

REVISION BIBLIOGRAFICA

3.1 Antecedentes.

⁽⁸⁾Las técnicas utilizadas actualmente son deficientes y costosas; la más efectiva: la coagulación de As(V) con sales de Al(III) y Fe(III), ofrece grandes ventajas en la remoción de arsénico, pero su aplicación se limita sólo a las aguas superficiales donde además de arsénico se tienen que reducir la turbidez, color y otros parámetros del agua. Además, la dosis de coagulante requerida para reducir el arsénico a un nivel aceptable es muy alta, originando grandes cantidades de lodos, que a su vez deben ser tratados y dispuestos adecuadamente.

⁽⁸⁾Estudios anteriores identifican los minerales que contienen óxidos de hierro como solventes alternativos de arsénico. Algunos logran, incluso, una eficiencia de hasta 100 % en su remoción, siempre y cuando se controle el pH entre 6.0 y 7.0 para evitar la solubilización del hierro. ⁽²⁾

Figura 1. Materiales filtrantes utilizados para remoción de arsénico.



⁽⁹⁾Mediante estudio piloto realizado en uno de las fuentes subterráneas en Hidalgo fue evaluada la remoción de arsénico por filtración a través de un lecho de dicho material, seguido de otro filtro empacado con zeolita recubierta con óxidos de manganeso.

Figura 2. Remoción de arsénico por filtración.

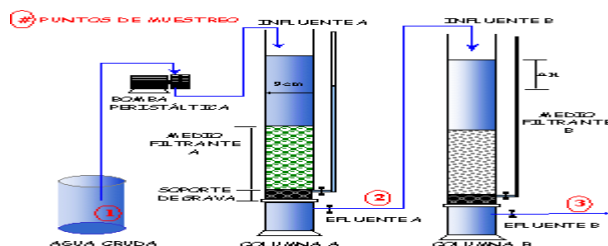
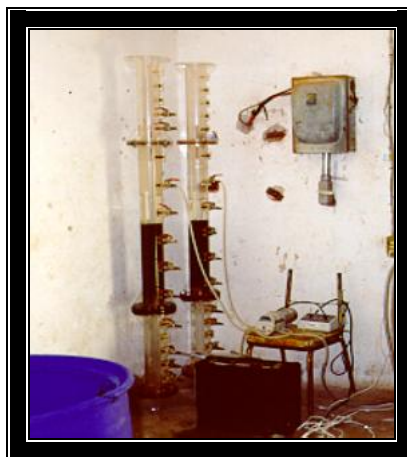


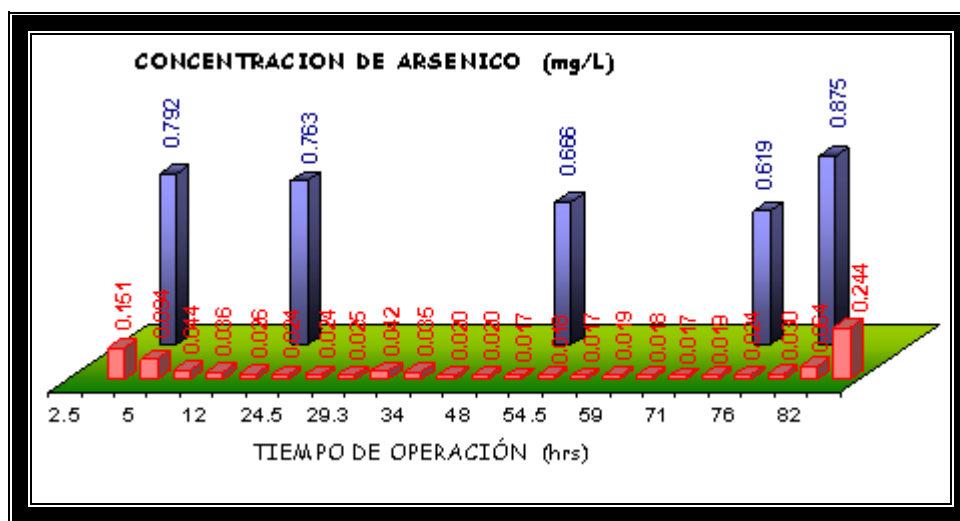
Foto 1. Modelo experimental.



Los dos filtros funcionan en serie, figura 2, el segundo filtro fue conectado para remover el hierro presente en el agua cruda del pozo, así como el desorbido por el lecho del mineral.

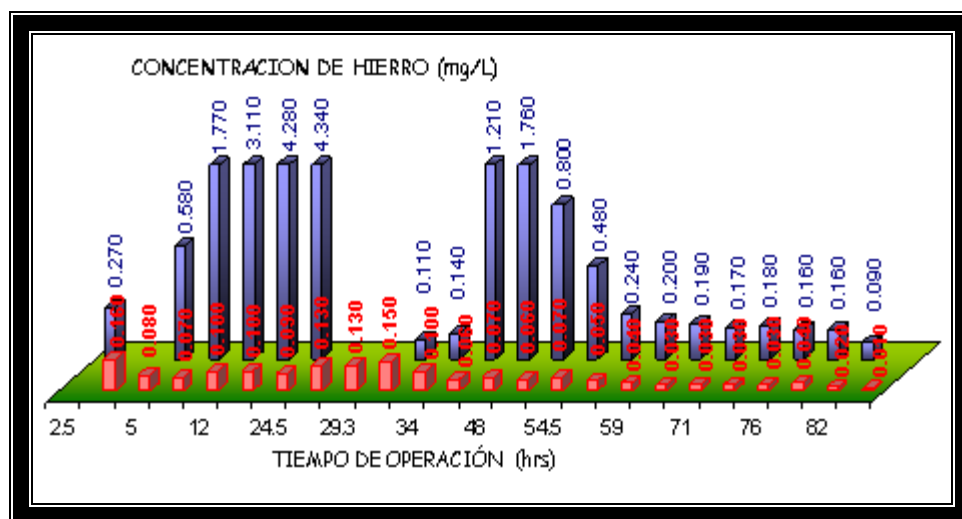
El grado de remoción del arsénico se puede apreciar por la diferencia de su concentración en la alimentación y el efluente del sistema como se observa en la gráfica 1.

Gráfica 1: Concentración de Arsénico en el Agua Cruda y en el Agua Producida



⁽⁹⁾La concentración de arsénico en el efluente es menor de 0.05 mg/L, la del hierro que se observa en la gráfica 2 se muestra a continuación. También queda por debajo del límite máximo permisible que es 0.15 mg/L según la norma (NOM-127-SSA1-1994), y el agua satisface los requisitos de la normatividad para consumo humano respecto a ambos contaminantes.

Gráfica 2: Concentración de Hierro en el Agua Cruda.



⁽⁸⁾Durante el estudio fue analizada la influencia de la tasa de operación y el pH de agua cruda sobre el grado de remoción de arsénico, así como el efecto del sílice y fluor presentes en el agua.

⁽⁸⁾Los resultados obtenidos comprueban la eficiencia de mineral de óxido de hierro en la remoción de arsénico. El sistema de dos filtros operados en serie es una opción alternativa para remoción de arsénico y hierro, comúnmente presentes en las fuentes subterráneas de abastecimiento. En esta técnica se utilizan medios naturales disponibles en el país, por lo tanto la misma es factible de aplicación práctica para en la rama de potabilización.

⁽¹⁰⁾El arsénico presenta cuatro estados de oxidación bajo condiciones normales siendo las más comunes su estados trivalente (arsenitos) y pentavalente (arsenatos). En aguas naturales de pH 5 a 9 predominan las especies $H_2AsO_4^-$, $HAsO_4^{2-}$, H_3AsO_3 y $H_2AsO_3^-$. Las condiciones que favorecen la oxidación química y biológica inducen el cambio a especies pentavalentes y, a la inversa, aquellas que favorecen la reducción cambian el equilibrio al estado trivalente.



(10) La ionización de arsénico está expresada por la constante de disociación, pK_a , cuyos valores para el arsenato y arsenito son:

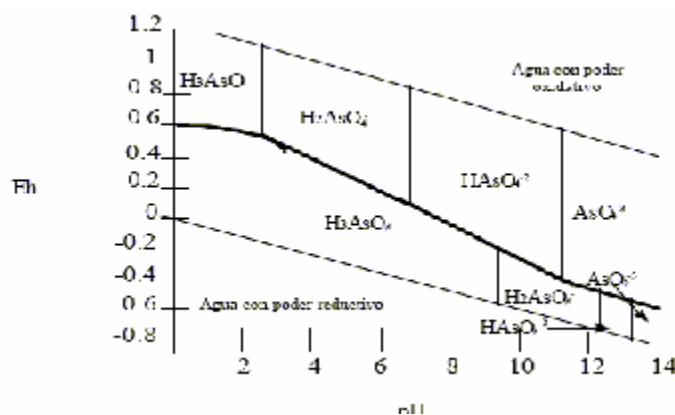
Arsenato: H_3AsO_4 $pK_1 = 2.2$ $pK_2 = 6.94$ $pK_3 = 11.5$

Arsenito: H_3AsO_3 $pK_1 = 9.2$ $pK_2 = 14.22^*$ $pK_3 = 19.22^*$

*valores extrapolados

(9) Como puede observarse, las constantes de disociación para el As (V) son menores que las del As (III), por lo que su grado de disociación es más elevado. La capacidad de ionización del As (V) le permite combinarse fácilmente con otros compuestos, lo cual hace que su remoción por diversos métodos sea más eficiente, en comparación con la del As(III); de ahí la importancia de oxidar el arsenito antes de someter el agua a algún tipo de tratamiento. Los cambios en el estado de ionización para el arsenato y el arsenito ocurren a diferente pH, tal como se observa en la *Figura 3*.

Figura 3. Distribución de las especies de arsénico en función del pH.



Remoción de arsénico del agua ⁽¹⁾

(11) El tratamiento de agua potable convencional está orientado a remover color, turbiedad y microorganismos. 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, en ocasiones, recurrir a métodos más complejos. Las tecnologías utilizadas generalmente para remoción de arsénico, además de coagulación y floculación, son: adsorción-coprecipitación usando sales de hierro y aluminio, adsorción en alúmina activada, ósmosis inversa, intercambio iónico y oxidación seguida de filtración.



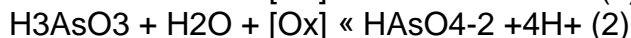
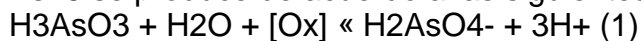
(11) En las plantas de tratamiento de agua, el As+5 puede ser removido en forma efectiva por coagulación con sulfato de aluminio o hierro y por los procesos de ablandamiento con cal. Los coagulantes señalados se hidrolizan formando hidróxidos, sobre los cuales el As+5 se absorbe y coprecipita con otros iones metálicos, mejorando las eficiencias de remoción, con valores semejantes a los señalados en la Tabla 1.

Tabla 1. Eficiencia de coagulantes en la remoción de arsénico.

Coagulante	Arsenato As ⁺⁵		Arsenito As ⁺³	
	Remoción (%)	pH	Remoción (%)	pH
Sulfato férrico (Fe ₂ SO ₄) ₃	100	< 9.0	20	< 9.0
Sulfato de aluminio Al ₂ (SO ₄) ₃	90	< 7.0	50	< 7.0

(9) La remoción de arsénico con procesos convencionales de coagulación con sales de hierro o aluminio y ablandamiento con cal son dependientes del pH del agua tratada, del tipo y dosis de coagulantes así como de la concentración inicial de este elemento.

(9) 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 de acuerdo a las siguientes reacciones (1 y 2):



Objetivo

(11) Investigar y desarrollar una metodología simple y de bajo costo que permita remover, a nivel domiciliario, el arsénico natural presente en las aguas subterráneas que son usadas para bebida en poblaciones rurales y desprotegidas.

Metodología

(11) El estudio estuvo orientado a desarrollar:

- Bibliografía sobre los posibles métodos de remoción de arsénico en aguas subterráneas.
- La selección de los materiales oxidante, coagulante y arcilla.



- Pruebas de eficiencia de cada producto en forma individual, para establecer la combinación óptima de los productos seleccionados.
- Adecuación de un prototipo intradomiciliario para obtener 20 litros de agua tratada.
- Pruebas con agua natural a diferentes concentraciones de arsénico, para seleccionar la combinación óptima de productos.
- Estimación del costo del dispositivo.

⁽¹¹⁾ Durante las pruebas se crearon condiciones apropiadas para producir una buena coagulación de los coloides y una buena adsorción del arsénico en éstos y en los flocs formados. Como el agua subterránea y el agua preparada a tratar no tiene turbiedad, se le adicionaron coloides (arcilla verde natural). El estudio se realizó de acuerdo a la siguiente secuencia:

Composición artificial de la calidad del agua a tratar

⁽¹¹⁾ En el laboratorio se preparó un agua sintética, utilizando para ello sales grado analítico. La concentración de arsénico total en el agua sintética fue de 1 mgAs L-1, en una proporción 30:70 de As(III) : As(V).

Selección de los productos

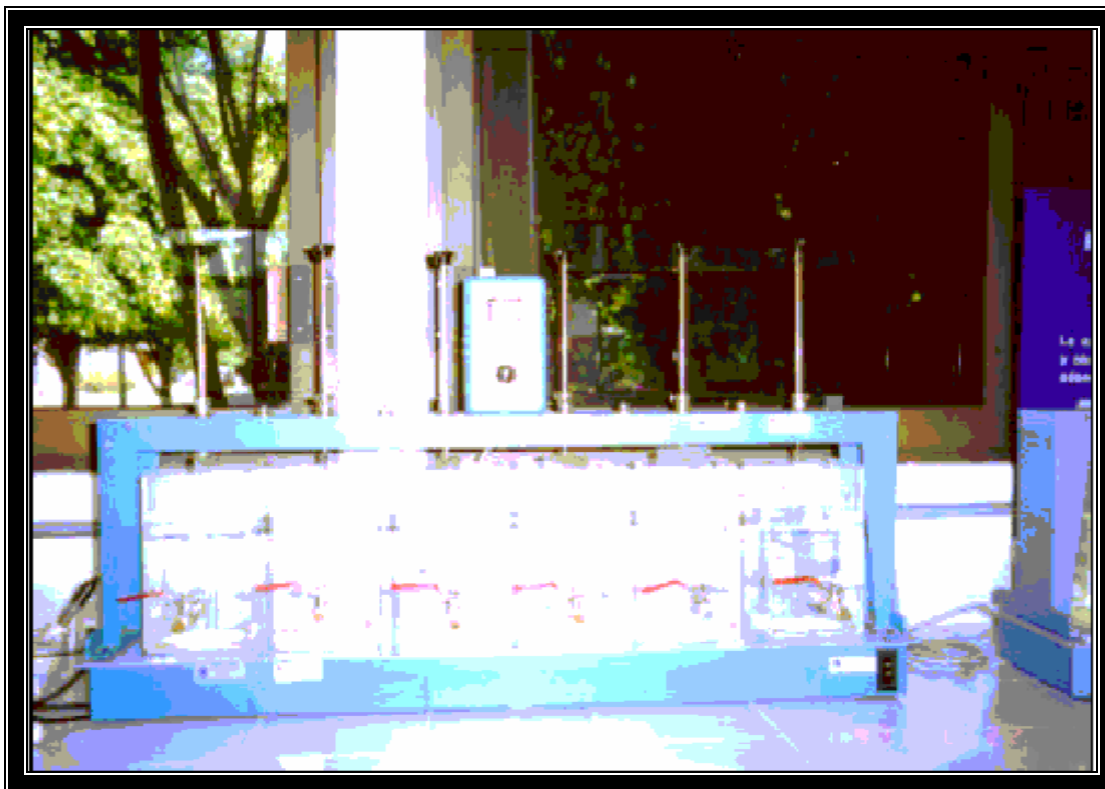
Oxidante, arcilla natural y coagulante

⁽¹¹⁾ En la introducción se indicó la conveniencia de la oxidación del As+3, que predomina en las aguas subterráneas antes del tratamiento con coagulación. Debido a que los arsenitos se oxidan fácilmente a arsenatos con cloro, se seleccionó el hipoclorito de calcio al 65% de cloro activo como material oxidante. La arcilla empleada fue arcilla verde natural. El coagulante seleccionado para las pruebas fue el sulfato de aluminio comercial en forma granular (de mayor disponibilidad en el mercado) con 48-49% de pureza, debido a que es conocido que los arsenatos se precipitan o se absorben sobre los hidróxidos de aluminio mediante reacciones superficiales específicas.

Ensayos estándar y parámetros evaluados

⁽¹¹⁾ Las pruebas se hicieron por lotes a pH natural, evaluando el grado de remoción de As en condiciones de estabilidad del sistema agua/arcilla/coagulante/arsénico.

Figura 4. Equipo de prueba de jarras.



⁽¹⁰⁾También se probó la mejor combinación de productos a nivel laboratorio, empleando para ello agua natural de Zimapán, Hgo. y un recipiente de plástico de veinte litros de capacidad, al cual se le acondicionó un soporte y manivela giratoria de acrílico que permitieron reproducir las condiciones de mezcla. Los parámetros de operación se optimizaron en el prototipo (gradiente y tiempo de floculación), ya que éstos varían de acuerdo a la calidad del agua de cada localidad.

Métodos y control de la calidad

⁽⁸⁾Los análisis se realizaron de acuerdo a los métodos estándar de la AWWA 19 Edic. El análisis de arsénico y aluminio por espectrofotometría de absorción atómica con llama de óxido nitroso y generador de hidruros respectivamente. El cloro residual se midió con el método de DPD.



⁽¹⁰⁾Evaluación individual de la capacidad de remoción del sistema

- Dosificación de cada uno de los componentes en forma independiente por proceso de acuerdo a ensayo estándar, para evaluar su comportamiento y servir de comparación en la evaluación de la eficiencia de remoción de las combinaciones utilizadas en el tratamiento del agua con varias concentraciones de arsénico a remover.
- Dosificación de arcillas y coagulantes sin oxidación del agua a tratar.

⁽¹⁰⁾Evaluación de las combinaciones y selección de la óptima

- Dosificación en condiciones controladas empleando el equipo de prueba de jarras (Figura 4) a diferentes concentraciones de coloides (arcillas), oxidante (cloro) y coagulantes (sulfato de aluminio).
- Se utilizaron recipientes de dos litros de forma cuadrada, con un dispositivo de toma de muestra a 10 cm por debajo del nivel del agua en la jarra.
- Para la determinación de la mejor dosis de coagulante se utilizó agua sintética con 1 mgAs L-1 y se emplearon dosis de coagulante en un rango que vario entre 40 y 80 mg L-1. Las concentraciones de arsénico residual con respecto a la dosis de sulfato de aluminio mostraron que los valores más bajos se obtienen al aplicar 70 y 80 mg L-1 de coagulante.
- Los diferentes materiales empleados para favorecer la formación de flóculos, se aplicaron en combinación con el coagulante y oxidante, variando las dosis de los diversos materiales con el fin de determinar la mejor combinación entre ellos.

⁽⁸⁾Selección de la mezcla apropiada coagulante/arcilla/oxidante

Se dosificaron 3 tipos de arcilla, dos activadas y una natural, así como dos clases de zeolita una activada y otra natural y finalmente carbón de hueso. En la Tabla 2 se muestran las combinaciones de reactivos y materiales, así como los porcentajes de remoción de arsénico que se obtuvieron en las pruebas de jarras.

De acuerdo con estos resultados se comprobó que la mejor dosis corresponde a 80 mg L-1 de coagulante y 500 m L-1 de arcilla verde natural, por ser las cantidades con las que se obtiene la menor concentración de arsénico la cual corresponde a 0.049 mg L-1, valor que cumple con la NOM-127 SSA1.



Tabla 2. Eficiencias de remoción de arsénico de agua sintética (1 mgL-1).

Mezcla Coag/Arcilla/oxidante (mg/l)	Arsénico residual mg/l	% Rem.	Mezcla Coag/Arcilla/oxidante (mg/l)	Arsénico residual mg/l	% Rem.
ARCILLA ACTIVADA 126FF			ARCILLA ACTIVADA 124FF		
60/500/0.8	0.126	86.0	60/500/0.8	0.107	87.8
70/500/0.8	0.088	90.2	70/500/0.8	0.073	91.7
80/500/0.8	0.064	92.9	80/500/0.8	0.057	93.5
60/750/0.8	0.119	86.0	60/750/0.8	0.188	77.7
70/750/0.8	0.078	90.9	70/750/0.8	0.188	77.7
80/750/0.8	0.062	92.7	80/750/0.8	0.102	87.9
60/1000/0.8	0.122	86.1	60/1000/0.8	0.174	79.2
70/1000/0.8	0.083	90.5	70/1000/0.8	0.155	81.5
80/1000/0.8	0.07	92.0	80/1000/0.8	0.121	85.6
ARCILLA VERDE NATURAL			ZEOLITA VERDE		
60/500/0.8	0.099	88.1	80/300/1.5	0.066	92.7
70/500/0.8	0.067	92.0	80/1000/1.8	0.057	93.3
80/500/0.8	0.049	94.1	ZEOLITA ACTIVADA		
60/750/0.8	0.093	89.0	80/300/1.5	0.054	94.2
70/750/0.8	0.081	90.4	70/500/0.8	0.084	90.6
80/750/0.8	0.05	94.1	80/500/0.8	0.07	92.2
60/1000/0.8	0.3	67.4	70/1000/0.8	0.077	91.8
70/1000/0.8	0.087	90.6	80/1000/0.8	0.049	94.8
80/1000/0.8	0.062	93.3			
CARBON DE HUESO					
70/100/1.75	0.088	89.7	80/300/1.75	0.057	93.26
80/100/1.75	0.061	92.9	80/500/2.0	0.069	91.47
70/300/1.75	0.085	89.95	80/1000/1.75	0.106	87.4

Efecto del oxidante (hipoclorito de calcio de alta pureza 65- 70%)

⁽⁹⁾Se evaluó el efecto del oxidante en la remoción de arsénico, realizando pruebas de jarras con y sin adición de reactivo.

Para ello se emplearon sulfato de aluminio y arcilla verde natural. En la Tabla 3 se presentan las eficiencias de remoción de arsénico obtenidas.



Tabla 3. Efecto del oxidante en la eficiencia de remoción de arsénico.

Dosis de Arcilla mg/l	Dosis de $Al_2(SO_4)_3$ mg/l	Arsénico residual (mg/l)	% Rem. sin Oxidante	Arsénico Residual (mg/l)	% Rem. con oxidante
500	60	0.355	58.5	0.119	86.0
500	70	0.335	60.8	0.078	90.9
500	80	0.328	61.6	0.062	92.7

Tiempo de contacto del oxidante

⁽¹⁰⁾Por lo que respecta al tiempo de contacto del oxidante con el agua sintética, y empleando la dosis de reactivos seleccionados, se pudo apreciar que para diferentes tiempos de contacto, no existe variación apreciable en las concentraciones de arsénico residual. En la Tabla 4 se muestran las concentraciones residuales de arsénico y los porcentajes de remoción para cada tiempo de contacto.

Tabla 4. Influencia del tiempo de contacto del oxidante en la concentración de arsénico.

Tiempo de Contacto (min)	Dosis de Arcilla verde natural mg/l	Dosis de $Al_2(SO_4)_3$ mg/l	Dosis oxidante mg/l	Cloro residual (mg/l)	Arsénico Residual (mg/l)	% Rem.
5	500	80	0.8	0.25	0.049	92.6
10	500	80	0.8	0.25	0.050	92.7
15	500	80	0.8	0.27	0.059	91.3
20	500	80	0.8	0.24	0.058	91.4

Cantidad de ayudante de coagulación en agua natural de Zimapán, Hgo.

⁽¹⁰⁾Tomando en consideración que las características fisicoquímicas del agua natural pueden modificar los parámetros operacionales, se realizaron pruebas de jarras con la dosis de sulfato de aluminio seleccionada (80 mgL^{-1}), y variando la cantidad de arcilla.

⁽¹⁰⁾En lo que respecta a la calidad del agua de Zimapán, Hgo., (0.44 mgL^{-1}), se observa una mejora en la eficiencia de remoción del contaminante al agregar diferentes cantidades de arcilla (Tabla 5).



Tabla 5. Pruebas para evaluar diferentes dosis de arcilla.

Conc.arsénico en agua natural (mg/l)	Mezcla coag/arcilla/oxid (mg/l)	Turbiedad (NTU)	Color (Upt-Co)	pH	Arsénico residual (mg/l)	% Remoción
0.44 (Hidalgo)	80/0/0.8	1.8	5	7.87	0.051	88.4
0.44	80/100/0.8	1.4	2	7.87	0.034	92.27
0.44	80/300/0.8	1.0	0	7.85	0.027	93.86
0.44	80/500/0.8	0.9	0	7.85	0.025	94.31

⁽¹⁰⁾Estos resultados corroboran que la mejor combinación coagulante/arcilla/oxidante para el caso del agua procedente de Huautla, Mor., es de 80 mgL⁻¹ de sulfato de aluminio, 100 mgL⁻¹ de arcilla verde y 0.8 mgL⁻¹ de hipoclorito de calcio, obteniéndose eficiencias de remoción hasta del 82%.

⁽¹⁰⁾Para Zimapán, Hgo., la mejor combinación es 80 mgL⁻¹ de sulfato de aluminio, 500 mgL⁻¹ de arcilla verde natural y 0.8 mgL⁻¹ de hipoclorito de calcio, lográndose porcentajes de remoción del 94%.

Pruebas con agua natural y la mezcla en forma sólida en el dispositivo intradomiciliario

⁽¹⁰⁾Con el fin de que este tratamiento sea aplicable a comunidades rurales, se escaló la combinación de la mejor mezcla utilizando agua natural y se realizaron pruebas de remoción de arsénico con los componentes de la mezcla (coagulante/arcilla/oxidante) en forma sólida, empleando un dispositivo de veinte litros de capacidad.

Las características de las pruebas con agua natural procedente Huautla, Mor., se resumen. Con la combinación coagulante/arcilla/oxidante determinada anteriormente, se realizaron pruebas en el dispositivo variando el gradiente de velocidad y el tiempo de floculación, ya que éstos son parámetros muy importantes que varían de acuerdo a la calidad del agua a tratar. Se emplearon dos gradientes diferentes 14 y 17 vueltas por minuto y tiempos de floculación de 20 y 25 minutos, respectivamente.

Con el fin de disminuir la concentración de aluminio residual, se realizaron otras pruebas incrementando el gradiente y el tiempo de floculación (17 vueltas por minuto y 25 minutos), encontrándose que se rebasa la norma con respecto al aluminio.



Para saber si el aluminio residual del agua tratada se encontraba en forma partículas o soluble, se filtraron las muestras con papel Whatman #1 y se observó que el 60% de la concentración total de aluminio se encuentra en forma partículas y el 40% en forma soluble, por lo que se recomienda filtrar el agua sobre un lienzo de manta antes de ser consumida para eliminar el aluminio en forma partículas.

Para el agua de esta localidad se recomienda emplear 80 mgL⁻¹ de sulfato de aluminio, 100 mgL⁻¹ de arcilla verde natural y 0.5 mgL⁻¹ de hipoclorito de calcio, aplicando un gradiente de velocidad de 14 vueltas/min y un tiempo de floculación de 20 min.

⁽¹⁰⁾Pruebas con agua natural de Zimapán, Hgo.

En la Tabla 6 se presentan las características del agua natural de Zimapán. En esta tabla puede observarse que ésta presenta alto contenido de hierro y turbiedad, elementos que favorecen el proceso de coagulación-floculación.

Los resultados muestran que la concentración de arsénico residual en promedio es de 0.046 mgL⁻¹, al variar los parámetros operacionales (gradiente y tiempo de floculación), el porcentaje de remoción fue de aproximadamente 90% (Tabla 6). Todos los demás parámetros se encuentran dentro de los valores establecidos en la Norma Oficial Mexicana NOM-127 SSA1.

Si se emplea el dispositivo a nivel domiciliario para tratar agua de esta calidad, se recomienda aplicar dosis de 80 mgL⁻¹

de sulfato de aluminio, 500 mgL⁻¹ de arcilla verde natural y 0.8 mgL⁻¹ de hipoclorito de calcio, así como un gradiente de velocidad de 14 vueltas por minuto y un tiempo de floculación de 20 minutos con el fin de asegurar la obtención de la menor concentración de arsénico residual.



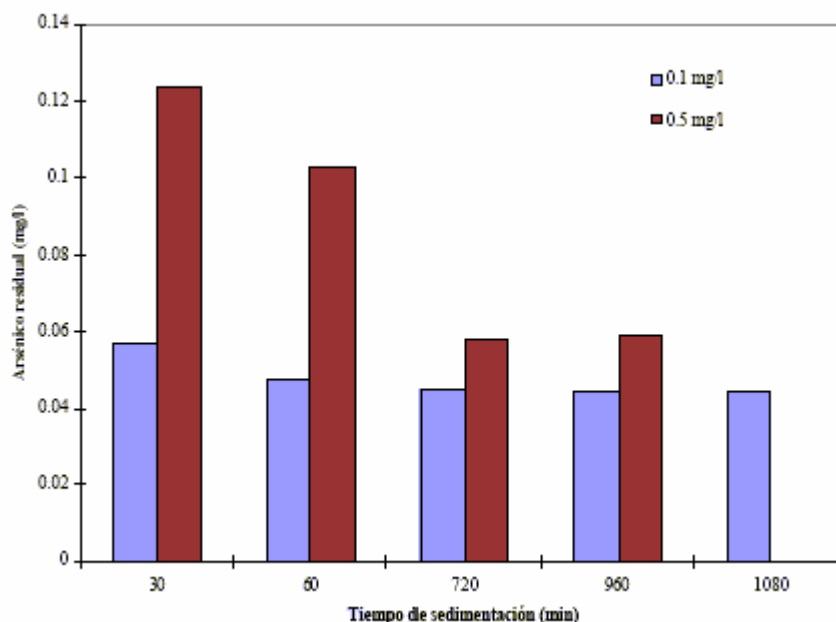
Tabla 6. Características del agua en Zimapán Hidalgo.

Mezcla: $Al_2(SO_4)_3$ /Arcilla/ Cl_2 (mg/l)		80/500/0.89	80/500 /0.53	
Gradiente		14 vueltas/min	17 vueltas/min	
Tiempo floculación		20 min	25 min	
PARÁMETRO	AGUA NATURAL	Características del agua después del tratamiento		NOM- 127SSA1
pH	7.87	7.31	7.94	6.5-8.5
Arsénico (mgL^{-1})	0.48	0.041	0.0515	0.05
Turbiedad(NTU)	14.5	1.3	1.0	5
Color (UPt.Co.)	28	8	6	20
Fe (mgL^{-1})	0.63	0.013	0.02	0.3
SO_4 (mgL^{-1})	74	116	120	400
Cloruros (mgL^{-1})	15	14.6	24.8	250
SiO_2 (mgL^{-1})	13.9	11.4	11.9	-
Alcalinidad(mgL^{-1})	255	214	238	-
Dureza total (mgL^{-1})	262	260	265	500
Fluor (mgL^{-1})	0.72	0.51	0.58	1.5
Manganeso (mgL^{-1})	0.05	0.043	0.044	0.15
Cloro libre (mgL^{-1})	0	0.52	0.09	0.2-1.5
Aluminio (mgL^{-1})	0	0.04	0.05	0.20
Conductividad (μscm^{-1})	447	526	465	-
SDT (mgL^{-1})	264	284	281	-

Influencia del tiempo de sedimentación sobre la remoción de arsénico

⁽¹⁰⁾La Figura 5 presenta el comportamiento de la concentración residual de arsénico en función del tiempo de sedimentación correspondiente a las dos muestras de agua natural una vez tratada. Para el agua de Zimapán, Hgo., después del tratamiento se aprecia que a los 30 y 60 minutos la concentración de este contaminante disminuye a 0.11 mgL^{-1} . Por lo tanto, se recomienda que el agua se deje sedimentar al menos 2 horas y de preferencia toda la noche, a fin de asegurar la menor concentración de arsénico en el agua tratada.

Grafica 3. Comportamiento del tiempo de sedimentación.



Pruebas para determinar la cantidad de ayudante de coagulación

⁽¹⁰⁾La calidad del agua de Zimapán, Hgo., se observa un mejoramiento en la eficiencia de remoción del contaminante al agregar una mayor cantidad de arcilla (Tabla 7.). Por lo tanto, para Zimapán, Hgo., la mejor combinación de reactivos es 80 mgL⁻¹ de sulfato de aluminio, 500 mgL⁻¹ de arcilla verde natural y 0.8 mgL⁻¹ de hipoclorito de calcio, lográndose porcentajes de remoción del 94%.

Tabla 7. Pruebas para evaluar diferentes dosis de arcilla.

Conc.arsénico en agua natural (mg/l)	Mezcla coag/arcilla/oxid (mg/l)	Turbiedad (NTU)	Color (UPt-Co)	pH	Arsénico residual (mg/l)	% Remoción
0.44 (Hidalgo)	80/0/0.8	1.8	5	7.87	0.051	88.4
0.44	80/100/0.8	1.4	2	7.87	0.034	92.27
0.44	80/300/0.8	1.0	0	7.85	0.027	93.86
0.44	80/500/0.8	0.9	0	7.85	0.025	94.31



Grafica 4. Influencia de la arcilla en el proceso de coagulación- floculación.

