a los 500 mg kg<sup>-1</sup> de As reportados como máximo seguro para asegurar que las propiedades mecánicas de los morteros no se vean afectados<sup>24</sup>, lo cual se condice con la menor calidad de los morteros que contienen As respecto de los morteros testigo, tal como se aprecia en los resultados mostrados en la Tabla 2. Sin embargo, estas diferencias son relativamente pequeñas, especialmente respecto de la compresión, que es el principal parámetro que define la calidad de un mortero<sup>18</sup>, tuvo una disminución menor al 15% por lo que el material es apto para su uso en la construcción y podrían también asignarse a otras variables que pueden contribuir a la resistencia de los materiales, como por ej. el tiempo de curado, la temperatura, la granulometría y las características químicas de los residuos. Puede concluirse entonces que, para todos los materiales obtenidos, las propiedades mecánicas son comparables a las de los materiales tradicionales, por lo que pueden considerarse aptos para su uso en la construcción<sup>10</sup>.

### 3.2. Estudios de lixiviación

Las interacciones entre cada tipo de residuos y el aglutinante pueden afectar la estabilidad del arsénico y deben ser consideradas al determinar las opciones de eliminación de residuos, por lo que se necesitan estudios de laboratorio para evaluar el potencial de lixiviación a largo plazo del arsénico<sup>26</sup>. Según Riveros y col.<sup>21</sup>, a altas relaciones molares Fe / As se forma un compuesto insoluble de arseniato férrico similar a la ferrihidrita, con aniones de arseniato fuertemente adsorbidos que estable durante muchos años en un ambiente adecuado, lo que incluye un pH ligeramente ácido y condiciones oxidantes; si se obtiene escorodita (FeAsO<sub>4</sub>·2 H<sub>2</sub>O cristalino) en vez de arseniato férrico amorfo, la solubilidad de As es aún menor<sup>27</sup>. Krause y Ettl<sup>28</sup> han reportado que la solubilidad del arseniato férrico llega a valores cercanos al mínimo para relaciones molares Fe/As iguales o mayores a 8, sin que se verifiquen cambios significativos en la solubilidad con el envejecimiento de las muestras. En los experimentos con arcilla (muestra (A)) se obtuvo una relación molar Fe/As de 5, mientras que con Fe(0) se obtuvieron relaciones molares finales Fe/As de 14 y 7 para

las muestras (B) y (C), es decir, en todos los casos se trabajó con relaciones molares Fe/As cercanas a valores óptimos respecto de la solubilidad de los compuestos de Fe y As; si bien la muestra (A) tiene un valor menor, debe destacarse que en este caso hay otros compuestos, como Al y Mn, que también contribuyen a la remoción de arsénico<sup>16,29-31</sup>.

En Argentina la disposición en rellenos sanitarios está reglamentada por la Resolución 97/01<sup>32</sup> y el Decreto 831/93, Anexo V<sup>33</sup>, en dicha normativa se requieren determinaciones analíticas sobre lixiviados mediante el método TCLP para predecir el comportamiento de los residuos de arsénico estabilizados. El valor límite para arsénico que permite considerar que un residuo conteniendo este elemento peligroso es asimilable a un residuo urbano es de 1 mg L<sup>-1</sup> de As total en el líquido lixiviado.

Para determinar si los morteros obtenidos pueden considerarse como no peligrosos se procedió a realizar experimentos de lixiviación con material pulverizado de los residuos sometidos a S/S. Los resultados obtenidos en los experimentos de lixiviación se muestran en la Tabla 3, y se incluye el % del As total contenido en las muestras que es lixiviado.

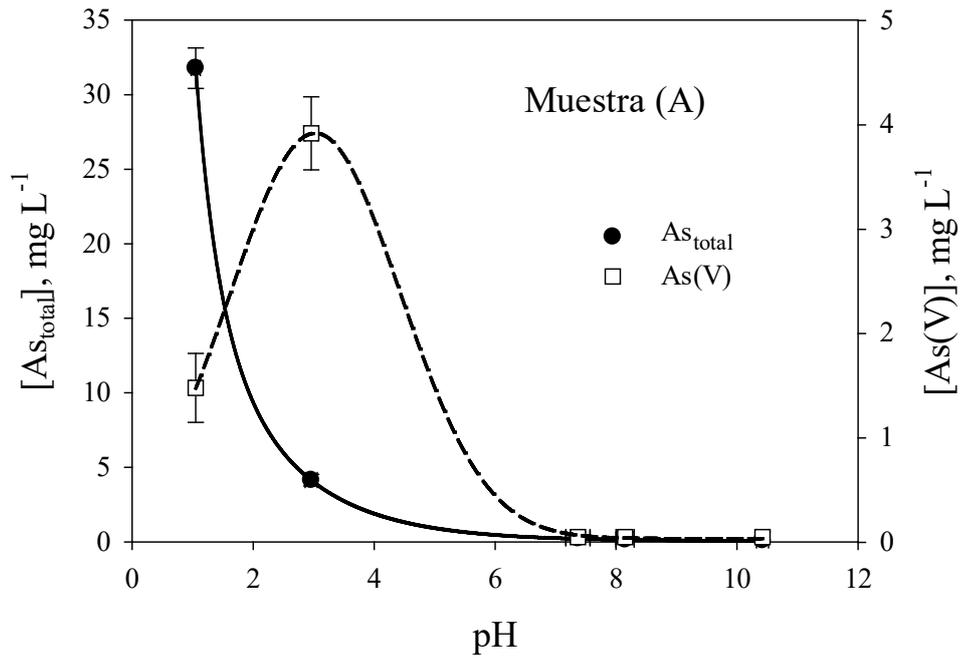
Se observa que los tres residuos cumplen con la legislación argentina, ya que el As total lixiviado por el método TCLP es, en todos los casos, muy inferior al límite máximo de 1 mg L<sup>-1</sup> para residuos clasificados como no peligrosos. Tampoco se observan lixiviados fuera de este límite para los ensayos realizados con agua y con el método CAL-WET. La lixiviación en agua es la fracción del As que no está unida a un catión o hidróxido metálico y que, por lo tanto, está libremente disponible, representando por lo tanto la de mayor peligrosidad<sup>34</sup>. Por otro lado, los métodos TCLP y CAL-WET representan la fracción de As débilmente adsorbida<sup>35</sup>, por lo que puede concluirse que el As se encuentra fuertemente retenido en los tres residuos sometidos a S/S. Debe mencionarse que si bien los métodos TCLP y CAL-WET permiten ambos estimar la fracción de As débilmente adsorbida, los resultados obtenidos pueden variar significativamente según el método empleado, reportándose diferencias de hasta un orden de magnitud<sup>36</sup>; sin embargo, los valores obtenidos son muy similares, siendo apenas mayores para el método CAL-WET, tal como puede apreciarse en la Tabla 3.

Por otro lado, cuando se aplica el método LSP con [HCl] ≥ 0,3 M sí se observa lixiviación de As en concentraciones mayores a 1 mg L<sup>-1</sup>, siendo mayor la lixiviación cuanto mayor es la concentración de ácido empleada. El As lixivía fundamentalmente como As(III), lo cual se relaciona con la mayor movilidad de esta especie en medio acuoso Buchler (1996)<sup>1,2,5,37</sup>. Que la especie lixiviada sea mayormente As(III) también indica que durante el tratamiento con arcilla o Fe(0), la remoción de As(III) de la solución no implica la oxidación completa a As(V), la cual tampoco se estaría logrando por el posterior tratamiento de S/S con cemento portland con arcilla.

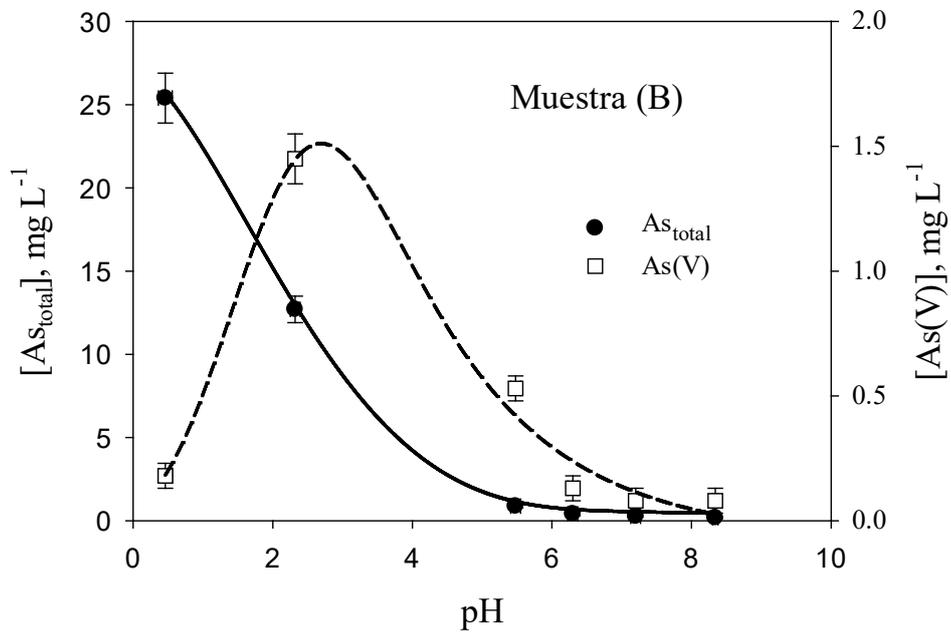
Tratamiento		pH final	Conductividad (mS)	[As(III)] lixiviado (mg L <sup>-1</sup> )	[As(V)] lixiviado (mg L <sup>-1</sup> )	% del As total lixiviado	
Agua (A)		11,60	2,19	≤ 0,05	≤ 0,05	≤ 0,27	
Agua (B)		9,84	0,53	≤ 0,05	≤ 0,05	≤ 0,27	
Agua (C)		9,53	0,53	≤ 0,05	≤ 0,05	≤ 0,14	
TCLP (A)		9,50	3,93	≤ 0,05	≤ 0,05	≤ 0,27	
TCLP (B)		8,87	2,18	0,08	0,08	0,43	
TCLP (C)		7,85	1,98	0,14	0,08	0,29	
CAL-WET (A)		8,50	5,48	0,14	≤ 0,05	≤ 0,25	
CAL-WET (B)		7,63	1,72	0,12	≤ 0,05	≤ 0,23	
CAL-WET (C)		7,60	1,74	0,41	≤ 0,05	≤ 0,31	
Método 1313, LSP	HCl	0.05 M (A)	10,42	5,80	≤ 0,05	≤ 0,05	≤ 0,14
		0.05 M (B)	7,20	6,67	0,19	0,08	0,36
		0.05 M (C)	8,50	6,67	0,44	≤ 0,05	≤ 0,33
		0.20 M (A)	8,15	13,35	0,10	≤ 0,05	≤ 0,2
		0.20 M (B)	6,33	13,2	0,28	0,13	0,55
		0.20 M (C)	6,28	14,5	0,47	0,15	0,41
		0.30 M (A)	7,37	15,01	0,18	≤ 0,05	≤ 0,31
		0.30 M (B)	5,48	28,9	0,34	0,53	1,17
		0.30 M (C)	5,44	29,2	0,54	0,73	0,85
		0.50 M (A)	2,96	42,10	0,22	3,92	5,52
		0.50 M (B)	2,32	41,9	11,28	1,45	17
		0.50 M (C)	1,76	44,9	11,81	1,55	9
		0.75 M (A)	1,05	51,70	30,3	1,48	42,4
		0.75 M (B)	0,46	81,0	25,21	0,18	33,9
		0.75 M (C)	0,64	120,4	40,06	0,28	26,7

**Tabla 3:** Test de lixiviados sobre probetas cementadas. Probetas A con residuo arcilloso; probetas B y C con residuo síliceo. El As Total representa la suma de As(III) y As(V) respecto al contenido total en la probeta.

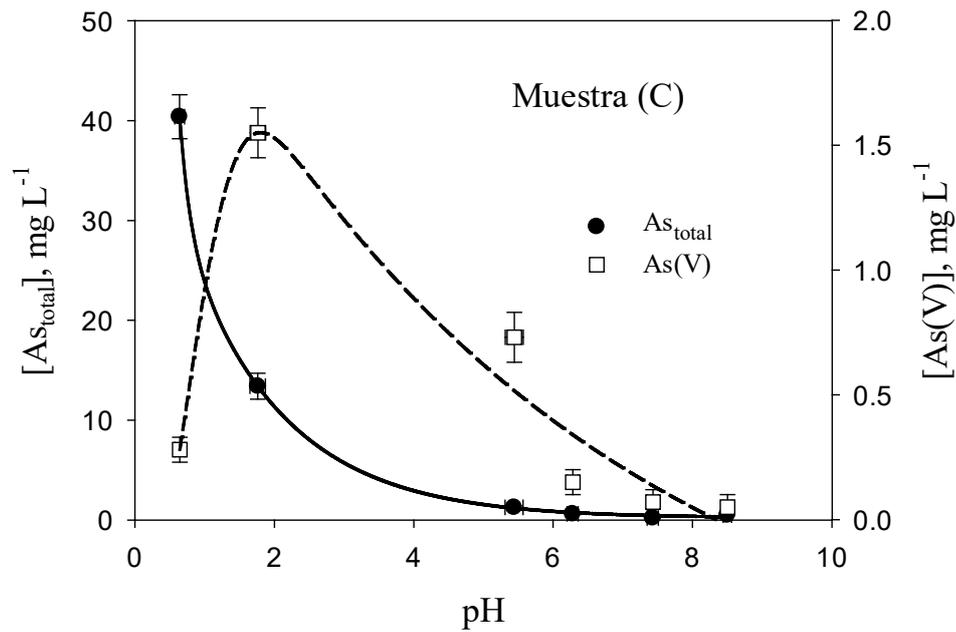
El proceso de S/S con cemento Portland alteró significativamente el pH inicial de cada una de las soluciones lixiviantes utilizadas con el procedimiento LSP, mostrando una naturaleza alcalina durante casi todos los ensayos con excepción de aquellos realizados con  $[HCl] \geq 0,3$  M, es decir, justamente en aquellos donde se observó una lixiviación significativa de As. Los resultados para cada uno de los residuos se muestran a continuación en Figuras 1-3, donde se aprecia la lixiviación de As(V) y As<sub>total</sub> en función del pH final de las soluciones lixiviantes; no se indica la concentración de As(III) ya que es siempre prácticamente igual a la de As<sub>total</sub>.



**Figura 1:** Variación de la concentración de  $As_{total}$  y de  $As(V)$  en el lixiviado de la muestra (A), en función del pH final obtenido luego del proceso de lixiviación.



**Figura 2:** Variación de la concentración de las distintas especies de arsénico en el lixiviado de la muestra (B), en función del pH final obtenido luego del proceso de lixiviación.



**Figura 3:** Variación de la concentración de las distintas especies de arsénico en el lixiviado de la muestra (C), en función de la [HCl] luego del proceso de lixiviación.

Las Figuras 1, 2 y 3 muestran las concentraciones de  $As_{total}$  aumentan de forma significativa solamente cuando el pH final de la solución lixiviante es menor a 3, es decir, frente a niveles de acidez que son muy poco frecuentes en suelos; resultados similares fueron reportados por Yoon y col.<sup>9</sup>, quienes determinaron que las concentraciones de As en el lixiviado tratado con cemento Portland disminuyeron significativamente a  $pH > 3$ , indicando que el pH tenía una influencia predominante sobre la movilidad de As.

Por otro lado, para los tres residuos se observa que la concentración de As(V) presenta un máximo a pH cercanos a 2, lo cual se contradice en principio con la mayor solubilidad observada para los arseniatos férricos tanto amorfo como cristalino a medida que el pH disminuye<sup>27</sup>; la presencia de As(V) no proviene de la oxidación de As(III) lixiviado, ya que a estos valores de pH la oxidación de As(III) por el  $O_2$  del aire puede descartarse<sup>1,5</sup>. Una posible explicación es que se trate de un error en la determinación analítica, dado que a valores de pH menores a 3 el As(V) representa menos del 5% del  $As_{total}$ , y por lo tanto está dentro del error de la determinación de  $As_{total}$ . Otra posibilidad es que, a valores de pH menores a 2, aumente de forma significativa la solubilidad del sulfato de calcio (componente principal del cemento portland) debido al equilibrio de protonación del ácido sulfúrico ( $HSO_4^- \rightleftharpoons H^+ + SO_4^{2-}$ ,  $pK_a = 1,92$ ), ya que al aumentar la concentración de Ca(II) se favorece la precipitación del As(V) como del arseniato de calcio  $[Ca_3(AsO_4)_2]$ <sup>38</sup>. La baja solubilidad observada en todos los casos para As(V) resulta de particular interés en el caso de Argentina, ya que el As(V) es la principal especie de arsénico presente en el agua subterránea<sup>1,2</sup>; también permite considerar un pretratamiento para oxidar el As(III) a As(V), empleando  $NaClO$ ,  $H_2O_2$  o  $FeCl_3$ <sup>19</sup> de manera de reducir la solubilidad y la toxicidad para luego continuar con el proceso S/S<sup>6,39,40</sup>.

A diferencia de otros estudios de inmovilización de As mediante S/S en los cuales una solución concentrada de As se combina con el cemento, posibilitando que el As quede retenido por encapsulación de pequeñas partículas (por ej., de  $\text{As}_2\text{O}_3$ )<sup>41</sup>, en estos experimentos el cemento se combinó con residuos que ya contenían el As inmovilizado; por otro lado, las probetas fueron pulverizadas antes de los experimentos de lixiviación, por lo que la encapsulación física, de haber tenido lugar, no hubiese tenido lugar durante estos estudios, y debería haberse observado una notable lixiviación de As aún con agua sola como lixivante. Por lo tanto puede considerarse que los principales mecanismos de estabilización de As en estos residuos son: 1) adsorción de As(III) y As(V) sobre los hidroxio-óxidos de hierro (presentes en la arcilla o formados por la oxidación del Fe(0)) y/o de aluminio (en el caso de la arcilla)<sup>5,42</sup>; 2) coprecipitación con Fe(II) / Fe(III) (para las muestras (B) y (C)) y/o con Ca(II)<sup>5,10,38,42</sup>; y/ o 3) otro mecanismo de retención química<sup>34</sup>, como por ej. intercambio iónico de As en minerales de sulfato de calcio y aluminio presentes en el cemento, como por ej. etringita<sup>7,43</sup>.

#### **4. Conclusiones.**

Los resultados obtenidos muestran que la S/S es un procedimiento exitoso para proceder con la disposición final de los residuos generados durante la remoción de As(III) empleando arcillas naturales o Fe(0). Los materiales obtenidos presentan muy buenas propiedades mecánicas, con una disminución en la resistencia a la compresión de solo 15% en la muestra que tiene una mayor concentración de As ( $1,5 \text{ g kg}^{-1}$ ), mientras que el As lixiviado del polvo obtenido de la molienda de las probetas según el procedimiento establecido por la norma TCLP (referencia de la legislación argentina para establecer la peligrosidad de un residuo), fue menor a  $1 \text{ mg L}^{-1}$ , límite máximo fijado por la legislación Argentina, por lo que este residuo estabilizado es asimilable a los residuos urbanos.

Concentraciones de As en el lixiviado superiores al límite máximo de  $1 \text{ mg L}^{-1}$  fueron obtenidas solamente cuando los residuos estabilizados fueron sometidos al método LCP en condiciones extremas ( $[\text{HCl}] \geq 0,3 \text{ M}$ , pH final del lixiviado  $\leq 5$ ), determinándose también que el As(III) fue la principal especie lixiviada, lo cual se corresponde con su mayor movilidad. Este resultado indica que el As(III) removido solo es oxidado parcialmente a As(V) durante los procesos de remoción con arcilla o Fe(0). Por último, debe destacarse que los mecanismos de inmovilización de As en estos residuos sometidos a S/S son fundamentalmente químicos, involucrando procesos complejos de adsorción, co-precipitación y/o intercambio iónico.

#### **5. Agradecimientos.**

Los autores, estudiantes y profesionales pertenecientes a los Departamentos de Ingeniería Civil, Ingeniería Química y Ciencias Básicas: UDB-Química, de la Facultad Regional Buenos Aires, Universidad Tecnológica Nacional, agradecen a las autoridades respectivas, quienes facilitaron la realización de los ensayos que dieron lugar al presente trabajo.

## 6. Referencias.

1. J. Bundschuh, M. I. Litter, F. Parvez, G. Roman-Ross, H. B. Nicolli, J. S. Jean, C. W. Liu, D. Lopez, M. A. Armienta, L. R. G. Guilherme, A. Gómez Cuevas, L. Cornejo, L. Cumbal, R. Toujaguez, One century of arsenic exposure in Latin America: A review of history and occurrence from 14 countries, *Sci. Tot. Environ.* 429 (2012) 2–35.
2. J. Bundschuh, A. Perez Carrera, M. I. Litter, Distribución del arsénico en las regiones Ibérica e Iberoamericana, IBEROARSEN, CYTED (ed.), (2010) Argentina.
3. WHO (World Health Organization) Guidelines for Drinking-water Quality, 4<sup>ta</sup> ed., WHO (ed.) (2011) Ginebra, Suiza. [http://whqlibdoc.who.int/publications/2011/9789241548151\\_eng.pdf](http://whqlibdoc.who.int/publications/2011/9789241548151_eng.pdf)
4. Código Alimentario Argentino, Capítulo XII, Modificación de los Artículos 982 y 983 (2007). [http://www.anmat.gov.ar/alimentos/codigoa/CAPITULO\\_XII.pdf](http://www.anmat.gov.ar/alimentos/codigoa/CAPITULO_XII.pdf).
5. M. I. Litter, A. M. Sancha, A. M. Ingallinella, Tecnologías Económicas para el Abatimiento de Arsénico en Aguas, IBEROARSEN, CYTED (ed.), (2010) Argentina.
6. S. Ahmad, The Disposing Techniques Of Water Treatment Wastes Containing Arsenic - A Review, *Int. J. Chem. Tech. Res.* 5 (2013) 899–911.
7. C. Sullivan, M. Tyrer, C.R. Cheeseman, N. J. D. Graham, Disposal of water treatment wastes containing arsenic - A review, *Sci. Tot. Environ.* 408 (2010) 1770–1778.
8. A. Sarkar, B. Paul, The global menace of arsenic and its conventional remediation – A critical review, *Chemosphere* 158 (2016) 37–49.
9. I.-H. Yoon, D. H. Moon, K.-W. Kim, K.-Y. Lee, J.-H. Lee, M. G. Kim, Mechanism for the stabilization/solidification of arsenic-contaminated soils with Portland cement and cement kiln dust, *J. Environ. Manag.* 91 (2010) 2322–2328
10. T. M. Clancy, K. F. Hayes, L. Raskin, Arsenic Waste Management: A Critical Review of Testing and Disposal of Arsenic-Bearing Solid Wastes Generated during Arsenic Removal from Drinking Water, *Environ. Sci. Technol.* 47 (2013) 10799–10812.
11. H. M. A. Mahzuz, R. Alam, M. N. Alam, R. Basak, M. S. Islam, Use of arsenic contaminated sludge in making ornamental bricks, *Int. J. Environ. Sci. Tech.* 6 (2) (2009) 291–298.
12. R. B. Kogbara, A review of the mechanical and leaching performance of stabilized/solidified contaminated soils, *Environ. Rev.* 22 (2014) 66–86.
13. E. Bates, C. Hills, Stabilization and Solidification of Contaminated Soil and Waste: A Manual of Practice, (2015) USEPA.
14. PASSIFy, Performance Assessment of Stabilized / Solidified Waste Forms, Final Report, CL:AIRE Project RP16 (2010). <http://www.claire.co.uk/component/phocadownload/category/9-other-cl-aire-documents?download=308:rp16-passify-final-project-report>.
15. Y.-Ch. Li, X.-B. Min, L.-Y. Chai, M.-Q. Shi, Ch.-J. Tang, Q.-W. Wang, Y.-J. Liang, J. Lei, W.-J. Liyang, Co-treatment of gypsum sludge and Pb/Zn smelting slag for the solidification of sludge containing arsenic and heavy metals, *J. Environ. Manag.* 181 (2016) 756–761.
16. J. M. Meichtry, M. D. Castiglia, F. I. Mugrabi, F. D. Reina, E. G. De Seta, S. Bressan, A. R. López, E. Domingo, "Remoción de Arsénico en Agua Mediante Materiales de Bajo Costo y Segura Disposición Final", *1<sup>er</sup> Congreso Argentina y Ambiente 2012*, M. Dos Santos Afonso y R. M. Torres Sánchez (Ed.), Asociación Argentina para el Progreso de las Ciencias (2012) 980–985.

17. E. G. De Seta, J. M. Meichtry, R. A. López, F. D. Reina, E. J. Domingo, L. E. Lan, F. I. Mugaribí, J. P. Guerra, A. Porcel Laburu, "Disposición final para los residuos generados durante la remoción de arsénico en aguas", *Contaminación Atmosférica e Hídrica en Argentina, Tomo III: Contribuciones del V Congreso PROIMCA y III Congreso PRODECA*. Eds. Allende, D.G., Puliafito, S.E. & Panigatti, M.C. Ciudad Autónoma de Buenos Aires: Universidad Tecnológica Nacional, (2015) 651–662, ISBN 978-950-42-0163-2.
18. National Ready Mixed Concrete Association, Concrete In Practice 16: Flexural Strength Concrete, NRMCA - CIP-16 (2000). <http://www.nrmca.org/aboutconcrete/cips/16p.pdf>.
19. V. Lenoble, V. Deluchat, B. Serpaud, J. Bollinger, Arsenite oxidation and arsenate determination by the molybdene blue method, *Talanta* 61 (2003) 267–276.
20. I. F. Olmo, E. Chacon, A. Irabien, Influence of lead, zinc, iron (III) and chromium (III) oxides on the setting time and strength development of Portland cement, *Cement Concrete Res.* 31 (8) (2001) 1213–1219.
21. P. A. Riveros, J. E. Dutrizac, P. Spencer, Arsenic disposal practices in the metallurgical industry, *Canadian Metal. Quarterly* 40 (2001) 395–420.
22. M. A. Rouf, M. D. Hossain, Effect of using arsenic-iron sludge in brick making, International Symposium on Fate of Arsenic in the Environment, Bangladesh University of Engineering and Technology (BUET), Dhaka, Bangladesh and The United Nations University, Tokyo, Japan with assistance from ITN Centre, Bangladesh, (2003).
23. G. Banerjee, R. Chakraborty, Management of arsenic-laden water plant sludge by stabilization, *Clean Technol. Environ. Policy* 7 (2005) 270–278.
24. A. K. Minocha, A. Bhatnagar, Immobilization of Arsenate (As<sup>5+</sup>) Ions in Ordinary Portland Cement: Influence on the Setting Time and Compressive Strength of Cement, *Res. J. Environ. Toxicol.* 1, (2007) 45–50.
25. C. E. Halim, R. Amal, D. Beydoun, J. A. Scott, G. Low, Implications of the structure of cementitious wastes containing Pb(II), Cd(II), As(V), and Cr(VI) on the leaching of metals, *Cement Concrete Res.* 34 (2004) 1093–102.
26. G. B. Wickramanayake, K. Cizerle, W. Condit, Treatment Options for Arsenic Wastes, Office of Solid Waste and Emergency Response Technology Innovation Office, U.S. EPA Workshop on Managing Arsenic (2003).
27. D. Langmuir, J. Mahoney, J. Rowson, Solubility products of amorphous ferric arsenate and crystalline scorodite (FeAsO<sub>4</sub>·2H<sub>2</sub>O) and their application to arsenic behavior in buried mine tailings, *Geochim. Cosmochim. Acta* 70 (2006) 2942–2956.
28. E. Krause, V. A. Ettel, Solubilities and stabilities of ferric arsenate compounds, *Hydrometallurgy* 22 (1989) 311–337.
29. R. De Vitre, N. Belzile, A. Tessier, Speciation and adsorption of arsenic on diagenetic iron oxyhydroxides, 36 (1991) 1480–1485.
30. K. A. Sullivan, R. C. Aller, Diagenetic cycling of arsenic in Amazon shelf sediments, *Geochim. Cosmochim. Acta* 60 (1996) 1465–1477.
31. S.-W. Chang Chien, S.-H. Chen, M. Geethangili, H. B. Huang, Adsorption Characteristics of Aqueous Arsenic(III) and Arsenic(V) in Taiwan Soils, *Int. J. Appl. Sci. Eng.* 10 (2012) 333–344.
32. Ministerio de Desarrollo Social y Ambiente, Resolución 97/01, Anexo III.
33. Presidencia de la Nación, Decreto 831/93, Reglamentación de la ley 24.051 de Residuos Peligrosos. Argentina (1993).

34. J. Yliniemi, J. Pesonen, M. Tiainen, M. Illikainen, Alkali activation of recovered fuel–biofuel fly ash from fluidised-bed combustion: Stabilisation/solidification of heavy metals, *Waste Manag.* 43 (2015) 273–282.
35. P. van Herck, C. Vandecasteele, Evaluation of the use of a sequential extraction procedure for the characterization and treatment of metal containing solid waste, *Waste Manag.* 21 (2001) 685–694.
36. H. W. Chen, M. M. Frey, D. Clifford, L. S., McNeill, M. Edwards, Arsenic treatment considerations, *J. Am. Water Works Assoc.* 91(3) (1999) 74–85.
37. P. Buchler, R. A. Hanna, H. Akhter, F. K. Cartledge, M. E. Tittlebaum, Solidification/stabilization of arsenic: effects of arsenic speciation, *J. Environ. Sci. Health A* 31 (1996) 747–754.
38. Y. N. Zhu, X. H. Zhang, Q. L. Xie, D. Q. Wang, G. W. Cheng, Solubility and stability of calcium arsenates at 25°C, *Water Air Soil Poll.* 169 (2006) 221–238.
39. V. Dutré, C. Vandecasteele, S. Opdenakker, Oxidation of arsenic bearing fly ash aspretreatment before solidification, *J. Hazard Mat.* 68 (1999) 205–215.
40. V. Dutré, C. Vandecasteele, D. Geysen, G. Wauters, Solidification/stabilisation of arsenic bearing fly ash from the metallurgical industry: immobilisation mechanism of arsenic, *Waste Manag.* 22 (2002) 143–146.
41. A. Fernández-Jiménez, A. Palomo, D. E. Macphee, E. E. Lachowski, Fixing Arsenic in Alkali-Activated Cementitious Matrices, *J. Am. Ceramic Soc.* 88 (2005) 1122–1126.
42. F. Fu, D. D. Dionysiou, H. Liu, The use of zero-valent iron for groundwater remediation and wastewater treatment: A review, *J. Hazard. Mat.* 267 (2014) 194 – 205.
43. J. Shim, K. Kim, W. Choi, J. Park, Arsenic removal from artificial arsenic water using CaAl-monosulfate and CaAl-ettringite, *J. Korean Soc. Water Wastewater* 26 (2012) 1.

## Avances en el estudio preliminar para la determinación de arsénico por el método del molibdato de amonio en muestras ambientales

**Antúnez Mario E.<sup>1</sup>, Elorriaga Marisol<sup>1</sup>**

1: Centro de Energía y Ambiente (CEA), Facultad Regional Delta, Universidad Tecnológica Nacional  
San Martín 1171 Campana CP (2800)  
e-mail: antunezm@frd.utn.edu.ar

### **Resumen.**

*Algunas metodologías estandarizadas para el análisis de agua potable y residual de As requieren de un espectrómetro de absorción atómica con generador de hidruros, el cual es poco común en laboratorios. Otro método es el colorimétrico, que utiliza el reactivo complejante dietilditiocarbamato de plata, que puede detectar hasta cantidades mínimas de 10 ppb, pero resultan necesarios equipamientos específicos (generador de arsina y tubo de absorción) y ser cuidadosos en el manejo de los mismos ya que libera arsina, altamente tóxica. El objeto de este trabajo es desarrollar una metodología específica para determinar As, a niveles de vestigios en laboratorios de baja complejidad aplicando la metodología de la espectrofotometría, abaratando costos y simplificando las técnicas analíticas. El método seleccionado es el que utiliza como reactivo al molibdato de amonio. Es un método espectrofotométrico basado en la formación del complejo arsenicomolibdico de color azul, entre el arseniato y el molibdato de amonio en presencia de sulfato de hidracina (reductor). Interfieren fosfatos y silicatos que forman complejos similares con el reactivo y deben ser separados. Es el método espectrofotométrico oficial de la AOAC (Asociación Oficial de Químicos Analíticos) para la determinación de arsénico en plantas, alimentos y aguas 1 siendo un método con mayor sensibilidad y exactitud que el método del ditiocarbamato. El arseniato, en solución acuosa, reacciona con el molibdato amónico, en medio ácido, obteniéndose un compuesto amarillo, este compuesto en presencia de un reductor (Sulfato de Hidracina) forma un color azul característico (arsenomolibdato de amonio (Azul de Molibdeno)).*

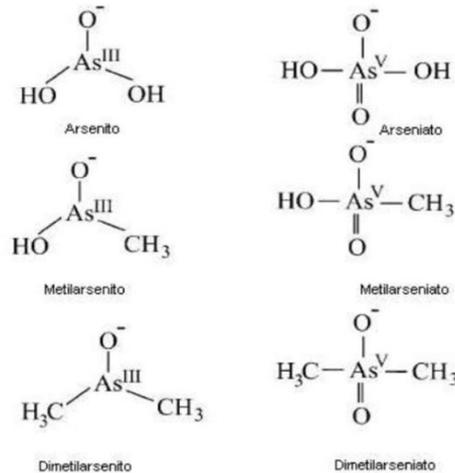
**Palabras clave:** Agua Potable, Molibdato de amonio, Arsénico, determinación analítica.

## 1. Introducción y Objetivos.

### 1.1 Origen del Arsénico

El arsénico, juntamente con el plomo, mercurio, cadmio, cromo y antimonio son los elementos metálicos que tanto por sus efectos tóxicos como por la existencia de distintas especies en alguno de ellos, lo hace un grupo muy peculiar.

El arsénico se encuentra en el ambiente en forma natural y su abundancia en la corteza terrestre es de  $1,8 \text{ mg kg}^{-1}$ , con  $1 \text{ mg kg}^{-1}$  para la corteza terrestre continental<sup>4</sup>. Asimismo, se lo encuentra también en forma apreciable como producto de la actividad industrial y antropogénica<sup>2</sup>. Particularmente, es conocido el efecto tóxico del As y en especial su acción carcinógena y efectos importantes sobre la piel. La principal ingesta de este metaloide proviene de los alimentos y el agua<sup>2</sup>. El mismo se encuentra en los ambientes naturales en cuatro estados de oxidación As (V), As (III), As (0) y As (-III). Asimismo, las especies formadas según el estado de oxidación son varias y pueden ser de origen inorgánico u orgánico. Referente al agua en forma particular tienen importancia las especies de la Figura 1.



**Figura 1:** Especies de arsénico encontradas en el agua

Pueden existir también, pero bajo condiciones muy extremas las especies volátiles trimetil y dimetil arsina [(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>As y (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>AsH, respectivamente], las que son producidas por transformaciones aeróbicas/anaeróbicas. Estos derivados de la arsina son muy tóxicos.

La movilidad y toxicidad del As depende de su forma y estado de oxidación, razón por la cual no sólo es necesario la determinación total del mismo sino también su especiación, de modo tal que pueda conocerse la concentración de cada una de las especies presentes. En aguas subterráneas, se encuentra predominantemente como As (III) y As (V), con cantidades menores de metil y dimetil arsénico. En ambientes oxidantes el As se encuentra formando oxianiones como: H<sub>3</sub>AsO<sub>4</sub>, H<sub>2</sub>AsO<sub>4</sub><sup>-</sup>, HAsO<sub>4</sub><sup>2-</sup> y AsO<sub>4</sub><sup>3-</sup>. En cambio bajo condiciones reductoras prevalecen especies como H<sub>3</sub>AsO<sub>3</sub>. Por otra parte, As<sup>0</sup> y As<sup>3-</sup> son raros en ambientes acuáticos<sup>2</sup>.

El orden de la toxicidad de las especies de As es: As<sup>III</sup> > óxido de monometilarsina (MMA<sup>III</sup>O) > ácido dimetilarsínico con glutatona DMA<sup>III</sup>GS > dimetilarsónico (DMA<sup>V</sup>) > monometilarseniato (MMA<sup>V</sup>) > As<sup>V</sup><sup>2,3</sup>. Estas especies

pueden ser fácilmente transformadas por cambios en la actividad biológica, el potencial redox o el pH.

Los valores, en  $\mu\text{g/l}$  encontrados en algunos tipos de aguas y en diferentes partes del mundo, se resumen en la Tabla 1.

Lugar	Tipo de Agua	Concentración ( $\mu\text{g/l}$ )
En el mundo	Subterránea	Normalmente < 10 (valores puntuales naturales > 50000)
	de Mar	1 - 8
Calcuta, India	Por influencia de plantas de Pesticidas	50 - 23000
China	Subterránea	0,03 - 1,41
Córdoba (Argentina)	Subterránea	100 - 3800

**Tabla 1:** Concentración de arsénico en algunas aguas del mundo

La forma química principal en la que aparece el As es el As(V), bajo la forma de arseniato, siendo la relación con el As(III) muy variable, aunque casi siempre mayor que las formas orgánicas se encuentran en general en pequeñas concentraciones, y de ellas las formas metiladas, a semejanza de lo que ocurre con el Hg, son las principales.

Las concentraciones de As en aguas dulces son muy variables, de 1 a 10  $\mu\text{g/l}$  y de 100 a más de 50.000  $\mu\text{g/l}$  en áreas con importantes influencias de mineralización y actividad minera.

En el pasado, la concentración máxima permitida en aguas de consumo humano por la Agencia de Protección Ambiental de Estados Unidos (EPA) era de 50  $\mu\text{g/l}$ , mientras que a partir del 2001 organismos internacionales como la misma EPA y la Organización Mundial de la Salud (WHO) adoptaron un nuevo estándar referente a la máxima concentración permitida para As de 10  $\mu\text{g/l}$ . Este valor tuvo vigencia a partir de enero del año 2006 en Estados Unidos<sup>5</sup>. Estos máximos, al igual que el de algunos otros elementos tóxicos como el Pb, Hg y Cr, han estado relacionados con el avance de las técnicas y metodologías para determinar dichos elementos, particularmente en lo que se refiere a los límites de detección y de cuantificación. En la actualidad, los valores permitidos están más de acuerdo con la realidad de las técnicas analíticas modernas.

Los métodos de determinación de As han tenido cambios importantes desde el desarrollo del método clásico de Gutzeit y los posteriores, fotométricos con azul de molibdeno y espectrofotométrico con dietilditiocarbamato de plata, hasta los instrumentales modernos.

Algunas metodologías estandarizadas para el análisis de agua potable y residual de As, requieren de un espectrofotómetro de absorción atómica con generador de hidruros, el cual es poco común en laboratorios. Otro método colorimétrico, es el que utiliza el reactivo complejante dietilditiocarbamato de plata, que puede detectar hasta cantidades mínimas de 10 ppb, pero resultan necesarios equipamientos específicos (generador de arsina y tubo de absorción) y ser cuidadosos en el manejo de los mismos ya que libera arsina, altamente tóxica.

### 1.2. Antecedentes

Para la determinación de arsénico total debe primeramente oxidarse el As (III) a As (V), el cual reacciona con el molibdato de amonio. La oxidación puede, realizarse con cualquier oxidante simple y eficaz.

Las aguas naturales en contacto con un fondo geoquímico granítico pueden ser enriquecido de forma natural con arsénico; estas aguas generalmente también pueden contener fosfatos, silicatos y sulfatos. El arseniato y el fosfato presentan propiedades químicas similares, por lo tanto el arseniato puede determinarse por la mayoría de los métodos utilizados para el ortofosfato ( $\text{PO}_4^{-3}$ ), y especialmente el basado en la formación de un complejo de antimonil/fosfomolibdato, Este complejo se reduce con ácido ascórbico, dando una especie azul cuya absorbancia se mide a 700 o 880 nm de acuerdo con la sensibilidad deseada. Esta absorbancia es relacionada directamente con la concentración de ortofosfato.

El arseniato da un color similar al producido por ortofosfatos, pero con una cinética más lenta. Un estudio sobre la interferencia de muchos elementos en la formación del complejo demostró que la absorbancia de fosfatos se incrementa notablemente cuando se encuentra en presencia de arseniato<sup>6</sup>.

En 1984, Bogdanova y Mikrochim<sup>7</sup> aplicaron este método a la complejación de arseniato usando sulfato de hidracina en lugar de ácido ascórbico, obteniendo un complejo independiente con absorbancia a 840 nm. Sin embargo, la formación del complejo es bastante lento a temperatura ambiente, y es necesario el calentamiento pero, tanto la calefacción y la duración de la temperatura deben ser constantes para obtener una buena sensibilidad.

La determinación simultánea de fosfato y arseniato puede llevarse a cabo utilizando un método espectrofotométrico a dos longitudes de onda. Este método se basa en un cálculo de matriz y se aprovecha la diferencia entre la absorbancia del complejo molibdato/fosfato y molibdato/arseniato<sup>8</sup>. La combinación de las diferencias espectrales y cinéticas observados para fosfato y arseniato durante la formación del complejo se puede utilizar para encontrar una relación que permite la determinación simultánea de estos compuestos en una muestra.

Dasgupta et al.<sup>9</sup> presentó un procedimiento que permite la determinación fotométrica para la determinación de As (III) se separa de As (V) y P (V) en una resina de intercambio aniónico, y posteriormente oxidado y transformado en el complejo de azul de molibdeno. Los autores señalan, sin embargo, que la optimización de la formación del azul de molibdeno a partir del arsenomolibdato todavía no se describe en la literatura.

### 1.3 Objetivos

Nuestro estudio está dirigido a ser aplicado en laboratorios donde no se dispone de equipamiento complejo como los mencionados anteriormente y de fácil manipulación y donde se han identificado problemas ambientales con arsénico.

La Espectrofotometría del Azul de molibdeno basado en la reacción de As (V) con molibdato es un método simple, rápido y económico para el arsénico. Sin embargo, tiene dos problemas que deben resolverse antes de que pueda ser aplicado efectivamente para el agua potable.

- 1- La presencia de Fosfatos en las aguas naturales es muy común y esta interfiere en la formación del complejo con el molibdato de amonio.
- 2- El límite de detección, siendo el mismo insuficiente para la determinación de arsénico en el agua potable.

En este trabajo presentamos algunos avances realizado de un proyecto integral para la validación del método mencionado.

## **2. Metodología**

### *2.1 Materiales*

- I. Reactivos para la determinación de Arsénico
  - a) Solución de Molibdato
  - b) Sulfato de Hidracina
  - c) Solución de Tiosulfato de Sodio
  - d) Solución de Permanganato de Potasio
  - e) Solución Standard de Oxido Arsenioso
- II. Reactivos para la Eliminación de Fosfatos
  - a) Carbonato de Calcio
- III. Aparatos
  - a) Espectrofotómetro Shimadzu UV1800

### *2.2 Determinaciones Analíticas*

#### *2.2.1 Eliminación de Fosfatos*

El primer punto a considerar en esta etapa es la posibilidad de eliminar el Fosfato presente en el agua de pozo para ello aprovecharemos la posibilidad de coprecipitación de Fosfato con Carbonato de Calcio.

El carbonato de calcio tiene una alta afinidad al fosfato, de acuerdo a lo reportado por Suzuki et al.<sup>10 11</sup>, además el As(V) tiene una alta afinidad al carbonato de calcio, pero no el As(III)<sup>12</sup> esta propiedad podría usarse si quisiéramos separa As(III) y As(V), como en nuestro caso queremos determinar As total en una primera instancia reduciremos el As(V) a As(III) con la solución de tiosulfato de sodio antes de pasar la muestra por una columna conteniendo carbonato de calcio.

## **3. Resultados y Discusión.**

Para la eliminación del fosfato se preparó una columna cromatográfica conteniendo carbonato de calcio, la cual se evaluó su eficacia y rendimiento pasando muestras de 100 ml preparadas que contienen 0,01 mg de P como Na<sub>2</sub>HPO<sub>4</sub>.

La columna contiene 10 gr de carbonato de calcio y el tiempo de filtrado con vacío resultó ser de unos 5 minutos para filtrar 100 ml de muestra.

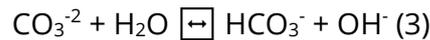
Después de pasar la muestra a través de la columna el fosfato en la solución se determinó por espectrofotometría del fosfomolibdato de amonio.

En un principio se probó la reutilización de la columna que fue de 3 veces pero de acuerdo a Suzuki et.al.<sup>10</sup> la reacción que se lleva a cabo ocurre a partir de la ecuación (1):



Se supone que el rol del carbonato de calcio y los iones calcio para la retención del fosfato es la siguiente:

- Los iones calcio y carbonato son liberados del carbonato de calcio (2)
- La hidrólisis de los iones carbonato forma bicarbonatos (3)

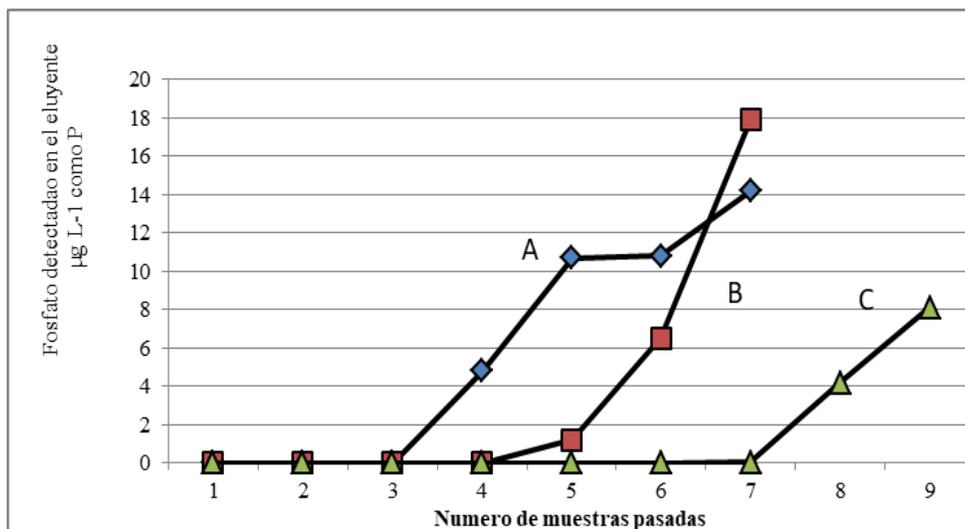


El  $\text{Ca}^{+2}$  y  $\text{OH}^{-}$  liberado promueve la formación de  $\text{CaHPO}_4$  y es acelerado por la presencia de  $\text{Ca}^{+2}$  por lo que es conveniente agregar una concentración adicional de iones  $\text{Ca}^{+2}$  y además prevenir la disolución del Carbonato y evitar la presencia de  $\text{OH}^{-}$  evitando la ec.(3).

Por otro lado el agregado de iones  $\text{Ca}^{+2}$  usando  $\text{CaCl}_2$  alargó la utilidad de la columna hasta 6 usos seguidos.

Todos estos ensayos pueden verse en la Figura 2 donde se analizaron el comportamiento de la columna para la remoción del fosfato agregando a la muestra  $\text{CaCl}_2$  en las siguientes concentraciones 0, 0,01 y 0,1M

De los resultados expuestos se concluye que el método de pasar las muestras pro una columna rellena de carbonato de calcio es factible y eficiente para la remoción de fosfatos y evitar la interferencia del mismo en el método del molibdato de amonio.



**Figura 2.** Efecto del Calcio en la eliminación de Fosfato. Concentración de Fosfato en el eluyente luego de pasar por la columna en presencia de Ca (A) 0, (B) 0,001M, (C) 0,01 M.

#### **4. Conclusiones.**

Este método resulta muy útil para eliminar una de las principales interferencias del método del fosfomolibdato, resta aun la segunda parte del desarrollo el cual estamos empezando a trabajar y en una próxima publicación podremos mostrar los avances del mismo.

#### **5. Referencias.**

1. Gomes Neto J.A., Montes R., Cardoso A.A. Spectrophotometric detection of arsenic using fluor-injection hydride generation following sorbent extraction preconcentration, *Talanta*. 50: 959-966 (1999)
2. Mandal B.K., Suzuki K.T. Arsenic round the world: a review, *Talanta*, 58: 201-235, (2002)
3. Vega L., Styblo M., Patterson R., Cullen W., Wang C. Germolec D. Differential effects of trivalent and pentavalent arsenicals on cell proliferation and cytokine secretion in normal human epidermal keratinocytes, *Toxicol. Appl. Pharma-col.* 172: 225-232 (2001).
4. Taylor S.R., McLennan S.M. *The continental Crust: Its Composition and Evolution*, Blackwell Scientific Publications, London (1985).
5. Melamed D. Monitoring arsenic in the environment: a review of science and technologies with the potential for field measurements, *Analítica Chimica Acta*, 532: 1-13 (2005).
6. Blomqvist, S., Hjellström, K., Sjösten, A., 1993. Interference from arsenate, fluoride and silicate when determining phosphate in water by the phosphoantimonymolybdenum blue method. *Int. J. Environ. Anal. Chem.* 54, 31-43.
7. V.I. Bogdanova, *Mikrochim. Acta* 11 (1984) 317
8. A.K. Pettersson, B. Karlberg, *Anal. Chim. Acta* 354 (1997) 241.
9. Dasgupta, P., Huang, H. Zhang, G, Cobb, G.P. Photometric measurement of trace As(III) and As(V) in drinking water. *Talanta* 58(1): 153-164 (2002)
10. T. Suzuki, S. Inomata, and K. Sawada, *J. Chem. Soc Faraday Trans. 1*, 1986, 82, 1733.
11. K. Sawada, S. Yoshida, and T. Suzuki, *J. Chem. Soc. Faraday Trans.*, 1992, 88, 2227.
12. H. U. Sørensen, D. Postma, R. Jakobsen y F. Larsen. Sorption and desorption of arsenate and arsenite on calcite. *Geochim et Cosmochim Acta*. Volume 72, Issue 24 (15): 5871-5884

## Evaluación del acceso a agua potable segura en poblaciones rurales dispersas de Argentina – un desafío para la remoción de arsénico en la provincia de Santiago del Estero

**Marta I. Litter<sup>1\*</sup> y Sebastián Pereyra<sup>2</sup>**

1: Gerencia Química, Centro Atómico Constituyentes, Comisión Nacional de Energía Atómica  
Av. Gral. Paz 1499, San Martín, 1650, Prov. de Buenos Aires, Argentina  
e-mail: marta.litter@gmail.com

2: Instituto de Altos Estudios Sociales, Universidad Nacional de San Martín  
Campus Miguelete, Av. 25 de Mayo y Francia, 1650 San Martín, Prov. de Buenos Aires,  
Argentina  
e-mail: sebpereyra@gmail.com

### **Resumen.**

*Se llevó a cabo un trabajo conjunto por un grupo transdisciplinario formado por investigadores de las ciencias químicas y las ciencias sociales sobre remoción de arsénico y provisión de agua segura en localidades rurales de dos zonas de la provincia de Santiago del Estero, Argentina, una cercana a la capital, en el Departamento Banda y otra al norte, en el Departamento Copo. Un diagnóstico sobre acceso, usos y calidad de agua, que incluyó entrevistas en la población con respecto al acceso al agua segura, indicó que la zona al norte presentaba graves problemas en la calidad del agua de consumo, agravadas por difíciles condiciones socioeconómicas, mientras que en la zona de Banda las aguas no presentaron contaminación microbiológica ni altos niveles de arsénico. Se tomaron muestras de agua de las distintas poblaciones, se caracterizaron fisicoquímicamente y, en las que se consideró necesaria la remoción de arsénico, se evaluó la capacidad de algunos materiales económicos con vías al diseño de dispositivos útiles para las poblaciones afectadas. Réplicas de este proyecto podrían realizarse en regiones similares.*

**Palabras clave:** Arsénico, Santiago del Estero.

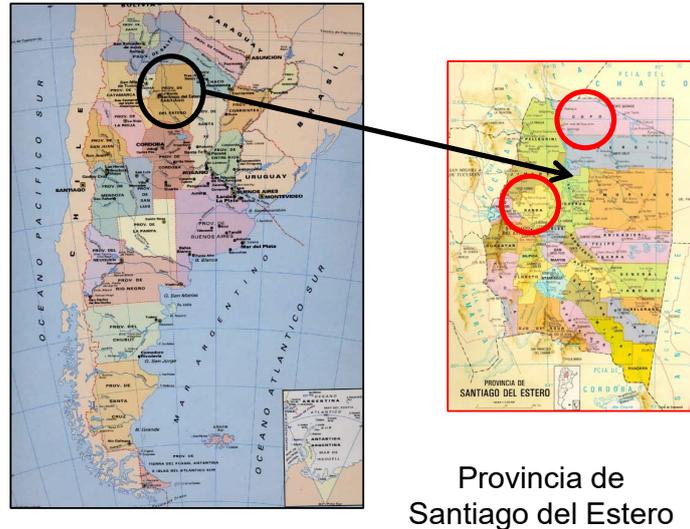
## 1. *Introducción y Objetivos.*

En muchos lugares aislados rurales y periurbanos de América Latina y, particularmente en Argentina, el acceso, uso y calidad de agua es bastante pobre, de acuerdo con las difíciles condiciones socioeconómicas de vida y los bajos ingresos de la población. Las aguas están generalmente afectadas por la presencia de contaminación biológica y química, incluyendo contaminantes orgánicos y metales o metaloides tóxicos como el arsénico. Son comunes las enfermedades endémicas fatales (hepatitis, tifus o cólera) y representan un riesgo peligroso para la salud. Como es sabido, la presencia de As en aguas subterráneas causa la incidencia de arsenicosis (HACRE, hidroarsenicismo crónico regional endémico). Por esta razón, son imperativas formas para facilitar el acceso al agua segura para la población, económica- y socialmente aceptadas por las personas<sup>1,2</sup>.

## 2. *Objetivos y área de estudio.*

El proyecto unió avances y desarrollo de tecnologías de remediación para el tratamiento de aguas contaminadas con As con estudios sociales sobre condiciones de vida y conflictos relacionados al acceso al agua<sup>3</sup> en poblaciones argentinas de localización periférica o rural y bajos recursos socioeconómicos donde se han detectado casos de HACRE.

De acuerdo con el Censo de 2010<sup>4</sup>, en la provincia de Santiago del Estero hay un 20% de las viviendas en zonas rural periféricas, y cerca del 25% de los hogares no tienen acceso a red pública de agua potable. Para el trabajo de campo, se seleccionaron dos áreas principales: a) una zona rural periférica, cercana a la localidad de Clodomira (Departamento Banda), situada a unos 20 km al norte de la capital de la provincia, y b) otra zona rural periférica en los alrededores de la localidad de San José del Boquerón (Departamento Copo), en el límite norte de la provincia (Figura 1). En la primera región, viven alrededor de 19.000 habitantes dispersos en poblaciones rurales, caseríos, poblados o asentamientos aislados de pocas casas, con una economía de subsistencia basada en producción de algodón y alfalfa. El área está ubicada en la cuenca del Río Dulce, donde la presencia de As en el agua ha sido ampliamente documentada y donde 95% de los habitantes podrían estar afectados por consumir aguas de pozo conteniendo As (0,05-2 mg L<sup>-1</sup>); **Error! Marcador no definido.** Hace diez años, la zona tenía importantes dificultades de acceso al agua. Por su parte, en el departamento Copo, donde viven alrededor de 31.000 habitantes y un 28% de las viviendas (unos 9000 habitantes) se sitúan en zonas rurales dispersas, la información es más escasa. A su vez, un 36% de los hogares del departamento no tienen acceso a la red pública de agua potable.



**Figura 1.** Zonas elegidas para el estudio en la provincia de Santiago del Estero.

El proyecto comprendió las siguientes etapas:

- 1) Diagnóstico: estudio transdisciplinario en el cual participó un equipo formado por investigadores (químicos, ingenieros, sociólogos y antropólogos), que diseñó estrategias de recolección de datos e intervención, que involucraron técnicas cualitativas y cuantitativas de recolección y análisis de datos.
- 2) Desarrollo y evaluación de tecnologías adecuadas de bajo costo para la provisión de agua segura, especialmente libre de As.
- 3) Intervención en la zona con aplicación e implementación de las tecnologías.

En la etapa de diagnóstico, se recogieron las prácticas diarias de la población relacionadas con el acceso, uso y hábitos de agua. Se consideraron las mediaciones sociales involucradas, tales como los conflictos presentes e históricos relacionados con las demandas, el mapa de los actores colectivos, tradiciones culturales relacionadas y circuitos del agua en la economía doméstica y las actividades productivas. En paralelo, se tomaron muestras de agua de la zona, para evaluar las condiciones para la implementación de estrategias de remediación y, posteriormente, se evaluaron algunos métodos para la remoción de As. Se usaron las fuentes estadísticas disponibles para una caracterización socioeconómica y demográfica de los Departamentos Banda y Copo, empleando datos del Censo 2010 de Argentina **¡Error! Marcador no definido.** El objetivo era la elaboración y análisis de algunos indicadores de desarrollo económico, social y humano que permitiera definir las características socioeconómicas más relevantes de la zona como empleo y mercado de trabajo, educación, salud, pobreza, etc. Sin embargo, estos datos no fueron suficientes para una buena caracterización porque el proyecto se refiere específicamente a la población rural dispersa y los datos del censo no permiten analizar las características de la población de estas localidades. Por ello, se diseñó un trabajo de campo cualitativo, combinando observaciones etnográficas en ambientes y situaciones significativas para la investigación con la implementación de entrevistas a la población. Estas entrevistas se seleccionaron sobre la base de un trabajo previo exploratorio incluyendo una visita a la zona y entrevistas con informantes clave. En las cinco campañas que se realizaron entre 2013 y 2015, se confeccionaron un total de 57 entrevistas en domicilios de habitantes de las zonas rurales periféricas (30 en el

Departamento Banda y 27 en el Departamento Copo). También se recolectaron muestras de agua.

### 3. Campañas realizadas

El objetivo del trabajo de campo fue recabar información sobre las condiciones de vida de la población en cada una de las zonas seleccionadas por el proyecto. Para ello, se definieron cuatro variables principales: a) sociodemográficas (edad, sexo, nivel educativo y escolarización, ocupación de los miembros del hogar); b) condiciones de vida y del hogar (características y organización de la vida cotidiana, vínculos interpersonales y redes de sociabilidad, principales problemas y conflictos que afectan su vida y la de la zona en la que vive); c) agua (condiciones de acceso, usos principales, problemas específicos relacionados con el agua) y d) salud y HACRE (percepción sobre enfermedades recurrentes, modos de atención médica).

En agosto de 2013, se llevó a cabo una primera campaña exploratoria en zonas rurales de Clodomira y La Banda, áreas cercanas a la capital de la provincia, que comprendió visitas a escuelas, puestos sanitarios y asentamientos. Se seleccionaron y visitaron cuatro escuelas de la zona periférica de Clodomira que sirvieron como nodos para futuras entrevistas y para establecer contactos. En 5 casas cercanas a cada escuela, sin conexión a red de agua (con pozos de agua) o con una conexión precaria, se realizaron observaciones y entrevistas con cada miembro de la familia. Se recolectaron muestras de agua y se midió la concentración de As mediante *kits* de campo. Se mantuvieron entrevistas con informantes clave tales como maestros, médicos y autoridades de gobierno provinciales.

Luego se realizaron otras cuatro campañas, dos en Banda y dos en Copo, en las cuales fueron registradas, analizadas y comparadas fundamentalmente las diferencias en actividad económica de las familias, infraestructura general, tenencia de la tierra y conflictos relativos al HACRE y al acceso al agua. Se tomaron 18 muestras de agua de pozo y se sometieron a una caracterización fisicoquímica completa.



**Figura 2.** Toma de muestras durante las campañas realizadas en Banda y Copo.

#### 4. Resultados del diagnóstico en Banda y Copo

El trabajo exploratorio indicó que la mayoría de la población de la zona de Banda tiene actualmente acceso a agua segura, libre de As, como consecuencia de la instalación reciente de la red pública provista por el gobierno de la provincia, puesta en funcionamiento entre los años 2004 y 2007<sup>i</sup>. En esa zona las aguas no presentaban ni contaminación microbiológica ni importantes niveles de As. Este resultado fue sorprendente para los autores de este trabajo dado que la situación era diferente unos diez años atrás, cuando los pozos contenían altos niveles de As y se habían registrado varios casos de HACRE en la zona<sup>ii</sup>. Las Tablas 1 y 2 muestran los resultados de las entrevistas y encuestas realizadas a los habitantes de Banda y Copo.

Diferencias	Banda	Copo
<b>Actividad económica</b>	Actividades agrícolas de pequeña o mediana escala para comercialización.	Agricultura y cría son irregulares y básicamente de subsistencia. Trabajo realizado mayoritariamente fuera de los hogares. La utilización del agua no directamente vinculada a la actividad económica en el lugar.
<b>Infraestructura</b>	Caminos y prestaciones de salud y educación: <b>buenos</b> Calidad de las viviendas: <b>razonable</b> Impacto de los planes de vivienda implementados por el Estado	Caminos mucho más <b>precarios</b> , con <b>difícil acceso</b> y sin servicio de telecomunicaciones. Prestaciones de salud y educación: <b>deficitarias</b> . Calidad de las viviendas: <b>baja</b>
<b>Tenencia de la tierra</b>	Los habitantes manifiestan mayoritariamente ser <b>propietarios</b> de la tierra.	Los habitantes manifiestan ser “ <b>poseedores</b> ” de acuerdo a su propia visión pero no está claro ese aspecto. Registros de conflictos ligados a la tenencia de la propiedad de la tierra.
<b>Importancia de los conflictos relativos al HACRE</b>	Fallecimientos en María Elena (1996). <b>Difusión</b> de los conflictos. Los reclamos produjeron respuestas del gobierno: fuerte intervención del programa provincial HACRE y extensión de la red de agua potable.	Testimonios sobre la presencia y la importancia de la contaminación con As: <b>escasos</b> . En una sola localidad, se detectaron fallecimientos relacionados con el HACRE pero no se documentan conflictos.
<b>Acceso al agua</b>	Acceso principal a través de <b>pozos</b> con bombas manuales. La ampliación de la red de agua potable mejoró acceso y calidad del agua.	Recolección de agua de lluvia, Provisión de un surgente y de agua de río. Pozos comunes (con cisternas) fracasaron por problemas de mantenimiento Construcción de aljibes No se asegura aprovisionamiento constante. Cada familia debe resolver por su cuenta el problema con los recursos disponibles.

**Tabla 1.** Resultados de las encuestas en Banda y Copo.

El diagnóstico señaló también que la zona norte (Copo) presentaba dramáticos problemas en la calidad de agua de consumo humano, agravada por difíciles condiciones socioeconómicas.

### 5. Estrategias de remediación

Como regla general, los procedimientos innovadores para proveer agua segura a poblaciones aisladas deberían ser accesibles, económicamente posibles, ambientalmente amigables y adaptados a las prácticas culturales y hábitos de la población. Deberían poder ser usados y apropiados por las personas con la menor alteración de sus usos y costumbres. Por otra parte, los procedimientos innovadores para proveer agua segura libre de arsénico a poblaciones aisladas son dependientes de la especiación química del elemento, que, en general, en Argentina es el As(V). También son dependientes de la composición química del agua, pH, salinidad, dureza, interferencias (silicato, fosfato, sulfito, cloruro, bicarbonato, etc.). Deben ser de fácil manipulación y disposición final de los residuos generados y ser tecnologías adaptables a los cambios.

Para la remoción de As, se pueden seleccionar materiales que reúnan condiciones tales como estar disponibles en el mercado o ser fácilmente preparados en el laboratorio, tener bajo costo, no presentar toxicidad y tener buen desempeño a pH neutro. Para este trabajo, se seleccionaron, óxidos e hidróxidos granulares y nanoparticulados y óxidos de titanio, que se listan en la Tabla 3.

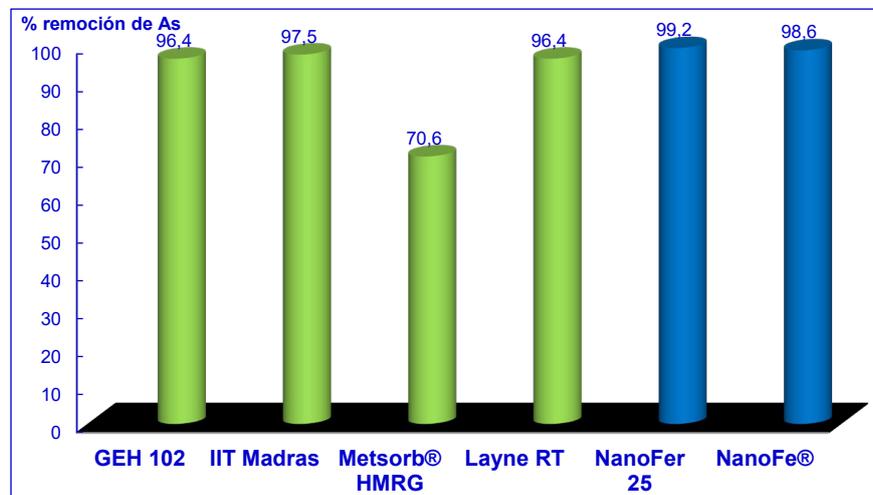
Material	Componente básico	Características
GEH 102	hidróxido de hierro	granulado
IIT Madras	oxihidróxido de hierro	nanoestructurado reforzado con quitosano
Metsorb® HMRG	dióxido de titanio	granulado
Layne RT	óxido de hierro granulado	resina regenerable granulado
NanoFer 25	nanopartículas de hierro cerovalente	[Fe(0)] = 206 g L <sup>-1</sup> Nanoestructurado
NanoFe®	nanomagnetita	[Fe] <sub>total</sub> = 33 g L <sup>-1</sup> nanoparticulado
nZVI sintético S/almidón (nZVI)	hierro cerovalente	nanoparticulado
nZVI sintético C/ almidón (nZVI <sub>alm</sub> )	hierro cerovalente soportado en almidón	nanoparticulado

**Tabla 3.** Materiales ensayados en la remoción de As.

## 6. Experimentos de remoción de arsénico

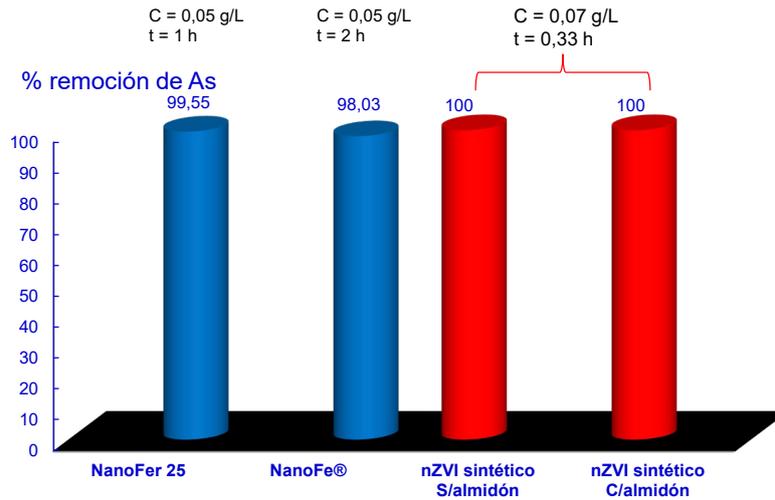
### 6.1 Experimentos de remoción en aguas de laboratorio

La Figura 3 muestra los resultados de remoción de As en aguas de laboratorio con distintos materiales. Se partió de una  $[As(V)]_0 = 200 \mu\text{g/L}$  cuando se usaron los materiales granulados y de una  $[As(V)]_0 = 128 \mu\text{g/L}$  cuando se usaron los materiales nanoparticulados (NanoFer 25 y NanoFe®). En todos los casos se usaron 0,5 g/L de material. La  $[As(V)]$  fue medida por fluorescencia por reflexión total de rayos X (TXRF) [iii]. Se observa que los materiales nanoparticulados fueron mucho más eficientes que los granulados ya que dieron remociones cercanas al 100% en 1,5 horas de contacto mientras que se necesitaron 3 horas para la misma remoción con los materiales granulados. Sin embargo, en todos los casos la concentración final de As fue menor al límite recomendado por la OMS de  $10 \mu\text{g/L}$  iv.



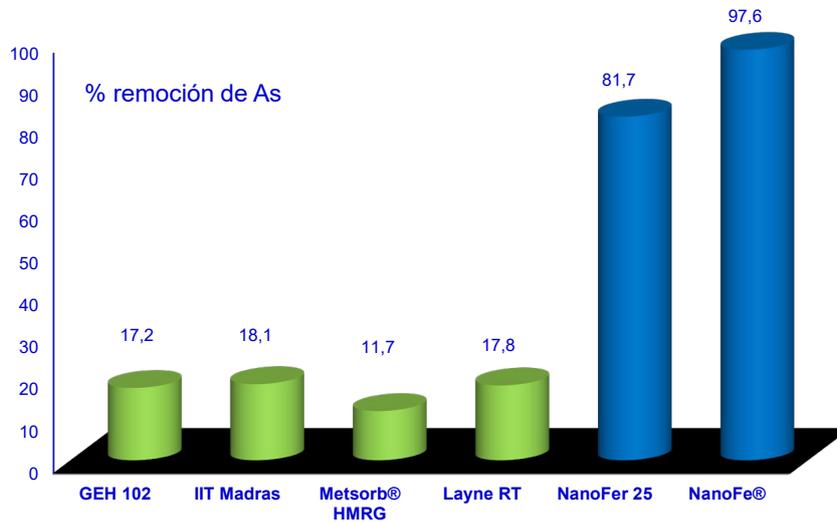
**Figura 3.** Resultados de remoción de As en aguas de laboratorio por tratamiento con distintos materiales comerciales.  $[As(V)]_0 = 200 \mu\text{g/L}$  para los materiales granulados y tiempo de contacto 3 horas;  $[As(V)]_0 = 128 \mu\text{g/L}$  para los materiales nanoparticulados (NanoFer 25 y NanoFe®) y tiempo de contacto 1,5 horas. En todos los casos se usaron 0,5 g/L de material.

La Figura 4 presenta los resultados comparativos de remoción de As ( $0,128 \mu\text{g/L}$ ) con diferentes nanopartículas de hierro comerciales y preparadas en el laboratorio. Todas las muestras dieron muy buen resultado aunque las sintéticas fueron más eficientes. En todos los casos la concentración final de As fue menor a  $10 \mu\text{g/L}$ .



**Figura 4.** Resultados de remoción de As en aguas de laboratorio con diferentes nanopartículas de hierro comerciales y preparadas en el laboratorio.  $[As(V)]_0 = 0,128 \mu\text{g/L}$ , demás condiciones indicadas en la Figura.

La Figura 5 presenta los resultados de remoción de As con diferentes materiales en aguas de Copo ( $[As(V)]_0 = 332 \mu\text{g/L}$ ). En este caso, los materiales granulados no fueron eficientes en comparación con las nanopartículas de Fe comerciales que dieron muy alta remoción en media hora de contacto, mientras que los materiales granulados no removieron incluso luego de 3 horas. Se piensa que existe gran interferencia por la presencia de silicato y sulfato en aguas de pozo.



**Figura 5.** Resultados de remoción de As en aguas de Copo.  $[As(V)]_0 = 332 \mu\text{g/L}$ , concentración del material 0,5 g/L, tiempo de contacto 3 horas con material granulado y 0,5 horas con el nanoparticulado.

## **7. Conclusiones.**

Se obtuvieron los primeros avances de un proyecto transdisciplinario relacionado con la remoción de arsénico y la elucidación de problemas de acceso y calidad de agua en las condiciones socioeconómicas en zonas rurales de la provincia de Santiago del Estero de La Banda y Copo, Santiago del Estero. Durante el diagnóstico inicial, se han considerado las prácticas diarias de la población relacionadas al uso y hábitos del agua y se han recogido muestras de agua para el análisis de su calidad.

Una de las mayores conclusiones de este trabajo es que la zona cercana a la capital presenta ahora una calidad de agua mucho mejor que hace unos diez años debido a los planes de gobierno para la implementación de una red de agua potable. Sin embargo, en algunos casos, la población utiliza aún agua de pozo que es necesario controlar. La zona al norte, por su parte, más pobre y con peores condiciones de vida muestra graves problemas de calidad de agua y altos valores de arsénico en aguas de pozo.

Los resultados de remoción de arsénico en agua sintética fueron muy positivos con NanoFe®, NanoFer 25 y el material nanoparticulado de Fe sintetizado en el laboratorio, llegándose a una concentración final de As(V) menor a 10 µg/L en menos de una hora de contacto. Los materiales granulados o soportados GEH 102, IIT Madras, Metsorb® HMRG y Layne RT fueron menos eficientes. La mayor eficiencia para la remoción de As mostrada por los materiales NanoFer 25 NanoFe® y los sintetizados en el laboratorio por sobre los materiales granulados puede deberse principalmente a que los primeros son materiales nanoparticulados por lo cual presentan una mayor relación de área por unidad de masa, favoreciendo los procesos superficiales. Sin embargo, los materiales granulados pueden ser usados directamente en los distintos dispositivos de filtro aunque el uso de nanopartículas es promisorio para su uso en forma inmovilizada en soportes adecuados que minimicen la pérdida de eficiencia del material. La menor eficiencia de los materiales en las aguas reales de pozo de Copo se debería a la interferencia de silicatos y sulfatos presentes en las mismas.

Con los materiales más eficientes se probarán en próximos experimentos diferentes dispositivos, tales como jarras comerciales, cartuchos bajo mesada u otros dispositivos a diseñar.

Finalmente, se realizará una intervención en la zona en algunos lugares seleccionados tendiendo a la implementación de los dispositivos diseñados para la remoción de arsénico. Esta metodología podría ser replicada en otras zonas similares. Debemos destacar que el diagnóstico realizado en este trabajo permite observar que las dificultades de acceso y calidad del agua en las poblaciones del norte de la Provincia de Santiago del Estero están acompañadas de otras dimensiones de vulnerabilidad que es necesario tener en cuenta a la hora de diseñar e implementar dispositivos para la remoción de arsénico.

## **8. Agradecimientos**

El trabajo fue financiado por el Proyecto UNSAM Diálogo entre las Ciencias y la Fundación Alimentaris. Agradecemos a Clara E. López Pasquali, Karina Rondano y Gabriela Banegas (UNSE), a Alejandro M. Senn, D. Carolina Pabón y Fabiana E. García (CNEA), a Analía Iriel, Gabriel D. Noel, Florencia Blanco Esmoris, Lelia E. Dixelio y Gabriela Lagorio (UNSAM) y a Juan José Ochoa y Marc Benhamou de Alimentaris por la toma de muestras, campañas y colaboración en la discusión. Un agradecimiento especial al Dr. Padial por la ayuda brindada en información y contactos con las escuelas y lugares de La Banda y Clodomira.

## **9. Referencias.**

1. J. Bundschuh, M.I. Litter, V. Ciminelli, M.E. Morgada, L. Cornejo, S. Garrido Hoyos, J. Hoinkis, M.T. Alarcón-Herrera, M.A. Armienta, P. Bhattacharya, "Emerging mitigation needs y sustainable options for solving the arsenic problems of rural and isolated urban areas in Iberoamerica - A critical analysis", *Water Res.*, 44 (2010) 5828-5845.
2. M.I. Litter, M.E. Morgada, J. Bundschuh, "Possible treatments for arsenic removal in Latin American waters for human consumption", *Environ. Pollut.*, 158 (2010) 1105-1118.
3. F. Neiburg, N. Nicaise, "The social life of water", Río de Janeiro, Viva Rio.
4. Censo INDEC 2010, [http://www.censo2010.indec.gov.ar/CuadrosDefinitivos/H2-P\\_Santiago\\_del\\_estero.pdf](http://www.censo2010.indec.gov.ar/CuadrosDefinitivos/H2-P_Santiago_del_estero.pdf), acceso 8-10-2013.
5. J.D. Ragno, "El hidroarsenicismo en la zona de riego, está siendo vencido", comunicación personal (2010).
6. C. Padial, "Estado actual del Hidroarsenicismo Crónico Regional Endémico en el departamento Banda, Provincia de Santiago del Estero, Argentina", Encuentro sobre usos y resultados de tecnologías económicas para la purificación de aguas en América Latina, Proyecto OEA/AE 141, 8 y 9 de noviembre de 2004, Buenos Aires.
7. R. Klockenkamper, *Total-Reflection X-Ray Fluorescence Analysis*, Wiley-Interscience, 1996.
8. Guidelines for drinking-water quality - 4th ed. World Health Organization, 2011.



**UTN.BA**  
UNIVERSIDAD TECNOLÓGICA NACIONAL  
FACULTAD REGIONAL BUENOS AIRES



Premio Nacional  
a la Calidad 2016

**El libro “Distribución, Determinación y Remoción de Arsénico en Aguas” es fruto de la compilación de trabajos presentados en la Primera Jornada Taller sobre Arsénico realizada en la Universidad Tecnológica Nacional (UTN), Facultad Regional Buenos Aires en agosto de 2016.**

**La Jornada se encuadró dentro del Proyecto Integrador para la Determinación de la Calidad del Agua (PRODECA), el cual pertenece al Programa Medio Ambiente Contingencias y Desarrollo Sustentable de la UTN.**

**El mismo es ejecutado por investigadores, docentes, becarios y estudiantes provenientes de Facultades Regionales de todo el país. Diversos grupos de investigación están trabajando en la temática vinculada a arsénico desde hace varios años, desde diversos puntos de vista, por lo que la realización de la Jornada permitió fomentar vínculos, crear redes y ampliar la difusión de conocimientos en una temática tan actual como preocupante.**

**Esta publicación plasma el esfuerzo de los colegas que contribuyeron al éxito del evento compartiendo sus trabajos, lo cual permitió enriquecer el conocimiento sobre la problemática del arsénico y estrechar los lazos entre los especialistas.**

edUTecNe



 **70 años**  
UON·UTN  
1948 2018

**CiN REUN**

Red de Editoriales  
de Universidades Nacionales  
de la Argentina