

PLANTA PILOTO PARA LA REMOCIÓN DE ARSÉNICO EN AGUA: PRUEBA DE CAMPO

Eliana Berardozi⁽¹⁻²⁾, Gabriela Ortigoza⁽¹⁾, Fernando S. García Einschlag⁽²⁾ y Cecilia Lucino⁽¹⁾

⁽¹⁾ Dpto. Hidráulica, Facultad de Ingeniería, UNLP. Calle 47 N°200, CP (1900), La Plata, Argentina.

⁽²⁾ Instituto de Investigaciones Físicoquímica Teóricas y Aplicadas (INIFTA), Dpto. de Química, Facultad de Ciencias Exactas, UNLP. Calle 64 Diag. 113, CP (1900), La Plata, Argentina.
eliana.berardozi@gmail.com

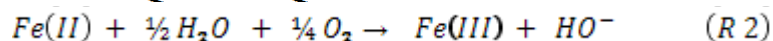
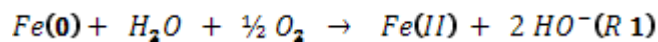
INTRODUCCIÓN

El arsénico (As) es uno de los elementos que por su elevada toxicidad, ejerce una significativa limitación sobre la potabilidad del agua. Elevadas concentraciones (>10 µg/l, límite OMS) afectan a 140 millones de personas en 70 países a lo largo del mundo (Ravenscroft et al. 2009). La llanura Chaco-Pampeana es una región reconocida a nivel mundial por su alto contenido de As en agua subterránea, donde el área involucrada abarca 10⁶ km² de nuestro país afectando a 4 millones de habitantes (Bundschuh et al. 2004; Bhattacharya et al. 2006). En la Provincia de Buenos Aires un 87 % del territorio se ve afectado, y se han identificado zonas con niveles de As >100 µg/l, principalmente en las zonas sur y noroeste (Auge et al. 2005).

La ingesta prolongada de agua con tenores elevados de As causa daños al organismo, dando lugar a una enfermedad conocida como hidroarsenicismo crónico regional endémico (HACRE). Produce cáncer de riñón, hígado, pulmón entre otros, además de otros efectos. Se acumula en huesos, músculos y piel. Se fija en pelos y uñas produciendo hipo/hiper pigmentación, queratosis y cáncer de piel. Por ello, es fundamental buscar soluciones técnicas eficaces y de bajo costo para poder obtener agua libre arsénico y dar una respuesta a este problema.

El objetivo del presente trabajo fue verificar el funcionamiento de un prototipo desarrollado en la UNLP mediante pruebas de campo, empleando una fuente natural de agua subterránea. Analizar las dificultades operativas encontradas por los usuarios y proponer alternativas de diseño para el mejoramiento del prototipo desarrollado.

El prototipo desarrollado se basa en el empleo de la técnica "Hierro Cero-Valente" (ZVI), que opera de manera continua para obtener hasta 1000 l/día de agua libre de arsénico. La técnica empleada (ZVI) involucra procesos de adsorción y/o co-precipitación de contaminantes sobre especies oxidadas de hierro metálico. En presencia de oxígeno el hierro metálico es oxidado a Fe(II) a través de la reacción R1. Posteriormente el Fe(II) es oxidado a especies de Fe(III) mediante la reacción R2. En estas condiciones las especies férricas producidas generan fases coloidales capaces de remover el As:



Las pruebas de campo fueron realizadas en la Cooperativa de provisión de aguas de Castelli perteneciente a FEDECOBA (Federación de Cooperativas de Electricidad y Servicios de la Provincia de Buenos Aires Limitada), quienes se vieron interesados en probar esta nueva tecnología.

PARTE EXPERIMENTAL

Materiales y metodología

Los ensayos fueron realizados utilizando un prototipo continuo, diseñado para tratar

caudales de hasta 1000 litros por día de agua. El mismo cuenta con un reactor tubular a escala piloto de 6800 ml relleno con lana de acero comercial (Mapavirulana ®) como primera etapa, un segundo módulo de aireación/contacto/pre-filtrado y un tercer módulo para la filtración de sólidos. El caudal a tratar ingresa al sistema por gravedad desde un tanque elevado, pasando por un sistema de corrección automática de pH mediante una bomba dosificadora de HCl previo al ingreso del agua al reactor. En el primer diseño, los 3 módulos se ubicaron sobre una misma base de apoyo cubiertos por una carcasa tal como se muestra en la Figura 1. Luego de la primera prueba, se realizaron modificaciones al sistema con el objeto de mejorar sus prestaciones y facilitar su operación. El prototipo modificado, empleado durante la segunda prueba, se muestra en la Figura 2.

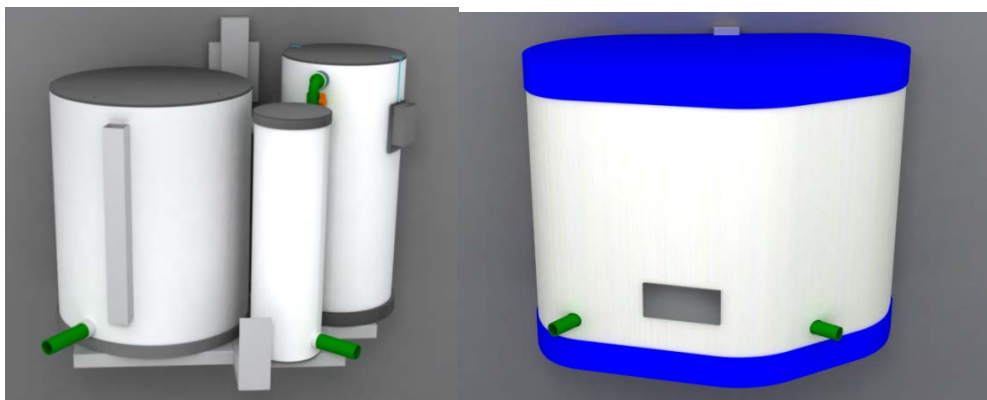


Figura 1. Esquema de la estructura interna del prototipo y vista exterior.



Figura 2. Esquema y foto del segundo prototipo utilizado.

Se trabajó con agua proveniente de un pozo fuera de uso por su alto contenido de As (~130 ppb). Diariamente se trasladó agua de este pozo para operar la planta de manera continua de lunes a viernes con un caudal de 700 l/día. Previo a la realización de las pruebas, se realizó un muestreo del pozo para la realización de análisis fisicoquímico del agua a tratar.

Se realizó un monitoreo diario del caudal por parte de los operadores quienes, tres veces por semana, determinaron el contenido de As en campo y tomaron muestras de agua tratada para su posterior análisis en el laboratorio de la Facultad (donde se determinaron los niveles de As, Fe(II), Fe(III) y Fe total). Eventualmente también se realizaron muestreos para un análisis fisicoquímico completo del agua tratada por parte de un laboratorio externo.

Las concentraciones de Fe(III) y Fe(II) se cuantificaron espectrofotométricamente, a través de los complejos formados con KSCN y o-fenantrolina, respectivamente. La absorbancia del complejo de color formado con KSCN se registró a 525 nm y la del complejo formado con o-fenantrolina a 510 nm. La determinación de arsénico en las muestras de

agua se realizó empleando el método de dietilditiocarbamato de plata (AgDDTC). Los parámetros analizados y las técnicas mediante las cuales fueron realizadas las caracterizaciones fisicoquímicas completas se muestran en la Tabla 1.

Tabla 1. Parámetros fisicoquímicos determinados y técnicas utilizadas.

PARÁMETRO	MÉTODO	PARÁMETRO	MÉTODO
pH	SM M 4500 H - B - Potenciométrico	Sulfatos	SM M 4500 SO4 -E - Turbidimétrico
Conductividad	SM M 2510 B	Nitratos	SM M 4500 NO3- -E Espectrofotometría UV Vis
Turbiedad	SM M 2130 B - Nefelométrico	Nitritos	SM M 4500- NO2- -B Espectrofotometría UV Vis
Color	SM M 2120 B modificado	Fluoruros	SM M 4500 F -D - Espectrofotométrico
Olor	SM 2150 - B - Organoléptico	Arsénico	EPA SW 846 M 7061A - EAA Generación de hidruros
Aspecto	SM 2110	Amonio	SM M 4500 NH3 -C - Espectrofotométrico
Sólidos totales disueltos	SM M 2540 C - Gravimétrico	Hierro Total	SM M 3500 Fe - EAA
Dureza	SM M 2340 C - Titulométrico EDTA	Manganeso	SM M 3111 Mn - EAA
Alcalinidad Total	SM M 2320 B - Titulométrico	Fosfatos	SM 4500 P -21 st Ed
Cloruros	SM M 4500 Cl - B - Titulométrico		

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Primera prueba

Durante la primera prueba se detectaron algunos inconvenientes que en conjunto fueron solucionados y registrados para luego realizar las modificaciones necesarias. El acceso restringido al prototipo por la parte superior, originado por la carcasa, dificultó la limpieza del filtro. Además, la demanda de limpieza en las primeras semanas fue mayor a la esperada, problema originado por exceso de ácido durante los primeros días de operación, el cual fue rápidamente corregido regulando adecuadamente el sistema de control de pH.

Los resultados obtenidos durante la primera prueba mostraron que, pese a los problemas detectados, se pudo remover el arsénico del agua de pozo con una concentración de 0.132 ppm a un valor por debajo de 0.01 ppm, durante aproximadamente 17 días con un caudal de 700 l/día de agua. Esto resultó muy positivo considerando que se trataba de la primera prueba realizada con agua real y operando la planta con personal no especializado en la técnica de remoción.

Con respecto al contenido de hierro total en el agua tratada, durante los primeros 15 días se detectaron concentraciones por encima del límite permitido de 0.3 ppm a causa del exceso de ácido suministrado al sistema. Luego de regulada esta situación el contenido de este metal disminuye por debajo de 0.1 ppm.

Segunda prueba

A partir de las observaciones realizadas durante la primera prueba se incorporaron modificaciones al prototipo y se realizó una nueva prueba de aproximadamente dos meses de duración, con un cambio del relleno de ZVI en la columna luego de transcurrido el primer mes. Las principales modificaciones realizadas fueron: i- la incorporación de un mezclador estático en línea luego de la inyección de ácido para disminuir su consumo; ii- el cambio del filtro por uno de mayor diámetro y altura para aumentar su tiempo de operación; e iii- la eliminación de la carcasa para facilitar el acceso a los módulos y la limpieza del equipo.

Los resultados de la segunda prueba muestran porcentajes de remoción del orden del 95-100 % durante dos períodos de 28 días. Los análisis externos también verificaron la eficiencia del proceso al obtener concentraciones de As por debajo del límite de detección para las dos muestras de agua tratada llevadas a analizar (Tabla 2). Con respecto al resto de los valores analizados, se puede observar que no se produjeron alteraciones en otros parámetros de calidad del agua a lo largo del tratamiento. En especial se verifica que el contenido de hierro se encuentra por debajo del límite máximo admisible.

Tabla 2. Resultados análisis fisicoquímico en muestras de agua sin tratar y tratadas durante la segunda prueba.

Parámetros	Sin tratar 15/5/15	Tratada 11/5/15	Sin tratar 28/12/15	Tratada 28/12/15	Límite CAA*	Unidad	LD**
pH	8.0	6.96	8.5		6.5 - 8.5	U de pH	0,1
Conductividad	793		821	945	-	µmhos/cm	1
Turbiedad	<3	<3	<3	<3	<3	NTU	3
Color	<3	<3	<3	<3	<5	U de Color	3
Olor	Inodoro	Inodoro			Inodoro	-	-
Sólidos totales disueltos		585	522	552	1500	mg/l	1
Dureza	144	134	139	137	400	mg de CaCO ₃ /L	1
Alcalinidad Total	372	-	382	249	-	mg de CaCO ₃ /L	1
Cloruros	22	126	24	138	350	mg/L	1
Sulfatos	16	20	17	20	400	mg/L	1
Nitratos	13.9	14.4	14.9	11.5	45	mg/L	0,5
Nitritos	0.013	0.099	0.014	<0.005	0.1	mg/L	0,005
Fluoruros	1.08	1.25	1.34	1.32		mg/L	0,03
Arsénico	0.132	<0.003	0.115	<0.003	0.01	mg/L	0.003
Amonio	<0,1	0.2	0.1	0.1	0.2	mg/L	0,1
Hierro Total		0.112	0.024	0.042	0.3	mg/L	0.006
Manganeso		0.238	<0.006	0.012	0.1	mg/L	0.006
Fosfatos			0.43	<0.01	-	mg/L	0.01

*Límite establecido por el Código Alimentario Argentino** Límite de detección de la técnica

Con respecto a la operación del prototipo, como se esperaba, al aumentar el área de filtración no sólo disminuyeron las tareas de limpieza necesarias sino también el resto de actividades de mantenimiento.

Análisis curvas de ruptura

El comportamiento de sistemas de flujo continuo a través de un lecho fijo puede caracterizarse en términos de curvas de ruptura, obtenidas por el trazado de los valores de C/C_0 en la salida de las columnas en función del tiempo de tratamiento. Estas curvas suelen mostrar un perfil en forma de S, y para un contaminante determinado, los parámetros que la definen dependen tanto de las propiedades del lecho, así como de las condiciones de operación (Einschlag & Triszcz 2008). En la Figura 3 se muestra la curva de ruptura construida a partir de los datos de concentración de arsénico a la salida de la columna para una concentración de entrada de 132 ppb (C_0).

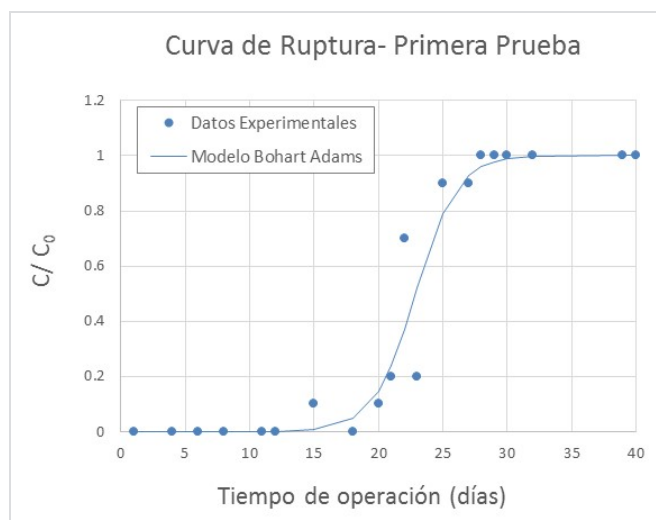


Figura 3. Curva de ruptura correspondiente a la primera prueba.

Los valores experimentales de la curva de ruptura fueron ajustados utilizando el modelo de Bohart-Adams (Ec. 1).

$$\frac{\bar{C}}{C_0} = \frac{1}{1 + \exp\left(\frac{k_{ab}N_0Z}{v_{filt}} - k_{ab}C_0 t\right)} \quad (\text{Ec. 1})$$

A partir del conocimiento de las condiciones utilizadas para el ensayo: concentración de contaminante en la entrada (C_0), velocidad de filtración (v_{filt}) y largo del lecho (Z), el modelo simplificado de Bohart-Adams permite caracterizar el sistema estudiado mediante la estimación de sólo dos parámetros: i- la capacidad de la columna (N_0), y ii- la constante cinética del lecho (k_{ab}). En la Tabla 5 se muestran las condiciones operativas empleadas y los resultados del ajuste de los datos obtenidos durante el primer ensayo de campo.

Tabla 5. Resultados del ajuste de la primera curva de ruptura mediante el Modelo de Bohart Adams.

Datos		Parámetros calculados	
Altura de lecho (Z)	45 cm		
Conc. de As a la entrada (C_0)	0.1 mg/l		
Masa de ZVI	500 gr	Máx. capacidad del lecho (N_0)	170 mg/l
Velocidad de filtración (v_{filt})	140 cm/h	Cte. Cinética del lecho (k_{ab})	$0.258 \text{ (mg/l)}^{-1}\text{h}^{-1}$

Hay que destacar que el modelo de Bohart-Adams es un modelo simple que se aplica a lechos en los que la retención del contaminante se produce por adsorción sobre un lecho químicamente inerte. En el caso de los sistemas basados en el empleo de ZVI no solo intervienen mecanismos adsorptivos y el lecho fijo va modificándose con el tiempo de servicio debido a la acumulación de productos de corrosión sobre la superficie de ZVI. Por este motivo, los parámetros estimados empleando la ecuación 1 sirven como una primera aproximación para la caracterización del sistema y son utilizados solo para comparar resultados de pruebas realizadas con el mismo tipo de sistema.

A partir de las curvas de rupturas es posible también, determinar los tiempos de servicio para cada prueba, definido como el tiempo de operación por encima del cual la concentración del contaminante supera el máximo admisible. En la Figura 4 se pueden observar los tiempos de servicio correspondientes a las dos pruebas realizadas. La primera curva de ruptura obtenida muestra un tiempo de servicio cercano de 19 días mientras la segunda alcanza los 27 días. Para mayores tiempos de servicio, el contenido de As en los

efluentes medidos en cada prueba superaron el límite permitido por la OMS ($Cr=0.01$ mg/l, concentración de ruptura, ver línea roja Figura 4).

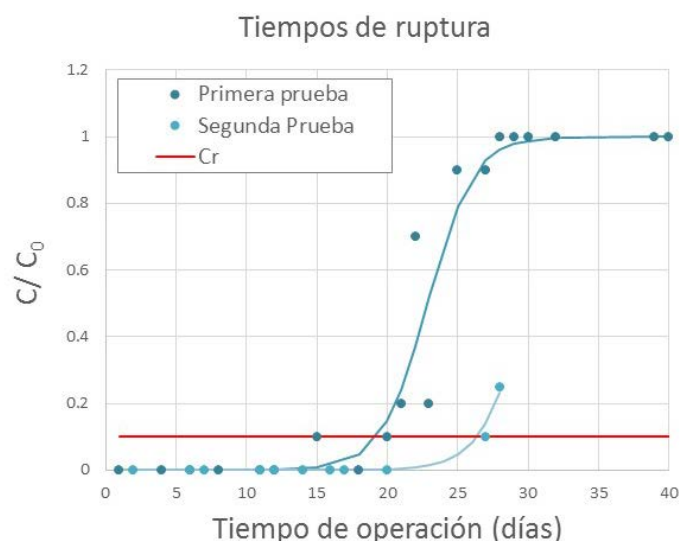


Figura 4. Tiempos de ruptura para las dos pruebas de campo realizadas.

Estudios previos realizados en nuestro laboratorio han mostrado que para tiempos de operación por encima del tiempo de ruptura, las concentraciones de $Fe(II)_{Filt}$ a la salida del primer módulo son siempre menores a 0.5 ppm. En este contexto cabe destacar que la alta tasa de consumo de ácido registrada durante el primer período de la primera prueba provocó una velocidad de corrosión mayor a la requerida, por este motivo la producción de $Fe(II)_{Filt}$ por parte del primer lecho se interrumpió uno días antes de lo previsto y el tiempo de servicio en la primera prueba fue menor.

CONCLUSIÓN

Las dos pruebas realizadas arrojaron resultados satisfactorios desde el punto de vista técnico, ya que permitieron verificar, utilizando una matriz de agua natural, que el diseño básico y la técnica empleada son eficaces para remover contenidos de arsénico del orden de 100 a 150 ppb presentes en aguas subterráneas en diversas regiones de la provincia de Buenos Aires.

La participación activa del personal de la cooperativa de Castelli resultó altamente productiva y el intercambio de información ha permitido solucionar varios inconvenientes que surgieron de la operación diaria del prototipo. Esto ha posibilitado realizar mejoras sustanciales al diseño y lograr un diseño más robusto y sencillo de operar.

Dado que los resultados obtenidos han sido muy alentadores, se ha previsto la posibilidad de realizar una nueva prueba de campo con un prototipo de mayor envergadura capaz de alcanzar caudales de tratamiento del orden de los 4 m³ diarios.

BIBLIOGRAFÍA

- Auge, M., Espinosa, G. & Sierra, L., 2005. Arsénico en el agua subterránea de la Provincia de Buenos Aires.
- Bhattacharya, P. et al., 2006. Distribution and mobility of arsenic in the Rio Dulce alluvial aquifers in Santiago del Estero Province, Argentina. *Science of the Total Environment*, 358, pp.97–120.
- Bundschuh, J. et al., 2004. Groundwater arsenic in the Chaco-Pampean Plain, Argentina: case study from Robles county, Santiago del Estero Province. , 19, pp.231–243.
- Einschlag, F.S.G. & Triszcz, J.M., 2008. ARSENIC REMOVAL IN CONTINUOUS SYSTEMS USING ZERO - VALENT IRON FIXED BEDS. In *Arsenic: Sources, Toxicity and Environmental Impact*. p. Chapter 16.
- Ravenscroft, P., Brammer, H. & Richards, K., 2009. Arsenic Pollution: A Global Synthesis. *John-Wiley & Sons, Oxford*.