

Enseñanza de la Química

REMOCIÓN DE ARSÉNICO POR OXIDACIÓN SOLAR EN AGUAS PARA CONSUMO HUMANO

Mary Luz Chávez Quijada^{*}, María Miglio Toledo²

RESUMEN

El consumo de agua contaminada con arsénico constituye un problema de salud pública en el mundo, y los tratamientos convencionales son costosos y aplicables sólo en poblaciones urbanas. En esta investigación se evaluó una alternativa de tratamiento simple: el método de Remoción de Arsénico por Oxidación Solar, RAOS, utilizando alambres de hierro Nro. 16 y jugo de limón, variedad **sutil**. Se realizó pruebas experimentales con aguas sintéticas de un pH promedio de 6,7 y 0,2 mg/L de arsénico, obteniéndose una reducción de hasta un 98,5% de arsénico total bajo una irradiación solar promedio de 612,1 W-h/m² en seis horas. Para el tratamiento de un litro de agua se empleó seis gramos de alambre de hierro Nro. 16 y 1,3 mL de jugo de limón de la variedad *Citrus aurantifolia swingle* (sutil). La experimentación en campo se realizó en la región Apurímac con las aguas del río Iscahuaca-Colcabamba que contenían 0,05 mg/L de arsénico, lográndose reducir el 88% de arsénico total bajo una irradiación solar promedio de 586 W-h/m². Los resultados indican que el método RAOS propuesto puede aplicarse para descontaminar aguas de consumo humano en zonas rurales a nivel familiar, acompañado de un programa de sensibilización y capacitación.

Palabras clave: Irradiación solar, adsorción, arsénico, ácido cítrico.

ARSENIC REMOVAL BY SOLAR OXIDATION IN WATERS FOR HUMAN CONSUMPTION

ABSTRACT

The consumption of polluted water with arsenic is a problem of public health in the world and the conventional treatment methods are expensive and applicable mainly in the urban populations. In this research was evaluated a simple treatment as an alternative: the method of Arsenic Removal by Solar Oxidation, SORAS, using iron wires and lemon juice. Experimental tests were carried out with synthetic waters with an average pH around 6,7 and 0,2 mg/L of arsenic, being obtained a 98,5% reduction of total arsenic under a solar irradiation average of 612,1 W-h/m² in six hours. For the treatment of a liter of water it was used six grams of iron wire No. 16 and 1,3 mL of lemon juice of the variety *Citrus aurantifolia swingle* (subtle). The experimentation in field was carried out in the Apurímac region using the waters of Iscahuaca-Colcabamba river, that showed a concentration of 0,05 arsenic mg/L, the result was a reduction of 88% of the total arsenic, under a solar irradiation average of 586 W-h/m².

¹ Cooper Acción, Calle Berlín 1353, Miraflores, Lima 18, Perú, marychavez2001@hotmail.com.

² Dpto. Académico de Manejo Pesquero y Medio Ambiente de la Facultad de Pesquería, Universidad Nacional Agraria La Molina, Av. La Molina s/n, Lima 12, Perú.

Una tecnología simple y económica para reducir el arsénico en aguas para consumo humano es el método de Remoción de Arsénico por Oxidación Solar, RAOS. Este método tiene como antecedente el proyecto desarrollado por el Instituto Suizo EAWAG de Zurich con el objetivo de combatir el envenenamiento masivo por el consumo de aguas subterráneas con arsénico en Bangladesh; los ensayos consistieron en la incorporación de citrato (jugo de limón) en aguas depositadas en botellas transparentes, observándose, luego de un periodo de exposición solar, la formación de flóculos de hidróxido de hierro (las aguas contenían suficiente hierro), producto de las reacciones fotoquímicas en el agua⁵.

Las reacciones fotoquímicas permiten la oxidación del arsénico y también del hierro (en cualquiera de sus estados), así como la formación simultánea de especies muy activas que aceleran este proceso como los complejos de citrato de hierro y especies oxidadas del oxígeno, como el superóxido, que se muestran en la figura 2.

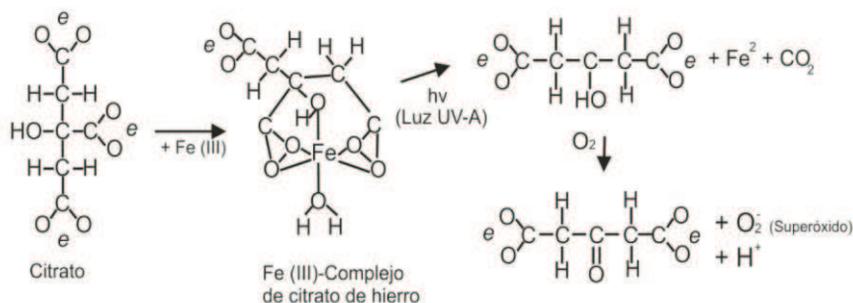


Figura 2. Complejos de citrato de hierro y especies oxidadas de oxígeno en reacción fotoquímica.

En América Latina se han desarrollado tecnologías de bajo costo para descontaminar aguas destinadas al consumo humano, entre ellas, el método RAOS⁶. En Argentina se trataron aguas naturales (Santiago del Estero) bajo irradiación solar incorporando sal férrica, y los resultados mostraron un 94% de eficiencia de remoción, con concentraciones de arsénico por debajo de los estándares nacionales. En Chile se realizaron pruebas adicionando hierro (II) como reactivo y citrato en forma de jugo de limón y se expuso a la radiación solar (ciudad de Concepción) por 4 horas; la remoción de arsénico fue del 95%⁷. En Perú, se trató aguas con una solución de hierro (sal de Mohr $\text{Fe}(\text{NH}_4)_2(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) y jugo de limón en una relación molar Fe^{2+} /citrato de 1,8:1 y se comparó la reducción del arsénico con arreglos de luz ultravioleta e irradiación solar; obteniéndose en ambos caso una remoción del 95% de arsénico después de cuatro horas de exposición⁸.

El objetivo principal de esta investigación fue evaluar el método de remoción de arsénico por oxidación solar en aguas superficiales destinadas al consumo humano utilizando alambre de hierro y jugo de limón, para lo cual, se plantearon como objetivos específicos: (a) Determinar mediante pruebas experimentales la cantidad de alambre de hierro y de jugo de limón necesarios para reducir el arsénico del agua a concentraciones por debajo del valor máximo admisible de 0,01 mg/L, (b) Evaluar el grado de remoción del arsénico en función del tiempo de exposición a la irradiación solar, (c) Determinar la concentración de ácido cítrico del jugo de limón utilizado en el proceso.

PARTE EXPERIMENTAL

Materiales y métodos

Lugar de estudio. Las pruebas experimentales se realizaron en la ciudad de Lima (11°52'50 S, 77°04'02 O) en época de verano, donde se tuvo una mayor incidencia de la radiación solar. La experimentación en campo se ejecutó en Apurímac, una de las regiones que cuenta con una población predominantemente rural, y en su mayoría, de condiciones socioeconómicas desfavorables. Las condiciones de irradiación solar diaria en esta región superan los 550 W-h/m² y existe antecedentes de la presencia de arsénico en las aguas del río Iscahuaca - Colcabamba, ubicado en la comunidad campesina Iscahuaca, distrito de Cotaruse, de la provincia de Aymaraes. La comunidad Iscahuaca (14°38'57S, 73°15'31 O) ocupa altitudes entre los 3600 msnm hasta los 4300 msnm; posee un clima frío y seco con dos marcadas estaciones: lluviosa (de octubre a marzo) y seca (de abril a setiembre), y tiene una población de 400 familias, aproximadamente, cuyo idioma materno es el quechua.

Se realizó una caracterización físico-química de las aguas del río Iscahuaca -Colcabamba, en época de estiaje y de lluvias. También se ejecutó un muestreo de la calidad de las aguas de la zona a fin de determinar las potenciales fuentes de contaminación por arsénico.

Diseño experimental. Se aplicó el diseño de Superficie de Respuesta considerando como variables independientes el alambre de hierro (2 g a 10 g) y el jugo de limón (0,5 mL a 2,0 mL); y como variable dependiente el arsénico (una concentración inicial de 0,2 mg As/L). Estos rangos fueron establecidos tomando como referente la literatura sobre la descontaminación de las aguas de Bangladesh y la realización de pruebas preliminares.

Con el apoyo del software Minitab, de Minitab Inc., versión 14.2. (2003), se determinó el número de pruebas experimentales (13) y la cantidad de los insumos para cada prueba. El número de pruebas se determinó en base al diseño compuesto central para dos factores⁹. Ejecutadas las pruebas, los resultados se utilizaron para las predicciones y la optimización de la cantidad de insumos para el tratamiento de un litro de agua a una concentración mínima esperada de 0,003 mg/L de arsénico total.

Caracterización de los insumos. Se utilizó alambre de hierro de calibre Nro. 16, conocido como "alambre negro", producido por el Consorcio Aceros Arequipa S.A. en Perú. También se utilizó limones de la variedad *Citrus aurantifolia* swingle, comúnmente conocidos como limones sutil, previa caracterización visual y mediciones de: pH por el método electrométrico (APHA 4500-H⁺), porcentaje de jugo por diferencia de peso entre el peso total y la cantidad de jugo extraído, y el ácido cítrico por el método volumétrico (AOAC 942.15).

Aplicación del método RAOS con hierro metálico. La aplicación del método RAOS se llevó a cabo de la siguiente manera: a) Llenado de agua contaminada con una jarra graduada en botellas plásticas transparentes de polietilentereftalato (PET) de 1,5 L de capacidad, que originalmente contenían bebida gaseosa y fueron lavadas. b) Incorporación de alambres de hierro previamente lijados con una lija de metal y cortados en tamaños iguales. c) Adición de la dosis de jugo de limón. d) Agitación breve de las muestras. e) Colocación de las botellas en un soporte de madera (parte superior de la botella a 30° de la base). f) Retiro de las botellas después de seis horas de exposición solar, dejándoles en posición vertical hasta el día siguiente. g) Filtrado de la muestra con paño de tela de algodón. También se elaboró material didáctico apropiado para su adecuada aplicación.

En campo, luego de dos horas de exposición solar, se fue retirando una muestra de agua cada hora para medir la reducción del arsénico en función del tiempo de exposición.

Ensayos y parámetros evaluados. Para las pruebas experimentales se preparó, en laboratorio, muestras de agua sintéticas con una concentración de 0,2 mg/L de arsénico total a partir de una solución estándar de arsenito de sodio, NaAsO_2 (Baker).

El arsénico total se analizó por espectrometría de absorción atómica con generación de hidruros de flujo continuo, método 3114-C (APHA, 2005) cuyo límite de cuantificación en laboratorio fue de 0,003 mg/L. Se utilizó un equipo Varian AA-5 con microcomputador y un generador de hidruros Varian VGA-77.

Las pruebas en campo fueron realizadas con un duplicado, y en los análisis de laboratorio se siguieron los procedimientos de control de calidad: blanco y duplicados.

Las mediciones de radiación solar se realizaron con un piranómetro termoeléctrico (multimeter with backlight and temperatura 179, Fluke Corporation). Se constató que el equipo estaba calibrado mediante comparación de lecturas con un piranómetro patrón referencial del Observatorio Meteorológico Alexander von Humboldt de la Universidad Nacional Agraria La Molina.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Optimización de la cantidad de insumos. Se aplicó el diseño de Superficie de Respuesta en aguas sintéticas de un pH promedio de 6,7 y una concentración de 0,2 mg/L de arsénico total, lográndose obtener una concentración final por debajo del valor máximo admisible de 0,01 mg As/L para aguas de consumo humano (figura 3).

Se determinó que la cantidad óptima de insumos para obtener una concentración mínima aceptable y cuantificable en laboratorio (0,003 mg/L de arsénico) se requiere incorporar al agua 6 g de alambre de hierro y 1,3 mL de jugo de limón.

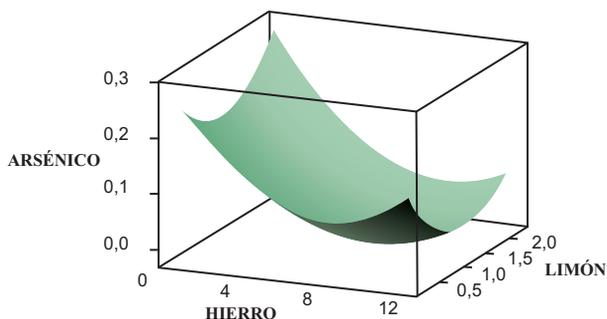


Figura 3. Superficie de respuesta de arsénico vs limón y hierro.

Características de las aguas del río Iscahuaca de la región Apurímac

En las aguas del río Iscahuaca - Colcabamba se encontró una concentración de 0,05 mg/L de arsénico total, un pH ligeramente alcalino, con valores entre 7,4 y 7,8; y una concentración promedio de hierro en 0,03 mg/L. Metales como cadmio, cobre, manganeso y plomo se encontraron a nivel de trazas.

Mediante un muestreo en la zona, realizado en forma puntual, se determinó que la contaminación por arsénico proviene de dos afloramientos de agua termal ubicados en las

riberas del río (0,514 mg As/L y 0,953 mg As/L) y de las aguas de la quebrada Iscahuaca (0,035 mg/L). Los afloramientos de agua termal presentaron una concentración de 0,73 mg As/L; 36,8° C de temperatura; 6,17 de pH; 0,48 mg/L de hierro y 151,5 mg/L de sulfatos en promedio.

Las características físico químicas del río Iscahuaca no interfirieron en la oxidación fotoquímica del hierro y la adsorción del arsénico sobre las partículas de hierro. Por referencia bibliográfica se conoce que en Bangladesh la presencia de fosfatos (0-20 mg/L) y silicatos (mayores a 70 mg/L) pudieron afectar levemente las reacciones, aunque no fue confirmado en laboratorio.

Características de los insumos. Los limones de la variedad *Citrus aurantifolia* swingle, presentaron un pH ácido de 2,0 y 6,85% de ácido cítrico, cuyas características visuales y de laboratorio se puede apreciar en la tabla 1.

Los alambres de hierro calibre Nro. 16 (1,6 mm de diámetro) se caracterizaron por contener un 99% de hierro y elementos trazas como manganeso, carbono, silicio y fósforo; según las especificaciones técnicas estandarizadas (Norma de la Sociedad de Ingenieros Automotores, SAE 1008) de elaboración de la fábrica (Consorcio Aceros Arequipa S.A.)

Tabla 1. Características de los limones, variedad sutil

| Características visuales | Mediciones en laboratorio (promedio) |
|---------------------------------------|--------------------------------------|
| Color: Verde amarillo | pH: 2,08 |
| Pulpa: Verdosa, 10 a 11 gajos | Peso: 26,13 g |
| Semillas: 5 a 7 semillas | Jugo: 53,57 % |
| Cáscara: Delgada, fuerte y resistente | Diámetro polar 4,35 cm |
| | Diámetro ecuatorial 4,04 cm |
| | Ácido cítrico anhidro 6,85 % |

El contenido de ácido cítrico del jugo de limón sutil utilizado en el método RAOS fue de 6,85% en promedio, mayor en 1,25%, aproximadamente, al valor promedio de 5,6% de ácido cítrico del jugo de limón producido en la provincia de Tucumán en Argentina, actualmente primer productor mundial de limones¹⁰. Se deduce que el limón sutil es el mejor insumo de citrato en el método RAOS.

Aplicación del método RAOS con hierro metálico. Aplicando el método RAOS en aguas sintéticas de una concentración de 0,2 mg/L de arsénico total se logró una reducción de hasta un 98,5% y una concentración final de 0,003 mg/L de arsénico total. La irradiación solar promedio fue de 612,1 W-h/m² en 6 horas de exposición solar.

En las aguas del río Iscahuaca - Colcabamba con 0,05 mg/L de arsénico total, se logró reducir un 88%, alcanzándose una concentración final de 0,006 mg As/L. Las muestras de agua fueron expuestas al sol desde las 9:00 a.m. a 3:00 p.m., registrándose una irradiación solar promedio de 586 W-h/m². También se registró un incremento de los valores de pH y temperatura: el pH varió de 7,0 a 7,4; y la temperatura de 15 °C a 37 °C.

La energía solar en la investigación fue mayor a 550 W-h/m². En las pruebas experimentales con aguas sintéticas se registró un promedio de 612,1 W-h/m² (época de verano en Lima), ligeramente superior al promedio de 586 W-h/m² registrado en la experimentación en campo realizada en Apurímac, esto debido a la presencia de nubes que influenció la intensidad de la energía solar. Se deduce que la condición climática de la experimentación en campo pudo afectar la eficiencia de remoción del arsénico.

El jugo de limón actuó como catalizador en la oxidación del arsénico; sin embargo, se observó que el exceso de jugo de limón no sólo interfirió en el proceso de remoción del arsénico, sino también afectó la calidad del agua. En las pruebas experimentales se observó que en muestras de agua con 2,0 mL de jugo de limón se intensificó la coloración amarillenta producida por la oxidación del hierro y presentó mayor cantidad de sólidos en suspensión difícil de filtrar. Además, es probable que las aguas tuvieran un sabor desagradable.

La incorporación de hierro, como alambres, para la adsorción del arsénico fue satisfactoria. Se reconoció la oxidación del hierro metálico, Fe⁰ a Fe (III), al observar un precipitado pardo rojizo gelatinoso de hidróxido de hierro, Fe(OH)₃, en el agua; también se llegó a observar la formación de una película de óxido de hierro en el alambre. Sin embargo, en las pruebas experimentales se pudo observar que el exceso de alambre de hierro proporciona una coloración amarillenta al agua, con tendencia a impregnarse en las paredes del envase.

Reducción del arsénico en función del tiempo de exposición solar. La presencia de 0,05 mg/L de arsénico total en las aguas del río Iscahuaca - Colcabamba se redujo en un 6% luego de tres horas de exposición solar; antes de este tiempo, no se logró remoción significativa alguna. En cuatro horas alcanzó un 38%, y en seis horas de exposición solar un 88% de remoción de arsénico (figura 4).

Existe una relación directa entre el grado de remoción del arsénico y el tiempo de exposición a la irradiación solar, siendo recomendable una exposición mínima de 6 horas para una eficiencia de reducción mayor al 85%.

También se observó una relación directa entre la disminución de la concentración del hierro total y el tiempo de exposición, llegando luego de 6 horas de exposición solar, a valores menores de 0,01 mg/L.

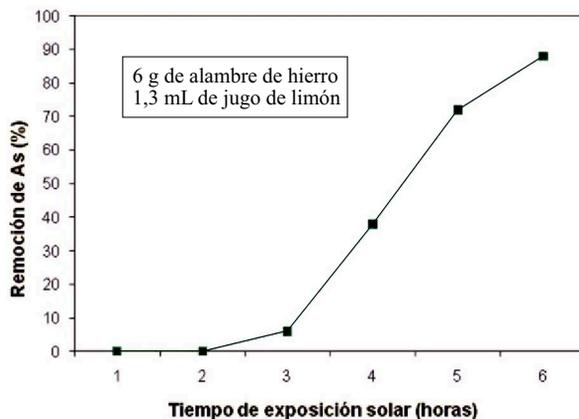


Figura 4. Grado de remoción del arsénico en función del tiempo.

CONCLUSIONES

Los resultados de la investigación indican que aplicando el método RAOS con 6 g de alambre de hierro y 1,3 mL de jugo de limón por litro de agua se puede reducir el arsénico a niveles por debajo del valor máximo admisible de 0,01 mg/L, en aguas de consumo humano.

En las pruebas experimentales (0,2 mg As/L y pH cercano al neutro) se obtuvo una reducción del 98,5% de arsénico total y una concentración final de 0,003 mg As/L bajo una irradiación solar promedio de 612,1 W-h/m². En la experimentación en campo con las aguas del río Iscahuaca - Colcabamba (0,05 mg As/L) de la región Apurímac se obtuvo una reducción del 88% de arsénico total, registrándose una concentración final de 0,006 mg As/L, bajo una irradiación solar promedio de 586 W-h/m².

El grado de remoción de arsénico, en función del tiempo en las aguas del río Iscahuaca, fue de un 6% luego de tres horas de exposición solar; antes de este tiempo, no se logró remoción significativa alguna. En cuatro horas se alcanzó a remover 38% del arsénico, y en seis horas de exposición solar un 88% de arsénico total.

El contenido de ácido cítrico en los limones utilizados en la aplicación del método RAOS fue de 6,85% en promedio.

AGRADECIMIENTOS

Los autores agradecen al laboratorio EQUASS.A. por las facilidades en la realización de las pruebas experimentales y análisis de muestras; y al personal técnico del Observatorio Meteorológico Alexander von Humboldt de la Universidad Nacional Agraria La Molina por las orientaciones en las mediciones de la irradiación solar.

BIBLIOGRAFÍA

1. Environmental Protection Agency. Fact Sheet: Drinking Water Standar for Arsenic. EPA 815-F-00-015. January. 2001.
2. M. Castro. Arsénico en el agua de bebida de América Latina y su efecto en la salud pública. Lima, Perú. CEPIS/OPS. Hojas de Divulgación Técnica, HDT N° 95. 2004. 12 p.
3. J. Bundschuh, A. Pérez Carrera, M. I. Litter. Distribución del arsénico en las regiones Ibérica e Iberoamericana. CYTED. ISBN 13 978-84-96023-61-1. Octubre de 2008.
4. J. Lillo. Peligros geoquímicos: arsénico de origen natural en las aguas. Escuela Superior de Ciencias Experimentales y Tecnología. Universidad Rey Juan Carlos. España. 2002.
5. Hung, M. Wegelin., D Gechter, L. Canonica. Arsenic contamination of ground water: Disastrous Consequences in Bangladesh. EAWAG News 49, Marzo. Zurich. 2000. p. 18-20.
6. M. Litter. Reporte de los Resultados finales del Proyecto OEA/AE141: Investigación, desarrollo, validación y aplicación de tecnologías solares para la potabilización de agua en zonas rurales aisladas de América Latina y el Caribe. Buenos Aires. 2006. 409 p.
7. F. Lara, L. Cornejo, J. Yáñez, J. Freer and H. Mansilla. Solar-light assisted removal of arsenic from natural water: effect of iron and citrate concentrations. *Journal of Chemical Technology and Biotechnology*. 2006. 81:1282–1287.
8. J. Rodríguez, J. Clido y J. Nieto. Remoción de arsénico del agua mediante irradiación solar en Lima, Perú. Informe del Proyecto OEA AE 141/2001. Organización de Estados Americanos. 2003. Cap 3. p 55-63.
9. D. Montgomery. Métodos y Diseños de Superficie de Respuesta. En: Diseño y Análisis de Experimentos. México. Grupo editorial Iberoamerica S.A. de C.V. 1991. pp 467 - 500.
10. A. Alvarez; S. Jorrot y M. Genta. Caracterización físico-química de jugo de limón de Tucumán. *Revista de Investigaciones Agropecuarias*. Instituto Nacional de Tecnología Agropecuaria de Argentina, INTA. 2005. 34(2): 49-56.