



7^{mo}
Congreso de
Medio Ambiente

Actas 7mo Congreso de Medio Ambiente AUGM
22 al 24 de mayo de 2012. UNLP. La Plata Argentina

DISEÑO TECNOLÓGICO DIRIGIDO A LA ELIMINACIÓN DE ARSÉNICO EN AGUAS SUBTERRÁNEAS DE ZONAS RURALES

Technological Design for Arsenic Removal from Groundwater in Rural Areas

Edgardo L. Soto¹, María J. Gonzalez^{2,3}, Horacio J. Thomas^{1a}, Isidoro B. Schalamuk²,
Irma Lia Botto^{3a*}

¹ PLAPIMU CICPBA, CINDECA-CONICET UNLP

² INREMI CICPBA-UNLP

³ CEQUINOR CONICET CCT La Plata

^a Red de Estudios Ambientales La Plata (REALP)

* botto@quimica.unlp.edu.ar

Palabras clave: arsénico en agua, remoción, planta de tratamiento

Key words: arsenic in water, removing As, treatment plants

Titulo abreviado: Procedimiento de remoción de arsénico en agua

ABSTRACT

The design, construction and installation of water processing technology that is useful in rural and peri-urban zones where there is no drinking water are reported in this paper. This work is part of a general project carried out by UNLP research centers and institutes (PLAPIMU CICPBA, CEQUINOR CCT La Plata and INREMI CICPBA) to provide water in rural towns with an arsenic value according to the guideline value of

WHO ($10 \mu\text{g.l}^{-1}$). The adsorbent is a low-cost and abundant Fe-rich clay mineral in Buenos Aires Province (PBA). Three treatment plants have been installed in schools of Buenos Aires province rural areas with the support of CICPBA-PBA. The local conditions of water (particularly physicochemical properties) have been taken into account to adapt the process. The equipment is simple regarding its construction and operation with different volumes (between 2000 and 4000 liters) of water / stage. A new plant will be installed in Inchausti School (UNLP) in 25 de Mayo, which ensures water provision for the school and the nearby towns. The first prototype was installed two years ago and the adsorbent has not been changed since then. Its production is close to 400.000 liters of water with $200 \mu\text{g.l}^{-1}$ arsenic, leading to values lower than $10 \mu\text{g.l}^{-1}$. In this communication some technical data are reported.

RESUMEN

En el marco de un proyecto general dirigido al tratamiento de aguas subterráneas para consumo, conteniendo valores de arsénico superiores a los establecidos por la OMS ($10 \mu\text{g.l}^{-1}$), se ha abordado, entre los Centros e Institutos de la Universidad Nacional de La Plata Planta Piloto Multipropósito (PLAPIMU CICPBA), Centro de Química Inorgánica (CEQUINOR CONICET CCT La Plata) e Instituto de Recursos Minerales (INREMI CICPBA), el diseño de una tecnología de procesamiento de aguas para ser instalada en zonas rurales y peri-urbanas, carentes de aguas de red. Se ha logrado la construcción de equipos de tratamiento de tipo discontinuo, de simple construcción y facilidad operativa, en base a las condiciones locales (particularmente condiciones fisicoquímicas de las aguas). El proceso, que permite trabajar con volúmenes de entre 2000 y 4000 litros de agua /etapa, se basa en el empleo de adsorbentes minerales de bajo costo y amplia distribución en la provincia de Buenos Aires. Habiéndose instalado

hasta el presente tres plantas en escuelas de zonas rurales de la Provincia de Buenos Aires (por acuerdo con CICPBA y Dirección Gral de Escuelas PBA), y estando en etapa de construcción una planta en la Escuela Inchausti (UNLP) sita en 25 de Mayo, asegurando la provisión de agua en los establecimientos educativos y poblaciones cercanas, en esta comunicación se reportan datos técnicos relativos al funcionamiento y parámetros operacionales de las plantas. Cabe mencionar que el primer prototipo instalado lleva más de 2 años de uso continuo sin recambio de la carga de adsorbente, habiendo procesado 400 mil litros de agua cuya concentración original de As, del orden de las 200 $\mu\text{g}\cdot\text{l}^{-1}$, llega a valores de 10 $\mu\text{g}\cdot\text{l}^{-1}$.

INTRODUCCION

Contenidos de As en aguas subterráneas superiores al valor establecido por la OMS (10 $\mu\text{g}\cdot\text{l}^{-1}$) conducen a serios problemas ambientales y de salud (Bundschuh *et al.*, 2009). La presencia del As en el agua, aún en proporciones elevadas, no es acompañada por cambios en el sabor, color y olor, representando así un significativo peligro para la salud comunitaria. En América del Sur, más de 4 millones de personas se encuentran expuestas a la contaminación geogénica de As en aguas de consumo. Argentina, presenta una superficie afectada de más de 1 millón de Km^2 (Región Chaco Pampeana) (Smedley & Kinniburgh, 2002), con concentraciones de As variables, atribuidas a efectos hidrogeológicos y geoquímicos (Smedley *et al.*, 2009). Los acuíferos están alojados en sedimentos terciarios y cuaternarios que presentan una topografía variable, con un ambiente predominantemente oxidante donde prevalece la especie de arsénico en su máximo estado de oxidación. La mineralogía de los sedimentos del “loess” pampeano se caracteriza por la presencia de feldespato, cuarzo, minerales ferromagnesianos alterados y especies como ilmenita y magnetita, en una matriz arcillosa tipo illita/esmectita. Incluye también cenizas riolíticas de naturaleza vítrea. Presentan valores de la relación $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ del orden de 3-4, con contenidos de Fe_2O_3 entre 2 y 6 % y menores en Na, Mg, Ca, K y Mn (Smedley *et al.*, 2005).

Es conocido que la concentración de As en la mayor parte de las rocas oscila entre 0.5 y 2.5 mg kg⁻¹, si bien concentraciones mucho mayores se encuentra en los sedimentos arcillosos más finos y en las fosforitas (Mandal & Suzuki, 2002).

El proceso de enriquecimiento en As de las aguas confinadas en un acuífero, resultan de la movilización del la especie aniónica arseniato(V) en condiciones naturales, y es básicamente atribuida a factores relativos al ciclo de acoplamiento con especies minerales (particularmente arcillosas) (Mohapatra *et al.*, 2007) así como con diversas fases de Fe (Vithanage *et al.*, 2006; Harrington *et al.*, 2010), a través de diferentes mecanismos de interacción.

Para mitigar el problema, los países seriamente afectados, han desarrollado tratamientos de remediación entre los que pueden citarse: coagulación con sales de aluminio y/o hierro, adsorción sobre C, óxidos sintéticos (óxi-hidróxidos de hierro, aluminio, etc.), especies minerales ricas en hierro (goethita, hematita, lateritas, etc.), resinas de intercambio, procesos de ósmosis inversa, remoción con Fe⁰ (ZVI), etc. (Driehaus, 2005; Malik *et al.*, 2009).

El proceso regulador del As en el acuífero, sustentó la realización de ensayos de laboratorio para probar la efectividad de recursos naturales de estructura y composición similar a la del “*loess*” pero con contenidos de hierro mayores, cuya abundancia y bajo costo los convierte en materiales aptos para su empleo como adsorbentes en zonas rurales y de bajos recursos. Previamente hemos reportado la realización de ensayos a nivel laboratorio y banco empleando especies procedentes de depósitos de la Pcia de Buenos Aires (González *et al.*, 2009), con valores de la relación SiO₂/Al₂O₃ entre 1 y 2, un contenido de Fe₂O₃ superior al 40 %, valores menores de alcalinos y alcalinotérreos y una mineralogía rica en especies laminares y oxídicas. El rendimiento del proceso ensayado en escala banco y laboratorio ha permitido el escalado a planta piloto, dando lugar al diseño del equipo de tratamiento que se reporta en esta comunicación. Se informa también acerca de la optimización de algunos parámetros operacionales, los que han facilitado la instalación del equipo diseñado en zonas afectadas por la contaminación y carentes de agua de red, en el ámbito de la Provincia de Buenos Aires.

MATERIALES Y METODOS

Como adsorbente es utilizada arcilla ferruginosa con una mineralogía predominante en illita, pirofilita, hematita y cuarzo, procedente de las Sierras Septentrionales de la Provincia de Buenos Aires (González *et al.*, 2009). La composición química del material se indica en la Tabla 1.

Las variables operativas resultantes de las experiencias realizadas previamente se indican a continuación:

Relación sólido/líquido 1:10

Tamaño de partícula inferior a 1 mm

Tiempo de agitación 60 min

Velocidad de agitación 200 rpm

Tiempo de sedimentación 24 hs

Tabla 1. Composición del material arcilloso (ICPAES).

Table 1. Composition of clay material (ICPAES).

Óxidos mayoritarios	%
SiO ₂	25.42
Al ₂ O ₃	17.90
Fe ₂ O ₃	45.80
CaO	0.21
MgO	0.13
Na ₂ O	0.23
K ₂ O	1.59
Cr ₂ O ₃	0.01
TiO ₂	0.69
MnO	0.14
P ₂ O ₅	0.29
SrO	0.07
BaO	0.06
LOI	7.46

Es de destacar que es requerido el uso de pequeñas proporciones de aditivos, entre los que figuran poli-cloruro de aluminio comercial e hipoclorito de sodio. El primero actúa como coagulante para favorecer la sedimentación del material en suspensión en tanto que el hipoclorito asegura las condiciones microbiológicas del agua y el mayor estado de oxidación del As.

El agua empleada, de la zona de Punta Indio, Provincia de Buenos Aires, presenta el análisis fisicoquímico que se muestra en la Tabla 2. Es de señalar que la concentración de As es el único valor que se aparta de la normativa vigente (fijada en nuestro país en $10 \mu\text{g.l}^{-1}$ desde 2007).

Tabla 2. Análisis fisicoquímico del agua tratada.

Table 2. Physicochemical analysis of water.

Parámetro	Medida
pH	8
Conductividad ($\mu\text{mhos.cm}^{-1}$)	726
Turbiedad (NTU)	<3
Color	<3
Olor	Inodoro
Aspecto	Límpido
Dureza ($\text{mg CaCO}_3.\text{l}^{-1}$)	76
Alcalinidad total ($\text{mg CaCO}_3.\text{l}^{-1}$)	380
Cloruros (mg.l^{-1})	13.4
Sulfatos (mg.l^{-1})	11
Nitratos (mg.l^{-1})	10
Fluoruros (mg.l^{-1})	1.36
Arsénico ($\mu\text{g.l}^{-1}$)	200

El control de la calidad del agua se lleva a cabo a través de la determinación de arsénico mediante el empleo de un Kit comercial (Merkoquant). Sistemáticamente esos valores se corroboran mediante la determinación del elemento por la técnica de espectroscopía de absorción atómica por generación de hidruros. La turbidez en unidades nefelométricas (NTU) se determina mediante el empleo de un Turbidímetro Delta Ohm 25.2 HD (valor de referencia 3 NTU). Se realizan mediciones adicionales de pH, concentración de Al(III) y de Fe(III), para asegurar que los valores obtenidos cumplan con las normativas del Código Alimentario Argentino.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

La Figura 1 muestra un esquema del equipo de tratamiento. En el tanque número 1, de 2500 litros de capacidad total, se produce el proceso de contacto adsorbente-agua.

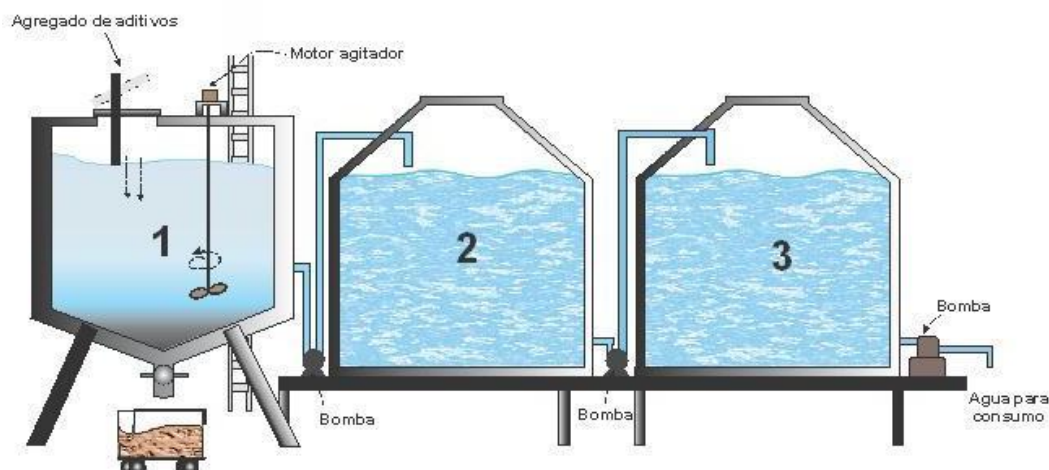


Figura 1. Diagrama de la planta de procesamiento.

Figure 1. Diagram of the processing plant.

Para evitar los efectos de vórtice producidos por la agitación, se emplea una relación sólido líquido de 1:10 (200 kg de adsorbente / 2000 l de agua). La mezcla se mantiene en contacto por agitación según las condiciones indicadas. En este proceso ocurre la adsorción de la especie arseniato sobre los sitios activos del adsorbente, caracterizados por la presencia de especies superficiales Fe-O-H (Vithanage *et al.*, 2006). El proceso de mezcla incluye el agregado de hipoclorito, equivalente a 2 gotas por litro de agua a tratar. En la etapa final de agitación, 10 minutos antes de finalizar la misma, se agrega el coagulante y se continúa la agitación. La mezcla se deja en reposo durante 24 hs y al cabo de ese período se analizan el contenido de As y la turbidez.

En el tanque 2, al que pasa el líquido sobrenadante del tanque 1, se completa el proceso de sedimentación, el que se asegura dejando el líquido en reposo 24 hs. Finalizadas las mismas se determina la turbidez. El tanque final número 3 tiene por simple objeto el almacenamiento del agua en condiciones aptas para su consumo. El proceso indicado en las etapas 1 a 3 se repite hasta agotamiento del adsorbente. Con las condiciones indicadas en el ítem materiales y métodos, es posible representar gráficamente el contenido de As en función del número de ciclos en el tanque de adsorción, como se observa en la Figura 2.

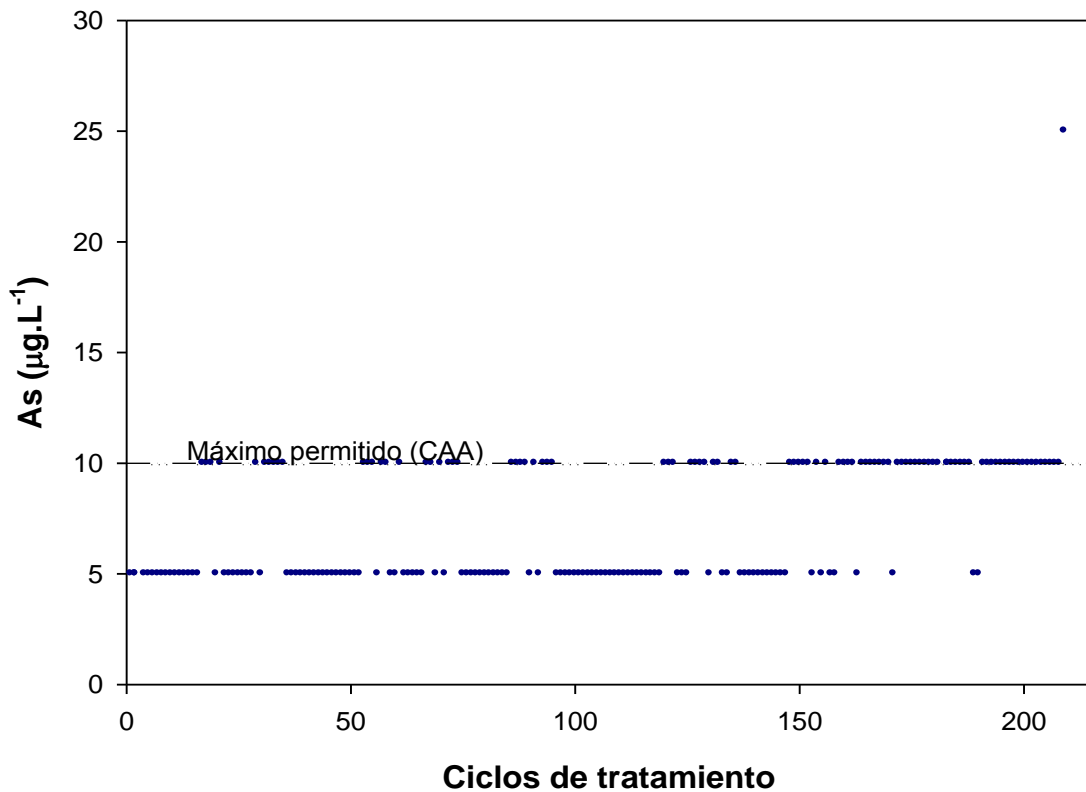


Figura 2. Concentración de As vs ciclos de tratamiento en el tanque 1.

Figure 2. Arsenic concentration vs treatment cycles in tank 1

El número de ciclos de tratamiento, es considerado una medida de la eficiencia del adsorbente. Es dependiente de la calidad del agua inicial (particularmente concentración de As) y de las características del adsorbente (en particular estructurales, mineralógicas, composicionales así como de superficie y relativas al tamaño de partícula y a la textura). Se aprecia que el valor de As recién supera el valor de referencia del Código Alimentario Argentino (de $10 \mu\text{g.L}^{-1}$) a partir del ciclo 209.

Por otra parte, las Figuras 3 y 4 muestran la variación de la turbidez vs el número de ciclos de tratamiento en los tanques 1 y 2 respectivamente.

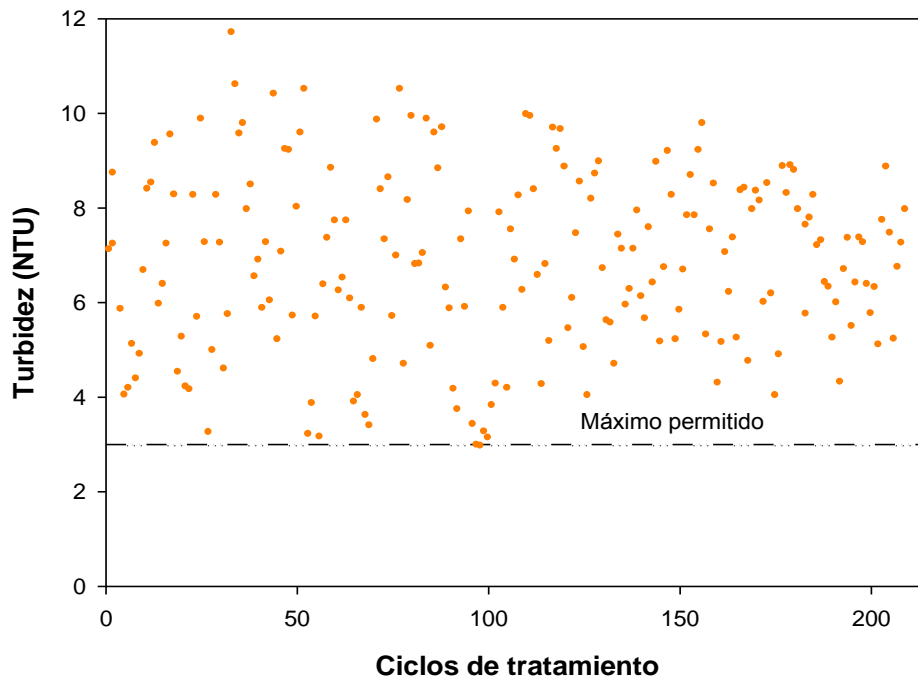


Figura 3. Turbidez vs ciclos de tratamiento en tanque 1.

Figure 3. Turbidity vs treatment cycles in tank 1.

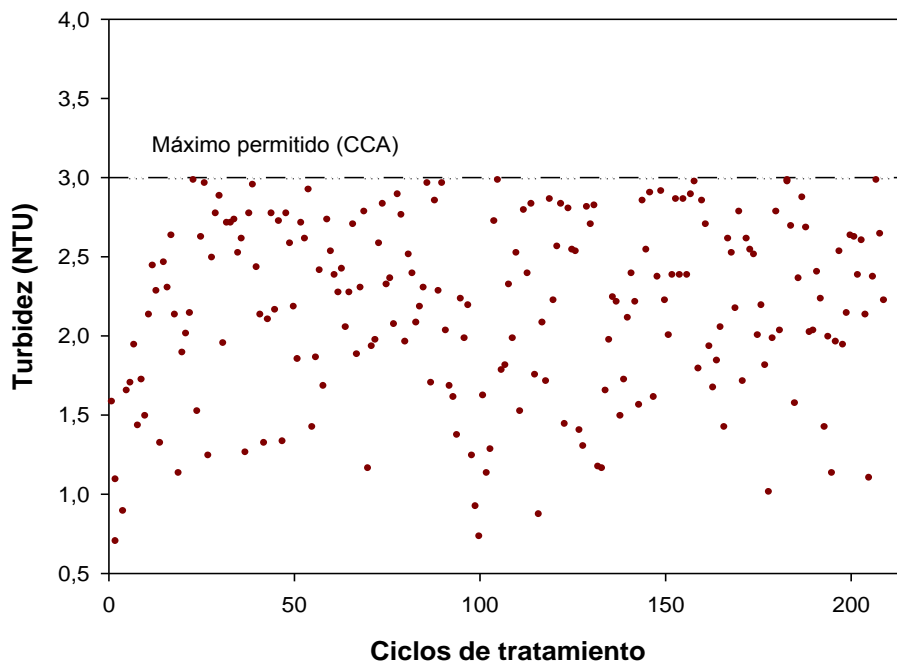


Figura 4. Turbidez vs ciclos de tratamiento en tanque 2.

Figure 4. Turbidity vs treatment cycles in tank 2.

Cabe mencionar que el valor del pH del agua, al igual que las concentraciones de Fe(III) y Al(III) se mantienen por debajo de los valores indicados para el agua potable (establecidos por las normativas vigentes).

Del análisis de los resultados y en las condiciones experimentales de la planta instalada en la Escuela N°1 de Punta Indio, Provincia de Buenos Aires, el procedimiento muestra una alta eficiencia para la eliminación del contaminante, permitiendo el tratamiento del orden de cuatrocientos mil litros de agua hasta agotamiento del adsorbente. La necesidad del empleo de tres tanques se ve reflejada en los datos de turbidez, entendiéndose que las características de tamaño de partícula de la matriz arcillosa del adsorbente (3-5 μm), resultante de la desagregación del material inicial por efecto de la agitación, requieren la etapa adicional 2 para asegurar la sedimentación.

CONCLUSIONES

La tecnología propuesta, en base al empleo de materias primas naturales, constituye una contribución interesante y sencilla para la remediación de la problemática de la contaminación de aguas subterráneas con As en zonas rurales de la Provincia de Buenos Aires. El tratamiento conduce a valores de As en agua adecuados para su consumo, evitando serios riesgos para la salud de la población.

AGRADECIMIENTOS

El trabajo se ha realizado en el marco de Proyectos CICPBA, PICT 2494 y UNLP X11-542.

REFERENCIAS

- Bundschuh J, García M, Birkle P, Cumbal L, Bhattacharya P & Matschullat J. 2009. Occurrence, health effects and remediation of arsenic in groundwaters in Latin America. P 3-13 En: Bundschuh J, Armienta M, Birkle P, Bhattacharya P, Matschullat J & Mukherjee A (ed) *Natural arsenic in groundwaters of Latin America*. CRC Press-Balkema, Taylor and Francis, London, UK

- Driehaus W. 2005. Technologies for arsenic removal from potable water. P 189-203 En: Bundschuh J, Bhattacharya P & Chandrasekharam D (ed) *Natural arsenic in groundwater, occurrence, remediation and management*. CRC Press-Balkema, Taylor and Francis, London, UK
- González MJ, Canafoglia ME, Presta M, Soto E, Thomas H & Botto IL. 2009. Aspectos tecnológicos relacionados con una experiencia piloto de remoción de arsénico en agua mediante minerales de arcilla. *VI Congreso de Medio Ambiente*, San Carlos, Brasil Actas A2-184: 14 p
- Harrington R, Hausner D, Bhandari N, Strongin D, Chapman K, Chupas P, Middlemiss D, Grey C & Parise J. 2010. Investigation of Surface Structures by Powder Diffraction: A differential pair Distribution Function Study on Arsenate Sorption on Ferrihydrite. *Inorganic Chemistry*, 49: 325-330
- Mandal B & Suzuki K. 2002. Arsenic round the world: a Review. *Talanta*, 58: 201-235
- Malik AH, Khan ZM, Mahmood Q, Nasreen S & Bhatti ZA. 2009. Perspectives of low cost arsenic remediation of drinking water in Pakistan and other countries. *Journal of Hazardous Materials*, 168: 1-12
- Mohapatra D, Mishra D, Chaudhury G & Das R. 2007. Arsenic (V) adsorption mechanism using kaolinite, montmorillonite and illite from aqueous medium. *Journal of Environmental Science and Health, Part A*, 42: 463-469
- Quicksall A, Bostick B & Sampson M. 2008. Linking organic matter deposition and iron mineral transformations to groundwater arsenic levels in the Mekong delta, Cambodia. *Applied Geochemistry*, 23 (3): 3088-3098
- Smedley P & Kinniburgh D. 2002. A review of the source, behaviour and distribution of arsenic in natural waters. *Applied Geochemistry*, 17: 517-568

- Smedley P, Kinniburgh D, Macdonald D, Nicolli H., Barros A, Tullio J, Pearse J & Alonso M. 2005 Arsenic associations in sediments from de loess aquifer of La Pampa, Argentina. *Applied Geochemistry*, 20: 989-1016

- Smedley P, Nicolli H, Macdonald D & Kinniburgh D. 2009. Arsenic in groundwater and sediments from La Pampa province Argentina. P 35-46 En: *Natural arsenic in groundwaters of Latin America*. CRC Press-Balkema, Taylor and Francis, London, UK:

- Vithanage M, Chandrajith R, Bandara A & Weerasooriya R. 2006. Mechanistic modeling of arsenic retention on natural red earth in simulated environmental systems. *Journal of Colloid and Interface Science*, 294: 265-272