

Estudios Preliminares para la Remoción de Arsénico en Aguas Subterráneas Utilizando Métodos de Adsorción

Resumen: La calidad del agua subterránea en estado natural está relacionada con las propiedades del suelo a través del cual fluye. El arsénico (As) es un elemento que resulta nocivo para la salud, tanto en concentraciones altas como en ingesta crónica en bajas concentraciones. En esta investigación se estudiaron muestras de aguas subterráneas de la ciudad de Rafaela y Sunchales, las que poseen valores de arsénico superiores al límite establecido por el Código Alimentario Argentino (CAA).

En la adsorción se utiliza un sólido para eliminar sustancias disueltas del agua. Con el fin de remover el As, se estudiaron diferentes adsorbentes tales como zeolita, bentonita, arcilla de La Rioja, suelo arcillo limoso de Santa Fe y arcilla de Misiones. Por su efectividad, se seleccionó la arcilla de Misiones y se trabajó con una columna compuesta por ésta y por arenas de filtración, obteniéndose una remoción de As aproximadamente de un 80 %.

Palabras Claves: Arsénico; Adsorción; Arcilla.

Abstract: The quality of groundwater in the natural state is related to the properties of the soil through which it flows. Arsenic (As) is an element that is harmful to health, both in high concentrations and in chronic intake in low concentrations. In this research, groundwater samples from the city of Rafaela and Sunchales were studied, which have arsenic values higher than the limit established by the Argentine Food Code (CAA).

In the adsorption a solid is used to remove dissolved substances from the water. In order to remove As, different adsorbents such as zeolite, bentonite, La Rioja clay, loamy clay soil of Santa Fe and Misiones clay were studied. Due to its effectiveness, the Misiones clay was selected and it was worked with a column composed of it and filtration sands, obtaining an approximately 80% removal of As.

Keywords: Arsenic; Adsorption; Clay.

Micaela B. Hergenreder, Franco N. Pereyra

Universidad Tecnológica Nacional. Facultad Regional Rafaela. Acuña 49. Rafaela. Santa Fe. Argentina TE: (03492) 432702.

Mail: labquimicautn@gmail.com

Este trabajo ha sido realizado bajo la dirección de la Lic. Rosana Boglione y la Lic. Carina Griffa, en el marco del proyecto "Estudio y aplicación de técnicas de sorción para la remoción de contaminantes en aguas" (2015-2016)

INTRODUCCIÓN

La calidad del agua subterránea en estado natural está relacionada con las propiedades del suelo a través del cual fluye. A medida que el agua se desplaza por el medio, los minerales comienzan a precipitar y/o disolverse, lo que puede generar un deterioro en la calidad del agua si los compuestos resultan nocivos para la salud. Uno de los elementos que más alerta es el arsénico, ya que en concentraciones superiores a la permitida es tóxico. Además, la exposición crónica a este metaloide, aún en bajas concentraciones, puede ocasionar diversos problemas a la salud.

La Organización Mundial de la Salud (OMS) ha establecido como concentración máxima de arsénico en agua para consumo humano 0,01 mg/L. En nuestro país, el Código Alimentario Argentino (CAA), adoptó ese valor, siendo que el límite anterior a éste, era de 0,05 mg/L de As. El CAA propuso una prórroga, hasta el año 2017, para que las empresas se adapten a la legislación.

Se han propuesto diversos métodos para remover arsénico del agua subterránea, incluyendo la coagulación-coprecipitación (Cheng et al., 2004), intercambio iónico, métodos de tratamiento biológico (Katsoyiannis et al., 2002, Katsoyiannis y Zouboulis, 2004), adsorción (Lien y Wilkin, 2005; Su y Puls, 2001). Estos procedimientos se utilizan en sistemas domésticos, pequeñas comunidades, entre otros (Ravenscroft et al, 2009a).

El sistema de filtración de agua a través de mezclas de arena-hierro se presenta como una de las mejores alternativas para adaptar al uso domiciliario. Este se basa en fenómenos de coagulación-adsorción-precipitación, donde el arsénico (V) se adsorbe sobre el óxido/hidróxido de hierro, se forman flóculos y se filtra a través de la arena. (Dada et al, 2014). Autores como Leupin y Hug, (2005), Berg et al., (2006), Shafiquzzaman et al., (2009) han utilizado óxidos de hierro y arenas para filtración y remoción de arsénico con buenos resultados.

Para remover el arsénico del agua, una de las técnicas más utilizadas es la de adsorción. En la misma, se emplea un sólido como adsorbente para eliminar sustancias disueltas del agua, las cuales se unen a la superficie mediante fuerzas electrostáticas o de van der Waals. Dentro de los materiales con capacidades más altas de adsorción están el carbón activado, alúmina activada, arcillas, zeolitas naturales, entre otros (Goel et al, 2004).

La adsorción es un método que presenta muchas variantes de acuerdo al material utilizado como adsorbente. En este caso, se estudiaron adsorbentes tales como zeolita, bentonita, arcilla de La Rioja, suelo arcillo limoso de Rafaela (Santa Fe) y arcilla de Misiones. Además, se agregó arena de diferentes granulometrías como medio filtrante de impurezas.

El objetivo del presente trabajo, es estudiar empleando el método de adsorción remoción de arsénico presente en aguas subterráneas, correspondientes al departamento Castellanos, ubicado en el centro-oeste de la provincia de Santa Fe.

METODOLOGÍA

Se llevaron a cabo distintos ensayos en jeringas de plástico transparente de 3 cm de diámetro, colocando en cada una de ellas los adsorbentes en el estudio hasta una altura de 2 cm. Las mismas se armaron con fibra de vidrio en la base, con el objetivo de impedir el paso de partículas y luego se colocó arena. Si bien ésta no tiene capacidad de adsorción, actúa como material filtrante de las impurezas presentes en el agua luego de pasar por el adsorbente.

Previo a su uso, se lavaron arenas de distinta granulometría, con una solución de HCl (1:2), dejándolas sumergidas 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 luego se realizó el análisis granulométrico según la norma IRAM 1505/2005. Se utilizaron arenas con dos granulometrías distintas, una considerada arena gruesa (AG) y otra arena fina (AF). La arena gruesa está conformada por 50 % de cada tipo de partículas: 1,19 mm (malla 16) y 0,59 mm (malla 30). El tamaño de partícula de la arena fina es de 0,15 mm (malla 100).

Se estudiaron los siguientes adsorbentes: zeolita, bentonita, arcilla de La Rioja, suelo arcillo limoso de Santa Fe y arcilla de Misiones. De los sistemas evaluados, el que tuvo mejor drenaje y mayor efectividad en la remoción de arsénico fue la arcilla de Misiones, por lo tanto se utilizó el mismo en la construcción de la columna.

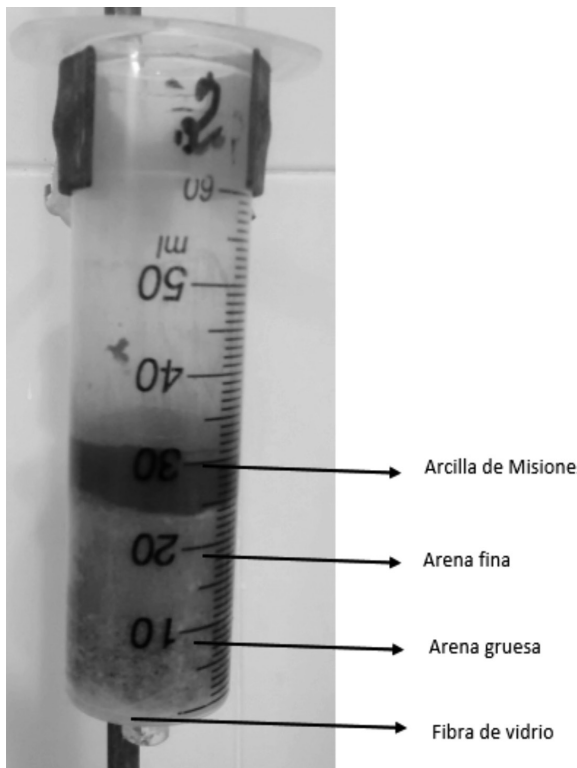


Fig. 1: Columna de adsorción con los componentes utilizados.

Una vez armados los sistemas en las jeringas, se procedió a establecer la relación de masa de cada componente respecto de la altura de los mismos en la columna. Las masas correspondientes fueron:

- arena gruesa: 10 g (malla 16) y 10 g (malla 30).
- arena fina: 20 g (malla 100).
- arcilla de Misiones: 10 g.

En la Figura 1, se observa la foto de la columna de adsorción seleccionada y empleada en el presente trabajo.

Una vez armadas las columnas, cada una se saturó con agua destilada y luego se empleó para el estudio de aguas subterráneas. En la Figura 2, se observan los puntos de extracción de las muestras utilizadas para el estudio.

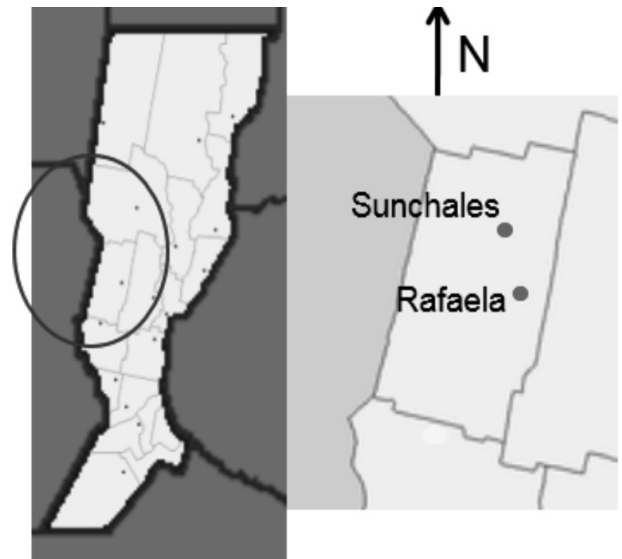


Fig. 2: Localización de los puntos de extracción de agua para análisis.

Las muestras de agua previamente fueron caracterizadas a través de los siguientes parámetros físico-químicos: pH (método electrométrico), sólidos totales (evaporación y secado en estufa a 105 °C), alcalinidad total (titulación ácido-base), dureza total (titulación con EDTA), cloruros (titulación argentométrica), sulfatos (turbidimetría), nitratos

(electrodo selectivo), nitritos (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 (2012).

Luego del agregado de las muestras de aguas subterráneas (100 ml) por la columna, se realizaron determinaciones de arsénico total en el líquido de salida. Estos ensayos fueron efectuadas mediante MQuant™ Arsenic Test, un kit semicuantitativo de comparación visual, rango de concentración entre 0,005 y 0,50 mg As/L, comparándose los resultados con la técnica de Espectrometría de Absorción Atómica con inyección de flujo y generación de hidruros.

RESULTADOS

En función de los estudios realizados, se comprobó que los adsorbentes zeolita y bentonita no resultaron satisfactorios, ya que el drenaje fue muy lento. Con respecto a las columnas conformadas con arcilla de La Rioja y otro sistema con suelo arcilloso limoso, si bien el drenaje fue adecuado, no se obtuvieron buenas remociones de arsénico. Por lo tanto, se seleccionó la arcilla de Misiones como adsorbente y se trabajó con la columna compuesta por ésta y arenas que actuaron como medios filtrantes, utilizando muestras de agua subterráneas con altos contenidos de arsénico.

En la Tabla 1, se observan los parámetros fisicoquímicos iniciales de dos muestras (M) distintas de agua subterránea. La M1 corresponde a un pozo situado en la ciudad de Rafaela y la M2 proviene de Sunchales.

Parámetro	M1	M2
pH	7,61	8,30
Sólidos totales (mg/L)	1722,0	711,0
Dureza Total (mg CaCO ₃ /L)	131,3	34,9
Cloruros (mg Cl ⁻ /L)	147,3	20,0
Alcalinidad Total (mg CaCO ₃ /L)	618,3	453,2
Sulfatos (mg SO ₄ ⁼ /L)	134,5	32,6
Nitratos (mg NO ₃ ⁻ /L)	10,4	19,1
Nitritos (mg NO ₂ ⁻ /L)	0,06	ND (0,05)
Amonio (mg NH ₄ ⁺ /L)	ND (0,1)	ND (0,1)
Flúor (mg F ⁻ /L)	1,3	2,6
Arsénico (mg As/L)	0,10	0,18

Tabla 1: Caracterización inicial del agua subterránea.

Se trabajó por duplicado con concentraciones iniciales de arsénico entre 0,10 y 0,20 mg/L y se obtuvieron remociones de aproximadamente el 80 %. En la Tabla 2, se presentan los resultados de arsénico de ambas muestras medidos antes y después del pasaje por la columna.

Muestra	Concentración inicial de arsénico (mg As/L)	Concentración final de arsénico (mg As/L)	Porcentaje de remoción
M1	0,10	0,02	82%
M2	0,18	0,03	83%

Tabla 2: Resultados obtenidos de concebración de As de las muestras estudiadas.

DISCUSIÓN

Las zeolitas naturales se caracterizan por ser aluminosilicatos hidratados con estructura cristalina, lo que permitiría tener sitios de adsorción. En este caso, no resultó ser eficaz, ya que no permitió un adecuado drenaje del agua en estudio. La bentonita es una arcilla que contiene grandes proporciones de óxido de silicio entre otros y se utilizó como adsorbente, pero no se logró drenaje del agua a través de la misma, sino que resultó expandible; esto podría deberse a que la misma sería tipo sódica.

Tanto la arcilla de La Rioja como el suelo arcillo limoso perteneciente a Rafaela, no resultaron eficientes para remover arsénico, lo cual sería consecuencia de las características de los mismos.

En la arcilla de Misiones, el hierro es uno de los elementos más frecuentes en las rocas y en los suelos agrícolas. El color del suelo y en consecuencia, la diferenciación visual de los horizontes del perfil se relaciona, frecuentemente, con la forma y composición de los depósitos de óxidos e hidróxidos de hierro (Prause, et al, 2013). Un estudio realizado en México por el Instituto Mexicano de Tecnología del Agua, concluyó que el arsénico se adsorbe mejor a los hidróxidos de hierro que a los de aluminio (Simeonova, 1999).

Para el presente estudio, se realizaron análisis de distintas muestras de aguas subterráneas y se seleccionaron aquellas con concentraciones de arsénico entre 0,10 y 0,20 mg/L. Las aguas empleadas poseen pHs cercanos a la neutralidad y concentraciones de sales entre 700 y 1700 mg/L, características de la zona de extracción. En las muestras estudiadas (M1 y M2), se

observa que inicialmente las concentraciones de arsénico superan ampliamente el valor admitido, siendo las mismas de 0,10 y 0,18 mg/L As, respectivamente. Luego de aplicar el método propuesto a las mismas, se obtienen concentraciones finales de 0,02 y 0,03 mg/L de arsénico, lográndose una remoción aproximada de un 80 %. Según el CAA, el límite admisible de arsénico en agua de consumo humano es de 0,01 mg/L, aunque este límite se prorrogó hasta el año 2017, en un valor de 0,05 mg/L, por lo tanto los resultados de M1 y M2 estarían comprendidas dentro de este rango.

CONCLUSIONES

El sistema propuesto puede ser aplicado en el tratamiento de aguas subterráneas cuando el objetivo principal es la remoción de arsénico.

Si bien la concentración de arsénico de las muestras estudiadas, luego del pasaje por la columna, es superior a 0,01 mg/L de As (valor máximo admitido por la OMS), se encuentra en el rango permitido por el CAA hasta el año 2017. Se ha logrado una buena remoción, pero se debería aumentar la misma, de tal modo que resulte una concentración final inferior a 0,01 mg/L de arsénico.

Dado que los materiales utilizados para la remoción de arsénico, resultan de bajo costo, se podrían construir columnas para uso domiciliario en hogares y/o escuelas rurales.

En estudios posteriores, se analizará la cinética de adsorción de la arcilla de Misiones para optimizar los resultados obtenidos, como así también se ensayarán otros adsorbentes que permitan disminuir otros contaminantes presentes en el agua.

REFERENCIAS

- Código Alimentario Argentino. (2007) "Artículo 982 - (Res Conj. SPRyRS y SAGPyA N° 68/2007 y N° 196/2007)".*
- Cheng, Z., Van Geen, A., Jing, C., Meng, X., Seddique, A., Ahmed, K. M. (2004). Performance of a household-level arsenic removal system during 4-month deployments in Bangladesh. *Environ. Sci. Technol.* 38 (12), 3442-3448.
- Katsoyiannis, I., Zouboulis, A., Althoff, H., Bartel, H. (2002). As(III) removal from groundwaters using fixed-bed upflow bioreactors. *Chemosphere* 47 (3), 325-332.
- Katsoyiannis, I., Zouboulis, A. (2004). Application of biological processes for the removal of arsenic from groundwaters. *Water Res.* 38 (1), 17-26.
- Lien, H.L., Wilkin, R.T. (2005). High-level arsenite removal from groundwater by zero-valent iron. *Chemosphere* 59 (3), 377-386.
- Su, C., Puls, R.W. (2001). Arsenate and arsenite removal by zerovalent iron: kinetics, redox transformation, and implications for in situ groundwater remediation. *Environ. Sci. Technol.* 35 (7), 1487-1492.
- Ravenscroft, P., Brammer, H., Richards, K. (2009a). Arsenic pollution. A global synthesis. *Arsenic Pollution. Wiley-Blackwell* (1-24 pp.).
- Dada, L., Farfán Torres, E.M., Peñaloza, L. (2014) "Desarrollo de un sistema doméstico de remoción de arsénico para producción de agua para consumo humano en una población aislada de la Provincia de Salta". *Acta del 30° Congreso Argentino de Química Buenos Aires.*
- Leupin, O.X., Hug, S.J. (2005). Oxidation and removal of arsenic(III) from aerated groundwater by filtration through sand and zero-valent iron. *Water Res.* 39, 1729-1740.
- Berg, M., Luzzi, S., Trang, P.T.K., Viet, P.H., Giger, W., Stuben, D. (2006). Arsenic removal from groundwater by household sand filters: comparative field study, model calculations, and health benefits. *Environ. Sci. Technol.* 40, 5567-5573.
- Shafiquzzaman, M., Azam, M.S., Mishima, I., Jun Nakajima, J. (2009). Technical and social evaluation of arsenic mitigation in rural Bangladesh. *J. Health Popul. Nutr.* 27, 674-683.
- Goel R., Kapoor S.K., Misra K. y Sharma R.K. (2004). Removal of arsenic from water by different adsorbents. *Indian J. Chem. Tech.* 11, 518-525.
- Norma IRAM 1505/2005 (2005). *Agregados. Análisis granulométrico.*
- APHA. (2012). "Standard Methods for Examination of Water and Wastewater". 22 th Edition. American Public Health Assoc., N. York.
- Prause, J.; Fernández López, C.; Dalurzo, H C. (2013) *Concentraciones totales de Fe, Mn, Al y P en Alfisoles, Oxisoles y Ultisoles en Misiones, Argentina. Agrotecnia* 21. 5-10 ISSN: 0328 - 4077.
- Simeonova. V.P. (1999). *Estudio piloto para remoción del arsénico, Estado de Hidalgo, México. Ingeniería Hidráulica en México. Vol XIV. (3), 65 - 67.*