

Universidad Nacional de Ingeniería
Facultad de ciencias
Escuela profesional de Química



“Estudio Físico Químico de las técnicas de
remoción de arsénico en agua de consumo
humano”

INFORME DE SUFICIENCIA
PARA OPTAR EL TITULO PROFESIONAL
DE:

LICENCIADO EN QUÍMICA

Presentado por:

CLIDO JORGE RIMACHI

LIMA-PERU

2009

RESUMEN

El Perú es un país con extensas zonas rurales donde los pobladores carecen de agua potable y utilizan para el consumo agua sin ningún control. El arsénico en aguas es tóxico y acumulativo, trayendo consigo consecuencias severas para el ser humano. Esto se torna particularmente grave en estas zonas, donde el abastecimiento de agua es provisto por fuentes puntuales cuyo análisis sistemático está fuera del alcance de los organismos controladores.

En el presente trabajo, se implementó la tecnología de remoción de arsénico bajo irradiación solar (RAOS) comparando los resultados con los obtenidos bajo irradiación con luz ultravioleta (UV) de una lámpara. Para concentraciones de arsénico de hasta 200 ppb y una relación Fe^{2+} /citrato de 20:11, el arsénico pudo ser removido hasta en un 95 % después de 4 horas de irradiación solar. Los resultados muestran que el método propuesto podría ser aplicado fácilmente en zonas rurales debido a su simplicidad operativa y económica.

En ese sentido se han realizado estudios de remoción de arsénico en aguas subterráneas en el Departamento de Tacna en el sur del Perú. En este lugar, el agua es extraída del subsuelo por bombas y llevada mediante tuberías o canales a las cercanías de los domicilios. Durante dos años se ha realizado un estudio sistemático de la calidad de agua de subsuelo en el distrito de Sama Las Yaras, para luego poner en práctica la remoción de arsénico basada en el uso de la energía de la radiación solar. Obteniendo, en el mejor de los casos, remociones de más del 99 %.

TABLA DE CONTENIDOS

AGRADECIMIENTO.....	8
INTRODUCCIÓN.....	9
MARCO REFERENCIAL.....	11
CAPÍTULO I:	12
1. ARSÉNICO EN AGUAS NATURALES.....	12
1.1 Contaminación por arsénico.....	13
1.2 Arsénico en el ambiente.....	13
1.2.1 Fuentes de arsénico.....	13
1.2.2 Movilidad de arsénico.....	14
1.2.3 Química de arsénico.....	15
1.3 Impacto de arsénico a la salud.....	18
1.3.1 Regulaciones.....	18
1.3.2 Toxicidad.....	20
CAPÍTULO II:.....	23
2. TRATAMIENTOS PARA REMOCIÓN DE ARSÉNICO.....	23
2.1 Remoción de arsénico por procesos de tratamiento convencional.....	24
2.2 Procesos de la coagulación.....	28
2.3 Efectos de los parámetros de la calidad del agua en la remoción arsénico.....	29
2.3.1 pH.....	30
2.3.2 Relación Fe/As.....	32
2.3.3 concentraciones iniciales de As (III)/As (V).....	33
2.4 Remoción de arsénico por tecnologías económicas a nivel rural.....	34
2.4.1 Remoción de arsénico por oxidación solar (RAOS-SORAS).....	35

2.5 Metodologías desarrolladas.....	38
2.5.1 Aplicación del proceso RAOS en un área rural de Chile.....	38
2.5.2 Metodología desarrollada en Argentina.....	43
2.5.3 Aplicación del proceso RAOS en el Perú.....	46
CAPÍTULO III:.....	49
3. PARTE EXPERIMENTAL.....	49
3.1 Materiales y Métodos.....	50
3.2 Trabajos en Laboratorio.....	50
3.3 Trabajos en Campo.....	50
CAPÍTULO IV:.....	52
4. RESULTADOS Y DISCUSIONES.....	52
4.1 Trabajos en Laboratorio.....	53
4.2 Trabajos en Campo.....	56
CAPÍTULO V:.....	69
5. CONCLUSIONES.....	69
5.1 Conclusiones.....	70
CAPÍTULO VI:.....	72
6. REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	72
6.1 Referencias Bibliográficas.....	73

LISTA DE TABLAS

Tabla 1. Valores guías establecidas por organismos de control para arsénico en agua de consumo humano.....	20
Tabla 2. Eficiencia de coagulantes en la remoción de Arsénico (III) y Arsénico (V)...	24
Tabla 3. Las mejores tecnologías disponibles (BATs) y su eficiencia de remoción de arsénico, [Wickramasinghe et al., 2004][2].....	26
Tabla 4. Variación de la concentración de arsénico (V), manteniendo constantes las concentraciones óptimas de hierro y citrato.....	40
Tabla 5. Concentración de citrato de sodio (mg/L) por gota de limón.....	41
Tabla 6. Remoción de hierro y arsénico durante la precipitación hidrolítica de sales de Fe(III).....	45
Tabla 7. Remoción de hierro y arsénico durante la precipitación oxidativa de sales de Fe(II).....	45
Tabla 8. Remoción de arsénico mediante irradiación con luz solar y de lámpara UV...	55
Tabla 9. Concentración de arsénico en aguas de consumo de algunas comunidades de Tacna en octubre de 2004.....	57
Tabla 10. Resultados de los parámetros fisicoquímicos medidos en muestras de agua de consumo humano de diferentes fuentes en el distrito de Sama, la presencia de arsénico en estas aguas está por encima del límite máximo permisible.....	58
Tabla 11. Resultado del análisis químico de muestras de agua de Sama las Yaras de diciembre de 2004, método empleado Activación Neutrónica K subcero. (Tomado del informe N° 1068).....	59
Tabla 12. Agua de consumo humano con 0.160 mg/L de arsénico total inicial y 4 horas de irradiación tratado con alambre de hierro y jugo de limón.....	62
Tabla 13. Remoción de Arsénico total con alambre de hierro con jugo de limón y sin jugo limón.....	63

Tabla 14. Concentración de Fe (mg/L) en las muestras de agua final.....	64
Tabla 15. Resultado de remoción de arsénico con alambre de hierro, y limón, analizado en IPEN, (tomado del certificado de análisis 1117).....	66
Tabla. 16. Remoción de arsénico con alambre de hierro en agua de Sama las Yaras, analizado en IPEN, (tomado de certificado de análisis 1120), muestra original 152 ug/L (analizado en laboratorio).....	67
Tabla 17. Resultado del análisis químico de muestras de agua de Sama Las Yaras de Enero de 2006, método empleado Activación Neutrónica K subcero. (Tomado del informe N° 1128).....	68
Tabla 18. Resultado del análisis químico de muestras de agua de Sama Las Yaras tratada de Enero de 2006, método empleado Activación Neutrónica K subcero. (Tomado del informe N° 1128).....	68

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 El ciclo global de arsénico [Shih, 2005].....	15
Figura 2 Diagrama Eh-pH para arsénico a 25 °C y 1 atm, con arsénico total 10^{-5} mol/L y sulfuro total 10^{-3} mol/L; las especies sólidas están indicadas en paréntesis en áreas entrecruzadas [Shih, 2005][2].....	17
Figura 3 Especiación del hidróxido férrico (las especies son $\text{Fe}(\text{OH})^{2+}$, $\text{Fe}(\text{OH})_3$ and $\text{Fe}(\text{OH})^{4-}$, respectivamente) [Chwirka et al., 2004].....	31
Figura 4. Formación de anión superóxido por oxidación solar de citrato de hierro [3].....	36
Figura 5. Esquema de oxidación de arsénico (III) a arsénico (V) mediante luz solar [3].....	36
Figura 6. Tiempo de exposición solar para obtener una máxima remoción de arsénico [6].....	41
Figura 7. Imagen MEB del sólido formado a partir de 3 mg/L de $\text{Fe}(\text{II})$, 750 mL/L de jugo de limón, 3hs. de exposición a la luz solar. Aumento: 20.000x.....	44
Figura 8. Agua en la Comunidad de Calientes llevado para regadío y consumo humano.....	46
Figura 9 Agua del subsuelo traída a Sama Las Yaras desde un pozo cercano.....	47
Figura 10. Sitio estudiado Sama Las Yaras en el Departamento de Tacna.....	48
Figura 11. Optimización de la relación molar para remoción de arsénico de 0.200 mg/L.....	53
Figura 12. Remoción de arsénico y tiempo de irradiación por lámpara de luz UV.....	54
Figura 13. Remoción de arsénico y tiempo de irradiación con luz solar.....	55
Figura 14. Remoción de arsenico (III) con 0.200 mg/L inicial, irradiadas por 4 horas con luz solar, con limon y sin limon.....	56

Figura 15. Variación de la concentración de arsénico total durante el tiempo analizado.....	60
Figura 16. Porcentaje de remoción de arsénico total con solución de hierro (III) agua de Sama Las Yaras.....	60
Figura 17 Concentración de hierro obtenido por oxidación del alambre en 4 horas de irradiación en agua de Sama Las Yaras.....	61
Figura 18. a) Botellas con agua al inicio de la irradiación, b) Botellas con agua durante la irradiación solar, se observa el cambio en las botellas.....	62
Figura 19. Filtración de los flóculos de hierro formados en el agua.....	62
Figura 20. Remoción de As total usando alambre de hierro con jugo de limón.....	63
Figura 21. Concentración de Hierro final en agua tratada con limón y sin limón.....	64
Figura 22. Luego de precipitación, a) con limón y b) sin limón.....	65
Figura 23. Remoción de arsénico en agua de Sama las Yaras usando alambres de hierro.....	65
Figura 24 Remoción de arsénico con alambre de hierro en agua de Sama Las Yaras.....	66

AGRADECIMIENTO

Quiero agradecer a Dios por haberme dado unos padres maravillosos, quienes a pesar de no tener estudios superiores, fueron dotados de una sabiduría divina, tanto que nunca terminare de aprender de sus sabios concejos, pues gracias a ellos por su paciencia y entusiasmo pude concluir un estudio universitario.

Un agradecimiento eterno a ambos.

Agradezco también a todos los profesores por transmitirme sus conocimientos a lo largo de mi estancia en las aulas, que permitieron mi desarrollo profesional, y a todos los compañeros del Laboratorio de Películas Delgadas que de una u otra manera fueron sumando para llegar a la meta.

De la misma manera un agradecimiento al proyecto OEA/AE/141 de la Agencia Interamericana para la Cooperación y el Desarrollo (AICD) por el financiamiento parcial de este trabajo y al Doctor Juan Martín Rodríguez Rodríguez por permitirme ser parte del proyecto.

Muchas gracias a todos por su decisivo apoyo.

INTRODUCCIÓN

En varios países de América Latina como: Argentina, Chile, México, El Salvador; por lo menos cuatro millones de personas beben en forma permanente agua con niveles de arsénico que ponen en riesgo su salud. Las concentraciones de arsénico en el agua, sobre todo en el agua subterránea, presentan niveles que llegan en algunos casos hasta 1 mg/L. En otras regiones del mundo como India, China y Taiwan el problema es aún mayor. De acuerdo a la información obtenida, en India existen alrededor de 6 millones de personas expuestas, de las cuales más de 2 millones son niños. En Estados Unidos más de 350 000 personas beben agua cuyo contenido es mayor que 0,5 mg/L de arsénico, y más de 2,5 millones de personas están siendo abastecidas con agua con tenores de arsénico mayores a 0,025 mg/L.

El problema del arsénico en el agua de bebida se viene tratando en Argentina desde hace varios años cuando epidemiólogos de Córdoba y otras provincias de ese país evidenciaron y asociaron la enfermedad del HACRE (daños a la piel) con la presencia del arsénico en el agua de bebida. Los esfuerzos y estudios ejecutados para minimizarlo o eliminarlo, han logrado un gran avance a nivel del tratamiento de agua a escala urbana en Argentina, Chile y Perú pero, a nivel rural, la solución en estos países sigue pendiente [1].

La coagulación es la tecnología más común de eliminación de arsénico, en primer lugar se requiere la oxidación con cloro o permanganato. La coagulación con cloruro férrico funciona mejor con un pH por debajo de 8. La alúmina tiene un estrecho rango efectivo, de pH 6-8. Las resinas de intercambio iónico son producidas comercialmente de materiales sintéticos que pueden eliminar algunos compuestos del agua. Estas resinas sólo eliminan arseniato, la alúmina activada, al igual que resinas de intercambio iónica es comercialmente disponible; pero la alúmina activada funciona mejor en aguas ligeramente ácidas (pH 5.5 a 6). Los métodos de membrana para la eliminación del arsénico incluyen osmosis inversa y nanofiltración.

Cuando el agua rico en arsénico también contiene altos niveles de hierro disuelto, la eliminación de hierro, también eliminará gran parte del arsénico. La presencia de limaduras de hierro cero-valente para el tratamiento de agua a nivel domiciliar está

mostrando una gran promesa. En todos los casos, las tecnologías deben cumplir una serie de criterios técnicos básicos. Sin embargo, los mayores desafíos en adelante se encuentran en la aplicación de las tecnologías descritas en comunidades pobres, rurales y para que estas comunidades tengan fuentes seguras para obtener agua para beber y cocinar.

OBJETIVOS GENERALES

Realizar una revisión de los estudios de las metodologías simples y de bajo costo que permitan remover, a nivel rural, el arsénico natural presente en las aguas subterráneas que son usadas para bebida en poblaciones rurales y desprotegidas del Perú, Chile y Argentina.

OBJETIVOS ESPECÍFICOS

Implementar la técnica de remoción de arsénico con luz ultravioleta (UV) mediante irradiación solar, en una zona rural del Perú, utilizando alambre de enfardar como fuente de hierro y jugo de limón como fuente de citrato para producir la coagulación, floculación y precipitación de hierro con arsénico.

MARCO REFERENCIAL

CAPITULO I:
1. ARSENICO EN AGUAS
NATURALES

CAPÍTULO I: ARSÉNICO EN AGUAS NATURALES

1.1 CONTAMINACIÓN POR ARSÉNICO

El arsénico es un contaminante de toxicidad bien conocida y no es un contaminante infrecuente en aguas subterráneas [Joshi y Chaudhuri, 1996]. Es el vigésimo elemento más abundante de la corteza terrestre, catorceavo en agua de mar y es el doceavo elemento más abundante del cuerpo humano [Shih, 2005]. Aunque el arsénico es necesario como alimento para los seres humanos en cantidades pequeñas, también conduce a la muerte en consumos crónicos [Kartinen y Martin, 1995].

La contaminación con arsénico del agua superficial y de subsuelo se ha divulgado en muchas partes del mundo, incluyendo al sudoeste de Taiwán, meridional de Tailandia, Mongolia, China, oeste de Bengala de la India, de Bangladesh, y al norte de México. Aunque las concentraciones de arsénico en fuentes de aguas de los EE.UU. son típicamente bajas, también se encuentran concentraciones elevadas sobre todo al norte y meridionales de los Estados Unidos occidentales, particularmente en aguas subterráneas y en aguas superficiales con entradas hidrotermales [comité Report, 1985 de AWWA; Wilkie y Hering, 1996]. Las formas orgánicas de arsénico que pueden estar presentes en alimentos son menos tóxicas a los seres humanos; sin embargo, las formas inorgánicas de arsénico disueltas en agua potable constituyen la toxicidad más significativa. Los estudios recientes llevados a cabo para entender los riesgos de salud a largo plazo se asociaron a la ingestión de niveles bajos de arsénico, han indicado que el arsénico en agua potable es más peligroso que previamente sospechados. Por lo tanto, la Organización Mundial de la Salud (WHO) y la agencia de protección del medio ambiente de los E.E.U.U. (USEPA) promulgaron regulaciones para el arsénico más rigurosas para reducir al mínimo estos riesgos [Jiang, 2001][2].

1.2 ARSÉNICO EN EL AMBIENTE

1.2.1 FUENTES DE ARSÉNICO

El arsénico se distribuye extensamente en el ambiente. Es el vigésimo elemento en abundancia en la corteza de la tierra, la cantidad total de arsénico en la corteza terrestre se estima que es superior a 4.01×10^{16} kilogramos con un promedio de 6 mg/kg. En agua

de mar, la concentración del arsénico varía entre 0.09 µg/L y 24 µg/L, y en agua dulce entre 0.15 µg/L y 0.45 µg/L que tienen valor máximo de 1 mg/L. La cantidad aumenta hasta un factor de 300 de la concentración media del arsénico en aguas subterráneas en aguas minerales y termales [Bissen y Frimmel, 2003a]. El arsénico es el componente principal de por lo menos 245 diversos minerales, y en el ambiente se asocia principalmente a los minerales del sulfuro junto con el cobre, el níquel, el plomo, el cobalto, u otros metales. Oropiminenta (As_2S_3), realgar (AsS), mispickel (FeAsS), loellingita (FeAs_2), niccolita (NiAs), el cobaltita (CoAsS), el tenanita ($\text{Cu}_{12}\text{As}_4\text{S}_{13}$) y el enargita (Cu_3AsS_4) son los minerales de arsénico más significativos [Bissen y Frimmel, 2003a; Thirunavukkarasu et al., 2005].

Aparte de los fenómenos naturales tales como desgaste por la acción atmosférica de las rocas sedimentarias e ígneas, actividad biológica, y de la actividad volcánica, los aportes antropogénicos son también responsables de la emisión del arsénico al ambiente [Cullen y Reimer, 1989]. Los efluentes industriales de la industria metalúrgica, de la cristalería y de industrias de cerámica, de industrias fabriles de tinte y de pesticida, de la refinación del petróleo, de la industria de la tierra rara y de otras industrias químicas orgánicas e inorgánicas son fuentes antropogénicos importantes del arsénico. Otras industrias que introducen el arsénico al ambiente incluyen preservantes de madera y cuero, fabricación de balas de plomo, detergentes de fosfato usados en muchos fertilizantes [Banerjee et al., 1999; Viraraghavan et al., 1999]. La quema de combustibles fósiles en casas y centrales eléctricas es otra fuente antropogénica del arsénico. Las minas también exponen arsénico contenidos en carbones o minerales, y desechos de arsénico de la descarga de los sistemas de agua natural [Bissen y Frimmel, 2003a][2].

1.2.2 MOVILIDAD DE ARSÉNICO

El arsénico y sus compuestos son móviles en el ambiente. El desgaste por la acción atmosférica de rocas convierte los sulfuros arsénicos a trióxido arsénico, que incorpora el ciclo de arsénico por disolución en lluvia, los ríos, o el agua subterránea o como polvo. El ciclo de arsénico (Figura 1) existe en la tierra, aire, y agua después de la liberación del arsénico de rocas y suelo. Las formas volátiles de arsénico se incorporan a la atmósfera desde la tierra y agua, y luego son devueltas por la lluvia o el polvillo radiactivo atmosférico. Las formas oxidadas de arsénico se reducen de nuevo a los

sulfuros bajo condiciones anaerobias en los sedimentos de tierra y de agua [Pontius et al., 1994].

El agua es una de las formas principales del transporte de arsénico en el ambiente. Las concentraciones de arsénico naturalmente elevadas son particularmente comunes en lugares con altas actividades geotérmicas y en aguas subterráneas en áreas mineras. Aunque los niveles de arsénico bajos se detectan generalmente en ríos y los lagos, concentraciones más altas (hasta varios cientos de microgramos por litro) existen en aguas superficiales bajo influencia de entradas hidrotermales [Hering et al., 1996; Viraraghavan et al., 1999][2].

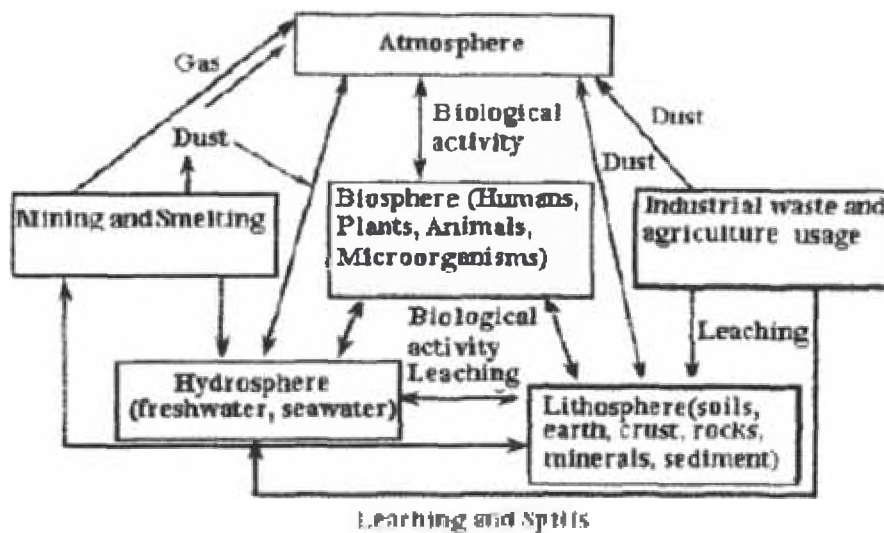


Figura 1. El ciclo global de arsénico [Shih, 2005].

1.2.3 QUÍMICA DE ARSÉNICO

El arsénico, cuyo número atómico es 33, está situado en la tabla periódica directamente debajo del fósforo. El arsénico se considera un metaloide y existe en una variedad de formas y de estados de oxidación. Los dos estados de oxidación comunes en agua potable son arsenato, As(V) y arsenito, As(III) [Brandhuber y Amy, 1998].

El arsénico existe en formas orgánicas e inorgánicas en agua natural. Los compuestos orgánicos que contienen el arsénico tal como ácido monometilarsónico y ácido

dimetilarsinico pueden existir en aguas naturales como resultado del uso de pesticidas organo-arsenicales, así como por mecanismos de biometilación en microorganismos [Zouboulis y Katsoyiannis, 2002]. Los microorganismos pueden oxidar arsenito a arsenato, reducen el arsenato a arsenito o aún a la arsina (AsH_3). Las bacterias y los hongos pueden reducir el arsenato a los volátiles metilarsinas, y las algas marinas transforman el arsenato a compuestos metilados no volátiles de arsénico. Los compuestos orgánicos arsenicales se detectan en el agua superficial más a menudo que en la agua subterránea [Ning, 2002], y de vez en cuando están presentes en concentraciones por encima de $1 \mu\text{g/L}$. Por lo tanto, las especies orgánicas se consideran generalmente poco significativas comparada con especie inorgánica de arsénico en el tratamiento de agua potable [Edwards, 1994].

El arsénico inorgánico es resultado de la disolución a partir de la fase sólida, e.g., arsenolita (As_2O_3), hidruro arsénico (As_2O_5), y realgar (As_2S_2) [Cheng et al., 1994]. La química del arsénico en sistemas acuáticos es compleja, y consiste en la oxidación-reducción, el intercambio del ligando, la precipitación, y la adsorción [Banerjee et al., 1999]. En el ambiente natural, el arsénico se encuentra raramente como elemento libre, y es estable en cuatro estados de oxidación (-3, 0, +3, +5), pero los dos estados de oxidación comunes en agua potable son arsénico trivalente y arsénico pentavalente. Las especies pentavalentes (+5) o de arsenato solubles son AsO_4^{3-} , HAsO_4^{2-} , H_2AsO_4^- y H_3AsO_4 . Las especies trivalentes (+3) o de arsenito solubles incluyen AsO_3^{3-} , HAsO_3^{2-} , H_2AsO_3^- , y H_3AsO_3 [Sorg y Logsdon, 1978].

El arsénico es un elemento redox-sensible, y su existencia, distribución, movilidad, y formas dependen de varios factores, tales como condiciones de pH, reacciones de reducción-oxidación, distribución de otras especies iónicas, química acuática y actividad microbiana. De todos estos factores, el potencial de oxidación-reducción (Eh) y el pH son los más importantes que controla la especiación de arsénico. La Figura 2 ilustra las relaciones entre Eh, el pH y especies acuosas arsénicas.

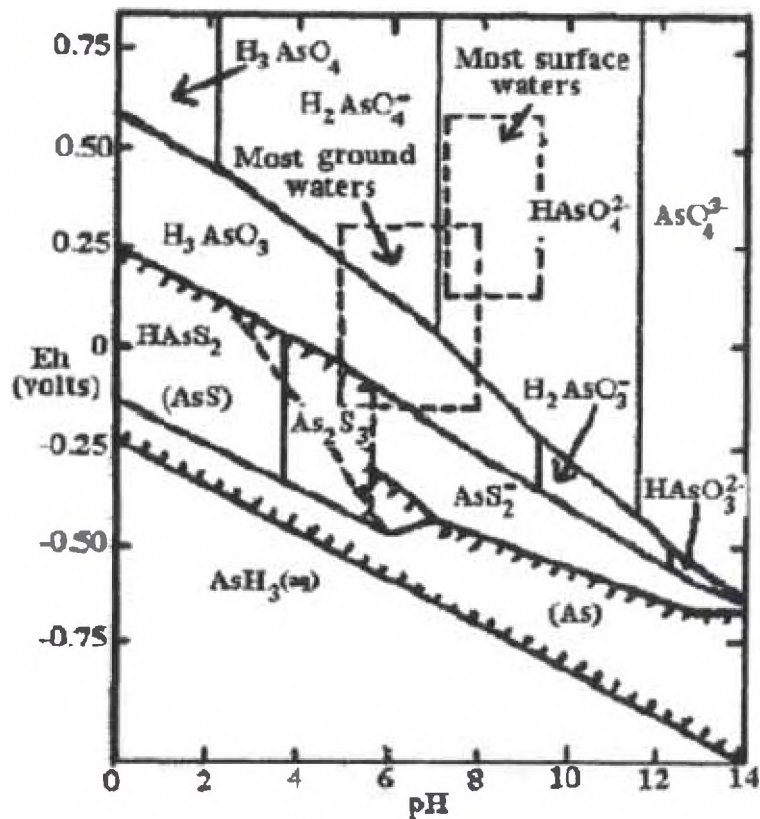


Figura 2. El diagrama Eh-pH para arsénico a 25 °C y 1 atm, con arsénico total 10^{-5} mol/L y sulfuro total 10^{-3} mol/L; las especies sólidas están indicadas en paréntesis en áreas entrecruzadas [Shih, 2005][2].

Bajo condiciones oxidantes, el HAsO_4^{2-} es dominante en un pH alto, el H_2AsO_4^- predomina en pH menores a 6.9, y el H_3AsO_4 es dominante en condiciones extremadamente ácidas [Shih, 2005]. Bajo condiciones anoxica, el arsenito es estable, con especies no iónica (H_3AsO_3) y aniónica (H_2AsO_3^-) dominantes debajo y sobre pH 9.22, respectivamente. En presencia de sulfuros, la precipitación de realgar (As_2S_2) o el oropimento (As_2S_3) puede remover arsenito soluble y ejercer control considerable sobre niveles traza de arsénico [Ferguson y Gavis, 1972].

Se ha encontrado que las especies disueltas del arsenato y del arsenito existen simultáneamente en muchas aguas subterráneas contaminadas. Aunque es conocido ampliamente que el arsenato es la especie principal en agua subterránea, este aumenta la evidencia que indica que el arsenito pudo ser el más frecuente que ha sido previamente oxidado puesto que el agua subterránea es a menudo reductor (valor negativa de Eh)

[Shih, 2005]. En aguas reductoras, el arsenito se encuentra en alguna forma de ácido arsenioso que ionice según las ecuaciones siguientes [Kartinen y Martin, 1995]:



En aguas oxigenadas, generalmente las aguas superficiales, el arsenato debe dominar fuertemente sobre arsenito - por lo menos en base a la termodinámica [Cullen y Reimer, 1989]. El arsénico pentavalente se encuentra normalmente en agua como ácido arsénico que ioniza según las siguientes ecuaciones [Kartinen y Martin, 1995]



Las reacciones ácido-base del arsenito y del arsenato se pueden asumir para que existan simultáneamente; sin embargo, los períodos para los cambios entre los estados de oxidación son inciertos en aguas naturales. Por ejemplo, la conversión de arsenito a arsenato en agua oxigenada es termodinámicamente favorecida, pero la velocidad de la transformación puede tomar días, semanas o meses, dependiendo de las condiciones específicas. Las soluciones ácidas o alcalinas fuertes, la presencia de las sales de cobre, el carbón, los catalizadores desconocidos y temperaturas más altas pueden aumentar la velocidad de oxidación. La presencia del óxido de manganeso, de cloruro, de permanganato y de otros oxidantes puede transformar directamente arsenito a arsenato en ausencia de oxígeno. La reducción del arsenato a arsenito en condiciones anaerobias puede requerir la mediación bacteriana puesto que la conversión es químicamente lenta [Edwards, 1994; Jiang, 2001][2].

1.3 IMPACTO DE ARSÉNICO A LA SALUD

1.3.1 REGULACIONES

Debido a la carcinogenicidad de algunos compuestos arsénicos, las agencias reguladoras han establecido el nivel máximo del contaminante para el arsénico en agua potable. El objetivo es reducir la exposición al arsénico a un nivel cerca de cero como sea posible, considerando sus efectos a la salud y toxicología, existencia, exposición humana, viabilidad de la tecnología del tratamiento, disponibilidad de técnicas analíticas para

cuantificar los niveles inferiores del arsénico, y del riesgo estimado para el cáncer como consecuencia de la exposición a largo plazo [Viraraghavan et al., 1999].

La Organización Mundial de la Salud (WHO) estableció un límite permisible de 0.2 mg/L en 1958, y el límite fue bajado a 0.05 mg/L en 1963. El servicio médico público de los Estados Unidos (1962) recomendó una concentración máxima de 0.01 mg/L y el límite máximo permitido de 0.05 mg/L fueron establecidos para el arsénico en abastecimientos de agua públicos [Ferguson y Gavis, 1972].

En 1974, el Acta para Agua Potable Segura (SDWA) introdujo los niveles máximos de contaminante (MCL siglas en ingles) como estándares nacionales del agua potable, y la Agencia de Protección del medio ambiente (EPA) fue requerida a revisar periódicamente el estándar. Dependiendo de los estándares establecidos por servicio médico público en 1942, el EPA reguló el nivel máximo de arsénico en 50 µg/L en agua potable en 1975. Aunque el WHO adoptó la misma recomendación de 50 µg/L en 1984, estudios recientes conducidos en la carcinogenicidad del arsénico y sus efectos a la salud a largo plazo han incitado la nueva evaluación del MCL de arsénico de 50 µg/L. En 1993, WHO bajó el nivel recomendado de arsénico a 10 µg/L, y en 2002, EPA publicó un estándar revisado para fijar el nuevo MCL para el arsénico en 10 µg/L [Ning, 2002; Chwirka et al., 2004][2].

El Centro Internacional de Investigaciones sobre Cáncer lo ha clasificado en el grupo I porque tienen pruebas suficientes de la carcinogenicidad para seres humanos. La eliminación natural del organismo humano es por vía urinaria, heces, sudor y epitelio de la piel (descamación).

Algunos estudios de toxicidad del arsénico indican que muchas de las normas actuales basadas en las guías de la OMS son muy altas, y plantean la necesidad de reevaluar los valores límites basándose en estudios epidemiológicos A continuación en la Tabla 1 se presentan valores guías para arsénico establecido por varias agencias reguladoras:

Tabla 1. Valores guías establecidas como Niveles Máximos de Contaminante (NMC) por organismos de control para arsénico en agua de consumo humano.

País/Organización	Niveles Máximos de Contaminante (NMC) µg/L
Canadá	0.025
USA	0.050
Francia	0.050
Alemania	0.040
OMS	0.010
CEE	0.050
India	0.050
China	0.050
Taiwán	0.050
Perú	0.100

En América Latina ha podido apreciarse que a niveles similares de arsénico en diferentes condiciones (climatológicas, de nutrición y otros) el nivel de afectación es diferente [1].

1.3.2 TOXICIDAD

El arsénico es considerado a ser un elemento esencial, pero muchos compuestos de arsénico son conocidos a ser tóxicos [Bissen y Frimmel, 2003a]. La dosis mortal para los adultos es 1-4 mg As/kg peso corporal. Los seres humanos están expuestos al arsénico del aire, alimento, y agua. La concentración de arsénico en aire es generalmente solo pocos ng As/m³, y el promedio estimado en los Estados Unidos es 0.006 µg/L As/m³. El alimento es una fuente importante del arsénico. Según los estudios en Canadá, el contenido de arsénico de muchos alimentos es principalmente inorgánico (típicamente 65-75 por ciento), a excepción de pescados, las frutas y las vegetales. Las diferencias en hábitos de comer afectan perceptiblemente el consumo de

arsénico inorgánico puesto que algunos tipos de alimentos contienen niveles arsénicos mucho más altos. Por ejemplo, los cangrejos, la langosta, y el camarón marinos contienen cerca de 10-40 mg As/kg, mientras que el cerdo, la carne de vaca, y los pescados de agua dulce tienen niveles arsénicos menos de 1 mg As/kg [Pontius y otros., 1994].

La fuente más importante de exposición a arsénico es la ingestión de agua potable, y los niveles de arsénico son generalmente más altos en agua subterránea, especialmente donde las condiciones geoquímicas favorecen la disolución del arsénico [Pontius et al., 1994]. En seis distritos de Bengala del oeste, la India, los niveles de arsénico en agua subterránea, donde la fuente de arsénico es geológica, se ha encontrado por encima del límite máximo permitido (50 µg/L). Un examen al suministro de agua subterránea en el condado de Halifax (Nueva Escocia, Canadá) reveló que la contaminación con arsénico estaba por encima de 500 µg/L en por lo menos el 10% de las muestras y el 23% de las muestras contenía arsénico más alto de 250 µg/L [Viraraghavan et al., 1999].

El arsénico forma compuestos orgánicos e inorgánicos, y los compuestos inorgánicos son más tóxicos que los compuestos orgánicos. La toxicidad de arsenito, las especies inorgánicas trivalentes, es más alta que la toxicidad del arseniato, la especie pentavalente [Sorg y Logsdon, 1978]. La escala de la toxicidad del arsénico se puede presentar en esa orden que disminuye: arsina > As(III) inorgánico > As(III) orgánico > As(V) inorgánico > As(V) orgánico > compuestos arsenicales y arsénico elemental [Pontius et al., 1994]. La toxicidad del As^{+3} es 10 veces mayor que la del As^{+5} y la dosis letal para adultos es de 1-4 mg As/Kg. Además del estado de oxidación y de la forma química de arsénico, su solubilidad en los medios biológicos también afecta la toxicidad del arsénico [Viraraghavan et al., 1999].

Para evaluar la protección sanitaria el MCL actual proporcionada para el arsénico, los efectos a la salud del arsénico se cuantifican considerando la toxicidad aguda (exposiciones relativamente altas por un período a corto plazo dando por resultado efectos con excepción del cáncer), la toxicidad crónica (exposiciones relativamente bajas durante un largo periodo del tiempo que causa enfermedades con excepción de cáncer), y los efectos del cáncer (el riesgo del cáncer en diversos niveles de exposición) [Pontius et al., 1994]. El envenenamiento al arsénico implica cuatro áreas importantes:

(1) sistema digestivo, (2) piel, (3) sistema nervioso, (4), parálisis del motor, que causa la muerte por parálisis del corazón [Gulledge y O' Connor, 1973].

El arsénico en abastecimientos de agua causa el envenenamiento crónico más rápido que el envenenamiento agudo; por lo tanto, la toxicidad crónica del arsénico es la principal preocupación en la evaluación referente a la salud del arsénico en agua potable [Ferguson y Gavis, 1972]. El envenenamiento crónico de arsénico conduce a síntomas no específicos incluyendo la debilidad crónica, la pérdida de reflejos, la gastritis, el anorexia, la pérdida del peso, la pérdida del pelo, y la exposición a largo plazo termina en hiperpigmentación, enfermedades cardiovasculares, disturbio en sistemas nerviosos y desórdenes circulatorios. Las muestras comunes del envenenamiento agudo con arsénico son: vómitos, sequedad de la boca y la garganta, calambres del músculo, desórdenes circulatorios, debilidad nerviosa, alucinaciones, y el shock fatal puede darse debido a la insuficiencia renal [Bissen y Frimmel, 2003a].

La consecuencia más significativa es el efecto del cáncer en varios órganos, especialmente en la piel, el pulmón, el riñón, y la vejiga. Por lo tanto, el arsénico se ha clasificado como agente carcinógeno humano y es de preocupación pública debido a su origen natural y uso extenso en la industria [Shih, 2005][2].

CAPITULO II:

**2. TRATAMIENTOS PARA
REMOCION DE ARSENICO**

CAPÍTULO II. TRATAMIENTO PARA REMOCIÓN DE ARSÉNICO

2.1 REMOCIÓN DE ARSÉNICO POR PROCESOS DE TRATAMIENTO CONVENCIONAL

En general, el tratamiento de agua potable está orientado a remover color, turbiedad y microorganismos de origen fecal.

Esta remoción se logra a través de una combinación adecuada de procesos de: coagulación- Floculación-Sedimentación-Filtración y Desinfección.

Pero cuando se desea remover elementos químicos del agua, como el arsénico, es necesario recurrir a métodos más complejos:

Técnicas empleadas para la remoción de arsénico

1. Adsorción–coprecipitación usando sales de hierro y aluminio
2. Adsorción en alúmina activada/ carbón activado/ bauxita activada
3. Osmosis inversa
4. Intercambio iónico
5. Oxidación seguida de filtración

En las plantas de tratamiento de agua el As^{+5} puede ser removido en forma efectiva por coagulación con sulfato de aluminio o hierro y por los procesos de ablandamiento con cal y soda. Los coagulantes señalados se hidrolizan formando hidróxidos, sobre los cuales el As^{+5} se adsorbe y coprecipita con otros iones metálicos.

De acuerdo con la literatura, aguas naturales con gran cantidad de coloides requieren de altas concentraciones de coagulantes para lograr eficiencias de remoción semejantes a las señaladas en la Tabla 2:

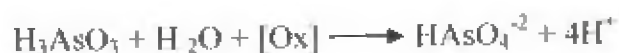
Tabla 2. Eficiencia de coagulantes en la remoción de Arsénico (III) y Arsénico (V).

Coagulante	Arsenato As^{+5}		Arsenito As^{+3}	
	Remoción (%)	pH	Remoción (%)	pH
Sulfato férrico ($\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$)	100	< 9.0	20	< 9.0
Sulfato de Aluminio $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$	90	< 7.0	50	< 7.0

La remoción de arsénico con procesos convencionales de coagulación con sales de aluminio y hierro y ablandamiento con soda son dependientes del pH del agua tratada, del tipo y dosis de coagulante así como de la concentración inicial de este elemento.

Cuando la concentración de arsénico en el agua cruda es superior a 1,0 mg/L, la remoción de arsénico disminuye a medida que aumenta la concentración inicial, particularmente si se usa sulfato de aluminio. La coagulación con sulfato de aluminio o cloruro férrico no remueve en forma tan eficiente el As^{+3} como en el caso del As^{+5} . El primero requiere de oxidación preliminar para ser removido por coagulación convencional y/o ablandamiento con cal y/o soda.

Con la precloración se obtiene una remoción del As^{+3} similar a aquella alcanzada para el As^{+5} con el mismo tratamiento, debido a que las constantes de disociación del As^{+5} son menores que las del As^{+3} y por lo tanto su disociación es mayor. La eficiencia de remoción de As^{+5} comparada con la de As^{+3} justifica la oxidación del agua subterránea antes del tratamiento. La oxidación del As^{+3} a As^{+5} se produce según las siguientes reacciones:



Después de la oxidación, el As^{+5} se debe adsorber en los flocs formados por la coagulación de los coloides presentes en la masa de agua por acción del hidróxido de aluminio o del hierro. Probablemente la adsorción se produzca más por un efecto físico que químico, debido a las fuerzas de atracción superficiales que posibilitan el fenómeno.

Los procesos de tratamiento convencionales para la remoción del arsénico se pueden clasificar basándose en los siguientes mecanismos implicados: (1) precipitación, (2) adsorción, (3) intercambio iónico, (4) tecnología de membrana.

La precipitación es un proceso que implica la combinación de aniones y de cationes, y la adsorción es una tecnología que utiliza los materiales que tienen una afinidad fuerte por el arsénico disuelto. El proceso del intercambio iónico intercambia los aniones arsénicos por cloruro u otros aniones en los sitios activos de la resina. La tecnología de la membrana remueve el arsénico basado en principios físicos permitiendo que el agua pase por medio de filtros especiales reteniendo las impurezas del agua [Shih, 2005].

La USEPA determinó siete tecnologías de remoción de arsénico como las mejores tecnologías disponibles (BATs iniciales en ingles), el porcentaje de remoción indicada son para arsenato y estas tecnologías relacionado con sus máximo remoción de arsénico se dan en la Tabla 3 [Wickramasinghe et al., 2004].

Tabla 3. Las mejores tecnologías disponibles (BATs) y su eficiencia de remoción de arsénico, [Wickramasinghe et al., 2004][2].

Tecnología de tratamiento	Remoción de arsénico, %
Intercambio Iónico	95
Alúmina Activada	95
Osmosis Inversa	> 95
Coagulación/Filtración Modificada	95
Ablandamiento con cal modificado (pH>10.5)	90
Electrodialisis Inversa	85
Oxidación/Filtración (Hierro:Arsénico=20:1)	80

Chwirka et al. [2000] ha evaluado tres tecnologías del tratamiento; intercambio iónico (Io), coagulación con hidróxido de hierro seguida por microfiltración (C/MF), y alúmina activado (AA), para remover el arsénico del agua subterránea en Albuquerque, NM. Los factores considerados en este estudio incluyen costos de capital, costes de operación y de mantenimiento, administración de los productos químicos peligrosos usados durante el proceso, volumen y administración de residuales, y la cantidad de agua perdida por cada opción de tratamiento. El proceso de C/MF se encontró que tiene los costos de capitales anuales más bajos de operación y mantenimiento entre estos tres procesos. Chen et al. [1999] también realizó un análisis del costo para seleccionar la opción de

tratamiento a mas bajo costo para arsénico, y el tratamiento convencional modificado fue determinado como el tratamiento más rentable.

La oxidación, la coagulación/la precipitación, y la adsorción son las tecnologías de uso mas general para la remoción de arsénico de aguas superficiales y subterráneas, alcanzando concentraciones residuales de arsénico en el rango de 5-10 $\mu\text{g/L}$ contra concentraciones de arsénico del efluente en el rango de 10-500 $\mu\text{g/L}$ [Jiang, 2001]. Hay tres mecanismos que pueden ocurrir durante la remoción de arsénico:

- Precipitación (formación de compuestos insolubles)
- Coprecipitación (incorporación de especies de arsénico soluble en los precipitados)
- Adsorción (formación de superficies complejas entre el arsénico soluble y las superficies externas de los hidróxidos insolubles del metal)

Entre todos estos mecanismos, la precipitación directa es la de menos importancia en la remoción de arsénico, mientras que la coprecipitación y la adsorción son mecanismos activos de la remoción [MIT, 2001].

La Adsorción-coprecipitación con metales hidrolizantes, especialmente hierro (III) se utiliza mayormente para remover el arsénico soluble [AWWA committe Report, 1993]. Según varios estudios de remoción de arsénico, no había diferencia en la cantidad de arseniato fijada por adsorción por el cloruro férrico o el sulfato férrico. Así, la presencia de iones sulfato tenía poco efecto en la remoción de arsénico por los compuestos de hierro [Han et al., 2002; Wickramasinghe et al., 2004].

Muchos estudios han demostrado que el hierro, como coagulante y como adsorbente, puede remover el arsénico eficientemente. En el tratamiento de aguas, los óxidos férricos acuosos se pueden precipitar in situ durante la coagulación con las sales de hierro o durante la oxidación de hierro (II) que contienen las aguas subterráneas [Wilkie y Hering, 1996]. Debido a su alta capacidad de adsorción, óxidos de hierro cubierto con arena fue recientemente determinado ser una tecnología prometedora para alcanzar niveles muy bajos de arsénico [Joshi y Chaudhuri, 1996; Thirunavukkarasu et al., 2003, 2005].

Saha et al. Usó precipitación convencional (sal del alumbre y de hierro) y métodos de adsorción (con varios adsorbentes) para la remoción de arsénico, y observó que la sal de hierro como coagulante y el óxido férrico granular acuoso como lecho adsorbente podrían remover el arsénico eficientemente. En su estudio, el hierro fue encontrado ser más eficiente que el alumbre puesto que todo el coagulante férrico agregado forma partículas de $\text{Fe}(\text{OH})_3$. Más del 95% de remoción de arsénico fue alcanzado usando 10 mg/L de sulfato férrico en pH neutro para una concentración inicial de arsénico de 100 $\mu\text{g/L}$. Óxidos férricos granulares acuosos fue demostrado ser un excelente adsorbente para remoción de arsénico de agua potable contaminada con 99% de remoción de arsénico como As(V) y 85% de remoción de As(III) a pH neutro usando concentración inicial de arsénico de 1 mg/L [Saha et al.][2].

2.2 PROCESOS DE LA COAGULACIÓN

La coagulación incluye todos los mecanismos en el proceso total del crecimiento y de agregación de la partícula, incluyendo la formación in situ del coagulante, la desestabilización química de la partícula y contactos físicos inter-partícula. La ventaja del proceso de coagulación es que los coagulantes (sales férricas) son fácilmente disponible, barato, no peligrosos y fáciles de manipular [Bissen y Frimmel, 2003b].

El proceso de coagulación/ filtración se ha utilizado tradicionalmente para remover los sólidos de fuentes de agua potable; sin embargo, puede también remover especies disueltas por adsorción sobre las partículas hidróxidos del metal, que son producidas por la adición de sales del metal tales como cloruro férrico y sulfato férrico. Los componentes importantes de una coagulación/filtración básica son sistemas de alimentación químicos, equipo de mezcla, material para la mezcla rápida, floculación, colocar el filtro media, instalaciones de turbulencia del filtro, y el equipo de dirección del lodo [EPA, 2000].

Edwards [1994] llevo a cabo estudios de coagulación a escala laboratorio y reveló que 90 μM (5 mg/L) de Fe remueve más del 80% de arsenito con concentración inicial 300 ppb en rango del pH de 5.5 a 8.0. El autor también predijo remoción del arsenito y del arseniato con 50 ppb de concentración inicial, usando un modelo de adsorción de capa difusa y datos anteriores. La remoción del arseniato fue alrededor del 100% en pH

neutro cuando 5 mg/L o dosis más altas de FeCl_3 fueron utilizados, mientras que la remoción de arsenito fue cerca del 70% y 89% a pH neutro cuando fueron aplicadas dosis de 5 mg/L y 20 mg/L de FeCl_3 , respectivamente.

Wickramasinghe et al. [2004] investigó la remoción de arsénico por coagulación y filtración usando agua subterránea de una ciudad en Colorado meridional, E.E.U.U. y de Sonargaon, Bangladesh. Los experimentos a escala laboratorio indicó que la coagulación con iones férricos seguidos por filtración es eficaz para la remoción de arsénico, pero la eficacia real es sobre todo dependiente de la calidad del agua cruda. Han et al. [2003] También estudió la remoción de arsénico por coagulación/filtración modificadas usando agua subterránea de una pequeña ciudad rural en Colorado, y alcanzó concentraciones de arsénico residual mas bajos de 2 ppb con dosis de ión férrico de 6 mg/L a pH inicial de 6.8 a partir de concentración inicial de arsénico de 68 ppb.

Los experimentos pilotos fueron llevados a cabo en Albuquerque, NM, estación aéreo naval, NV, y en El Paso Water Utility, Tx para evaluar la eficacia de remoción de arsénico del agua subterránea usando procesos de coagulación/microfiltración, y la salida de arsénico fue reducido a niveles por debajo de los límites de detección cuando se mantiene la dosis de pH y FeCl_3 apropiada [Chwirka et al., 2004].

Ghurye et al. [2004] ha realizado pruebas a escala laboratorio y un estudio piloto en Albuquerque, NM, para determinar los impactos de variables operacionales en la remoción de arsénico usando la coagulación de hierro seguida por la microfiltración directa. El pH y la dosis férrica fueron determinados ser los parámetros más significativos para la remoción de arsénico. Concentraciones de arsénico más bajo de 2 ppb fue alcanzado usando una dosis de 7 mg/L de Fe sin reducción deliberada del pH (pH=7.3) o una dosis de 1.9 mg/L de Fe con adición de ácido sulfúrico para bajar el pH a 6.4 para concentración inicial de arseniato de ppb 40.

Después de realizar pruebas a escala piloto, Cheng et al. [1994] indicó que concentración residual de 0.22 ppb de arsénico se podrían alcanzar por coagulación mejorada cuando una dosis de 10 mg/L de FeCl_3 se utiliza para remoción de arsénico con una concentración en el efluente menos de 5 ppb. Scott et al. [1995] evaluó la remoción de arsénico en una planta de tratamiento convencional a escala completa, y

demonstró que la remoción de arsénico fue de 81 a 96 por ciento cuando la fuente de agua tiene concentración inicial de arsénico de 2.1 µg/L y fue tratada con 3 a 10 mg/L de cloruro férrico[2].

2.3 EFECTOS DE LOS PARÁMETROS DE LA CALIDAD DEL AGUA EN LA REMOCIÓN ARSÉNICO

Los procesos de coagulación y remoción con Fe-citrato pueden convertir el arsénico soluble en productos insolubles de la reacción, y facilitar así su remoción del agua por filtración o sedimentación. Puesto que la eficiencia del proceso de remoción de arsénico depende de la remoción de arsénico soluble y de los particulados resultantes, los problemas con otros procesos pueden limitar la remoción de arsénico [Edwards, 1994]. Por lo tanto, el impacto de los parámetros de la calidad del agua en la eficiencia del proceso se debe considerar cuidadosamente.

2.3.1 pH

El predominio del ácido arsénico (V), H_3AsO_4 , y del ácido arsenioso, $HAsO_2$, en aguas naturales es un tema significativo al considerar los mecanismos de remoción de arsénico. Es evidente que en pH de 7 a 8, el ácido arsénico está extensamente ionizado como ión bivalente, mientras que los remanentes de ácidos arseniosos en gran parte no ionizados. Debido a la carga iónica, arseniato puede ser removido fácilmente que el arsenito [Ning, 2002].

En agua aireada, el arsenito tiende a ser oxidado a arseniato, especialmente en pH alcalino, y el arseniato se puede reducir a arsenito en rangos bajas de pH [Pontius et al., 1994]. Se espera que la remoción de arsenito es eficiente en el rango de pH 8-11, mientras que la remoción de arseniato es eficiente en el rango de pH 4-7 [AWWA committee Report, 1993].

Es también significativo el rango de pH del agua de alimentación para la efectividad de las partículas del óxido de hierro para remover el arsénico. Cuando una sal de hierro, por ejemplo un $FeCl_3$, se agrega al agua, éste se hidroliza para formar el hidróxido férrico $Fe(OH)_3$ que tiene una carga positiva neta en la superficie de las partículas formadas. La carga positiva neta de las partículas del $Fe(OH)_3$ cambia dependiendo del pH del agua, y como el pH del agua de alimentación disminuye, el número de sitios

cargados positivamente en las partículas del $\text{Fe}(\text{OH})_3$ aumenta. Según el diagrama de especiación del hidróxido férrico (Figura 3), un pH alrededor de 7.3 se requiere para que las partículas $\text{Fe}(\text{OH})_{3(s)}$ tenga una carga positiva neta. Puesto que el arseniato es un anión y fijará por adsorción sobre partículas de $\text{Fe}(\text{OH})_3$ cargado positivamente por complejación superficial, la remoción de arsénico se debe optimizar en un pH de 7.3 o menor. La remoción de arsénico puede ocurrir también en niveles de pH más altos, pero no tan eficiente como en valores de pH más bajos [Chwirka et al., 2004]. También se ha reportado que la mejor remoción de arsénico en valores de pH bajos es debido a la concentración decreciente del anión hidróxido, que es un excelente ligando que compite fuertemente con el arsénico por sitios de adsorción [Ghurye et al., 2004].

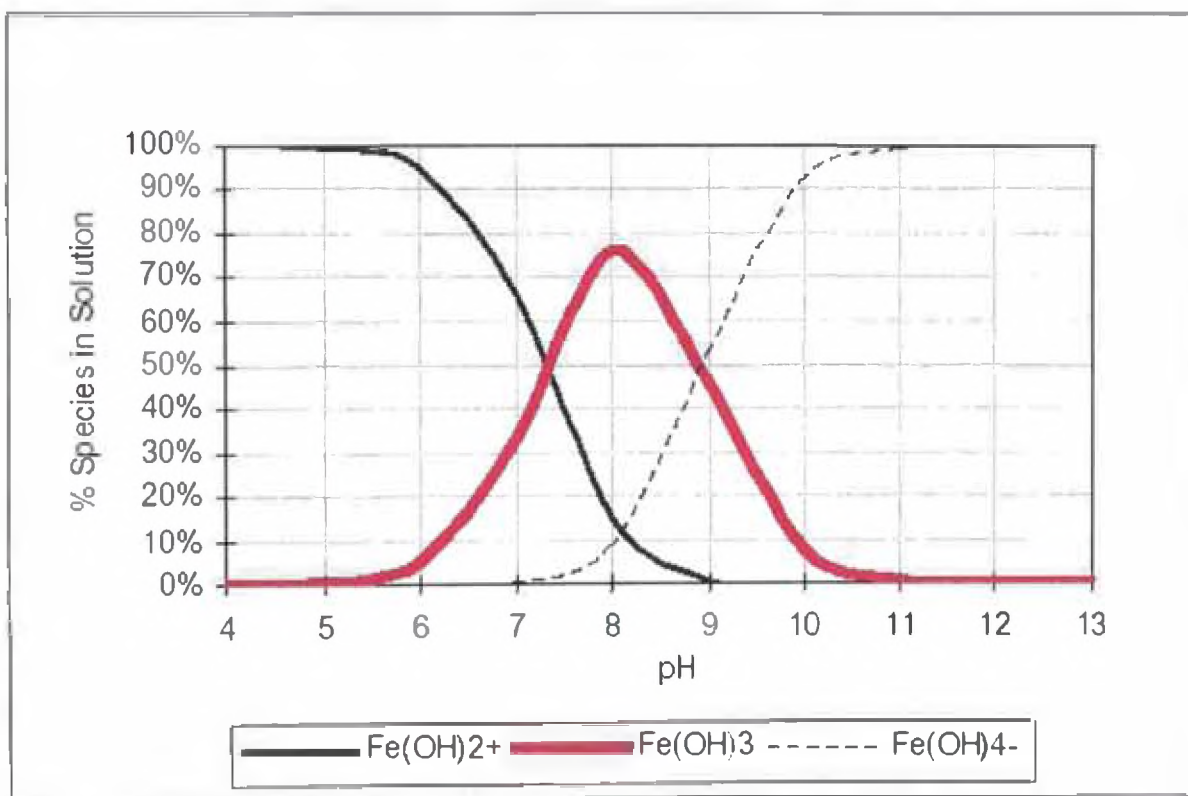


Figura 3 Especiación del hidróxido férrico (las especies son $\text{Fe}(\text{OH})_2^+$, $\text{Fe}(\text{OH})_3$ and $\text{Fe}(\text{OH})_4^-$, respectivamente) [Chwirka et al., 2004].

Se ha reportado, que la coagulación con incremento de pH decrece el porcentaje de remoción de arsénico, y el pH óptimo para la remoción de arsénico con cloruro férrico fue determinado ser 7.0 [Jiang, 2001]. La adsorción del arseniato se ha demostrado que disminuye con el incremento de pH en el rango de 4-9 [Wickramasinghe et al., 2004] y la disminución es más pronunciada en valores de pH mayores a 8.0 [Gulledge y O'Connor 1973].

En banco de datos de los estudios, indica que la eficiencia de remoción de arsénico de las fuentes de aguas y de aguas dulces artificiales que fue examinada durante la coagulación con cloruro férrico, aproximadamente el 60 por ciento de remoción del arseniato fueron observados en valores de pH más altos (particularmente en pH 9.0) mientras que más de 90 por ciento de remoción de arsénico fueron alcanzados en pH neutro cuando las aguas de la fuente fueron agregadas con 20 µg/L de arseniato [Hering et al., 1997][2].

2.3.2 RELACIÓN Fe/As

Muchos estudios demostraron que mayores eficiencias de remoción de arsénico se pueden alcanzar generalmente con concentraciones de hierro crecientes [Gulledge y O'Conner, 1973; Edwards, 1994; Cheng et al., 1994; Scott et al., 1995].

La adsorción de arsénico sobre el hidróxido férrico fue estudiada para el arsenito y arseniato en un rango de pH de 4-9 variando la relación hierro/arsénico. El grado de adsorción de arsenito en pH 4 y 7 fue demostrado ser fuertemente dependiente de la concentración total de arsenito, y una mayor adsorción fue observada incrementando la relación Fe/As [Wilkie y Hering, 1996].

Sorg y Logsdon [1978] observaron que la relación molar hierro/arsénico de 20 es suficiente para la remoción de arsénico en rango de pH de 6.1 a 7.2, y Bissen y Frimmel [2003b] reportaron que una relación molar hierro/arsénico de 7 es bastante alta para niveles de arsénicos más bajos debajo del límite de concentración máxima (LCM) actual para arsénico de 10 µg/L para aguas crudas que contienen inicialmente arsénico de 50 a 200 µg/L. Banerjee et al. [1999] alcanzaron concentraciones de arsénico solubles por debajo de 50 µg/L con relación hierro/arsénico de 10 para el tipo de agua subterránea estudiada.

Los experimentos de adsorción y coagulación llevados a cabo por Hering et al. [1997] mostraron similares tendencias para remoción de arsénico indicando que la adsorción sobre los hidróxidos recientemente precipitados del metal es un mecanismo importante durante el proceso de coagulación y adsorción de arsénico llegando a ser más significativas en relaciones altas de hierro/arsénico. Mantaz y Bache realizaron estudios experimentales para evaluar la adsorción-coprecipitation con hierro existente

naturalmente en aguas subterráneas. También revelaron que la adsorción puede ser el mecanismo dominante cuando la relación de peso de Fe/As es igual a o mayor que 10 y observaron que la eficiencia de remoción de arsenito es influenciada fuertemente por la relación Fe/As [Mamtaz y Bache][2].

2.3.3 CONCENTRACIONES INICIALES DE As(III)/As (V)

La valencia y la especiación de arsénico soluble son muy significativos en la evaluación de remoción de arsénico puesto que las tecnologías convencionales de tratamiento usadas para la remoción de arsénico confían en la adsorción y coprecipitación de arsénico en los hidróxidos de metal [Fields et al., 2000].

En muchos estudios, el grado de adsorción arsénica por los óxidos de hierro fue reportado ser más dependiente de su estado de oxidación que el pH dentro del rango de pH de 5.5-7.5 [Wickramasinghe et al., 2004]. La remoción de arsenito por las sales de hierro fue encontrado ser menos eficaz y más fuertemente dependiente en la composición en el agua subterránea que la remoción de arseniato [Shen, 1973; Sorg y Logsdon, 1978; Edwards, 1994; Hering et al., 1997; Jiang, 2001]. Si algún arsenito está presente en el agua cruda, convertir arsenito mal absorbido a arseniato es la manera más rentable de mejorar la remoción de arsénico [Borho y Wilderer, 1996; McNeill y Edwards, 1997]. Ghurye et al. [2004] Las pruebas llevados para determinar los efectos del estado de oxidación (+3 vs +5) de arsénico en la coagulación del hierro y el proceso directo de la microfiltración, concluyó que el arseniato fue removido mejor que arsenito en el rango de pH de 5.5-8.6, y la concentración inicial de arsénico en el rango de 10-44 $\mu\text{g/L}$ no tenía ningún efecto en el porcentaje de remoción de arsénico. Hering et al. [1996] observaron mejores remociones con el arseniato que con arsenito en estudios de coagulación y de adsorción. La remoción completo del arseniato para concentración inicial de 20 $\mu\text{g/L}$ fue observado para las dosis del coagulante sobre 5 mg/l FeCl_3 en pH neutro; sin embargo, la remoción incompleto del arsenito fue observado bajo el mismo rango de condiciones experimentales.

La remoción de arsenito fue aproximadamente de 40% cuando fue coagulada con 1 mg/L Fe(III), mientras que alrededor de 90% de remoción de arseniato se observó para la misma concentración inicial de arseniato (20 mg/L) y para la misma dosis de

coagulante. La mayor remoción de arsenito fue alrededor del 80% cuando fue coagulada con 20 mg/L FeCl_3 a pH 7,0. SORG y Logsdon [1978] reportaron que la concentración inicial de arsénico afecta de manera significativa la remoción de arsénico. Para concentraciones iniciales de arseniato de alrededor de 1 mg/L, una dosis de 30 mg/L de alumbre o sulfato férrico ha logrado remoción superior al 95% de arsenato, sin embargo, el porcentaje de eliminación disminuyó con el aumento de las concentraciones. Para concentración inicial de arsenito superiores a 0,1 mg/L, ninguno de los coagulantes en dosis de 30 mg/L pudo remover el arsenito por debajo de 0,05 mg/L a menos que se preoxide el arsenito con cloro a arseniato. Edwards [1994] evaluó los efectos de pH, dosis de coagulante y la concentración inicial de arsénico como arseniato y arsenito en la remoción de acuerdo con las predicciones basadas en los datos existentes y el uso de un modelo capa-difusa. El coagulante en dosis superiores a 5 mg/L como FeCl_3 , indica que la remoción de arseniato tiene una mayor dependencia del pH y una menor dependencia de la dosis del coagulante o la concentración inicial de arseniato. En cambio, la remoción de arsénico no iónico de arsenito no es dependiente de pH, pero es más influenciada por la concentración inicial de arsenito y dosis del coagulante. Hering et al. [1996] demostró que durante experimentos de coagulación con 4,9 mg/L de cloruro férrico, la remoción tanto de arsenito y arseniato fue casi constante a pesar que la concentración inicial de arsénico varía de 2,0 a 100 mg/L. Cheng et al. [1994] también alcanzo porcentajes de remoción casi constante de arsénico con distintos influentes de arseniato con picos de 2,2 a 128 mg/L durante la coagulación con 30 mg/L de cloruro férrico [2].

2.4 REMOCIÓN DE ARSÉNICO POR TECNOLOGÍAS ECONÓMICAS A NIVEL RURAL

Desde 2002, en el marco del Proyecto OEA/AE/141 de la Agencia Interamericana para la Cooperación y el Desarrollo (AICD), un grupo de expertos en tratamiento de aguas por Tecnologías Solares de 6 países - Argentina, Brasil, Chile, México, Perú y Trinidad & Tobago - han comenzado a trabajar en el desarrollo y validación de tecnologías de bajo costo para tratar aguas en botellas en localidades aisladas y carenciados. Las tecnologías propuestas son la Desinfección Solar (DSAUI-SODIS), la Remoción de Arsénico por Oxidación Solar (RAOS-SORAS) y la Fotocatálisis Heterogénea Solar con Dióxido de Titanio (FH). Estas tecnologías pueden usarse solas o en combinación,

son socio-culturalmente aceptables por las comunidades rurales, y no requieren equipamiento o desarrollos tecnológicos sofisticados o caros, ni altos costos de energía. Su mayor ventaja es que son dependientes únicamente de la energía solar y aplicables a regiones con alta incidencia de radiación diurna, es decir, más de 3000 horas de sol en promedio por año, que se pueden encontrar en algunas regiones de América Latina de climas tropicales (con intensidades luminosas que pueden llegar, en algunas zonas, a 5-6 kW h⁻¹ m⁻²). Estas metodologías se inscriben en la línea de los destiladores solares de agua, desarrollados por el Instituto de Investigaciones en Energías No Convencionales de la Universidad de Salta [5], y constituyen un avance por su versatilidad y facilidad de implementación.

Una de las limitaciones para la implementación regional de metodologías solares de purificación de aguas es la escasez de las bases de datos sobre energía solar global y, más agudamente, sobre energía UV, que es la que se requiere para los procesos de potabilización [3].

2.4.1 REMOCIÓN DE ARSÉNICO POR OXIDACIÓN SOLAR (RAOS-SORAS)

Para abatir la contaminación por arsénico en zonas aisladas se propuso otra tecnología muy simple: la remoción de arsénico por oxidación solar (RAOS) [3].

El método es una variante de las tecnologías bien conocidas de remoción de arsénico con flóculos de hidróxidos de aluminio o de hierro. Para que la remoción sea eficaz, es necesario que el arsénico se encuentre en su forma oxidada, el arseniato AsO_4^{3-} , y no en su forma reducida, el arsenito AsO_3^{3-} . RAOS busca generar el flóculo de hidróxido de hierro por oxidación solar de sales de hierro en presencia de citrato y de aire [3].

Dado que el arsénico puede encontrarse en dos estados de oxidación, el método busca la conversión de As(III) a As(V) por acción de especies oxidantes formadas por Irradiación solar del citrato de Fe(III) (proveniente del jugo de limón) en presencia de oxígeno, como se observa en el mecanismo mostrado en la Figura 4 junto con la formación del radical anión superóxido ($\text{O}_2^{\cdot-}$), se generan también peróxido de hidrógeno, radical hidroxilo y otros agentes activos de oxígeno, que inducen la oxidación de arsénico del estado de oxidación III al V, como se muestra en la Figura 5. Simultáneamente con la oxidación del As(III), se forman óxidos hidratados de Fe(III)

que precipitan al pH de aguas naturales. El As(V) se adsorbe fuertemente sobre el precipitado de hidróxido de hierro y flocula, siendo luego fácilmente eliminado de la solución [4].

El citrato se agrega en forma de jugo de limón al agua (que generalmente ya posee hierro) contenida en botellas plásticas que se exponen al sol por algunas horas. Durante la noche las botellas se colocan en posición vertical. Así, el hierro y el arsénico floculan y el agua purificada se decanta de las partículas o se filtra a través de simples paños textiles.

RAOS es un procedimiento especialmente atractivo para áreas rurales del sur peruano que tiene problemas de arsénico en aguas de consumo humano [3].

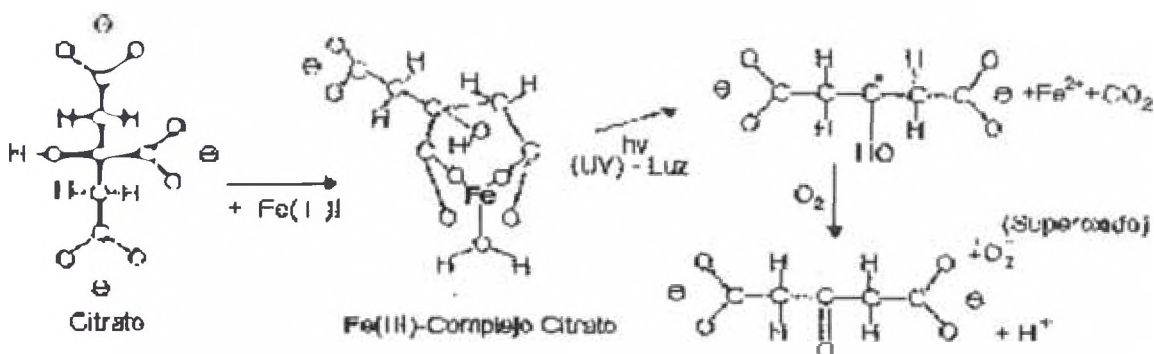


Figura 4. Formación de anión superóxido por oxidación solar de citrato de hierro [3]

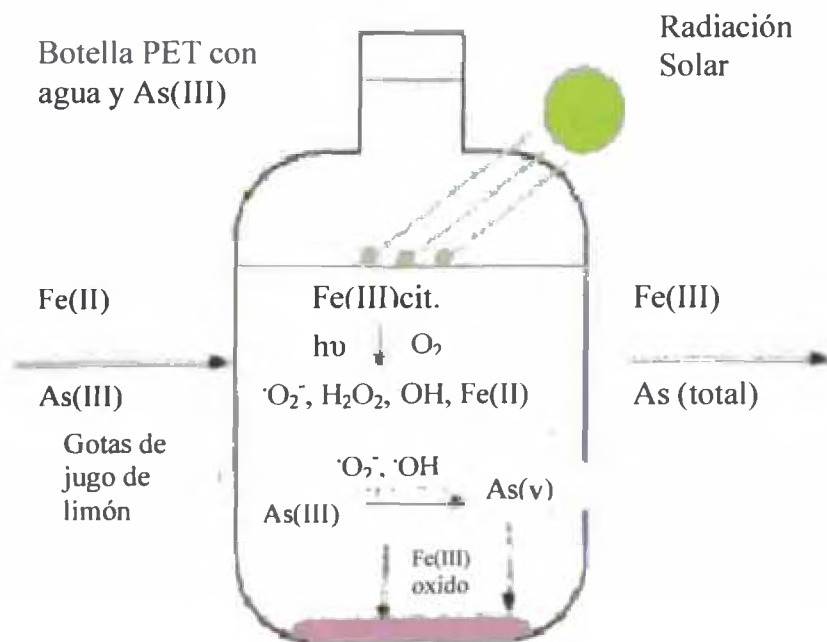


Figura 5. Esquema de oxidación de arsénico (III) a arsénico (V) mediante luz solar [3].

El uso de la energía solar es la base de este método llamado oxidación y remoción de arsénico (SORAS), proceso muy simple diseñado para proporcionar agua de bebida libre de arsénico a la población de bajos niveles de ingreso; esto se ha utilizado con éxito parcial para purificar el agua subterránea con altas concentraciones de arsénico para el consumo individual en Bangladesh y la India (Wegelin y otros., 2000). El agua en botellas transparentes PET se irradia con la luz solar por lapsos de tiempo adecuadas (generalmente, varios horas). En presencia de pequeñas cantidades de hierro disuelto, la precipitación oxidativa del (hidroxi)óxido de hierro (III) ocurre con una serie de reacciones complejas que involucran radicales altamente oxidantes. As(III) se oxida al lado de hierro, y el As(V) resultante está fuertemente fijado por adsorción o incorporado en el sólido de la precipitación (Hug et al., 2001); el agua clara es obtenida por decantación o eventualmente por filtración. Se ha postulado que la adición de cantidades pequeñas de ácido cítrico realza la eficacia de remoción de As en el rango de pH del agua natural (7-8) (Hug et al., 1997); el citrato se puede agregar como algunas gotas de jugo de limón. El proceso SORAS es por lo tanto el final de un método en línea, relacionado con otras tecnologías avanzadas de oxidación que utilicen energía solar. El uso de la luz artificial o solar y hierro disuelto en los procesos para remover arsénico del agua fue propuesto por Khoe et al. (1997) para tratar el agua ácida de la mina, y el proceso fue adaptado más adelante para una demostración en campo en Bangladesh (Khoe et al., 1998); más adelante, fue desarrollado otro proceso de oxidación avanzada que utiliza sulfito en vez de sales de Fe como adsorbente ligero (Zaw y Emmett, 2002).

Considerables esfuerzos se han dedicado a la comprensión de la química básica implicada en el proceso SORAS (Hug et al., 1997; Hug y Leupin, 2003). Reacciones tipo Fenton es responsable de la oxidación de As(III) al lado de la oxidación del Fe(II), generando así As(V) con una afinidad más grande a los (hidro)óxidos de hierro. La reacción básica Fenton implica la descomposición catalítica del peróxido de hidrógeno y completar un ciclo de pares Fe^{2+}/Fe^{3+} en la oscuridad, con generación de radicales OH^{\bullet} ; la oxidación del Fe(II) por el oxígeno molecular también produce el peróxido de hidrógeno en un ciclo complejo con participación de radicales altamente reactivos, especialmente del OH^{\bullet} . La luz contribuye a la generación de los radicales OH^{\bullet} , con el fotólisis de especies de Fe(III), así como $FeOH^{2+}$. La fotólisis de los carboxilatos de hierro(III) ha sido estudiado por varios autores; el primer paso es una transferencia de

cargas a partir del ligando al centro metálico, generando Fe(II) y especies de radicales oxidada (Pignatello, 1992; Ruppert et al., 1993; Safarzadeh-Amiri et al., 1996, 1997; Pignatello et al., 1999). El ataque sobre citrato de radicales fuertemente oxidantes da lugar a otros radicales. También se ha sugerido recientemente que la especie tipo ferril, $Fe^{IV}=O$ o $Fe^V=O$, pueda mediar el proceso fotoquímico (Pignatello, 1992; Hug y Leupin, 2003 y referencias en esto); por consiguiente, el proceso solar puede diferenciarse apreciablemente de reacciones Fenton en oscuro, y aún más de la precipitación normal y absorción de As(V), como en el proceso de FerriflocTM. La presencia del OH[·] y del O₂ permite oxidar As(III) a As(V) para facilitar su remoción (Hug y Leupin, 2003).

Estos trabajos se han enfocado en buscar métodos alternativos para obtener los iones de hierro en el agua mediante oxidación solar del alambre de hierro N° 12 sin acerar limpio, comparando con otras fuentes de hierro como el reactivo químico cloruro de hierro (III) hexahidratado, y sulfato amónico de hierro (II) en diferentes fuentes de agua con contenido variado de arsénico que la población utiliza para su consumo diario.

Las variables importantes que influyen en el proceso son los compuestos químicos del hierro usado (sales férricas, ferrosas o alambre de hierro), la presencia de complejantes, y luz solar. El material de inicio puede ser sales férricas, ferrosas o alambre de hierro, agentes complejantes tales como citrato pueden estar presentes o no, y los óxidos de hierro se pueden precipitar en la oscuridad o bajo luz. Aun cuando los (hidro)óxidos férricos se forman en todos los casos, la eficiencia de la remoción de As cambia mucho en los diferentes casos. Está por lo tanto; el interés para explorar la manera en la cual la naturaleza de los sólidos formados bajo irradiación solar diferencia de aquellos obtenidos mediante la hidrólisis normal de las sales de Fe(III), y cómo la presencia de agentes complejantes tales como citrato influyen en la naturaleza de sólidos formados por hidrólisis oxidativa [5].

2.5 METODOLOGÍAS DESARROLLADAS

2.5.1 APLICACIÓN DEL PROCESO RAOS EN UN ÁREA RURAL DE CHILE

En el año 2002 se inició el estudio de aplicabilidad del proceso RAOS en forma simultánea en Argentina, Chile y Perú considerando las zonas relevantes escogidas en un estudio anterior [3]. En una publicación posterior, se presentó un estudio conteniendo resultados obtenidos en laboratorio y en campo [4]. En este trabajo, se

había utilizado un diseño experimental basado en la metodología de superficie de respuesta para deducir la relación óptima de Fe (II) y citrato para la remoción de una cantidad fija de arsénico en aguas sintéticas [5]. En ese caso, la reacción se había realizado en un cristizador de fondo plano y bajo iluminación de una lámpara de luz negra de 160 W ($\lambda = 360$ nm). La resolución de una matriz generada por 11 experimentos dio como respuesta que la relación molar óptima entre arsénico, hierro y citrato era de 1:19:5. Finalmente se realizó el estudio con agua de Camarones. Para ello se adicionó Fe (II) y citrato en forma de jugo de limón, y se expuso a la radiación solar del medio día de Concepción hasta completar 4 horas. La remoción de arsénico obtenida fue de 99,5% [4]. La información recopilada, los estudios de terreno y los resultados experimentales fueron obtenidos por equipos de trabajo de la Universidad de Tarapacá y de la Universidad de Concepción.

La comunidad elegida fue la de Camarones por ser el lugar más apropiado para aplicar la metodología RAOS, debido al fenómeno de arsenicismo que le es propio. Esta zona rural se encuentra localizada en el Río Camarones, correspondiente a la Provincia de Arica y ubicada en la Región de Tarapacá en el extremo norte de Chile.

Allí existen elevadas concentraciones de arsénico tanto en las aguas de consumo humano como en los sustratos, suelos, vegetales y animales [6]. Los poblados de esta comuna rural, ubicados en una zona geográficamente bien definida, se encuentran dispersos y aislados. No están conectados a red de agua potable alguna, las condiciones socioeconómicas son altamente desfavorables y las vías de acceso son limitadas en calidad y cantidad. Los valores históricos y actuales de la concentración de arsénico rondan 1,0 mg/L, 100 veces más de lo que admite la Organización Mundial de la Salud.

Se realizó un análisis fisicoquímico para determinar las propiedades de las aguas en cuestión en 3 períodos diferentes, noviembre 2002, marzo y agosto del 2003. Se comprobó la existencia de trazas de Fe y un valor promedio de pH de 7,35. Este valor de pH, típico de aguas superficiales naturales, indica que lo más probable es que el arsénico se encuentre como As(V). Esta diferenciación obligó a replicar el proceso tecnológico para lograr que RAOS, con la misma simpleza, eficiencia y costo bajo, respondiera a la realidad ambiental de Camarones. Es importante recordar que el método RAOS puede ser aplicado en condiciones de pH neutro, como también puede ser utilizado para la remoción de arsénico (III) de aguas.

En los siguientes ensayos, se utilizó agua sintética expuesta a radiación solar ultravioleta en forma directa y se optimizó la relación existente entre las variables para determinar su influencia en la remoción de arsénico (V). Los resultados de este estudio permitieron obtener una relación de As:cit:Fe con las siguientes concentraciones: 1 mg/L de As, 7,74 mg/L de citrato y 16 mg/L de Fe.

Una vez establecida la relación optimizada entre As(V), Fe y citrato de sodio, se determinó el tiempo necesario para obtener la máxima adsorción de As(V) y, subsecuentemente, su coprecipitación con los flóculos de hierro (III). El estudio fue realizado en un día soleado y despejado, con la mayor radiación ultravioleta entre las 11:00 y las 17:00 horas. Como se observa en la Figura 6, entre los 30 y 60 minutos de exposición la remoción de arsénico es prácticamente nula, debido a que en este tiempo recién comienza la formación de los coloides de hierro (III), que no tienen capacidad de adsorber arsénico. A los 60 minutos comienza la remoción real de arsénico, con la aglomeración de coloides de hierro (III), y la generación de flóculos de óxidos hidratados de hierro que poseen la capacidad de adsorber al elemento, que coprecipita con ellos. A los 90 minutos, se incrementa rápidamente la remoción de arsénico, llegando a valores por arriba del 90 %. La remoción aumenta paulatinamente a medida que pasa el tiempo, alcanzando un máximo valor de 99,30 % a los 360 minutos de irradiación solar. Con la finalidad de investigar si a distintas concentraciones de As(V) la remoción sigue siendo cuantitativa con las concentraciones óptimas de hierro y citrato encontradas anteriormente, se varió la concentración de arsénico entre 0,5 y 2,5 mg/L. En la Tabla 4 se observa que las concentraciones óptimas de citrato y hierro no sólo son adecuadas para remover una concentración de 1 mg/L de arsénico, sino que, además, son útiles para concentraciones entre 0,5 y 2,5 mg/L. Para concentraciones mayores, el arsénico remanente que queda en solución supera el valor máximo recomendado por la Organización Mundial de la Salud (0,01 mg/L).

Tabla 4. Variación de la concentración de arsénico (V), manteniendo constantes las concentraciones óptimas de hierro y citrato.

[As(V)] ₀ (mg/L)	[As(V)] _f (mg/L)
0,5	0,0036
1,0	0,0048
2,0	0,0118
2,5	0,0187

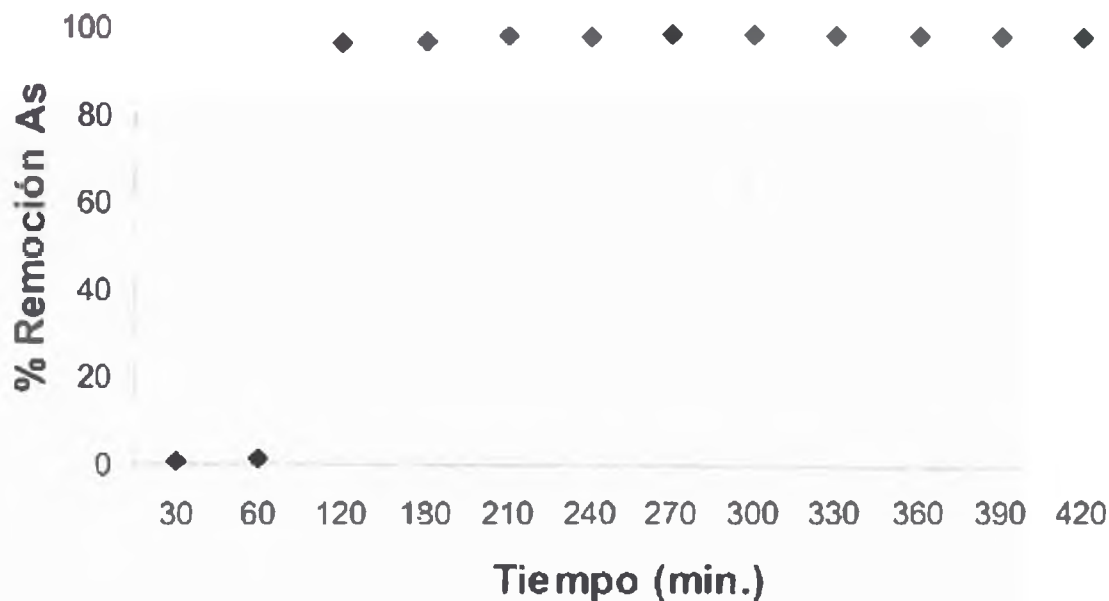


Figura 6. Tiempo de exposición solar para obtener una máxima remoción de arsénico [6]

En los primeros estudios [4, 5], el contenido de ácido cítrico en el jugo de limón fue adicionado según lo que indicaba la literatura respectiva. Para ello, se agregaron al sistema 6 gotas de jugo por cada litro de agua. En los presentes experimentos, en reemplazo del citrato de sodio, se utilizó jugo de limón de 3 tipos distintos, limón amarillo pequeño de cáscara delgada y con pepa (denominado de Pica por su lugar de procedencia), limón amarillo grande de cáscara gruesa con pepa y limón verde cáscara delgada sin pepa. Para cada tipo de limón fueron elegidos 5 de un total de 10. La acidez determinada se supuso como ácido cítrico y, de acuerdo al factor de conversión, los resultados se expresaron en mg/L de citrato de sodio. Se observó el siguiente orden decreciente en el contenido de ácido cítrico:

Limón de Pica > limón amarillo grande > limón verde sin pepa

Para obtener la concentración de citrato de sodio que aporta cada gota de los diferentes limones, se determinó la concentración de ácido cítrico mediante titulación ácido-base, expresando los resultados como concentración de citrato de sodio en mg/L. Una gota está representada por 0,042 mL.

Tabla 5. Concentración de citrato de sodio (mg/L) por gota de limón.

Limón de pica	Limón verde sin pepa	Limón amarillo grande
6.47	4.54	4.87

Se puede observar claramente en la Tabla 5 que el limón verde sin pepa presenta el menor valor de concentración de citrato de sodio, no afectando el pH del agua sintética. El trabajo en laboratorio determinó que la remoción óptima de arsénico (V) se lograba con la adición de una gota de limón verde sin pepa, alcanzándose una remoción de 99,40 %; para el limón de Pica y amarillo grande se determinó un 98,92 % y 98,99, respectivamente. La concentración remanente de arsénico (V) en solución queda a niveles por debajo de lo establecido por la Norma Chilena 409 (0,05 mg/L).

La remoción de arsénico (V) decrece al aumentar la dosificación de jugo de limón de 1 ó 2 gotas, disminuyendo drásticamente con cuatro gotas. Esto demuestra que su comportamiento es semejante al del citrato de sodio, de acuerdo a las experiencias realizadas anteriormente [5]. En consecuencia se verifica que, cualquiera sea el tipo de limón utilizado, una alta concentración reduce la eficiencia del proceso. No obstante, con el limón verde sin pepa se presenta el mayor porcentaje de remoción de arsénico, por lo cual se concluye que es el más indicado para su uso en la metodología RAOS modificada.

En consecuencia, se han realizado experimentos tendientes a que los pobladores de la localidad de Camarones puedan adaptarse de la forma más simple y práctica posible al método RAOS. Para ello, es necesario adicionar Fe a la solución y remplazar el citrato de sodio por jugo de limón natural. Se observó la precipitación de arsénico al fondo de la botella como un sólido. Luego de dejar reposar para que sedimente, se filtró con un paño adecuado.

Después de esta adaptación tecnológica se procedió a validar RAOS modificada en aguas reales del río de Camarones. Con el objetivo de evaluar las condiciones óptimas logradas en el laboratorio, se implementó el método RAOS modificado agregándose al agua la cantidad de Fe necesaria y una gota de jugo de limón verde sin pepa. El experimento realizado en Arica (muestra sintética) alcanzó una eficiencia de remoción de arsénico de 99,79 % y en la tarea ejecutada en el poblado de Camarones, la eficiencia alcanzó al 99,82 % [6].

2.5.2 METODOLOGÍA DESARROLLADA EN ARGENTINA

Estudio de laboratorio de los factores que influyen sobre la eficacia de la remoción de arsénico por RAOS en matrices de agua representativas de las condiciones de Los Pereyra, provincia de Tucumán, Argentina.

Se siguió el procedimiento experimental de RAOS utilizando una serie de soluciones sintéticas. Los sólidos se precipitaron de soluciones que contenían sales férricas o ferrosas, se separaron bajo diferentes condiciones por filtrado a través de una membrana de acetato de celulosa y se caracterizaron con PXR, FTIR y SEMEDX.

Las concentraciones residuales de Fe y As se midieron como se describió en el trabajo anterior [1]. Alternativamente, el As se midió en algunas muestras por Fluorescencia de Rayos X por Reflexión Total (TRXF); las comparaciones internas demostraron que ambos métodos daban esencialmente el mismo resultado. La radiación solar fue también del mismo orden que la anterior, alrededor de $8,000 \text{ Wh m}^{-2} \text{ día}^{-1}$.

Las variables experimentales exploradas fueron las concentraciones de Fe(II) ó Fe(III), la cantidad adicionada de jugo de limón y el tiempo de irradiación.

Todos los sólidos demostraron ser amorfos en el análisis de PXR, sin presentar ningún pico claro de difracción, y sólo pequeñas diferencias en los difractogramas. Cuando el material de inicio es una sal férrica, se forma un óxido hidroso de hierro, precursor de la goetita ($\alpha\text{-FeOOH}$). La reacción de hidrólisis es rápida a pH casi neutro y se decelera con el agregado de agentes de complejación como el citrato. Las características estructurales del producto final son similares, pero en el difractograma se aprecian indicios de un mejor grado de cristalinidad. Estas reacciones hidrolíticas, cuando ocurren de manera lenta, generan nanovarillas de $\beta\text{-FeOOH}$ que se agregan de manera ordenada para formar partículas más grandes. Éstas recrystalizan en goetita, que es el producto final estable [6]. Por otro lado, la precipitación oxidativa de las sales ferrosas, si se realiza correctamente, conduce a fases cúbicas, como por ejemplo magnetita, Fe_3O_4 , o maghemita, $\gamma\text{-FeOOH}$, con propiedades de adsorción apreciablemente diferentes [2].

Los espectros de FTIR (no se muestran) también indican la formación de hidróxidos férricos. No se aprecian señales que puedan atribuirse a la presencia de AsO_4 , en concordancia con la baja razón molar As/Fe en el sólido. Sin embargo, se sabe [3] que

los sólidos formados bajo cargas muy altas de As pueden contener hasta un 25% de átomos de As. Estas condiciones, tal vez de interés en Bangladesh, no aplican a las aguas estudiadas para el presente trabajo.

Las imágenes MEB de los sólidos (Figura 7) indican la presencia de grandes agregados de pequeñas unidades submicrónicas, tal vez formadas a su vez por agregados de partículas aún más pequeñas.



Figura 7. Imagen MEB del sólido formado a partir de 3 mg/L de Fe(II), 750 mL/L de jugo de limón, 3hs. de exposición a la luz solar. Aumento: 20.000x

La Tabla 6 muestra los resultados del estudio de los sólidos durante la remoción de As usando sales férricas; los valores se calcularon a partir de las concentraciones medidas en las soluciones residuales. La inspección de los datos demuestra el funcionamiento de efectos sutiles. Con una concentración inicial baja de hierro, la luz solar tiene un efecto positivo sobre la remoción de As sólo en ausencia de jugo de limón (muestras E y G; comparar con las muestras F y H). A mayores concentraciones iniciales de Fe (muestras A-D), la irradiación produce un aumento al doble en la eficacia de la remoción. El efecto del agregado de jugo de limón es menor con una concentración inicial de 9 mg/L Fe.

La irradiación y el jugo de limón afectan dos factores: la formación del sólido y la incorporación de As en el mismo.

A bajas concentraciones de $[\text{Fe}]_0$, prácticamente el 100% del Fe precipita, independientemente de las condiciones experimentales. Por comparación de las muestras E y F se puede demostrar que, en la oscuridad, el jugo de limón aumenta la

Tabla 6. Remoción de hierro y arsénico durante la precipitación hidrolítica de sales de Fe(III).

muestra	$[\text{Fe(III)}]_0$ (mg/L)	Jugo de limón	Tiempo de irradiación (hs)	$[\text{Fe}]_f$ (mg/L)	% Fe Eliminado	$[\text{As}]_f$ (mg/L)	% As Eliminado	Relación de masa Fe/As en el sólido
A	9	No	0	0.244	97.3	187	37.7	77
B	9	Si	0	0.26	97.1	208	30.7	95
C	9	No	3	0.066	99.3	91	69.7	43
D	9	Si	3	2.5	72.2	87	71.0	31
E	3	No	0	0.004	100	97	67.7	15
F	3	Si	0	0.061	99.3	46	84.7	12
G	3	No	3	0.048	99.5	64	78.7	13
H	3	Si	3	0.075	99.2	188	37.3	27

Incorporación de As, debido probablemente a una más rápida oxidación del As(III) durante la precipitación y/o a una disminución en la tasa de precipitación del Fe(III). Al comparar los experimentos equivalentes realizados bajo exposición a la luz solar (G y H), se observa que el jugo de limón tiene el efecto contrario, probablemente debido a que un ciclo foto-Fenton eficiente elimina rápidamente el hierro y no permite que haya suficiente tiempo para la oxidación del As.

Tabla 7. Remoción de hierro y arsénico durante la precipitación oxidativa de sales de Fe(II).

muestra	$[\text{Fe(II)}]_0$ (mg/L)	Jugo de limón	Tiempo de irradiación (hs)	$[\text{Fe}]_f$ (mg/L)	% Fe Eliminado	$[\text{As}]_f$ (mg/L)	% As Eliminado	Relación de masa Fe/As en el sólido
J	9	Si	0	0.269	97.0	187	131	52
K	9	Si	3	0.118	98.7	208	n.d	30
L	3	No	0	0.081	97.3	91	n.d	9.7
M	3	Si	0	0.061	98.0	87	28	13
N	3	No	3	0.027	99.1	97	n.d	9.9
O	3	Si	3	0.041	98.6	46	56	12

La Tabla 7 muestra los resultados obtenidos en la precipitación oxidativa de sales ferrosas; los datos indican claramente una remoción más eficiente de arsénico.

Los datos para las muestras J y K en la Tabla 7 son equivalentes a los de las muestras B y D respectivamente en la Tabla 6. En la oscuridad, el uso de sal ferrosa a 9 mg/L en

presencia de ácido cítrico conduce a un aumento significativo en la remoción de As (56 vs. 31%, datos de J y B), sin afectar de manera notable la remoción de hierro.

Bajo la luz (datos de K y D), tanto la precipitación de hierro como la remoción de As mejoran notablemente en experimentos que usan Fe(II) como sal de hierro inicial. La remoción de arsénico usando una concentración de Fe(II) de 3 mg/L (datos M y O) es menos eficiente pero sigue siendo efectiva.

A concentraciones de 3 mg/L (tanto para Fe(II) como Fe(III)), el efecto de la luz solar, si existe, es negativo para la remoción de As. En estos casos, el rápido reciclado del hierro parece contrarrestar la posibilidad de la incorporación de As. Los datos de L y N, en ausencia de ácido cítrico, son muy interesantes porque bajo estas condiciones se logra una remoción total del As, tanto en la oscuridad como con exposición a la luz.

El análisis EDX de los sólidos indica una mayor relación As/Fe que la obtenida a partir de las mediciones de concentraciones residuales. Los valores típicos de Fe/As obtenidos con EDX están en el rango 6,5 – 8,5. Esta discrepancia probablemente se deba a que el As se incorpora principalmente en la superficie del sólido [7].

2.5.3 APLICACIÓN DEL PROCESO RAOS EN EL PERÚ

Luego de los estudios de laboratorio y siguiendo el estudio de aplicabilidad del proceso RAOS en Perú se considero como la zona relevante escogida para este trabajo al Departamento de Tacna donde se ha realizado el análisis de arsénico en 4 comunidades: Comunidad de Calientes; Calientes es un poblado rural que esta a 23 kilómetros de Tacna y que cuenta con aguas termomedicinales conocidos por sus propiedades terapéuticas para la piel. En Calientes, el agua tiene un aspecto turbio y color amarillento (Figura 8) que es llevado para regadío y que mediante la decantación en pozos o cilindros se logra aclarar para consumo humano.



Figura 8. Agua superficial en la Comunidad de Calientes llevado para regadío y consumo humano.

En la localidad de Pascana de La Yarada, el agua es extraída del subsuelo de los pozos perforados, mediante electrobombas llevando el agua por medio de canales de regadío para su uso en agricultura y ganadería utilizando tanques y pozos para almacenar el agua, esta agua tiene características físicas al parecer de buena calidad porque presenta color transparente muy cristalina, sin embargo el transporte hacia los reservorios es un problema, porque el agua se encuentra expuesta al medio ambiente y es consumida directamente sin ningún tipo de tratamiento ni desinfección.

El distrito de Sama esta ubicado al suroeste del departamento de Tacna; atravesado por un valle fértil formado por el río del mismo nombre. La capital del distrito es Las Yaras.

En la localidad de Sama Las Yaras el consumo de agua es abastecida por la municipalidad de Tacna mediante cisternas, aunque no abastece todas las necesidades básicas de la población por lo que tienen que recurrir al agua del subsuelo, proveniente de un pozo perforado cerca de Las Yaras, esta agua tiene aspecto físico muy transparente (Figura 9).



Figura 9 Agua del subsuelo traída a Sama Las Yaras desde un pozo cercano.

En Sama Inclan también se usa agua traída desde Tacna, pero en ocasiones se consume agua de uso agrícola que es traída por canales desde ríos cercanos.

Luego del análisis preliminar de la concentración de arsénico en diferentes lugares de Tacna se decidió continuar con el trabajo en el distrito de Sama Las Yaras, debido a que se encontró alto contenido de arsénico en agua del subsuelo y que es usado por pobladores de la zona, (mapa de ubicación en la Figura 10).

El lugar de toma de agua y los trabajos realizados ha sido en principio en la Institución Educativa 72042 Carolina Freyre de Arias en Sama las Yaras.

Se realizó los análisis fisicoquímicos para determinar las propiedades de las aguas del distrito de Sama las Yaras en diferentes periodos, Diciembre 2004; Febrero, Noviembre y Diciembre de 2005; Enero y Marzo de 2006[8].

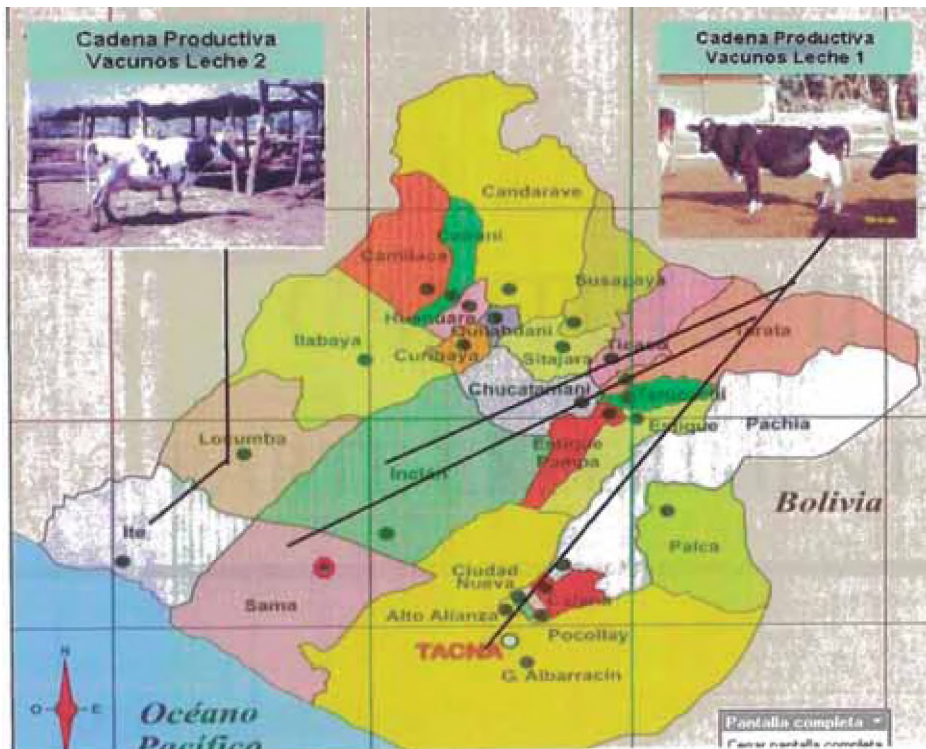


Figura 10. Lugar de estudio, Sama Las Yaras (punto rojo) en el Departamento de Tacna.

CAPITULO III:
3. PARTE EXPERIMENTAL

CAPÍTULO III: PARTE EXPERIMENTAL

3.1 MATERIALES Y MÉTODOS

Se utilizaron materiales de laboratorio de vidrio y todos los reactivos químicos grado p.a, el arsénico ha sido determinado mediante analizador de arsénico en campo Merckoquant, que reporta valores semicuantitativos in situ; y el método de determinación de arsénico en laboratorio fue extraída del “Standard methods for the examination of water and wastewater” 1999, y adaptado en laboratorio usando un espectrofotométrico UV-Visible Spectronic 21D con celdas de vidrio de 1 cm de diámetro y 5 mL de capacidad.

Los métodos de trabajo se indican a continuación.

3.2 TRABAJOS EN LABORATORIO

Para trabajos en laboratorio se ha preparado muestras de agua con contenido de arsénico (III) de 0.200 mg/L y se llenaron 500 mL en envases de polietilentereftalato (PET) y agregadas el citrato o jugo de limón, Se ha realizado pruebas para encontrar la relación molar entre hierro y citrato utilizando solución de hierro (II) y Citrato de sodio para la óptima remoción de arsénico (III) mediante irradiación con luz UV de una lámpara OSRAM Ultravitalux de 300 W. La potencia por unidad de área en la posición de la botella (forma horizontal) se midió con un radiómetro UDT S371R con un cabezal UVA sensible a 365 nm la intensidad de la radiación es aproximadamente constante durante la irradiación siendo $\sim 7.5 \text{ mW/cm}^2$.

Otro factor analizado fue el tiempo de exposición a la luz UV y radiación solar, la irradiación se llevo a cabo por 4 horas retirando una botella cada hora de la fuente de luz UV y se deja en posición vertical toda la noche para luego filtrar con un paño de algodón y analizado el porcentaje de remoción de arsénico.

3.3 TRABAJO EN CAMPO

Las pruebas realizadas han sido primero para probar la eficiencia de remoción de arsénico:

Agregando hierro (III) en solución acuosa con gotas de jugo de limón,

Agregando hierro (III) en solución acuosa con citrato de sodio en solución acuosa

Agregando alambres de hierro y gotas de jugo de limón, y todas las muestras se han irradiado por 4 horas al sol.

Los alambres de hierro se han agregado en diferentes cantidades para obtener la mínima cantidad a agregar que proporcione una buena remoción de arsénico sin dejar coloreado el agua final. Luego se ha probado la eficiencia de remoción del alambre de hierro agregando jugo de limón y sin jugo de limón y se determinó la cantidad de hierro remanente en el agua tratada y filtrada por el método colorimétrico usando 1,10 fenantrolina.

CAPITULO IV:

4. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

CAPÍTULO IV: RESULTADOS Y DISCUSIONES

4.1 TRABAJOS EN LABORATORIO

En los trabajos de laboratorio se ha realizado pruebas para encontrar la relación molar entre hierro y citrato utilizando solución de hierro (II) y Citrato de sodio para la óptima remoción de arsénico (III) mediante irradiación con luz UV de una lámpara OSRAM Ultravitalux de 300 W, los resultados se muestran en la Figura 11 donde se observa que una relación molar de 1.8 y 3.0 siendo la concentración molar de hierro inicial de 0.054 mM y 0.090 mM y concentración molar de citrato de 0.030 mM para los dos en solución acuoso para una concentración inicial de arsénico (III) de 0.200 mg/L, que reportan una remoción de 90 % y mayor a 95 % respectivamente, siendo ambos los óptimos para procesos de remoción del arsénico.

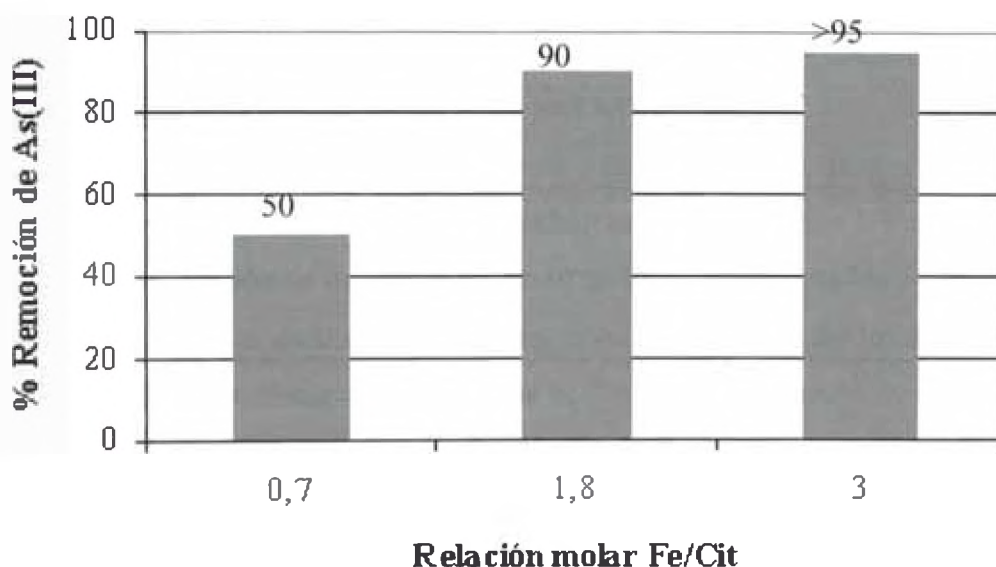


Figura 11. Optimización de la relación molar para remoción de arsénico de 0.200 mg/L.

Otro factor analizado fue el tiempo de exposición a la luz UV, donde se ha irradiado 500 mL de agua con contenido de arsénico de 0.200 mg/L en envases de polietilentereftalato (PET) (botellas de agua mineral), la irradiación se llevo a cabo por 4 horas retirando una botella cada hora de la fuente de luz UV y se deja en posición vertical toda la noche para luego filtrar con un paño de algodón y analizado el porcentaje de remoción de arsénico que se muestra en la Figura 12.

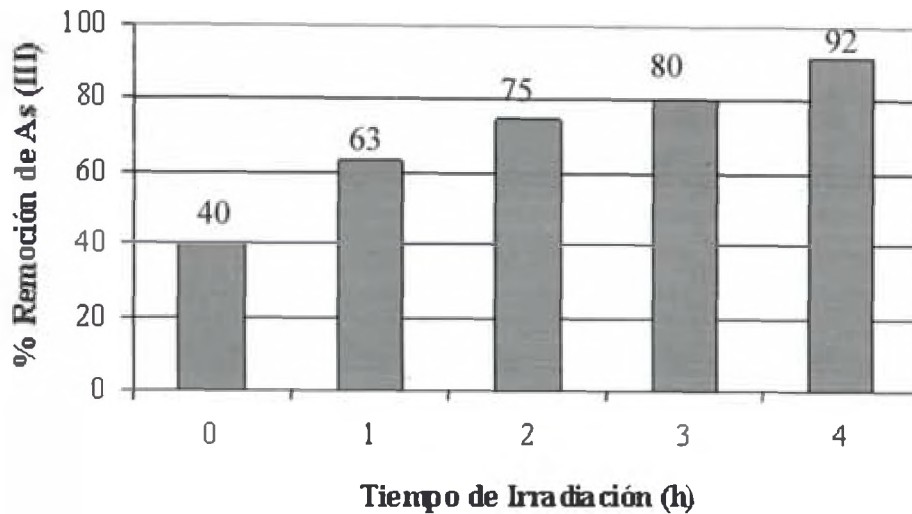


Figura 12. Remoción de arsénico y tiempo de irradiación por lámpara de luz UV.

Esta prueba se llevó a cabo con una relación molar de hierro/arsénico de 20/1 que corresponde a concentración de 3.00 mg/L de hierro y 0.200 mg/L de arsénico, en la figura 12 también se observa que la muestra que no fue irradiada tiene una remoción de 40 % y con 4 horas de irradiación se obtiene una remoción por encima del 92 % siendo la concentración de arsénico remanente menor a 0.015 mg/L.

En la Figura 13 también se da los resultados de la remoción de arsénico mediante la irradiación con luz solar en las mismas condiciones que con la luz UV de la lámpara, en este caso la irradiación se llevo a cabo de 10 de la mañana hasta las 14 horas en donde hay mayor incidencia de los rayos solares, donde en 3 horas de irradiación se llega a 92% de remoción de arsénico y en 4 horas se llega a una remoción de mas del 95%, los resultados de las pruebas está mostrada en la Tabla 8.

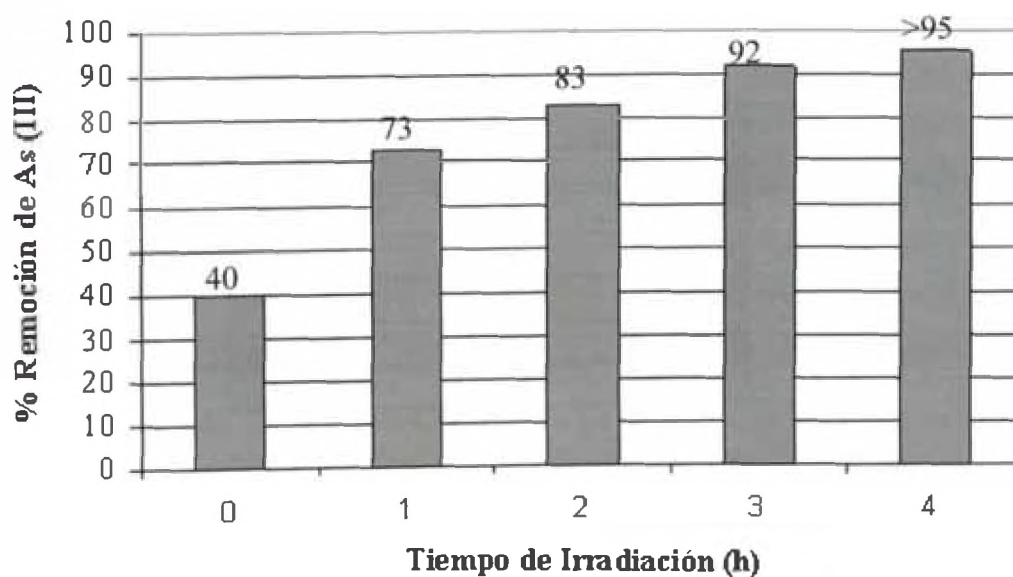


Figura 13. Remoción de arsénico y tiempo de irradiación con luz solar.

Tabla 8. Remoción de arsénico mediante irradiación con luz solar y de lámpara UV.

Muestra de arsénico: 0,200mg/L	Tiempo de irradiación (h)	Concentración final de arsénico (mg/L)	Porcentaje de remoción (%)
Irradiación con lámpara de luz UV	0	0.200	40
	1	0.063	63
	2	0.050	75
	3	0.040	80
	4	0.015	92
Irradiación con luz solar	0	0.200	40
	1	0.055	73
	2	0.037	82
	3	0.015	92
	4	<0.010	>95

Luego que se ha optimizado el tiempo de irradiación y se ha probado otra fuente de citrato en jugo de limón, para ello se han preparado muestras con 0.200 mg/L de arsénico inicial y agregado solución de hierro (II) más 5 gotas de limón e irradiado por 4 horas con luz solar, y cuyos resultados se muestra en la Figura 14 donde podemos apreciar que con jugo de limón hay una remoción de mas de 95% y sin limón también hay remoción de aproximadamente 70%, la diferencia de observa en el tipo de precipitado obtenido donde con jugo de limón en mas consistente mientras que sin jugo de limón tiene precipitados débiles que al mover la botella para filtrar se forma tipo nube dentro de la botella.

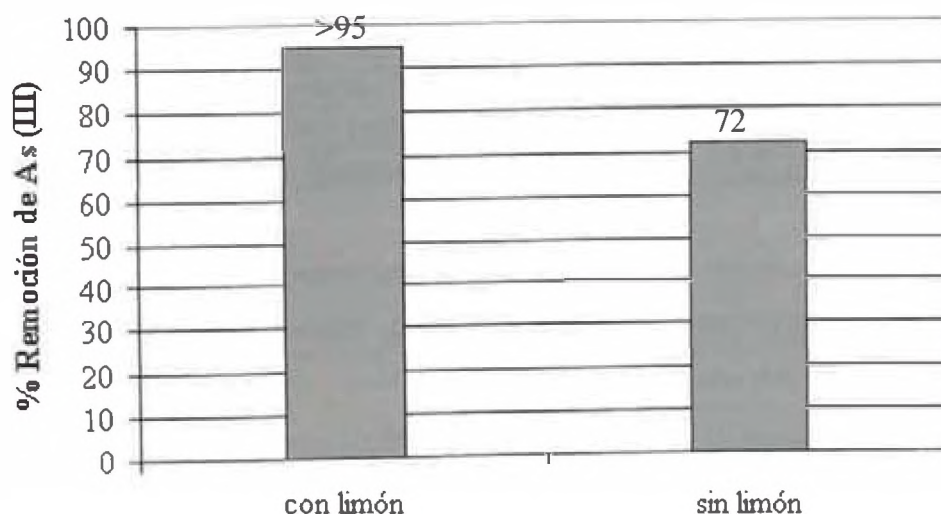


Figura 14. Remoción de arsénico (III) con 0.200 mg/L inicial, irradiadas por 4 horas con luz solar, con limon y sin limon.

4.2 TRABAJOS EN CAMPO

Luego de los experimentos realizados en laboratorio se ha decidido buscar una zona donde exista presencia de arsénico de manera natural en agua que son utilizados con frecuencia por los habitantes de la zona para consumo, y por ello se ha viajado al departamento de Tacna ubicado al sur del Perú, para realizar unas pruebas preliminares de la presencia de arsénico.

En Tacna se ha realizado analices de arsénico mediante un kit portátil de Merck llamado Merckoquant cuyos resultados no se muestran por ser un análisis comparativa y de poca precisión; pero se ha traído las muestras de aquellos sitios donde se ha visitado para el análisis en laboratorio y cuyos resultados están en la Tabla 9 que muestra la concentración de arsénico, el cual se encuentra por encima del límite máximo permisible en agua de pozo en el distrito de Sama Las Yaras y que es utilizado por habitantes de la zona y en la escuela de Las Yaras, también se encontró valores elevados de arsénico en el poblado de Sama Inclán para agua usado mayormente en agricultura y ganadería que fue tomada del canal de regadío que pasa por el poblado, pero que de vez en cuando es usada en consumo humano por falta de agua, en la Comunidad de Calientes y Pascana de la Yarada es baja la presencia de arsénico.

Tabla 9. Concentración de arsénico en aguas de consumo de algunas comunidades de Tacna en octubre de 2004.

Comunidades de Tacna	pH	As mg/L
Comunidad de Calientes (Río)	4,5	0,04
Sama las Yaras (Regadío)	7,0	0,22
Sama las Yaras (Pozo, subsuelo)	6,5	0,14
Sama Inclán (Regadío)	7,0	0,23
La Yarada (Pozo, subsuelo)	7,0	0,01

Asimismo se determinó la concentración de arsénico y otras propiedades físico químicas del agua durante el periodo analizado y cuyos resultados se muestra en la Tabla 10, y se observó que el arsénico está por encima del límite permisible por la ley general de agua del Perú (0.050 mg/L) y la OMS (0.010 mg/L). Un valor promedio de pH de 7.13, a este valor de pH, típico de aguas superficiales naturales, indica que lo más probable es que el arsénico se encuentre como As (V).

En la Tabla 11 se muestran los valores del análisis químico completo para agua de pozo traída mediante tubos subterráneos hasta el poblado de Las Yaras, ha sido muestreada en el grifo de la Institución Educativa 42072 “Carolina Freyre Arias” del distrito de Sama las Yaras, la otra muestra es del canal de riego que pasa por Las Yaras que es utilizada para agricultura y ganadería de la zona, el análisis se realizó mediante la activación neutrónica K subcero en el laboratorio del Instituto Peruano de Energía Nuclear, IPEN, en muestras tomadas en Diciembre de 2004.

Los resultados indican la alta presencia de elementos químicos como arsénico, bromo, cesio, sodio, rubidio, estroncio, etc.

Tabla 10. Resultados de los parámetros fisicoquímicos medidos en muestras de agua de consumo humano de diferentes fuentes en el distrito de Sama, a presencia de arsénico en estas aguas está por encima del límite máximo permisible.

Parámetros	Diciembre 2004 Sama las Yaras		Febrero 2005 Sama las Yaras		Noviembre 2005 Sama las Yaras	Diciembre 2005 Sama las Yaras	Enero 2006	Marzo 2006		
	Consumo Humano (subsuelo)	Uso en ganadería y agricultura	Consumo Humano (subsuelo)	Uso en ganadería y agricultura	Consumo Humano (subsuelo)	Consumo Humano (subsuelo)	Sama las Yaras Consumo Humano (subsuelo)	Sama las Yaras consumo Humano (subsuelo)	Poza Asociación Amopaya	Reservorio riego tecnificado (Asociación Amopaya)
pH	7,16	8,68	7,1	8,33	7,15	6,8	7,0	7,54	6,83	8,52
Temperatura	26	26°C	27,5	24°C	20	23°C	21°C	20 °C	23 °C	23 °C
Alcalinidad mg HCO ₃ /L	4,64	5,21	9,27	5,33	307,3	298	151,3	153,1	36,6	31,7
Dureza total mg CaCO ₃ /L	512	385,4	370	476,7	795	807,5	950	915	300	628
Sólidos totales (g/L)	2,701	2,225	2,564	1,582	3,467	3,06	2,635	2,622	1,388	1,767
Sólidos disueltos (g/L)	2,662	2,176	2,561	1,528	3,423	2,84	2,625	2,612	1,353	1,746
Turbidez (NTU)	<5	200	<5	200	< 5	< 5	< 5	< 5	-----	-----
Cloruros (g/L)	0,466	0,398	0,477	0,257	-----	-----	-----	-----	-----	-----
Conductividad (uS/cm)	3160	2620	3000	1730	2612	2460	2420	3510	2430	2160
Arsénico total (mg/L)	0,160	0,172	0,143	0,265	0,173	0,152	0,149	0,126	0,028	0,172
Arsénico (III) (mg/L)	-----	-----	-----	-----	0,016	0,016	0,012	nd	nd	0,012

Tabla 11. Resultado del análisis químico de muestras de agua de Sama las Yaras de diciembre de 2004, método empleado Activación Neutrónica K subcero. (Tomado del informe N° 1068).

Elemento	Unidad	Domiciliario (pozo)	canal de riego
Al	ppb	<100	1220
As	ppb	171	94
Br	ppb	602	164
Ca	ppm	268	61
Cl	ppm	463	83
Co	ppb	< 2	2.0
Cr	ppb	< 100	< 100
Cs	ppb	124	31
Mg	ppm	53	11
Mn	ppb	< 5	143
Na	ppm	372	64
Rb	ppb	166	< 50
Sb	ppb	9	3

En muestras tomadas desde noviembre de 2005 se ha analizado la concentración de arsénico (III) encontrando que solo había aproximadamente el 10 %, por lo tanto la mayor cantidad de arsénico esta en forma de arsénico (V), estos resultados están indicados en la tabla 10.

En la Figura 15 se grafica la tendencia de la concentración de arsénico total durante el periodo analizado donde se observa que la concentración esta siempre por encima de limite máximo permisible por la OMS y ley general de aguas del Perú para aguas de consumo humano. Al mismo tiempo se ha probado algunos métodos de remoción para arsénico total en el mismo lugar, es decir en Sama las Yaras.

Primero se ha probado con solución de hierro (III) 0.054 mM con jugo de limón y citrato de sodio 0.030 mM, para ello se dispuso de botellas PET a los cuales se ha llenado 700 mL de agua con concentración de arsénico inicial de 0.160 mg/L, se ha adicionado 5 gotas de limón y solución de citrato de sodio para tener una relación molar hierro/citrato de 1.8 en la muestra de agua final, que ha sido determinado en experimentos de laboratorio ser buena para la remoción de arsénico (III), luego irradiados al sol por 4 horas desde las 10 de la mañana en un día soleado.

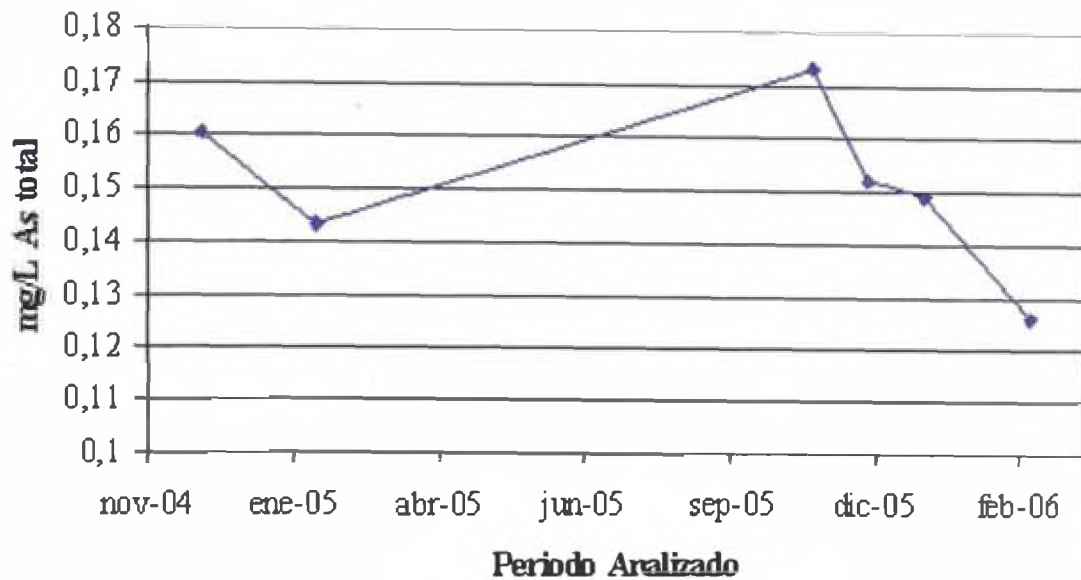


Figura 15. Variación de la concentración de arsénico total durante el tiempo analizado.

El resultado de esta prueba se observa en la Figura 16 donde no hay una buena remoción para ninguno de los experimentos aunque con citrato de sodio, se obtuvo una remoción de hasta 54 % del arsénico total, por alguna razón no hubo una buena coagulación y precipitación de los flocúlos de hierro, esta prueba era solo para observar como es la remoción de los reactivos agregados mas no es el objetivo del trabajo, por ello no se hizo mas pruebas.

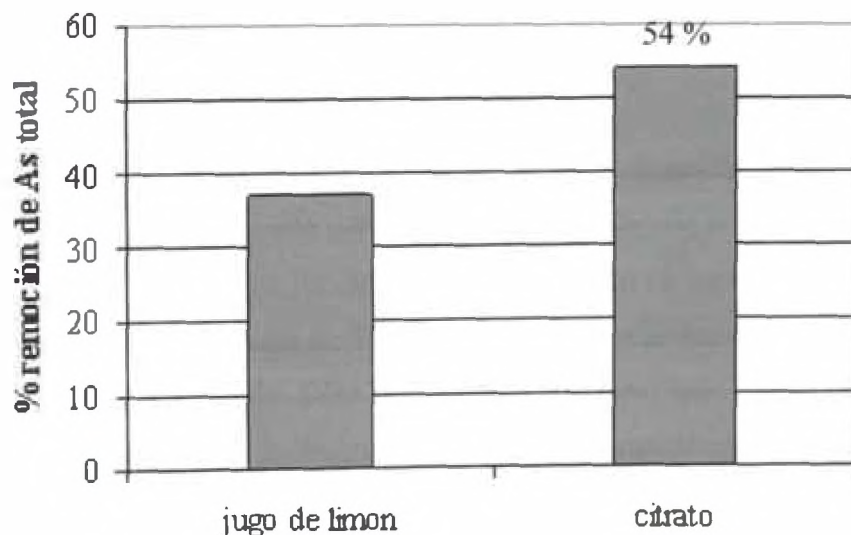


Figura 16. Porcentaje de remoción de arsénico total con solución de hierro (III) en agua de Sama Las Yaras.

Por otro lado lo que mas importaba era obtener iones de hierro en el agua analizada, por otro método que no sea usar reactivos químicos, para ello se ha probado la oxidación de alambres de enfardar, los cuales se han introducido dentro de las botellas con agua y expuestos al sol durante 4 horas en diferentes cantidades, al final de la exposición se retiran los alambres y se analiza la concentración de hierro total por el método colorimétrico con 1-10 fenantrolina, el resultado que se obtuvo esta indicado en la Figura 17 donde se aprecia que en 4 horas de exposición al sol con 3 gramos de alambre de tiene 3,11 mg/L de iones hierro, y con 6 gramos de alambre de tiene en solución 6,41 mg/L.

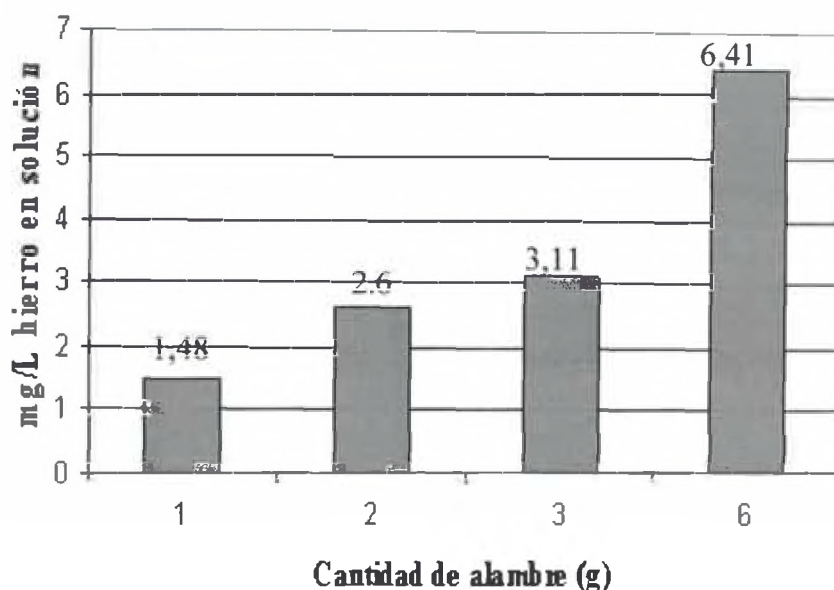


Figura 17. Concentración de hierro obtenido por oxidación del alambre en 4 horas de irradiación en agua de Sama Las Yaras.

Luego que se ha probado que es posible obtener iones de hierro a partir de alambres de enfardar, se ha probado para realizar la remoción de arsénico de agua en la localidad de Sama las Yaras, distrito del mismo nombre, en el departamento de Tacna, para ello se dispuso varias botellas de 700 mL con agua y alambre mas 3 gotas de jugo de limón y se puso a irradiación solar por 4 horas tal como muestra la Figura 18 a), luego de 4 horas de irradiación se observa una coloración amarillenta del agua dentro de las botellas como se observa en la Figura 18 b), al finalizar se retira el alambre de las botellas y estas se dejan en forma vertical por toda la noche para ser filtradas con paños de algodón en embudos de plástico como se observa en la Figura 19.

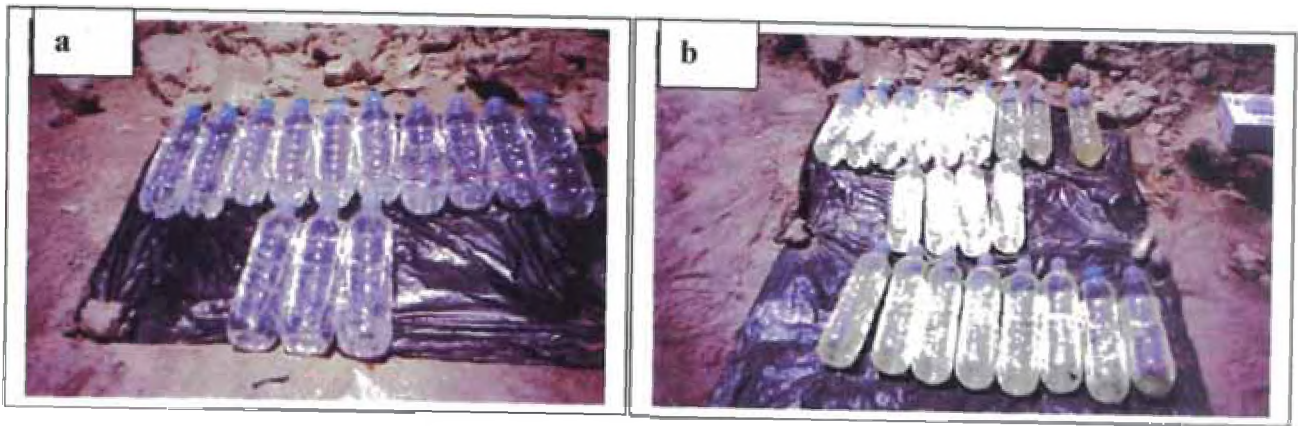


Figura 18. a) Botellas con agua al inicio de la irradiación, b) Botellas con agua durante la irradiación solar, se observa el cambio en las botellas.



Figura 19. Filtración de los flocúlos de hierro formados en el agua.

Los resultados de la prueba muestran que la remoción de arsénico con concentración inicial de 0.160 mg/L en agua de pozo de Sama Las Yaras en todas las botellas fue buena, con tres gramos de alambre es suficiente para remover el 92% con 6, 9, y 12 gramos la remoción esta por encima de 94 % no fue posible la determinación del arsénico por el método empleado que tiene como limite 10 ug/L, los valores de arsénico están mostradas en la tabla 12 y se observa que para alambres de 6, 9 y 12 son menores a 0.010 mg/L.

Tabla 12. Agua de consumo humano con 0.160 mg/L de arsénico total inicial y 4 horas de irradiación tratado con alambre de hierro y jugo de limón.

Alambre (gr)	Arsénico total residual mg/L	% remoción
3	0,015	92
6	< 0,010	> 94
9	< 0,010	> 94
12	< 0,010	> 94

Otra prueba realizada en febrero de 2005 con concentración de arsénico inicial de 0.143 mg/L hallado en el agua de subsuelo de Sama las Yaras, cuyos resultados experimentales y los valores del porcentaje de remoción utilizando alambres de hierro con jugo de limón y sin jugo de limón están indicadas en la Tabla 13 y graficadas en la Figura 20, donde se observa que sin usar limón también se logra remover hasta 83 % de arsénico con 6 gramos de alambre y 4 horas de irradiación solar.

Tabla 13. Remoción de Arsénico total con alambre de hierro con jugo de limón y sin jugo limón.

Alambre (gr)	% Remoción con jugo de limón	% Remoción sin jugo de limón
2	60 %	64 %
3	79 %	66 %
6	93 %	83 %

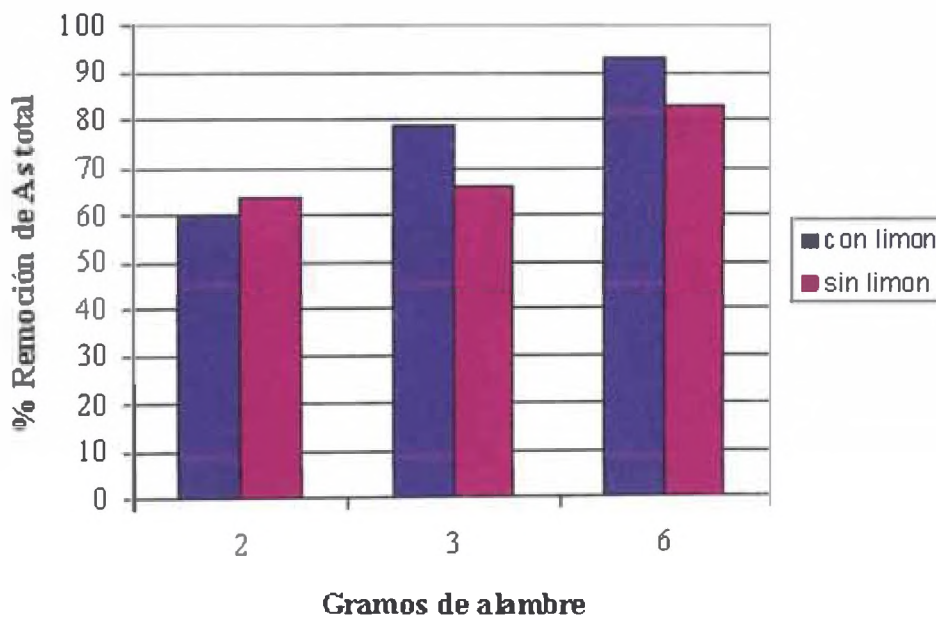


Figura 20. Remoción de As total usando alambre de hierro con jugo de limón.

También en estas muestras se ha analizado la concentración de hierro residual en las muestras de agua tratada encontrando que esta concentración es menor en aquellas muestras que contienen jugo de limón para muestras con 3 y 6 gramos de hierro lo que se indica en la Tabla 14 y se comparan en la Figura 21, esto quiere decir que la floculación y posterior precipitación es mejor en estas muestras con limón y esto se observa en la forma del precipitado final siendo estas mas consistentes y fáciles de filtrar, mientras que los precipitados sin jugo de limón son mas débiles y se debe tener

mayor cuidado al momento de filtrar ya que con facilidad se levanta del fondo de las botellas.

Tabla 14. Concentración de Fe (mg/L) en las muestras de agua final.

Alambre (gramos)	Con jugo de limón	Sin jugo de limón
2	0,6 mg/L	0,5 mg/L
3	0,3 mg/L	0,9 mg/L
6	0,5 mg/L	1,0 mg/L

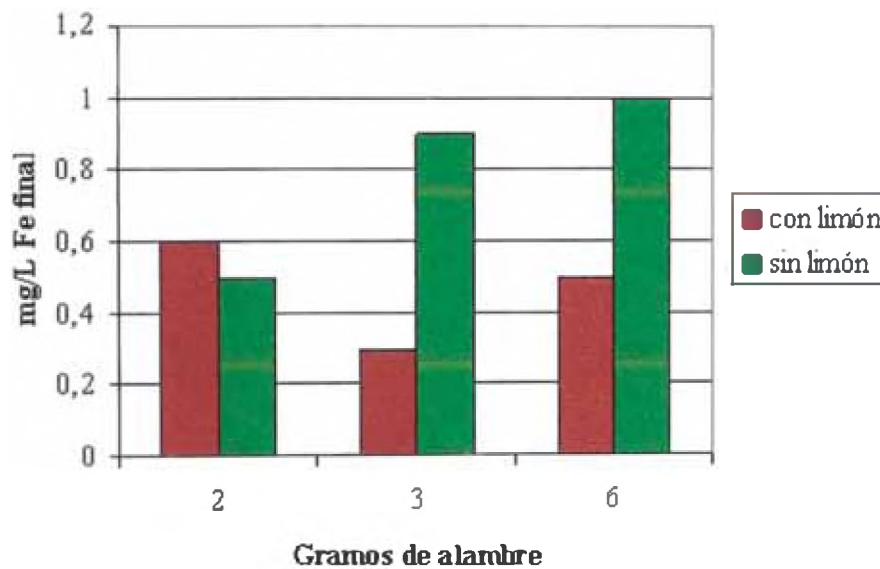


Figura 21. Concentración de Hierro final en agua tratada con limón y sin limón

Como en la prueba anterior se observó que la remoción con limón y sin limón tienen similar porcentaje de remoción se ha insistido en esta prueba para conocer el efecto del limón en la remoción, para ello se ha realizado otra prueba en noviembre y diciembre de 2005 a partir de la fecha también se analizó la presencia de arsénico (III), lo cual contenía solo alrededor del 10 % del arsénico total tal y como muestra la tabla 10 de resultados.

En esta prueba realizada en noviembre de 2005 se prueba la remoción de arsénico con concentración inicial de 0.173 mg/L con 3 y 6 gramos de alambre usando limón y sin limón, luego se dejó las muestras irradiadas por 4 horas al sol en reposo en forma vertical se observaron que las botellas con limón presenta una precipitación mas

eficiente ya que el color del agua en la parte superior era mas transparente y los flóculos de hierro están en la base de las botellas como se observa en la Figura 22 a) sin embargo en las botellas sin limón se observa una precipitación de hierro incompleta, porque el color del agua en la parte superior era aun turbia en forma de polvo que al moverlas para filtrar se levantan con facilidad del fondo de las botellas como se observa en la Figura 22 b), los resultados obtenidos en porcentaje de remoción se muestra en la Figura 23 donde las botellas con limón tienen una remoción mayor al 95 %, mientras que las botellas sin limón tienen una remoción de 90 %, pero con una cuidadosa y más lenta filtración en paños de algodón.

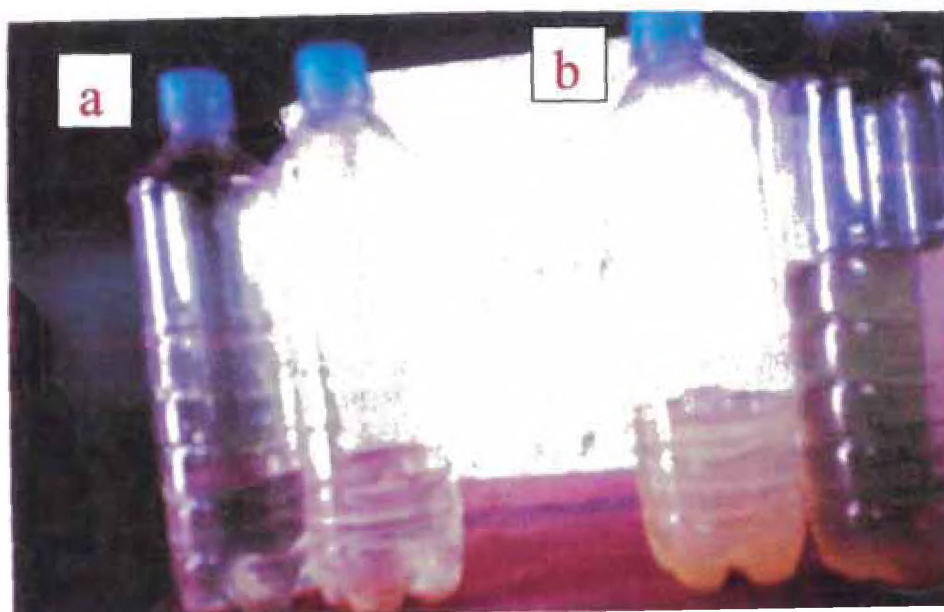


Figura 22. Luego de precipitación, a) con limón y b) sin limón

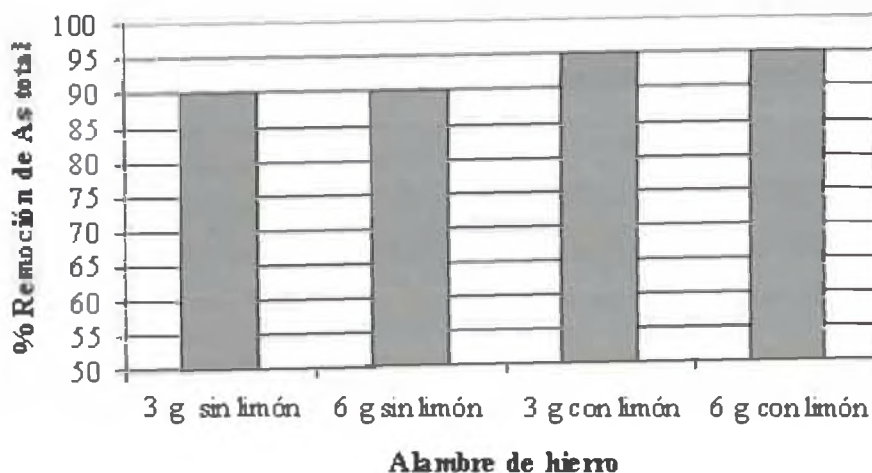


Figura 23. Remoción de arsénico en agua de Sama las Yaras usando alambres de hierro. Nov. 2005.

Las muestras tratadas con 3 y 6 gramos de alambre con 3 gotas de jugo de limón en noviembre de 2005 se han enviado al IPEN para el análisis de arsénico mediante activación neutrónica y el resultado nos confirmó una buena remoción ya que partiendo de una concentración inicial reportado por este análisis de 135.12 ug/L al final se obtiene agua con 4.43 ug/L con 3 gramos de alambre y para 6 gramos de alambre el arsénico no fue detectado con un límite de detección de 0.8 ug/L, estos valores están mostrados en la Tabla 15, donde se observa que el porcentaje de remoción para 3 gramos de alambre y 3 gotas de jugo de limón fue de 96.7 %, mientras que para 6 gramos de alambre y 3 gotas de limón la remoción está por encima del 99.4 % siendo ambos una buena remoción que llega a tener arsénico por debajo del límite recomendado por el OMS que es de hasta 10 ug/L en aguas de consumo humano como se observa en la Figura 24.

Tabla 15. Resultado de remoción de arsénico con alambre de hierro, y limón, analizado en IPEN, (tomado del certificado de análisis 1117).

Muestra	Unidad	As +/- LC	LD	% Remoción
Original	µg/L	135.12 +/- 0.10		
Tratada 3 gr alambre	µg/L	4.43 +/- 0.03		96.7
Tratada 6 gr alambre	µg/L	ND	0.8	< 99.4

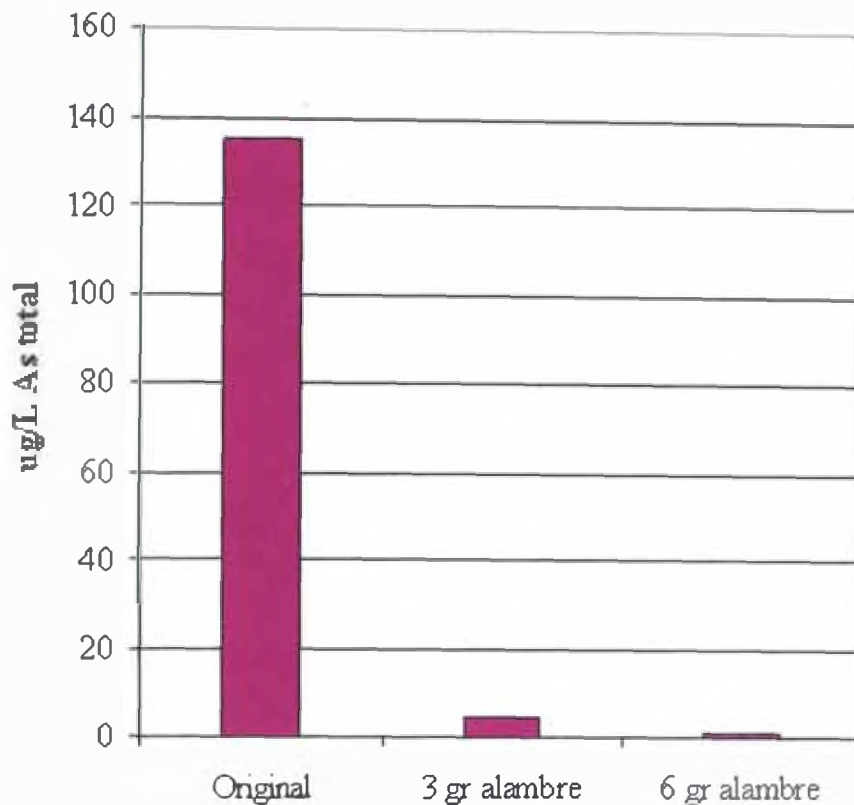


Figura 24 Remoción de arsénico con alambre de hierro en agua de Sama Las Yaras.

Las muestras de las pruebas realizadas en diciembre de 2005 también han sido enviadas al IPEN para el análisis de arsénico donde la Tabla 16 describe el tipo de prueba y los resultados que se han obtenido para arsénico total, donde el análisis de la muestra original no se realizó en IPEN por falta de muestra por ello se calculó el porcentaje de remoción a partir del valor encontrado en laboratorio, los resultados indican que en todos los casos hay una remoción superior al 94 % quedando arsénico residual de 8.69 ug/L para agua tratada con 3 gramos de alambre y sin limón, para 3 gramos de alambre y 3 gotas de jugo de limón fue de 2.8 ug/L, mientras que con 6 gramos de alambre y sin limón hay 5.2 ug/L de arsénico residual, para 6 gramos de alambre y 3 gotas de limón queda menor a límite de detección del instrumento de 0.8 ug/L de arsénico residual, en todos los casos se alcanzan valores menores al recomendado por la OMS de 10 ug/L para arsénico en agua de consumo.

Tabla. 16. Remoción de arsénico con alambre de hierro en agua de Sama las Yaras, analizado en IPEN, (tomado de certificado de análisis 1120), muestra original 152 ug/L (analizado en laboratorio)

Muestra	Unidad	Concentración	LD	% Remoción	Características de las muestras
MA 1	µg/L	NHM			Muestra original Sama las Yaras
MA 2	µg/L	8.69 ± 0.40		94,3	Muestra tratada con 3 gramos de hierro y sin limón
MA 3	µg/L	2.80 ± 0.12		98,2	Muestra tratada con 3 gramos de hierro y 3 gotas de limón
MA 4	µg/L	5.20± 0.21		96.6	Muestra tratada con 6 gramos de hierro y sin limón.
MA 5	µg/L	N.D	0.8	> 99.5	Muestra tratada con 6 gramos de hierro y 3 gotas de limón

En las Tablas 17 y 18 se realiza la comparación entre los elementos químicos analizados en las muestras de agua original y el agua tratada con 6 gramos de alambre y 3 gotas de limón, en Enero de 2006, se observa que para arsénico la remoción es casi completa, mientras que para hierro hubo un incremento de 32 ug/L en el agua original hasta 399 ug/L, pero este valor esta por debajo del limite máximo permitido en agua de consumo humano de 1000 ug/L, por lo tanto al final no hay contaminación con hierro en este tipo de tratamiento.

Tabla 17. Resultado del análisis químico de muestras de agua de Sama las Yaras de Enero de 2006, método empleado Activación Neutrónica K subcero. (Tomado del informe N° 1128).

Elemento	Unidad	Concentración (+/- LC.)	LD
As	µg/L	153.0 +/- 4.0	
Br	µg/L	602 +/- 22	
Ce	µg/L	1.9 +/- 0.4	
Co	µg/L	0.3*	
Cr	µg/L	ND	< 50
Cs	µg/L	100.0 +/- 4.3	
Fe	µg/L	32.0 +/- 5.0	
Na	µg/L	379200 +/- 15900	
Rb	µg/L	159.4 +/- 6.3	
Sb	µg/L	6.20 +/- 0.46	
Se	µg/L	3.6 +/- 1.1	
Sm	µg/L	0.40 +/- 0.02	
Sr	µg/L	1690 +/- 90	
U	µg/L	6.2 +/- 0.5	
Zn	µg/L	81*	

Tabla 18. Resultado del análisis químico de muestras de agua de Sama las Yaras tratada de Enero de 2006, método empleado Activación Neutrónica K subcero. (Tomado del informe N° 1128).

Elemento	Unidad	Concentración (+/- LC.)
As	µg/L	ND
Ba	µg/L	85.2 +/- 13.8
Br	µg/L	830 +/- 190
Ce	µg/L	1.8 +/- 0.7
Co	µg/L	1.0 +/- 0.4
Cr	µg/L	ND
Cs	µg/L	114.6 +/- 5.5
Fe	µg/L	399 +/- 87
Na	µg/L	501000 +/- 99000
Rb	µg/L	182 +/- 14
Sb	µg/L	8.5 +/- 1.8
Se	µg/L	3.3 +/- 0.3
Sm	µg/L	0.65 +/- 0.12
Sr	µg/L	2015 +/- 96
U	µg/L	9.1 +/- 1.0
Zn	µg/L	141.8 +/- 1.8

CAPITULO V:

5. CONCLUSIONES

CAPÍTULO V: CONCLUSIONES

5.1 CONCLUSIONES

De acuerdo con los resultados obtenidos, tanto en laboratorio con aguas sintéticas conteniendo arsénico, como en trabajo en campo con aguas naturales contaminadas, se pueden resumir algunas conclusiones:

1. Este trabajo comprobó que el método para la remoción de arsénico propuesto con alambres de hierro y gotas de jugo de limón es muy efectivo removiendo hasta 99,4 % de arsénico, debido principalmente a que la mayor cantidad de arsénico se encuentra como arsénico V (mas del 90%), lo cual evita hacer una previa oxidación, para que posteriormente sea removido por la coagulación, floculación y posterior precipitación con iones hierro obtenidos de la oxidación del alambre.
2. Por lo tanto se modificó la tecnología RAOS para uso en las aguas de Sama Las Yaras del departamento de Tacna, de manera que simplemente se agrega hierro como alambre y gotas de limón de la zona al agua almacenada en botellas antes de su exposición a la luz solar, alcanzando una alta eficiencia en la remoción (99,4 %.)
3. Se comprobó que la aplicación del método RAOS para descontaminar las aguas de Sama las Yaras es factible siempre y cuando se realice una modificación de la tecnología para ser adaptada a cada realidad geográfica ambiental.
4. Debido a la ausencia de hierro natural en las aguas de Sama las Yaras, es necesario que se reemplace por una adición externa de una fuente de hierro, obteniéndose así resultados de remoción por arriba del 99 %.
5. Con la adición de tres gotas de jugo del limón en las botellas, se obtiene un porcentaje de remoción de arsénico mayor al 99 %.
6. El efecto de agentes de complejación (ácido cítrico) depende de las otras variables; parece ser beneficioso cuando la fuente de hierro esta en el estado de oxidación +2, mientras que no es muy importante en medios que contienen Fe(III). También es esencial garantizar las fuentes de alcalinidad y dureza para una buena coagulación y precipitación.

7. por otro lado es muy recomendable realizar el seguimiento del arsénico en diferentes estaciones del año para obtener la variación por épocas y continuar la implementación del método para la remoción, realizar otros trabajos complementarios para otros metales y otras fuentes que podrían ser en otros distritos de Tacna, además de probar técnicas para ablandar el agua y hacer una desinfección para que este tipo de aguas sean aptos para su consumo.

8. Finalmente el agua de esta zona tiene alto contenido de dureza y sólidos disueltos que hacen de esta agua un poco salado al gusto, los analices de los elementos químicos indica alta concentración de sodio que fue analizado por activación neutrónica, siendo necesario otros estudios para remover otros iones, ya que el hierro es casi específico para arsénico.

CAPITULO VI:
6. REFERENCIAS
BIBLIOGRAFICAS

CAPÍTULO VI: REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

6.1 REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- 1 Esparza M.L. y Wong M. *Abatimiento de Arsénico en aguas subterráneas para zonas rurales*. XXVI Congreso Interamericano de Ingeniería Sanitaria y Ambiental, 3 al 8 de Diciembre, Porto Alegre, Brasil, 1998.
- 2 Sevil Caniyilmaz; *Arsenic removal from groundwater by fe-mn oxidation and microfiltration*; B.S., Middle East Technical University, 2003.
- 3 Hidalgo, M.V; Apella, M.C; Litter, M.I; Blesa, M.A; *Tecnologías económicas de potabilización solar de agua en zonas aisladas de Latinoamérica*; Revista electrónica de la escuela de posgrado de la UNSAM, 2004.
- 4 Héctor D. Mansilla, Lorena Cornejo, Lara, F; Yáñez, J; Lizama, C; y Figueroa, L; *Remoción de Arsénico de Aguas del Río Camarones, Arica, Chile utilizando la tecnología RAOS modificada*, Cap. 2 En Remoción de arsénico asistida por luz solar en comunidades rurales de América Latina, Ed. Marta Litter y Héctor Mansilla, Bs. As. 2003 <http://www.cnea.gov.ar/xxi/ambiental/agua-pura/Raos-2003.pdf>.
- 5 María Gabriela García, Hurng J. Lin, G. Custo, Josefina d'Hiriart, Margarita del V. Hidalgo, Marta I. Litter, Miguel A. Blesa; *Solar Light induced removal of arsenic from contaminated groundwater: the interplay of solar energy and Chemicals variables*; solar energy 77 pág. 601-613; 2004.
- 6 Lorena Cornejo, Héctor D. Mansilla, Arenas, M. J; Flores, M; Flores, V; Figueroa, L; y Yáñez, J; *Remoción de arsénico en aguas del río Camarones, Arica, Chile, utilizando la tecnología RAOS modificada*. Cap. 4 En Avances en tecnologías económicas solares para desinfección, descontaminación y remoción de arsénico en aguas de comunidades rurales de América Latina (métodos FH y RAOS), Ed. Marta I. Litter y Antonio Jiménez González, Bs. As. 2004. <http://www.cepis.org.pe/bvsacd/arsenico/oea4.pdf>
- 7 María Gabriela García, Hurng J. Lin, G. Custo, Josefina d'Hiriart, Margarita del V. Hidalgo, Marta I. Litter, Miguel A. Blesa; *Avances en remoción de arsénico por*

oxidación solar en aguas de Tucumán, Argentina Cap. 2 En Avances en tecnologías económicas solares para desinfección, descontaminación y remoción de arsénico en aguas de comunidades rurales de América Latina (métodos FH y RAOS), Ed. Marta I. Litter y Antonio Jiménez González, Bs. As. 2004.

<http://www.cepis.org.pe/bvsacd/arsenico/oea4.pdf>

8 C. Jorge, J..Nieto, S..Ponce, J. Rodríguez, J. Solís y W. Estrada, *Remoción de Arsénico del agua mediante irradiación solar en Lima, Perú*, Cap. 3 en Remoción de arsénico asistida por luz solar en comunidades rurales de América Latina, Ed. Marta Liter y Hector Mansilla, Bs. As. 2003

<http://www.cnea.gov.ar/xxi/ambiental/agua-pura/Raos-2003.pdf>